

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Chemisch-technische Untersuchungsmethoden**

**Lunge, Georg**

**Berlin, 1900**

Aetherische Oele

[urn:nbn:at:at-ubi:2-6887](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-6887)

# Aetherische Oele.

Von

Dr. E. Gildemeister in Leipzig.

---

Die auf den Nachweis von Verfälschungen gerichtete Untersuchung der ätherischen Oele wird theils auf physikalischem, theils auf chemischem Wege ausgeführt.

Zunächst wird durch Feststellung der physikalischen Eigenschaften ermittelt, ob das zu prüfende Oel von normaler Beschaffenheit ist; dies ist der Fall, wenn sämtliche Konstanten innerhalb der für reine Oele aufgestellten Grenzwerte liegen<sup>1)</sup>. Ueber die Qualität des Oeles giebt in der Regel die chemische Untersuchung Auskunft; auch wird durch sie die Art und Menge einer etwaigen Verfälschung gefunden.

Zur physikalischen Prüfung gehören die Bestimmungen des specifischen Gewichts, des optischen Drehungsvermögens und der Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke, mitunter auch die des Erstarrungspunktes, der Siedetemperatur oder des Verdampfungsrückstandes. Die gebräuchlichen Fälschungsmittel wie Spiritus, fettes Oel, Petroleum, Terpentinöl, Cedernholzöl etc. werden fast immer irgend eine oder mehrere der physikalischen Konstanten ändern und dadurch entdeckt werden. So vermindert beispielsweise Terpentinöl, wenn es Pomeranzenöl zugesetzt wird, dessen Drehungsvermögen; Cedernholzöl hebt die Löslichkeit des Lavendelöls in 70%-igem Alkohol auf; die Verfälschung eines jeden ätherischen Oeles mit Spiritus hat die Erniedrigung des specifischen Gewichts zur Folge; durch Petroleum wird der Erstarrungspunkt des Sternanisöles herabgesetzt und die Löslichkeit in 90%-igem Alkohol beeinträchtigt, und so fort.

---

<sup>1)</sup> Da es bei der grossen Anzahl der für Handel und Industrie wichtigen ätherischen Oele nicht angängig ist, deren Eigenschaften hier aufzuführen, so muss auf das kürzlich erschienene ausführliche Werk: „Die ätherischen Oele von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Berlin, Julius Springer, 1899 verwiesen werden.

Der physikalischen Untersuchung schliesst sich die chemische an. Liegt ein Verdacht auf eine bestimmte Verfälschung vor, so sucht man das Fälschungsmittel möglichst zu isoliren und zu identificiren. Selbst wenn das Oel normal befunden wird, so ist häufig noch eine Qualitätsbestimmung wünschenswerth. Welche der im Folgenden beschriebenen Verfahren anzuwenden sind, hängt von der Zusammensetzung des betreffenden Oeles ab. Einige Oele haben Alkohole, andere Ester, Aldehyde, Phenole oder Ketone als hauptsächlichste, den Werth bestimmende Bestandtheile, durch deren quantitative Ermittlung man nicht nur Auskunft über normale oder anormale Beschaffenheit, sondern auch über die Qualität erhält. So ist von zwei unverfälschten Lavendelölen dasjenige das bessere, das den höheren Estergehalt besitzt; Cassiaöl wird nach seinem Aldehydgehalt, Spanisch Hopfenöl nach seinem Phenolgehalt bewerthet.

### Feststellung der physikalischen Konstanten.

**Specifisches Gewicht.** Die Ermittlung des specifischen Gewichts geschieht, wenn genügend Untersuchungsmaterial vorhanden ist, am bequemsten mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal; reicht die Menge des Oeles hierzu nicht aus, so bedient man sich eines Pyknometers unter genauer Einhaltung einer Temperatur von  $+15^{\circ}\text{C}$ .

**Optisches Drehungsvermögen.** Das Rotationsvermögen der ätherischen Oele kann in jedem für Natriumlicht eingerichteten Polarisationsapparate ausgeführt werden; besonders zu empfehlen ist der Laurent'sche Halbschattenapparat. Bei dunklen Oelen benutzt man, um ein Verdünnen mit einem Lösungsmittel zu umgehen, kurze Beobachtungsröhren von 50 und 20 mm Länge. Man bezeichnet mit  $\alpha_D$  den im 100 mm-Rohr direkt abgelesenen Drehungswinkel, mit  $(\alpha)_D$  das nach der Formel  $(\alpha)_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$  berechnete specifische Drehungsvermögen<sup>1)</sup>. Hierbei bedeutet  $l$  die Rohrlänge in Millimetern und  $d$  das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Im Allgemeinen ist es nicht nothwendig, eine bestimmte Temperatur innezuhalten, nur bei einzelnen Oelen, wie Citronen- und Pomeranzenöl, führt man die Bestimmung bei  $+20^{\circ}$  aus, oder rechnet das bei einem anderen Wärmegrade erhaltene Resultat auf  $20^{\circ}$  um.

