Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 45 (1954)

Heft: 3

Artikel: Über eine neue Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle in

Gewürzen und Drogen

Autor: Hadorn, H. / Jungkunz, R. / Biefer, K.W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984023

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Karrer und Keller: Helv. 21, 1161 (1938).

Kraybill, Dugan, Beadle, Vibrans, Swartz und Rezabeh: J. Am. Oil Chem. Soc. 26, 449 (1949).

Kraybill und Dugan: Agricultural and Food Chem. 2, 81 (1954).

Lundberg und Halvorson: Proc. Inst. Food Technol. 115 (1945).

Lundberg, Dockstader und Halvorson: J. Am. Oil Chem. Soc. 24, 89 (1947).

Mahon und Chapman: J. Am. Oil Chem. Soc. 30, 34 (1953).

Mahon und Chapman: Analyt. Chem. 23, 1116 (1951).

Purr: Fette und Seifen 55, 239 (1953). Sachs: Biochem. Z. 319, 561 (1949).

Über eine neue Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen und Drogen

Von H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer (Laboratorium VSK, Basel)

I. Einleitung

Der Gehalt an ätherischen Ölen ist ein wichtiges Kriterium für die Qualitätsbeurteilung von Gewürzen und Drogen. In der Literatur werden einige Methoden in verschiedenen Variationen zur Bestimmung der ätherischen Öle beschrieben, es sind jedoch alle mit gewissen Mängeln behaftet. Dies rührt daher, weil sich das als «ätherische Öle» bezeichnete Stoffgemisch aus sehr verschiedenartigen Verbindungen (Terpene, Terpenalkohole, Ester, Aldehyde, Ketone) zusammensetzt, welche sich nicht verlustlos aus den verschiedenen Pflanzenteilen austreiben oder isolieren lassen. Zudem ist bei der üblichen Destillation mit Wasserdampf stets mit einer Verharzung eines Teiles der ätherischen Öle zu rechnen.

Die in der Literatur beschriebenen Methoden lassen sich in folgende drei Gruppen einteilen:

1. Gravimetrische Methoden

Es werden die ätherischen Ole durch Destillation gewonnen und gewogen. Gut durchgearbeitet ist die Methode von Griebel 1), welche in das Deutsche Arzneibuch 2) aufgenommen worden ist. Die Gewürzprobe wird in einer einfachen Apparatur mit Wasser destilliert, das Destillat im Scheidetrichter mit Pentan ausgeschüttelt, das Lösungsmittel vorsichtig abgedunstet und der Rückstand gewogen. Bei Drogen mit sehr leicht flüchtigen ätherischen Olen, wie etwa Zitronenrinde, erhält man nach dieser Methode keine brauchbaren Resultate, weil beim Abdunsten des Pentans grosse Verluste an ätherischen Olen entstehen.

Arragon³) extrahiert die Gewürzprobe mit Äther und wägt den Ätherextrakt, welcher aus Fett und ätherischen Ölen besteht. Hierauf werden die ätherischen

Ole mit Wasserdampf ausgetrieben und das zurückbleibende Fett zurückgewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Gehalt an ätherischen Olen. Dieser Arbeitsweise haften die gleichen prinzipiellen Fehler an, wie der *Griebel*-schen Methode.

2. Volumetrische Methoden

Hier werden die ätherischen Ole ebenfalls mit Wasserdampf übergetrieben, in einer kalibrierten Röhre aufgefangen und schliesslich das Volumen der übergegangenen ätherischen Ole abgelesen. Eine spezielle Apparatur ist von Clevenger 4) für diesen Zweck konstruiert worden. Diese Vorschrift erfordert aber grosse Substanzeinwaagen (bis zu 50 g) und kommt daher für viele Fälle nicht in Betracht.

3. Oxydationsmethoden

Bei diesem von Zäch ⁵) ausgearbeiteten Verfahren werden die ätherischen Ole mit Wasser abdestilliert und hierauf mit Bichromat-Schwefelsäure oxydiert. Der Bichromatüberschuss wird jodometrisch bestimmt und aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel der Gehalt an ätherischen Olen berechnet. Die Methode ist seither von Deshusses ⁶), Flück und Mitarbeitern ⁷)⁸)⁹)¹⁰) verbessert und modifiziert worden, ohne dass das von Zäch angewandte Prinzip verlassen wurde. Die Arbeitsweise ist jedoch ziemlich zeitraubend und unangenehm, weil mit grösseren Mengen konzentrierter Schwefelsäure manipuliert werden muss. Bei einiger Übung sind die nach diesen Oxydationsmethoden erhaltenen Resultate in den meisten Fällen gut reproduzierbar und zufriedenstellend.

In neuester Zeit hat Wurziger ¹¹) eine einfache Diffusionsmethode zur Bestimmung der Aromazahl in Kaffee beschrieben. Dabei lässt man im geschlossenen System die Aromastoffe bei erhöhter Temperatur und bei Gegenwart von wenig Wasser in eine Absorptionsflüssigkeit (K₂Cr₂O₇+H₂SO₄) diffundieren, wobei sie oxydiert werden. Die Arbeitsweise erscheint so verblüffend einfach, dass es nahe lag, sie auf Gewürze zu übertragen.

In der vorliegenden Arbeit wird einerseits die von Flück und Mitarbeitern modifizierte Zäch'sche Methode und andererseits die Diffusionsmethode an zahlreichen Gewürzen ausgeführt und die Ergebnisse einander gegenübergestellt. Bevor aber die letztere Methode gut reproduzierbare und mit der Methode Zäch-Flück einigermassen übereinstimmende Resultate ergeben hat, mussten Apparatur und Oxydationsmittel entsprechend abgeändert werden.

