

c) Quantitative Bestimmungsmethoden

Der Terpenaldehyd Citral ist die geruchsbestimmende und somit interessierende Komponente im Citronenöl. Um nun die Qualität eines Citronenöls einstuft zu können, sieht das DAB 8 als quantitative Bestimmungsmethode für Citral die Oximbildung mit Hydroxylammoniumchlorid-Lösung vor.

Bei der Oximbildung handelt es sich um eine nucleophile Addition einer Stickstoffbase an die Carbonylgruppe. Eine Protonierung der Carbonylgruppe erleichtert den nucleophilen Angriff am Kohlenstoff, denn das Proton wird am Sauerstoff addiert. Da das zunächst addierte nucleophile Reagenz noch über ein acides H-Atom verfügt, ermöglicht dies die Eliminierung von Wasser am Primärprodukt. Das entstehende Carbenium-Immonium-Ion stabilisiert sich unter Abspaltung eines Protons zum Oxim. (Mechanismus siehe Folie 9)

Ist nun eine Carbonylverbindung so reaktionsfähig, daß sie mit Hydroxylammoniumchlorid ohne weiteren Zusatz von Säure als Katalysator quantitativ zu Oxim reagiert, was bei Aldehyden und Ketonen der Fall ist, so ist die dabei entstehende Menge an HCl ein Maß für die Menge der vorhandenen Carbonylverbindung und kann mit Kalilauge titrimetrisch bestimmt werden.

Man arbeitet dabei mit einem Überschuß an Hydroxylammoniumchlorid-Lösung. Der Äquivalenzpunkt der Titration ist daher durch den pH-Wert der Hydroxylammoniumchlorid-Lösung von 3,5 vorgegeben. Als Indikatoren kommen somit z.B. Methylorange oder das hier verwendete Bromphenolblau in Frage.

Versuch 8: Quantitative Bestimmung des Citralgehaltes im Citronenöl durch Oximtitration

Chemikalien: Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (5 g in 5ml heißem Wasser lösen und mit Ethanol auf 100 ml auffüllen), Bromphenolblau-Lösung (0,4 g Bromphenolblau in 6ml 0,1 N Natronlauge und 8ml Wasser lösen, mit H₂O auf 100ml auffüllen), Ethanol 90%ig, Citronenöl, 0,5 N ethanolische Kalilauge

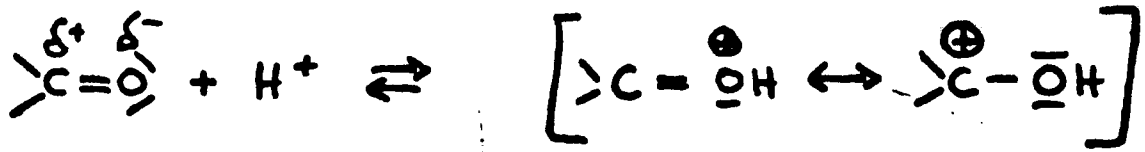
Geräte: 2 Erlenmeyer-Kolben 50ml, Rührfisch, Magnetrührer, Pipetten, Bürette, Glastrichter

10 ml der Hydroxylammoniumchlorid-Lösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 0,2 ml Indikator-Lösung versetzt. Diese Reagenzlösung muß einen olivgrünen Farbton zeigen (sonst mit 0,5 N Kalilauge einstellen).