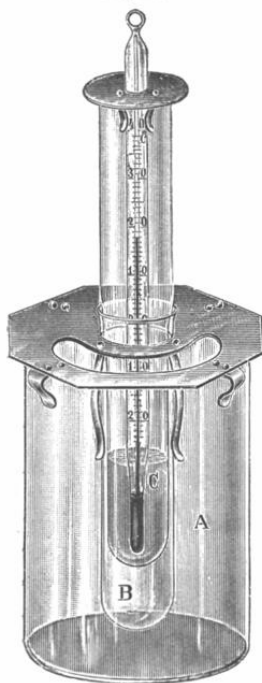
**Löslichkeit.** Zu den gebräuchlichen Löslichkeitsbestimmungen der ätherischen Oele wird hauptsächlich Alkohol von 70, 80 und 90 Volumprocenten angewandt. Man fügt zu 1 ccm des in einem graduirten Messcylinderchen befindlichen Oeles so lange Alkohol von bestimmter

<sup>1)</sup> Vgl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. II. Aufl., Braunschweig 1898.

Stärke tropfenweise hinzu, bis Lösung erfolgt. Meist wird die Flüssigkeit auch dann klar bleiben, wenn weitere Mengen des Lösungsmittels zugesetzt werden, in einzelnen Fällen tritt aber selbst bei reinen Oelen später wieder eine opalisirende Trübung ein. Enthält das zu prüfende Oel Petroleum, so scheidet sich dieses nach längerem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit in Tropfen ab, während fettes Oel sich am Boden des Gefäßes ansammelt. Cedernholz-, Kopaivabalsam-, Gurjunbalsamöl, sowie auch Terpentinöl sind ziemlich schwer in Alkohol löslich und machen sich durch diese Eigenschaft bemerkbar, wenn sie anderen leichter löslichen Oelen in betrügerischer Absicht zugesetzt sind.

**Erstarrungspunkt.** Der im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von ätherischen Oelen (z. B.

Fig. 48.



Anisöl, Sternanisöl, Fenchöl) benutzte Apparat ist dem bekannten Beckmann'schen Apparate zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung nachgebildet und hat die aus Fig. 48 ersichtliche Form. Das Batterieglas A dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältgemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr B bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr C und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Oeles. Das Gefrierrohr C ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres B aufliegt. Zur Fixirung von C sind im Rohre B, ca. 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingetheilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben lässt, festgehalten.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man bei Anis- und Sternanisöl das Batterieglas mit kaltem Wasser und Eisstücken, bei Fenchöl aber mit einer aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung. Dann gießt man in das

Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Oele, dass es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Oel vor Erschütterungen, die vorzeitiges

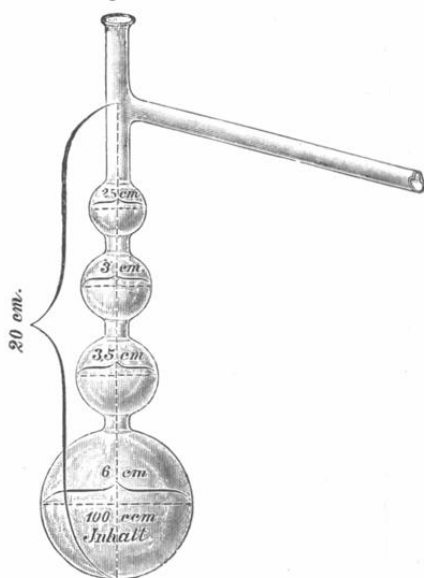
<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 49.

Erstarren hervorbringen würden, zu schützen. Ist das Thermometer etwa  $10^{\circ}$  unter den Erstarrungspunkt, also bei Anis- und Sternanisöl auf 6 bis  $8^{\circ}$  gesunken, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer an der Gefäßwand die Krystallisation einzuleiten. Sollte das auf diese Weise nicht gelingen, so bringt man ein Kryställchen von erstarrtem Oel oder etwas festes Anethol in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Oeles nennt.

Steht ein solcher Apparat nicht zur Verfügung, so kann, wenn die Menge des zu untersuchenden Oeles nicht zu klein ist, d. h. mindestens 100 g beträgt, die Bestimmung in einer gewöhnlichen Flasche, die durch Einstellen in ein Kältegemisch abgekühlt wird, ausgeführt werden. Die Resultate stimmen mit den in dem oben beschriebenen Apparate erhaltenen gut überein.

**Fraktionirte Destillation.** Die fraktionirte Destillation findet Anwendung, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Bestandtheil eines Oeles zu isoliren oder einzelne Antheile von einander zu trennen. Zur wissenschaftlichen Untersuchung ist eine sehr oft wiederholte Fraktionirung mit complicirten Fraktionsaufsätzen erforderlich, um eine, mitunter noch recht unvollkommene, Trennung der verschieden siedenden Bestandtheile herbeizuführen. Bei der Prüfung auf Verfälschung dient die fraktionirte Destillation häufig zur Isolirung von Verfälschungsmitteln, wie Alkohol, Petroleum, Terpentinöl und anderen. Citronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden auf Terpentinöl geprüft, indem man von dem Oele 10 oder 50 % abdestillirt, um aus dem Drehungsvermögen des Destillates eine etwaige Verfälschung zu ermitteln. Will man hierbei übereinstimmende Resultate erhalten, so müssen stets Destillationskölbchen von gleicher Grösse benutzt werden, in denen die Fraktionirung so ausgeführt wird, dass das Destillat Tropfen für Tropfen niederfällt.

Fig. 49.



Der bei der Prüfung der genannten drei Oele im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> angewandte Ladenburg'sche Fraktionskolben hat die aus Fig. 49 ersichtliche Form und Grösse.