II. Versuche nach der Methode von Flück und Mitarbeitern

Die von Zäch ausgearbeitete, dann von Flück und Mitarbeitern verbesserte Oxydationsmethode haben wir in der von Jud ¹⁰) beschriebenen Form übernommen. Dabei erfolgt die Destillation in gleicher Weise wie nach Zäch, die Oxydation dagegen wird in einem speziellen zylinderförmigen Oxydationskolben mit Schliffstopfen durchgeführt, um Verluste an ätherischen Ölen durch Verdampfen

Tabelle 1 Bestimmung der ätherischen Ole nach der Methode Flück und Mitarbeitern

Gewürzsorte	Einwaage mg	1. Destillation	2. Destillation	Mittelwerte nach Diffusions methode
Zimt				
f = 0.357	152,5 160,0 169,0 177,0 203,6 206,9	3,33 3,05 3,19 3,50 3,30 3,19	0,39 — — 0,31 0,45	
7:4	Mittelwert	3,26	1 - 215 - 117	2,74
Zitronenschalen f = 0,327	158,0 193,7 196,0 199,2 205,1 218,0	1,28 1,26 1,32 1,23 1,32 1,62	0,20 0,23 0,43 	
	Mittelwert	1,34		1,70
Nelken				
f = 0,336	34,00 35,31 35,50 39,33 42,24	16,70 18,15 16,60 18,35 18,05	0,85 0,62 1,52 —	
	Mittelwert	17,56		18,75
Ingwer	88,3	0,83	Land Ward, Trans	
f = 0.325	108,8	0,83	0,25	FASTA STATE
	Mittelwert	9,83	£ 44.	0,87
Pfeffer schwarz $f = 0.329$	51,1 104,7 Mittelwert	2,38 2,27 2,33	_	2,45
Macis $f = 0.321$	43,7 57,5 89,5 109,0	8,80 8,40 8,40 9,06	2,37 — —	
	Mittelwert	8,66		12,84
Muskatnuss f = 0,321	39,4 51,7	3,30 3,61	1,15 1,56	
	Mittelwert	3,45		3,05

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gewürzsorte	Einwaage mg	1. Destillation	2. Destillation	Mittelwerte nach Diffusions methode
Sternanis				
(alte Ware)		. 7		
f = 0.341	54,3	6,60	1,92	
	54,7	6,67	2,02	
	64,2 84,7	6,80 6,48	John Charles Land	
	117,5	6,81	1,24	
	Mittelwert	6,67	-,	6,16
Anis				
f = 0.331	50,5	4,30		
1 0,551	75,0	3,97	, 2,31	
	80,0	4,09	2,52	
	103,0	3,73	_	
	Mittelwert	4,02		2,83
Fenchel				
f = 0.391	75,4	2,47	0,45	
	105,7	2,37	0,50	
	Mittelwert	2,42		2,84
Kümmel				
f = 0.393	101,3	3,14	20-36	
	122,0	3,11		
	157,7	3,20		0.00
	Mittelwert	3,15		3,38
Piment				
f = 0.364	102,8	4,31		
	113,1	4,42		
	Mittelwert	4,36	State Street	4,46
Koriander				
f = 0.350	104,0	0,44		
	187,2	0,41		0.07
9	Mittelwert	0,43		0,37
Thymian				
f = 0.346	122,0	1,73		
	141,0	1,63		
	Mittelwert	1,68		1,86

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kräutertee	Einwaage mg	1. Destillation	2. Destillation	Mittelwerte nach Diffusions methode
Pfefferminze				
f = 0.340	212,5 219,0	1,73 1,47	0,56	1
	Mittelwert	1,60		1,55
Orangenblüten				
f = 0.388	254,0 330,2	0,46 0,46	_	
	Mittelwert	0,46		0,56
Lavendelblüten				
f = 0.408	287,3 456,7	2,10 1,88	= -	
	Mittelwert	1,99		2,06
Kamillenblüten				
f = 0.379	215,6 305,2 326,5	1,58 1,34 1,23	0,34 0,11 0,12	
	Mittelwert	1,38		1,06
	Mittelwert	1,38		1,06

zu vermeiden. Bei den meisten Drogen liefert diese Methode gut reproduzierbare Werte, welche als Vergleichsbasis für die weiteren Untersuchungen dienen können. Lediglich bei Drogen mit sehr leicht flüchtigen ätherischen Ölen, wie Zitronenschalen, erhielten wir schwankende, zu niedrige Resultate, was auf unvermeidliche Verluste an ätherischen Ölen beim Destillieren zurückzuführen ist.

Die Destillation nach Zäch, nach welcher 200 mg Gewürz mit 25 cm³ Wasser versetzt und 20 cm³ davon abdestilliert werden, ist nie quantitativ. Ein gewisser Rest riechender Substanzen bleibt stets im Destillationsgut zurück, worauf schon Jud ¹⁰) hingewiesen hat. Wir haben deswegen nach der ersten Destillation zum Kölbchenrückstand erneut 20 cm³ Wasser zugesetzt und nochmals 20 cm³ abdestilliert und in gleicher Weise oxydiert. Bei dieser zweiten Fraktion wurden stets noch beträchtliche Mengen flüchtiger Stoffe erhalten, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht. In einzelnen Fällen, etwa bei Zimt oder Zitronenschalen, macht diese zweite Fraktion 10—33 ⁰/₀, bei Anis sogar 60 ⁰/₀ der ersten Bestimmung aus.

Eine Modifikation der Methode in obigem Sinne ist aber für die Praxis nicht zu empfehlen, weil die Arbeitsweise viel zu umständlich würde und die Methode trotz aller Vorsichtsmassregeln empirisch bleibt. Für die Berechnung der Gehalte an ätherischen Ölen in Gewürzen waren wir genötigt, die entsprechenden Oxydationsfaktoren zu ermitteln, da in der Literatur die Mehrzahl derselben nicht angegeben ist. Wir hielten uns vorerst genau an die Vorschriften von Jud^{10}). Soweit Handelspräparate der betreffenden ätherischen Öle erhältlich waren, benutzten wir diese oder haben das ätherische Öl selbst nach der Methode von Griebel aus der Droge isoliert.

Diese Faktoren, nach der Methode Jud bestimmt, weichen ziemlich stark von denjenigen ab, welche Zäch für seine Methode angibt (vgl. Tabelle 5).