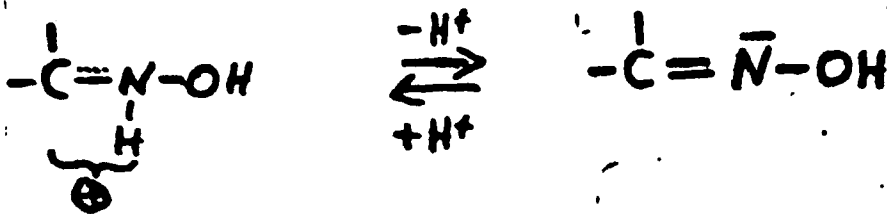
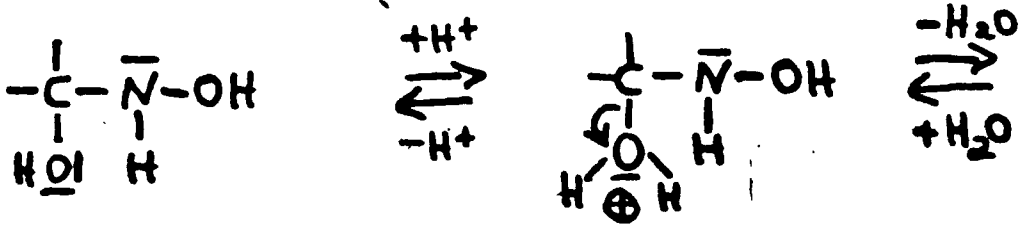
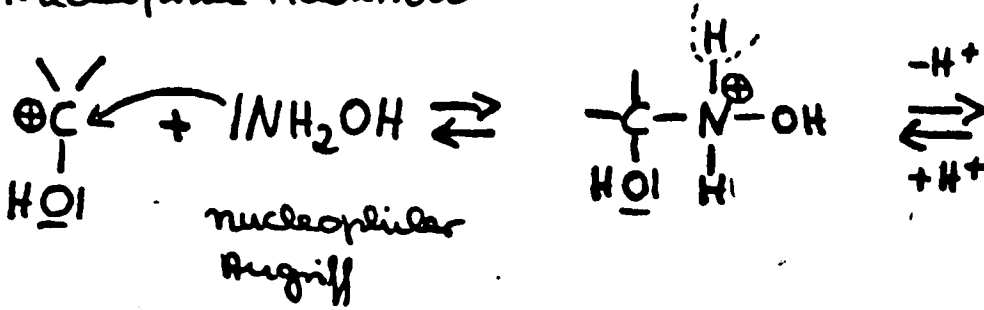
3g Citronenöl werden in einen Erlenmeyer-Kolben genau ausgewogen und mit 10 ml 90%igem Ethanol gemischt. Nach Zugabe der Reagenzlösung erfolgt Farbumschlag nach intensiv gelb, da Citral bei Zimmertemperatur schnell zum entsprechenden Oxim reagiert und durch die dabei freiwerdenden Protonen der Indikatorumschlag erfolgt. Nun titriert man mit 0,5 N ethanolischer Kalilauge bis zum Farbumschlag nach gelbgrün. Der Farbumschlag ist etwas unscharf, doch wird laut Literatur übereinkommend auf gelbgrün titriert.

Im Citronenöl ist neben Citral eine geringe Menge Citronellal vorhanden, die bei dieser Methode stillschweigend als Citral mitberechnet wird. (Folie 10)

Mechanismus der Oximbildung



Nucleophile Addition



Carbenium-
Immonium-Ion

Oxime

Die Oximbildung als quantitative Bestimmungsmethode zur Bestimmung des Citral-Gehaltes im Citronenöl



Titration mit Kalilauge $c(1/2 \text{ KOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$, $\epsilon = 1,006$
gegen Bromphenolblau

Umschlagsbereich des Indikators: pH 3 - 4,6
gelb \rightarrow blau

Molmasse Citral: 152,2

1 Mol KOH $\hat{=}$ 1 Mol HCl $\hat{=}$ 1 Mol Citral

1 ml 0,5 N KOH $\hat{=}$ $\frac{0,1522 \text{ g}}{2} \hat{=}$ 0,0761 g Citral

V_z-brauch 0,5 N KOH: 1,4 ml

1,4 ml \cdot 0,0761 g \cdot 1,006 = 0,107 g Citral in
3 g Citronenöl

Gehalt in %: $\frac{0,107 \text{ g}}{3 \text{ g}} \cdot 100 = 3,6 \%$

Laut DAB 8 muß Citronenöl einen Mindestgehalt an Aldehyden, berechnet als Citral, von 3% aufweisen.