### Chemische Untersuchungsmethoden.

**Bestimmung des Gehalts an Estern durch Verseifen.** Die Ester der Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  und  $C_{10}H_{20}O$  gehören wegen ihres Wohlgeruches zu den werthvollsten Bestandtheilen der ätherischen Oele. Linalylacetat ist der Hauptgeruchsträger des Bergamottöls, des Petitgrain- und des Lavendelöls, Bornylacetat verleiht den Fichtennadelölen ihr charakteristisches Aroma, Menthylacetat findet sich im Pfefferminzöl und so weiter. Alle diese Ester lassen sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen und quantitativ bestimmen, und zwar in derselben Weise, wie dies bei der Analyse der Fette gebräuchlich ist.

Man unterscheidet Säurezahl (S.-Z.), Esterzahl (E.-Z.) und Verseifungszahl (V.-Z.). Die Säurezahl drückt aus, wie viel mg KOH nothwendig sind, um die in 1 g Oel enthaltene Menge freier Säure zu neutralisiren. Die Esterzahl giebt das zur Verseifung des in 1 g Oel enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Mit Verseifungszahl bezeichnet man die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Da die ätherischen Oele gewöhnlich nur sehr wenig freie Säure enthalten, so kann man diese im Allgemeinen vernachlässigen.

Die Verseifung führt man in einem 100 ccm enthaltenden weithalsigen Kölbchen aus Kaliglas aus. Ein etwa 1 m langes, durch einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflusskühler. In ein solches Kölbchen wiegt man etwa 2 g Oel auf 1 cg genau ab und fügt 10 bis 20 ccm alkoholische Halbnormal-Kalilauge hinzu. Zuvor hat man das mit etwas alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzte Oel auf freie Säure geprüft. Man erhitzt das Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr eine halbe bis eine Stunde auf dem Dampfbade, verdünnt nach dem Erkalten den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und titirt den Ueberschuss von Lauge mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück.

Um aus der gefundenen Verseifungszahl den Gehalt eines Oels an Linalyl-, Geranyl- oder Bornylacetat ( $C_{10}H_{17}OCH_3CO$ , Mol.-Gew. 196) zu berechnen, wendet man folgende Gleichung an:  $\frac{196 \times V-Z}{56} = \% \text{ Ester.}$

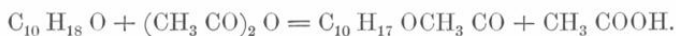
Bei den Essigestern von Alkoholen der Formel  $C_{10}H_{19}OCH_3O$  (Mol.-Gew. 198), wie Menthol, Citronellol etc. ist der Estergehalt in Procenten ausgedrückt =  $\frac{198 \times V-Z}{56}$

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 46.

Um den Gehalt an Alkoholen  $C_{10}H_{18}O$  (Mol.-Gew. 154),  $C_{10}H_{20}O$  (Mol.-Gew. 156) und  $C_{15}H_{26}O$  (Mol.-Gew. 222) zu finden, dienen die Formeln:

$$\frac{154 \times V-Z}{56}, \quad \frac{156 \times V-Z}{56} \quad \text{und} \quad \frac{222 \times V-Z}{56}$$

**Bestimmung des Gehalts an freien Alkoholen durch Acetylieren.** Die als Ester in ätherischen Oelen vorkommenden Alkohole  $C_{10}H_{18}O$ ,  $C_{10}H_{20}O$  und  $C_{15}H_{26}O$  sind auch häufig im freien Zustande anzutreffen, z. B. Borneol, Geraniol, Terpeneol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol, Santalol. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäureestern umsetzen:

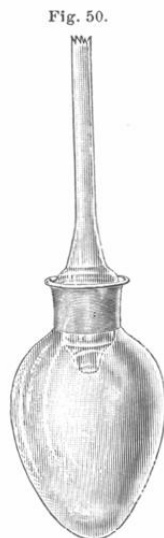


Quantitativ erfolgt diese Umwandlung nur bei Borneol, Geraniol, Menthol, Citronellol und Santalol. Linalolol und Terpeneol werden jedoch beim Kochen mit Acetanhydrid theilweise unter Wasserabspaltung zersetzt. Zur quantitativen Acetylierung<sup>1)</sup> werden 10 bis 20 ccm des Oeles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1—2 g trockenem Natriumacetat in einem mit eingeschliflenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 50) 1 bis 2 Stunden im gleichmässigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet darauf das Oel im Scheidetrichter ab und wäscht so lange mit Sodalösung und Wasser nach, bis die Reaktion neutral ist.

Von dem mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrockneten, acetylierten Oele werden 2 g nach dem auf Seite 256 beschriebenen Verfahren verseift. Die der Verseifungszahl entsprechende Menge des im ursprünglichen Oele enthaltenen Alkohols berechnet man nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} 1. \quad \% \text{ Alkohol } C_{10}H_{18}O \text{ im ursprünglichen Oele} &= \frac{a \times 15,4}{s - (a \times 0,042)} \\ 2. \quad - \quad - \quad C_{10}H_{20}O \quad - \quad - \quad - &= \frac{a \times 15,6}{s - (a \times 0,042)} \\ 3. \quad - \quad - \quad C_{15}H_{26}O \quad - \quad - \quad - &= \frac{a \times 22,2}{s - (a \times 0,042)} \end{aligned}$$

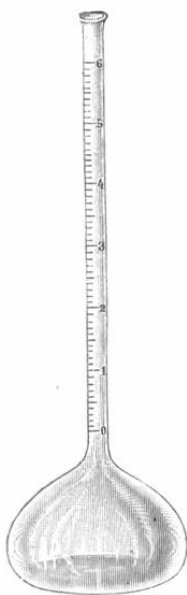
<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1894, 65.