Die Oxydation der ätherischen Ole mit Bichromat-Schwefelsäure erfolgt nicht streng nach stöchiometrischen Gleichungen. Je nach den Versuchsbedingungen werden zur Oxydation wechselnde Mengen Bichromat verbraucht, sie nehmen z.B. mit steigender Schwefelsäurekonzentration und Erhöhung der Temperatur zu.

Es ist daher wichtig, die Oxydationsfaktoren unter genau den gleichen Bedingungen zu ermitteln, wie die Bestimmung der ätherischen Ole in Drogen erfolgt. Bänninger ⁹) sowie auch Jud ¹⁰) wenden bei der Bestimmung der Oxydationsfaktoren aber eine höhere Schwefelsäurekonzentration an als bei der Bestimmung der ätherischen Ole in Drogen, ohne dies näher zu begründen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2 Oxydationsbedingungen nach Bänninger

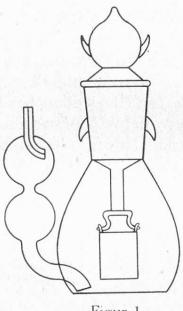
	Bei der Bestimmung des Oxydations- faktors	Bei der Bestimmung der ätherischen Öle in Drogen
Wasser bzw. wässeriges Destillat	10 cm ³	20 cm ³
0,5n-K2Cr2O7 (wässerig)	10 cm ³	5 cm ³
Konz. Schwefelsäure Schwefelsäurekonzentration	60 cm ³	55 cm ³
im Oxydationsgemisch	75 Vol.º/o	69 Vol.º/o

Wir haben die Oxydationsfaktoren nach Flück und Mitarbeitern in folgender Weise ermittelt, wobei die Bedingungen genau denjenigen der Bestimmung der ätherischen Ole in Gewürzen entsprechen.

In den zylinderförmigen Oxydationskolben nach Flück und Mitarbeitern gaben wir vorerst 55 cm³ konz. Schwefelsäure und überschichteten sie vorsichtig mit 20 cm³ Wasser und 5 cm³ 0,5n-K2Cr2O7-Lösung, so dass sich der Inhalt des Kolbens nicht merklich erwärmte. Hierauf wurden in einem kleinen Wägegläschen 3—6 mg ätherisches Ol genau abgewogen (Halbmikrowaage), dieses in den Oxydationskolben gebracht, sofort verschlossen und gut durchgemischt.

III. Versuche mit der Diffusionsmethode

Zuerst haben wir versucht, mit dem gleichen Apparat, wie ihn Wurziger ¹¹) zur Ermittlung der Oxydations- und Aromazahl in Kaffee vorschreibt, in Gewürzen die ätherischen Ole zu bestimmen. Der in Figur 1 abgebildete Wurziger-Apparat ist in 3 Teile zerlegbar. Das eigentliche Absorptionsgefäss, welches die Bichromat-Schwefelsäure aufnimmt, mit seitlich angesetztem Kugelrohr, der Schliffstopfen mit einer Aufhängevorrichtung und das Becherchen. Die Höhe des Kolbens ist 110 mm, der Inhalt beträgt bei aufgesetztem Schliff ca. 145 cm³. Das Glasbecherchen hat einen Inhalt von ca. 7 cm³ bei einer Höhe von ca. 25 mm und einem Durchmesser von ca. 20 mm.



Figur 1

Die Versuchsbedingungen nach Wurziger sind folgende:

Die Einwaage an Röstkaffee oder Kaffee-Extrakt beträgt stets 200 mg. Die Substanz wird im Becherchen mit 1 cm³ Wasser befeuchtet, dann in dem mit genau 5 cm³ 0,1n-Bichromat-Schwefelsäure beschickten Kolben aufgehängt und zwei Stunden im Trockenschrank auf 105° erhitzt. Das Wasser im Becherchen verdunstet, und gleichzeitig diffundieren auch die Aromastoffe aus dem Untersuchungsmaterial heraus und werden von der Absorptionsflüssigkeit oxydiert. Nach dem Erkalten wird die Schwefelsäure mit 50 cm³ Wasser verdünnt, der Kolben auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfatlösung titriert. Der Blindwert der Bichromat-Schwefelsäure wird unter den gleichen Versuchsbedingungen ermittelt.

Mit dem Apparat nach Wurziger haben wir bei der Bestimmung von ätherischen Olen in Gewürzen keine befriedigenden Resultate erzielen können. Die Werte fielen stets zu niedrig und schwankend aus. Dies hängt damit zusammen, dass in den Gewürzen viel grössere Mengen ätherischer Ole enthalten sind als

Aromastoffe im gerösteten Kaffee. Variieren der Wassermenge im Becherchen, Verlängerung der Reaktionszeit oder die Erhöhung der Temperatur waren erfolglos. Ein beträchtlicher Teil der ätherischen Ole blieb stets im betr. Gewürz zurück. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass zu Beginn des Versuches, solange das Wasser im Becher eine ziemlich hohe Schicht bildet, fast keine ätherischen Ole in die Absorptionsflüssigkeit diffundieren. Erst wenn die Wassermenge beinahe vollständig verdunstet ist, gehen mit den letzten Wasseranteilen die ätherischen Ole über, was an der rascheren Verfärbung der Bichromat-Schwefelsäure erkannt wird. Sobald der Inhalt im Becher vollständig trocken wird, gehen nur noch Spuren von ätherischen Olen über, selbst dann, wenn die Gewürzprobe noch grössere Mengen davon enthält und stundenlang im Trockenschrank verbleibt.

Diese Beobachtung gab uns dann Veranlassung, die Versuchsbedingungen nach verschiedenen Gesichtspunkten hin zu variieren.

1. Abhängigkeit der Resultate von der Einwaage und der Bechergrösse

Zahlreiche Versuche mit verschiedenen Gewürzen zeigten eindeutig, dass die Resultate um so tiefer ausfielen, je höher die Einwaage gewählt wurde. Bei grösseren Einwaagen (100 mg) lassen sich die ätherischen Ole bei den meisten Gewürzen nur unvollständig austreiben. Vermutlich wirkt das Gewürzpulver, welches eine 1—3 mm hohe Schicht auf dem Boden des Glasbechers bildet, hemmend auf die Verdampfung der ätherischen Ole und die Diffusion der Dämpfe. Allzu niedrige Einwaagen von wenigen Milligrammen sind jedoch unerwünscht, weil sie sich auf die Genauigkeit der Resultate nachteilig auswirken.

Damit das Gewürzpulver auch bei höheren Einwaagen in möglichst dünner Schicht liegt, ist der Durchmesser des Glasbechers von 18 mm auf 25 mm erweitert worden, wodurch ungefähr eine Verdoppelung der Grundfläche erreicht wurde. Die übrigen Abmessungen des Apparates, mit Ausnahme des Schliffstopfens, blieben unverändert. Mit diesem etwas modifizierten Apparat wurden bereits wesentliche bessere Resultate erzielt, als mit dem Original Wurziger-Apparat.

In der Tabelle 3 sind einige diesbezügliche Versuche angegeben, welche die Verhältnisse veranschaulichen.

Bei der Macis-Probe wurden beispielsweise bei Benützung des grossen Bechers mit Einwaagen von 22 bis 33 mg gut übereinstimmende Resultate erhalten (13,6 %). Bei grösseren Einwaagen (40—50 mg) dagegen fallen die Werte bedeutend niedriger aus. Bei Verwendung des kleinen Becherchens (nach Wurziger) findet man mit einer an sich geringen Einwaage von 22 mg einen um 1,3 % zu niedrigen Wert für die ätherischen Öle. Auch in diesem Falle sinkt die Ausbeute bei Erhöhung der Einwaage. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Zimt.

Tabelle 3 Einfluss von Einwaage und Grösse des Glasbechers auf die Resultate

	Kleiner Glasb	Kleiner Glasbecher (18 mm)		echer (25 mm)
Gewürz	Einwaage	Äther. Öl	Einwaage mg	Äther. Öl
*				
Macis	22,7	12,32	22,1	13,60
	41,5	10,72	33,0	13,60
			40,8	12,25
			51,9	12,66
Zimt	27,4	2,96	58,8	3,00
Zillit	50,1	2,89		
	A CONTRACTOR		61,2	2,95
	62,8	2,62	91,0	2,67
	96,5	2,43	132,4	2,61
Zitronenrinde	43,5	2,47	57,0	2,35
Zuronenrinae	79,7	2,38	84,8	2,27
	97,6	2,40	100,0	2,47
	99,1	2,25	155,1	1,74
	101,2	2,46		
	103,5	2,16		

Bei Zitronenrinde sind die Resultate schwankend, und mit dem kleinen Becher wurden gelegentlich sogar höhere Werte erhalten, was wir uns nicht erklären konnten.

2. Zweimaliges Befeuchten der Gewürzprobe

Nach der bisherigen Arbeitsweise erhält man in der Regel etwas zu niedrige Werte, weil ein beträchtlicher Teil der ätherischen Ole vom Gewürzpulver hartnäckig zurückgehalten wird. Wir haben daher nach Beendigung des Versuchs die Gewürzprobe im Becher nochmals mit Wasser befeuchtet und den Becher in einem anderen, mit Absorptionsflüssigkeit beschickten Absorptionsgefäss nochmals erhitzt. Auf diese Weise erhielten wir in allen Fällen noch eine weitere Menge ätherischer Ole, wie dies aus den Resultaten der Tabelle 4 hervorgeht.

Tabelle 4
Zweimaliges Befeuchten der Probe
Einwaage je 100 mg

	Zimt		Zitronenschalen		
	Kleiner Becher	Grosser Becher	Kleiner Becher	Grosser Becher	
1. Stufe 1 cm ³ H ₂ O im Becher 2 Std. erhitzt	2,25	2,43	2,45 2,41	2,34 2,37	
2. Stufe nochmals 1 cm ³ H ₂ O im Becher 2 Std. erhitzt	0,37	0,38	0,30 0,30	0,35 0,37	
Total 1. und 2. Stufe	2,62	2,81	2,75 2,71	2,69 2,74	

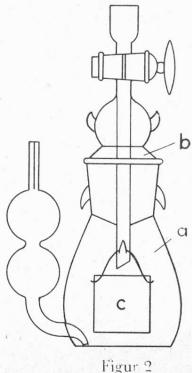
Aus den bisherigen Versuchen ergeben sich die nachstehenden Folgerungen:

- a) Das Gewürzpulver soll sich in möglichst dünner Schicht und in feiner Verteilung im Becher befinden. Eine grössere Grundfläche des Glasbechers ist daher vorteilhaft.
- b) Die Hauptmenge der ätherischen Öle wird erst mit den letzten Wasserresten aus dem Gewürzpulver übergetrieben. Es ist somit sinnlos, anfänglich zu viel Wasser ins Becherchen zu geben.
- c) Wenn das Gewürzpulver vollständig trocken geworden ist, gehen praktisch keine ätherischen Ole mehr über. Erneutes Befeuchten der trockenen Gewürzschicht und nochmaliges Erhitzen erhöht die Ausbeute an ätherischen Olen und führt zu gleichmässigeren Resultaten.

Unter Beachtung der vorstehenden Punkte haben wir für unsere weiteren Versuche eine etwas modifizierte Apparatur (mit grossem Glasbecherchen) benutzt, welche in Figur 2 wiedergegeben ist.

Damit beim erneuten Befeuchten der Probe die Apparatur nicht auseinandergenommen werden muss, ist im Schliffstopfen ein kleiner Tropftrichter eingeschmolzen worden, welcher die Zugabe von Wasser gestattet, ohne dass ätherische Ole entweichen können. Ferner erwies sich ein kleiner Zusatz von Seesand zur Gewürzprobe im Becher als günstig. Es wird dadurch ein Ankleben des Gewürzpulvers verhindert und beim zweiten Befeuchten desselben eine gute, gleichmässige Benetzung der Probe gewährleistet.

Einzelheiten über die Arbeitstechnik werden im letzten Abschnitt dieser Arbeit unter «Methodik» beschrieben.