In diesen Formeln bezeichnet  $a$  die Anzahl der verbrauchten ccm Normal-Kalilauge,  $s$  die Menge des zur Verseifung verwandten acetylrirten Oeles in Grammen.

**Aldehydbestimmung durch die Bisulfitmethode von Schimmel & Co.** Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft einiger Aldehyde, mit Natriumbisulfit wasserlösliche Verbindungen einzugehen. Schüttelt man aldehydreiche Oele wie Kassiaöl, Ceylonzimmtöl (Zimmtaldehyd) oder Lemongrasöl (Citral) mit heisser concentrirter Natriumbisulfitlösung durch, so geht der gesammte Aldehyd in die wässrige Lösung, während die übrigen Antheile des Oeles als wasserunlösliche Schicht obenauf schwimmen. Die Volumenabnahme, die das Oel bei diesem Process erlitten hat, entspricht seinem Gehalt an Aldehyd.

Fig. 51.



Zur Bestimmung<sup>1)</sup> verwendet man ein besonderes Glaskölbchen (Kassiakölbchen, Aldehydkölbchen Fig. 51) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in  $\frac{1}{10}$  ccm eingetheilt ist. Der Hals fasst etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

In dieses Kölbchen misst man mit einer Pipette genau 10 ccm Oel ab, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30%-igen Lösung von Natriumbisulfit (saures schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um und setzt es in ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade und häufigem Umschütteln so viel Bisulfitlösung hinzu, bis das Kölbchen zu stark drei Vierteln gefüllt ist. Dann erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, bis keine festen Partikelchen mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung mit einem klaren Oel überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist.

Nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen mit Bisulfitlösung auf, sodass das Oel in den Hals steigt und die untere Grenze der Oelschicht genau mit dem Nullpunkte der Skala auf dem Flaschenhalse abschneidet. Die Anzahl ccm der nicht aldehydischen Bestandtheile liest man auf der Skala ab und findet durch Subtraktion von 10 den Aldehydgehalt.

Nach diesem Verfahren lässt sich der Gehalt nur bei solchen Oelen

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1890, 12.



genauer bestimmen, die relativ reich an Aldehyd sind, wie Kassiaöl, Zimmtöl und Lemongrasöl. Ganz unzureichend ist aber diese Bestimmung bei Citronenöl, das nur geringe Mengen (5–8 %) Aldehyde enthält.

**Phenolbestimmung.** Zur annähernd genauen Bestimmung schüttelt man ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Oeles mit dünner (höchstens 5 %-iger) Natronlauge aus. Die Volumverminderung des Oeles zeigt dann die Menge der vorhandenen Phenole an. Zu dem Zwecke wird eine 60 ccm haltende Bürette bis zu dem den zehnten Kubikcentimeter bezeichnenden Theilstrich mit 5 %-iger Natronlauge angefüllt. Dann schichtet man 10 ccm des zu untersuchenden Oels darüber, verschliesst die Bürette mit einem gut passenden Kork, schüttelt kräftig um und lässt 12–24 Stunden stehen. Etwa an den Glaswänden haftende Oeltheilchen löst man durch Klopfen und Drehen der Bürette. Ist die Laugenschicht klar geworden, so liest man die Menge der nicht aus Phenolen bestehenden Bestandtheile an der Skala ab.

Dies Verfahren wird zur Thymolbestimmung im Thymian- und Ajowanöl, sowie zur Karvakrolbestimmung im Spanisch Hopfenöl angewandt, wenn es nur auf ungefähre Genauigkeit ankommt.

Rationeller, aber viel umständlicher ist das von Kremers und Schreiner<sup>1)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung von Thymol und Karvakrol in ätherischen Oelen. Es ist eine Modifikation der von Messinger und Vortmann<sup>2)</sup> empfohlenen Methode und beruht darauf, dass Thymol in alkalischer Lösung von Jod als rothe Jodthymolverbindung gefällt wird, und dass man die im Ueberschuss zugefügte Jodmenge nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriren kann. Jedes Molekül Thymol erfordert 4 Moleküle Jod zur Fällung.

Die Ausführung für Thymol, die sich etwas von der für Karvakrol unterscheidet, ist folgende:

5 ccm des zu untersuchenden Oeles werden abgewogen, in eine in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilte, mit Glasstopfen versehene Bürette gebracht und mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt. Nach Hinzufügung von 5 %-iger Natronlauge schüttelt man kräftig um und lässt absetzen. Sobald dies geschehen ist, lässt man die Lauge in einen Messkolben von 100 ccm Inhalt laufen und wiederholt die Ausschüttelung mit Lauge so oft, als noch eine Verminderung des Oelvolumens eintritt.

Die alkalische Thymollösung wird mit 5 %-iger Natronlauge auf 100 ccm oder, wenn es nothwendig sein sollte, auf 200 ccm aufgefüllt.