Figur 2

3. Oxydationsbedingungen

Wir beabsichtigten zunächst, die Oxydationsbedingungen bei unserer Methode möglichst denjenigen von Zäch oder Flück anzupassen, um für die Berechnung die gleichen Faktoren benutzen zu können, wie dieselben von den genannten Autoren ermittelt worden sind. Im Laufe unserer Untersuchungen zeigte es sich aber, dass dies aus verschiedenen Gründen nicht möglich ist.

Zäch sowie auch Flück und Mitarbeiter geben zum Destillat, welches 20 cm³ Wasser und die ätherischen Öle enthält, zunächst eine abgemessene Menge 0,5n-Kaliumbichromatlösung. Hierauf wird das Ganze mit dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure versetzt und gemischt. Die Lösung erwärmt sich dabei bis

nahe zum Siedepunkt, wobei die ätherischen Ole oxydiert werden.

Bei unserer Versuchsanordnung wird die Absorptionsflüssigkeit zu Beginn des Versuches in den Kolben abgemessen. Das Volumen sollte 10 cm³ nicht übersteigen, weil sonst die Gefahr besteht, dass beim Erhitzen ein Teil derselben durch das Kugelrohr austritt. Anstatt eine wässerige Bichromatlösung und die doppelte Menge konz. Schwefelsäure abzumessen, ist es daher zweckmässiger, nur eine aus Bichromat-Schwefelsäure bestehende Reagenslösung zu benützen. Als Absorptionsflüssigkeit ist eine Mischung von Kaliumbichromat in konz. Schwefelsäure wenig geeignet, weil durch eine solche die ätherischen Öle teilweise verkohlt werden und die Oxydation nur unvollständig erfolgt.

Gut bewährt hat sich dagegen eine 0,25n-Lösung von K2Cr2O7 in Schwefelsäure 1+2, welche der von Zäch zur Oxydation benutzten Schwefelsäurekonzentration entspricht. Während des Versuches gelangen aus dem Glasbecherchen insgesamt 2 cm³ Wasser in die Absorptionsflüssigkeit und verdünnen sie. Um die für die vollständige Oxydation der ätherischen Ole erforderliche Schwefelsäure-konzentration wieder herzustellen, haben wir nach beendeter Diffusion noch 4 cm³ konz. Schwefelsäure zur Absorptionsflüssigkeit gegeben. Es erwies sich ferner als notwendig, das Reaktionsgemisch hierauf ziemlich stark, bis zum Entweichen von Wasserdämpfen, über freier Flamme zu erhitzen, um die Oxydation zu vervollständigen und gut reproduzierbare Werte zu erhalten. Durch diese Arbeitsweise wird jedoch zur Oxydation der ätherischen Ole durchwegs etwas mehr Kaliumbichromat verbraucht als nach der Methode Flück. Aus diesem Grunde war es nötig, für die gebräuchlichsten ätherischen Ole die entsprechenden Faktoren neu zu ermitteln. Die nach unserer Methode gefundenen Faktoren sind durchwegs etwas niedriger als diejenigen nach Methode Flück, weil, wie erwähnt, bei der letzteren die Oxydation weniger vollständig erfolgt.

Bestimmung der Oxydationsfaktoren

Die Faktoren zur Berechnung des Gehaltes an ätherischen Ölen aus dem Bichromatverbrauch haben wir mit reinen ätherischen Ölen (nach zwei verschiedenen Varianten) ermittelt. Wir benutzten die nachstehenden beiden Varianten.

Variante A. In einem kleinen Glasbecherchen, wie es für die Einwaage bei der Jodzahlbestimmung dient, wird ein Tröpfchen des ätherischen Oles (3—5 mg) auf 0,02 mg genau gewogen. Das Becherchen bringt man rasch in unseren mit 10 cm³ 0,25n-Bichromat-Schwefelsäure beschickten Apparat, verschliesst gut und schwenkt mehrmals um, wobei sich das ätherische Ol in der Absorptionsflüssigkeit löst. Man stellt dann den Apparat 2 Stunden in einen Trockenschrank von 105°. Zur vollständigen Oxydation wird der untere Teil des Apparates nach dieser Zeit auf dem Drahtnetz so lange erhitzt, bis Wasserdämpfe entweichen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 40—50 cm³ Wasser, kühlt ab, setzt 10 cm³ 10°/oige KJ-Lösung zu und titriert nach 5 Minuten langem Stehen im Dunkeln das ausgeschiedene Jod mit 0,1n-Thiosulfat. In genau gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 10 cm³ Bichromat-Schwefelsäure durchgeführt.

Die Differenz der beiden Titrationen entspricht den für die Oxydation der ätherischen Ole verbrauchten cm³ 0,1n-K2Cr2O7.

Der Oxydationsfaktor gibt an, wie viele mg ätherisches Öl von 1 cm³ 0,1n-K2Cr2O7 oxydiert werden.

Variante B. Die Bestimmung erfolgt in analoger Weise wie diejenige der ätherischen Ole in Drogen. Der Apparat wird zunächst mit 10 cm³ 0,25n-Bichromat-Schwefelsäure beschickt. In das gut gereinigte, trockene, mit Aufhängebügel versehene Becherchen gibt man 3—5 mg des ätherischen Oles und bestimmt das Gewicht auf 0,02 mg genau. Das Becherchen wird sofort in den Apparat eingehängt und derselbe gut verschlossen. Durch den Tropftrichter lässt man 1 cm³ Wasser in das Becherchen fliessen und stellt den Apparat

während 1½ Stunden in einen auf 1050 vorgewärmten Trockenschrank. Anschliessend gibt man nochmals 1 cm³ Wasser in das Becherchen und erhitzt wiederum 1½ Stunden. Man lässt erkalten, nimmt die Apparatur auseinander und wägt das Becherchen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt das beim Versuch oxydierte, reine ätherische Ol. Zur Absorptionsflüssigkeit im Kölbchen setzt man 4 cm³ konz. Schwefelsäure zu und erhitzt zur vollständigen Oxydation wiederum auf dem Drahtnetz, bis Wasserdämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird mit 40—50 cm³ Wasser verdünnt, 10 cm³ 10⁰/øige KJ-Lösung zugesetzt und nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod mit 0,1n-Thiosulfatlösung titriert. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 10 cm³ 0,25n-Bichromat-Schwefelsäure, 2 cm³ Wasser und 4 cm³ konz. Schwefelsäure erhitzt, verdünnt und titriert.