<sup>1)</sup> Pharm. Review 14 (1896), 221.

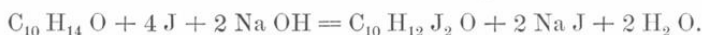
<sup>2)</sup> Berl. Berichte 23 (1890), 2753.

Zu 10 ccm dieser Lösung wird in einem Messkolben von 500 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Jodlösung in geringem Ueberschuss zugefügt, wobei das Thymol als dunkelbraun gefärbte Jodverbindung ausgefällt wird. Um sich zu vergewissern, ob die zugesetzte Jodmenge hinreichend ist, entnimmt man einige Tropfen der Flüssigkeit dem Kolben und fügt im Reagensrohr einige Tropfen Salzsäure zu. Bei genügender Jodmenge zeigt die Flüssigkeit die braune Jodfarbe, im anderen Falle ist sie durch ausgeschiedenes Thymol milchig. Ist Jod im Ueberschuss anwesend, so wird die Lösung im Messkolben mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf 500 ccm verdünnt. In 100 ccm der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des überschüssigen Jods durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfatlösung.

Zur Berechnung werden die verbrauchten Kubikcentimeter mit 5 multiplicirt und von der Anzahl der angewandten Kubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung abgezogen, woraus sich die Menge des durch das Thymol verbrauchten Jods ergibt. Jeder Kubikcentimeter verbrauchter  $\frac{1}{10}$  N.-Jodlösung entspricht 0,003741 g Thymol.

Aus der in der alkalischen Lösung gefundenen Thymolmenge ist der Procentgehalt des ursprünglichen Oeles leicht festzustellen.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Bei der Bestimmung des Karvakrols muss man eine kleine Abänderung eintreten lassen, weil sich das Karvakroljodid milchig ausscheidet. Um einen Niederschlag zu erhalten, wird die Mischung nach dem Hinzufügen des Jods kräftig geschüttelt und filtrirt. Erst nachdem dies geschehen ist, säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und verfährt genau so, wie beim Thymol. Die Berechnung bleibt dieselbe.

Die Eugenolbestimmung im Nelken- und Nelkenstielöl nach dem Ausschüttelungsverfahren mit Natronlauge giebt nur unbefriedigende Resultate. Man wendet daher besser die Methode von Thoms<sup>1)</sup> an, nach der das in seine Benzoylverbindung übergeführte Eugenol abgeschieden und zur Wägung gebracht wird.

In einem ca. 150 ccm fassenden, tarirten Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge (15 % Na OH enthaltend) übergossen und 6 g Benzoylchlorid zugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmässig vertheilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich in wenigen Minuten. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten.

<sup>1)</sup> Berichte der pharm. Gesellschaft 1 (1891), 283.

Man filtrirt nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergiesst den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von Neuem mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 ccm. Das überschüssige Natron sowie das Natronsalz ist dann entfernt.

Nachdem etwa auf das Filter gelangte Krystallblättchen in das Becherglas zurückgebracht worden sind, wird das noch feuchte Benzoyl-eugenol sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprocent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist; das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird so lange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in feinkrystallinischer Form auskrystallisirt ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von  $17^{\circ}$  ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und lässt das Filtrat in einen graduirten Cylinder laufen. Es können bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit so viel Alkohol von 90 Gewichtsprocent nach, dass das Filtrat im Ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei  $101^{\circ}$  ausgetrocknet und gewogen) und trocknet bei  $101^{\circ}$  bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90 %-igen Alkohols werden bei  $17^{\circ}$  0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muss.

Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoösäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g) und filtrirt man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Procentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100 (a + 0,55)}{67 \cdot b}.$$

Diese Formel resultirt aus den beiden Gleichungen:

(Benzoyleugenol) (Eugenol)

$$268 : 164 = (a + 0,55) : \text{Gefundene Menge Eugenol}$$

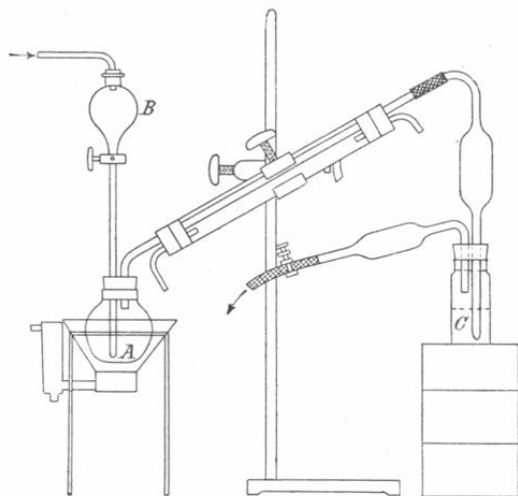
$$\text{Eugenol} = \frac{164 \cdot (a + 0,55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164 \cdot (a + 0,55)}{268} = 100 : x$$

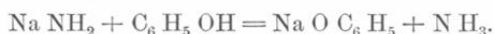
$$x = \frac{1,64 (a + 0,55) \cdot 100}{268 \cdot b} = \frac{4100 (a + 0,55)}{67 \cdot b}.$$

Zur Bestimmung von Phenolen in ätherischen Oelen wird von Schryver<sup>1)</sup> die Eigenschaft des Natriumamids,  $\text{NaNH}_2$ , sich mit Phenolen — ebenso wie mit Alkoholen und mit Wasser — unter Bildung von Ammoniak zu zersetzen, verwerthet. Das im Folgenden beschriebene Verfahren eignet sich, wie von dem Autor gezeigt worden ist, zur Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl und des Thymols im Thymianöl, ausserdem ist es anwendbar zur Gehaltsermittlung von Phenolen, wie Karbolsäure, Kresol, Guajakol etc.

Fig. 52.



Natriumamid reagirt mit Phenol nach der Gleichung



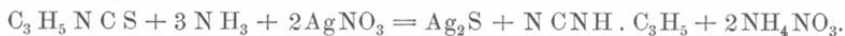
Das entwickelte Ammoniak kann in einer Vorlage aufgefangen und durch Titration bestimmt werden.

Etwa 1 g Natriumamid wird zu feinem Pulver zerrieben, zwei- oder dreimal durch Dekantiren mit etwas Benzol gewaschen und in einen 200 ccm haltenden, weithalsigen Kolben A (Fig. 52) gebracht, der mit einem Scheidetrichter B und einem schräg nach oben gerichteten Kühler verbunden ist. In diesen Kolben bringt man 50–60 ccm thiophenfreies Benzol und kocht auf dem Wasserbade, indem man gleichzeitig von Kohlensäure befreite Luft durch den unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintauchenden Scheidetrichter saugt. Nach 10 Minuten langem

<sup>1)</sup> A new method for the analysis of commercial phenols. Journ. of the Soc. of Chemic. Industry 18 (1899) No. 6. Vgl. Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1899, 60.

Kochen sind die letzten am Natriumamid anhaftenden Spuren von Ammoniak entfernt. Die mit dem Kühler verbundene Vorlage *C* wird mit ca. 20 ccm N.-Schwefelsäure beschickt. Alsdann lässt man eine Lösung von 1–2 g des zu untersuchenden Phenols oder ätherischen Oels langsam durch den Scheidetrichter zu dem siedenden Gemisch von Natriumamid und Benzol laufen, spült den Scheidetrichter mit etwas Benzol aus und saugt so lange Luft durch den siedenden Inhalt des Apparates, bis alles Ammoniak in der Vorlage absorbiert ist, wozu gewöhnlich  $\frac{5}{4}$  Stunden nothwendig sind. Nun wird die überschüssige Schwefelsäure in der Vorlage mit Natriumkarbonatlösung titirt, wobei man als Indikator Methylorange benutzt. Das Resultat wird in Procenten des Phenols ausgedrückt oder aber, besonders bei Oelen unbekannter Zusammensetzung, durch die Hydroxylzahl. Als Hydroxylzahl bezeichnet Schryver die Anzahl der ccm N.-Schwefelsäure, die nothwendig ist, um das von 1 g Substanz unter den obigen Bedingungen entwickelte Ammoniak zu neutralisiren. Da Natriumamid durch Wasser leicht zersetzt wird, so muss von dem zu untersuchenden Phenol oder ätherischen Oel jede Spur von Feuchtigkeit entfernt werden, weil man sonst viel zu hohe Resultate erhalten würde. Es hat aber das vollständige Trocknen dieser Substanzen, wie man weiss, seine grossen Schwierigkeiten. Schryver bestimmt deshalb die Hydroxylzahl zunächst in der rohen Substanz, bringt dann ein gewogenes Quantum davon in Benzol, entfernt alle Feuchtigkeit aus dieser Lösung durch Erwärmen mit geschmolzenem Natriumacetat und macht mit derselben eine zweite Bestimmung. Auf diese Weise lässt sich sowohl der Wassergehalt wie auch die Menge des Phenols genau bestimmen. Da Alkohole mit Natriumamid in demselben Sinne reagieren wie Phenole, so sind solche Oele von der Untersuchung nach dieser Methode ausgeschlossen, die, wie beispielsweise das smyrnaische Origanumöl neben dem Phenol (Karvakrol) noch einen Alkohol (Linalool) enthalten. Selbstverständlich ist, dass die zu prüfenden Oele frei von Spiritus sind.

**Bestimmung des Isosulfocyanallyls im Senföl.** Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Senföl ist von Gadamer<sup>1)</sup> ausgearbeitet worden. Das Senföl wird durch Ammoniak in Thiosinamin übergeführt und dieses durch ammoniakalische Silberlösung in Allylcyanamid, Schwefelsilber und Ammoniumnitrat verwandelt:



Zum glatten Verlauf dieser Reaktion ist ein grosser Ueberschuss von Silbernitrat nothwendig. Das nicht verbrauchte Silbernitrat wird mit  $\frac{1}{10}$  N.-Rhodanammiumlösung zurücktitirt.

<sup>1)</sup> Archiv. d. Pharm. 237 (1899), 110 u. 372.

Zur Prüfung wird das Senföl zunächst in Senfspiritus (Spiritus sinapis des deutschen Arzneibuches) übergeführt, indem 2 g desselben mit 98 g Weingeist gemischt werden.

5 ccm des Senfspiritus (= 4,2 g) werden in einem Messkolben von 100 ccm Inhalt mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Silberlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht 0,960) versetzt und wohl verschlossen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehengelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke wird in 50 ccm des klaren Filtrats, nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,153), der Gehalt an überschüssigem Silbernitrat durch Titiren mit  $\frac{1}{10}$  N.-Rhodanammiumlösung bestimmt. Als Indikator benutzt man Ferriammoniumsulfatlösung oder Ferrisulfatlösung.