Auch in diesem Fall entspricht die Differenz der beiden Titrationen der Anzahl cm³ 0,1n-K2Cr2O7, welche für die Oxydation der ätherischen Ole verbraucht worden ist. Der Oxydationsfaktor gibt an, wieviel mg ätherische Ole 1 cm³ 0,1n-K2Cr2O7 gleichkommt. In der Tabelle 5 sind die Oxydationsfaktoren für ätherische Ole verschiedener Herkunft angegeben und den nach anderen Methoden ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5
Oxydationsfaktoren nach verschiedenen Methoden ermittelt

0,379 0,360 0,340 0,375 0,400 0,375 0,400		0,328 0,325 0,357 0,336 0,413	0,284 0,303 0,313 0,308 0,282
0,360 0,340 0,375 0,400 0,375	-	0,325 0,357 0,336	0,303 0,313 0,308
0,340 0,375 0,400 0,375	-	0,357 0,336	0,313 0,308
0,375 0,400 0,375	=	0,336	0,308
0,400 0,375			
0,375	<u> </u>	-	
	and the second of the second of		
		0,330	0,273
0,360		0,364	0,320
0,450	0,400	0,392	0,302
0,350		0,332	0,305
0,365		0,391	0,304
0,380		0,350	0,308
0,350		0,341	0,324
0,390		0,321	0,307
	0,342	0,346	0,285
	0,421	0,408	0,318
		0,388	0,317
31 <u>38</u> 1575 male	0,416	0,379	0,319
	0,361	0,340	0,300
		0,390 — 0,342 — 0,421 — 0,416	$\begin{array}{c ccccc} 0,390 & - & 0,321 \\ - & 0,342 & 0,346 \\ - & 0,421 & 0,408 \\ - & - & 0,388 \\ - & 0,416 & 0,379 \\ \end{array}$

Anmerkung. Variante B hat den Vorteil, dass nur die reinen, flüchtigen ätherischen Ole zur Bestimmung des Faktors dienen, während Verunreinigungen und verharzte Bestandteile im Becherchen zurückbleiben. Es hat sich aber gezeigt, dass in unseren Beispielen beide Varianten gut übereinstimmende Resultate geben, Sofern einwandfreie ätherische Ole zur Verfügung stehen, ist die einfachere Variante A vorzuziehen.

IV. Besprechung der Untersuchungsergebnisse

Bei sämtlichen von uns untersuchten Drogen haben wir die ätherischen Ole sowohl nach der Destillationsmethode von Flück und Mitarbeitern, als auch nach unserer neuen Diffusionsmethode bestimmt. In einzelnen Fällen, sofern die Menge des Untersuchungsmaterials ausreichte, wurde zur Kontrolle auch die Methode Clevenger angewendet.

Die Übereinstimmung der nach den 3 Methoden gefundenen Resultate soll an einem Beispiel veranschaulicht werden (Tabelle 6).

Tabelle 6
Bestimmung der ätherischen Ole von geriebenen Zitronenschalen nach 3 Methoden

Methode	Einwaage	Resultate
1		
Clevenger	10,0 g	$2,62^{-0/0}$
	5,0 g	2,66 0/0
Flück und Mitarbeiter	60,8 mg	1,01 0/0
	101,8 mg	1,29 0/0
	134,4 mg	1,19 0/0
Diffusionsmethode	30,6 mg	2,86 %
	49,4 mg	2,75 %
	50,5 mg	$2.74^{-0/0}$
	82,8 mg	2,73 %
	100,0 mg	2,71 0/0
	100,0 mg	2,74 0/0

Die Diffusionsmethode und die Methode Clevenger geben z.B. bei geriebener Zitronenschale des Handels gut übereinstimmende Resultate, während die Methode Jud zu niedrige und schwankende Werte liefert. Es muss allerdings bemerkt werden, dass Zitronenschalen ein besonderes schwieriges Material darstellen, weil das Zitronenöl sehr leichtflüchtige Bestandteile enthält. Bei der Methode Jud sind daher Verluste während der Destillation und hauptsächlich beim Unterschichten mit Bichromat und Schwefelsäure, wobei stets eine gewisse

Tabelle 7 Bestimmung der ätherischen Ole nach der Diffusionsmethode

Gewürzsorte	Einwaage . mg	Verbrauoh 0,1 K2Cr2O7	Resultat	Mittelwerte nach Methode Flück und Mitarbeitern ¹⁰)
Zimt				
f = 0.313	41,8 45,45 50,8 54,9 100.9 101,4 102,2 102,5 102,5	3,52 4,32 4,64 4,79 8,58 8,10 8,83 8,76 8,93 Mittelwert	2,64 2,98 2,86 2,74 2,71 2,58 2,71 2,68 2,73 2,74	3,26
Zitronenschalen		el describeration		
f = 0.284	30,4 49,8 50,6 75,9 89,2 107,7	1,90 3,26 2,94 4,17 5,22 6,41 Mittelwert	1,78 1,86 1,65 1,56 1,68 1,69 1,70	1,34
Nelken				
f = 0,308	21,48 21,68 22,21 22,56 23,37 25,60 26,92	13,53 13,12 13,79 12,95 14,35 15,45 16,50 Mittelwert	19,4 18,7 19,1 17,7 18,9 18,6 18,9	17,56
Ingwer				
f = 0.303	79,7 99.6 125,9	2,40 2,90 3,45 Mittelwert	0,91 0,88 0,83 0,87	0,83
Pfeffer schwarz				
f = 0.273	53,8 76,9 101,0	4,93 6,75 9,40 Mittelwert	2,51 2,40 2,45 2,45	2,33