Da einem Molekül Allylsenföl (Mol.-Gew. 99) zwei Moleküle Silbernitrat (Mol.-Gew. 340) entsprechen, so ist 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Silbernitratlösung (= 0,017 g  $\text{Ag NO}_3$ ) 0,00495 g Allylsenföl gleichwerthig.

Grützner<sup>1)</sup> führt das Allylsenföl in Thiosinamin über, oxydirt dieses mit Natriumsuperoxyd und bringt die entstandene Schwefelsäure zur Wägung. Da dies Verfahren umständlicher ist als das von Gadamer, so giebt man letzterem den Vorzug. Reines, natürliches, durch Destillation von eingemaischtem Senfsamen gewonnenes Senföl enthält mindestens 28,6 % Schwefel oder 88,48 % Isothiocyanallyl. Bei der Untersuchung des Senföls nach dem beschriebenen Verfahren ist darauf zu achten, dass es keinen beigemischten Schwefelkohlenstoff enthält, da dieser mit Ammoniak und Silbernitrat behandelt ebenfalls Schwefelsilber ausscheidet, und somit das Resultat der Bestimmung stark beeinflusst.

**Nachweis und Bestimmung von Blausäure.** Zur Unterscheidung des blausäurefreien Bittermandelöls von blausäurehaltigem werden 10—15 Tropfen des betreffenden Oels mit 2—3 Tropfen ca. 30 %-iger oder einer entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Hinzufügen einiger Tropfen oxydhaltiger Ferrosulfatlösung schüttelt man abermals um und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich der Eisenoxyduloxyniederschlag löst und bei Gegenwart von Blausäure die charakteristische blaue Fällung von Berlinerblau eintritt.

Für die quantitative Blausäurebestimmung in ätherischen Oelen sind verschiedene maassanalytische Methoden vorgeschlagen worden, die aber theilweise recht schlechte Resultate liefern. Am meisten bewährt hat sich das folgende gewichtsanalytische Verfahren: Man wägt ca. 1 g Oel genau ab, löst es in der 10—20fachen Menge Alkohols und fügt 10 g chlorfreier alkoholischer Ammoniaklösung zu. Nach kurzem Stehen setzt man eine wässrige Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, sammelt

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 237 (1899), 185.

man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Der so erhaltene Silberniederschlag enthält die gesammte in dem Oele enthaltene Blausäure, während ohne die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak, durch die das Phenyloxyacetonitril erst aufgeschlossen wird, nur ein Theil der Blausäure bestimmt würde.

Die Berechnung geschieht nach der Gleichung:

$$\frac{134}{(\text{Ag CN})} : \frac{27}{\text{CN H}} = \text{gefundene Menge Ag CN} : x.$$

**Nachweis von Chlor.** Bei der Darstellung des künstlichen Bittermandelöls oder Benzaldehyds aus Benzylchlorid oder Benzylidenchlorid gelangen stets grössere oder kleinere Mengen gechlorter Produkte in dasselbe. Da der künstliche Benzaldehyd vielfach zum Verfälschen des echten Bittermandelöls verwendet wird, so kann man seine Gegenwart durch den Nachweis von Chlor darthun. Ebenso ist auch der synthetisch dargestellte Zimmtaldehyd meist chlorhaltig, und die Auffindung von Chlor im Zimmtöl würde eine Verfälschung mit dem künstlichen Aldehyd beweisen. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass gegenwärtig auch synthetischer, chlorfreier Benz- und Zimmtaldehyd im Handel sind.

Zum Chlornachweis wird in eine kleine Porzellanschale, die in einer grösseren von etwa 20 cm Durchmesser steht, ein fidibusartig zusammengefaltetes und mit dem zu untersuchenden Oel getränktes Stückchen Filtrirpapier gebracht und angezündet. Dann wird schnell ein bereit gehaltenes, etwa 2 Liter fassendes, innen mit destillirtem Wasser befeuchtetes Becherglas darübergestürzt. Die Verbrennungsgase schlagen sich an den feuchten Wänden des Becherglases nieder und werden mit wenig destillirtem Wasser auf ein Filter gespült. Das Filtrat darf nach Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung, noch viel weniger aber einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Echtes, d.h. auf natürlichem Wege aus Mandeln oder Pfirsichkernen destillirtes Oel giebt niemals eine Chlorreaktion.

Diese Prüfungsmethode hat sich als untrüglich erwiesen. Der Sicherheit wegen mache man bei jeder Begutachtung die Gegenprobe mit reinem Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefässe nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind.

**Nachweis von Spiritus.** Auf die bei ätherischen Oelen häufig vorkommende Verfälschung mit Spiritus wird man zuerst durch die Erniedrigung des specifischen Gewichts aufmerksam.

In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Oels bleiben nicht, wie es bei reinen Oelen der Fall ist, klar und durchsichtig, sondern sie erscheinen undurchsichtig und milchig getrübt.

Um den Alkohol zu trennen und zu identificiren, erhitzt man das verdächtige Oel bis zum beginnenden Sieden, fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagensglase auf und filtrirt, um mitübergegangene Oeltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter. Nachdem das Filtrat mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, versetzt man es nach dem Erwärmen auf 50–60° bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kryställchen von Jodoform ab. Zu berücksichtigen ist, dass auch Aceton, Essigäther sowie niedere Aldehyde unter den gleichen Bedingungen die Jodoformreaktion geben.

Schüttelt man in einem graduirten Cylinder ein abgemessenes Quantum eines spiritushaltigen Oeles mit Wasser durch, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des anwesenden Spiritus. Aus dem Wasser kann man den Alkohol durch Destillation absondern und in der oben beschriebenen Weise kennzeichnen.

Der Alkoholgehalt eines verfälschten Oels lässt sich auch durch Vergleich der specifischen Gewichte des Oeles, vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser, ermitteln.

**Nachweis von fettem Oel.** Giebt ein ätherisches Oel selbst mit grösseren Mengen 90 %-igen Alkohols keine klare Lösung und hinterlässt es beim Verdunsten auf Schreibpapier einen dauernden Fettfleck, so kann man ziemlich sicher auf eine Verfälschung mit fettem Oel schliessen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass besonders die durch Pressung gewonnenen Agrumenöle, z. B. Bergamott-, Citronen- und Pomeranzenöl auf Papier ähnliche dauernde Flecken hervorrufen; diese Oele sind aber löslich in 90 %-igem Alkohol und der Flecken rührt nicht von fettem Oele her. Zum Nachweis des fetten Oeles destillirt man das flüchtige Oel mit Wasserdampf, den man hindurchleitet, ab oder verdunstet es in einem Schälchen auf dem Wasserbade. Der Rückstand ist, wenn er aus Fett besteht, unlöslich in 70- und 90 %-igem Alkohol (nur Ricinusöl ist löslich in 90 %-igem Alkohol, unlöslich jedoch in 70 %-igem); er entwickelt, wenn er mit Kaliumbisulfat im Reagensrohre erhitzt wird, stechende Dämpfe von Akrolein, lässt sich mit alkoholischer Kalilauge verseifen und liefert eine zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahl.

**Nachweis von Mineralöl.** Petroleum, Mineralöl oder Mineralölfractionen sind selbst im stärksten Alkohol so gut wie unlöslich, weshalb sie in ätherischen Oelen leicht zu entdecken sind. Das anfangs trübe Gemisch eines mit Mineralöl verfälschten ätherischen Oeles mit 90 %-igem Alkohol klärt sich schnell beim Stehen und das abgeschiedene Mineralöl schwimmt als ölige Schicht auf dem Spiritus. Das mit Alkohol wieder-



holt ausgewaschene Mineralöl wird als solches durch seine Beständigkeit gegen Kalilauge, sowie gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure erkannt.

Um Petroleum in Terpentinöl quantitativ zu bestimmen lässt man nach Burton<sup>1)</sup> zu 100 ccm des verfälschten Oeles, das sich in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, aus einem Tropftrichter langsam und unter guter Kühlung 300 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen, wäscht das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser aus und wiegt das übrigbleibende Petroleum.

**Nachweis von Terpentinöl.** Die häufigste bei ätherischen Oelen beobachtete Verfälschung besteht in einem Zusatz von Terpentinöl. Der Nachweis wird bei solchen Oelen, die im reinen Zustande kein Pinen — den Hauptbestandtheil des Terpentinöls — enthalten, dadurch geführt, dass man diesen Kohlenwasserstoff durch oft wiederholte fraktionirte Destillation isolirt, indem man die um 160° siedenden Antheile getrennt auffängt und durch charakteristische Derivate identificirt. Hierzu sind besonders geeignet das Nitrosochlorid und die daraus dargestellten Basen Pinennitrolbenzylamin oder -piperidin.

Nach der Vorschrift von Wallach<sup>2)</sup> werden je 50 g der betreffenden Fraktion, Eisessig und Aethylnitrit (oder Amylnitrit) durch eine Kältemischung gut abgekühlt und in das Gemenge nach und nach 15 ccm rohe (33 %) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald krystallinisch ab; durch Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe und Auswaschen mit kaltem Alkohol wird es genügend rein erhalten, um weiter verarbeitet zu werden. Ein Theil des Nitrosochlorids wird mit Kalilauge verseift und in das bei 132° schmelzende Nitrosopinen<sup>3)</sup> übergeführt. Zu einem andern Theile setzt man eine überschüssige alkoholische Lösung von Benzylamin oder Piperidin<sup>4)</sup>, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118 bis 119°, der des Pinennitrolbenzylamins bei 122—123°.

Bei ätherischen Oelen, die Pinen als natürlichen Bestandtheil enthalten, wird die Verfälschung mit Terpentinöl durch die Veränderung der physikalischen Konstanten, wie specifisches Gewicht, Löslichkeit und Drehungsvermögen erkannt. In Bezug auf das optische Verhalten ist zu beachten, dass es sowohl rechts- wie linksdrehendes Terpentinöl giebt.

<sup>1)</sup> Chem. Centrbl. 1890, I, 882.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 245 (1888), 251; 253 (1889), 251.

<sup>3)</sup> Wallach und Lorentz, Liebig's Annalen 258 (1891), 198.

<sup>4)</sup> Wallach, Liebig's Annalen 245 (1888), 253; 252 (1889), 130.