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Gewürzsorte	Einwaage mg	Verbrauch 0,1n K2CsO7	Resultat	Mittelwerte nach Methode Flück und Mitarbeitern ¹⁰
Macis				
f = 0.307	22,0 34,3 50,2	9,34 14,43 20,45 Mittelwert	13,05 12,90 12,58	9.66
Muskatnuss		Mitterwert	12,84	8,66
f = 0,307	24,1 39,4 51,2 31,42 33,00 53,45	2,90 3,78 4,93 3,19 3,47 5,03 Mittelwert	3,18 2,95 2,96 3,12 3,22 2,89 3,05	3,45
Sternanis		Witterwert	3,00	3,43
(alte Ware) f = 0,324	21,8 26,4 35,8	4,33 5,00 6,73 9,40	6,43 6,14 6,10 5,96	
	51,2	Mittelwert	6,16	6,67
Anis				
f = 0.305	27,60 35,50 47,60	2,64 3,37 4,22 Mittelwert	2,92 2,88 2,70 2,83	4,02
Fenchel			3,00	1,02
f = 0.304	63,5 105,8	5,85 10,05 Mittelwert	2,79 2,88 2,84	2,42
Kümmel		Witterwert	4,01	2,12
f = 0.302	32,8 43,3 60,8 102,6	3,80 5,10 6,70 10,70 Mittelwert	3,51 3,56 3,30 3,15 3,38	3,15
Piment				3,10
f = 0.320	31,0 43,5 51,0	4,45 6,00 6,94	4,60 4,43 4,36	
		Mittelwert	4,46	4,36

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Gewürzsorte	Einwaage mg	Verbrauch 0,1n K2Cr2O7	Resultat 0/0	Mittelwerte nach Methode Flück und Mitarbeitern ¹⁰
Koriander		77.77		
f = 0.308	78,4 113,6	0,95 1,33	0,37 0,37	
	126,8	1,50 Mittelwert	0,37	0.42
Th		Witterwert	0,37	0,43
Thymian f = 0.285	85,9	5,90	1,96	
	97,0	6,05	1,78	
	122,6	7,90 Mittelwert	1,83 1,86	1,68
Kräutertee				
Pfefferminze				
f = 0.300	48,25 86,80	2,46	1,55	
	108,92	4,50 5,45	1,57 1,52	
		Mittelwert	1,55	1,60
Orangenblüten				
f = 0.317	80,8	1,45	0,54	
	93,2	1,70 Mittelwert	0,57 0,56	0,46
Lavendelblüten				
f = 0.318	75,5	4,95	2,09	
	103,4	6,60	2,02	1.00
		Mittelwert	2,06	1,99
Kamillenblüten	20.00	1,42	1,15	
f = 0.319	38,30 38,50	1,29	1,07	
	48,30	1,70 1,59	1,12 0,85	
	59,90	Mittelwert	1,05	1,38
				A STANFAR

Erwärmung eintritt, unvermeidlich. Die gravimetrische Methode nach Griebel ist in diesem Fall überhaupt nicht anwendbar.

Bei der Mehrzahl der untersuchten Drogen liefern die Methode von Flück und Mitarbeitern und unsere Diffusionsmethode befriedigend übereinstimmende Werte, wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist. Bei anderen Drogen, wie beispielsweise Anis und Sternanis, findet man nach der Methode Flück bedeutend höhere Resultate. Dies hängt wohl damit zusammen, dass die ätherischen Ole von diesen Drogen hartnäckig zurückgehalten werden und durch Wasserdampf nur sehr langsam und unvollständig ausgetrieben werden. Bei der Methode Flück, wo die Gewürzprobe mit Wasser destilliert und die ätherischen Ole mit 20 cm³ Destillat übergetrieben werden, sind die Bedingungen sicher intensiver als bei der Diffusionsmethode. Von schwerer flüchtigen Bestandteilen wird man bei der ersteren Methode daher eine höhere Ausbeute zu erwarten haben. Dass die ätherischen Ole aber auch nach der Methode von Flück und Mitarbeitern nie quantitativ übergetrieben werden und bei einer zweiten Fraktion noch beträchtliche Mengen übergehen, wurde früher gezeigt.

Wie bereits Zäch beobachtet hat, treten besonders bei fettreichen Gewürzen nach seiner Methode gelegentlich Störungen auf, indem mit Wasserdampf nicht nur ätherische Ole, sondern auch Fettsäuren übergetrieben werden. Dieser Fehler haftet auch der Methode Flück an.

Bei der Diffusionsmethode werden die flüchtigen Bestandteile unter schonenderen Bedingungen ausgetrieben. Von irgendwelchen Störungen haben wir nichts beobachtet.

Eine Methode, nach welcher absolute Werte erhalten werden, gibt es bis heute nicht, und es ist aus den mehrfach erwähnten Gründen wenig wahrscheinlich, dass sich überhaupt je eine solche entwickeln lässt. Man wird sich damit begnügen müssen, empirische Methoden anzuwenden, von denen allerdings verlangt wird, dass sie gut reproduzierbare Werte liefern. Dieser Anforderung genügt die Diffusionsmethode. Neben der einfachen Handhabung besteht ein gewisser Vorteil darin, dass sie sehr empfindlich ist und nur kleine Substanzmengen erfordert, was besonders bei Untersuchungen von Arzneipflanzen nützlich sein dürfte.

Wir haben der Arbeitsvorschrift eine Tabelle beigefügt, welche neben den zur Berechnung nötigen Faktoren auch die für jede Droge optimale Einwaage enthält.

V. Methodik

Prinzip. Die abgewogene Substanz wird in einem kleinen Glasbecher mit Wasser versetzt, dann in das mit K2Cr2O7-H2SO4 beschickte Absorptionsgefäss eingehängt und im Trockenschrank auf 103—105° eine gewisse Zeit erhitzt. Mit dem Wasser verdampfen die ätherischen Ole und werden im geschlossenen System von der Absorptionslösung aufgenommen und oxydiert. Die zur Oxy-

dation verbrauchte Bichromatmenge wird jodometrisch bestimmt und daraus der Gehalt an ätherischen Olen berechnet.

Beschreibung der Apparatur*). Als Absorptionsgefäss, welches die Bichromat-Schwefelsäure aufnimmt, dient ein Glaskolben (a) mit seitlich angesetztem Kugelrohr. Der Ansatz mit den beiden Glaskugeln von 27 mm Durchmesser mündet, zur Spitze ausgezogen, etwa 1 mm über dem Boden des Kolbens. Um zu vermeiden, dass die entweichende Luft zu schnell und heftig durch die Flüssigkeit gedrückt wird, bildet oben ein 45 mm langes Kapillarrohr den Abschluss des Kugelrohres. Durch den Schliffstopfen (b) (verkürzter Normalschliff 30/10 mm) führt ein kleiner Tropftrichter zum Nachfüllen von Wasser. Unten am Tropftrichter befindet sich auch die Aufhängevorrichtung für das Glasbecherchen (c), in welches die zu untersuchende Substanz eingewogen wird. Der Stopfen wird mit 2 Stahlfedern (nicht gezeichnet) am Kolben gesichert. Der Inhalt des Absorptionsgefässes beträgt bei aufgesetztem Stopfen ca. 130 cm³. Die Höhe ohne Stopfen ist 100 mm, diejenige des zusammengesetzten Apparates 180 mm. Der Durchmesser des Kolbenbodens ist 55 mm. Der kleine Glasbecher (c) von 30 mm Durchmesser und 30 mm Höhe hat seitlich, etwa 5 mm unter dem oberen Rand, 2 Bohrungen, in welche der Aufhängebügel aus 0,3 mm starkem, nichtrostendem Stahldraht eingesetzt wird. Bei zusammengesetzter Apparatur hängt das Glasbecherchen etwa 5-7 mm über dem Boden des Absorptionskolbens.

Reagenzien:

0,25 n-Bichromat-Schwefelsäurelösung: 2,45 g K₂Cr₂O₇ werden in 65 cm³ Wasser gelöst und hierauf mit konz. 96% iger Schwefelsäure im Masskolben auf 200 cm³ verdünnt.

0,1n-Na₂S₂O₃

1º/oige Stärkelösung.

Arbeitsvorschrift. Die Einwaage richtet sich nach dem ungefähren Gehalt an ätherischen Olen und schwankt zwischen 20 und 150 mg. Ebenfalls wird die vorgelegte Bichromatmenge dem zu erwartenden Gehalt an ätherischem Ol angepasst. Die optimalen Mengen sind für die verschiedenen Gewürze in der beigefügten Tabelle 8 angegeben.

Beschickung des Absorptionsgefässes. In das gut mit Chromschwefelsäure gereinigte Absorptionsgefäss bringt man mittels einer Stabpipette mit feiner Ausflussöffnung die für das zu untersuchende Gewürz vorgeschriebene Menge Bichromat-Schwefelsäure (4—10 cm⁹) (vgl. Tabelle 8). Die Flüssigkeit soll direkt auf den Boden des Gefässes gegeben werden und nicht der Wand entlang herunterfliessen.

^{*)} Der Apparat kann bei der Firma Werthemann & Co., Basel, bezogen werden.

Beschickung des Becherchens, Zusammensetzung des Apparates. In das gereinigte und trockene Becherchen wägt man die nach Tabelle 8 erforderliche Substanzmenge (20—150 mg) ab, gibt 1 cm³ Wasser und eine Spatelspitze Quarzsand (0,4—0,5 g) zu. Durch schwache rotierende Bewegungen des Becherchens werden Sand und Substanz gleichmässig auf dem Boden desselben verteilt. Falls das Gewürzpulver Klümpchen bildet, müssen diese mit einem kleinen Glasstäbchen zerdrückt werden, worauf letzteres im Becherchen bleibt. Dann hängt man den Drahtbügel ein, befestigt das Becherchen am Stopfen und verschliesst den Apparat. Der Schliff soll in der oberen Hälfte eingefettet und der Hahn geschlossen sein. Mit 2 Stahlfedern wird der Stopfen gesichert. Die Manipulationen vom Moment des Einwägens bis zum Zusammenstellen der Apparatur sollen rasch erfolgen, um Verluste an ätherischen Ölen zu vermeiden.

Bestimmung der ätherischen Ole. Den verschlossenen Apparat bringt man in einen auf 103—105° angewärmten Trockenschrank, wo er mindestens 1½. Stunden verbleibt. Zum Schutze des Trockenschrankes stellt man den Apparat in eine flache Schale, welche bei eventuellem Glasbruch oder wenn ausnahmsweise Absorptionsflüssigkeit beim Kugelrohr austreten sollte, die Säure aufnehmen kann. Nach 1½ bis 2 Stunden nimmt man den Apparat aus dem Trockenschrank und gibt 1 cm³ Wasser in den Tropftrichter, welches man unter schwachem Saugen am Kapillarrohr ins Becherchen fliessen lässt. Der Hahn wird wieder geschlossen und der Apparat nochmals während mindestens 1½ Stunden in den Trockenschrank zurückgestellt.

Titration. Der Apparat, welcher samt Inhalt nun insgesamt 3—4 Stunden erhitzt worden ist, wird herausgenommen, der Stopfen gelöst und das Becherchen entfernt. Zur vollständigen Oxydation der ätherischen Ole gibt man 4 cm³ konz. Schwefelsäure zu und erhitzt es unter ständigem Umschwenken über freier Flamme, bis Wasserdämpfe entweichen. Die Bichromat-Schwefelsäure soll dabei die Wandungen möglichst überall benetzen. Nach wenigen Minuten ist die gesamte organische Substanz oxydiert, und man lässt erkalten. Dann verdünnt man mit 40—50 cm³ Wasser, kühlt ab, setzt 5—10 cm³ 10⁰/øige Kaliumjodidlösung zu, lässt 3—5 Minuten im Dunkeln stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1n-Na₂S₂O₃, unter Verwendung von Stärke als Indikator. Der Umschlag von blauviolett auf chromgrün ist sehr scharf.

In einem Blindversuch wird eine Mischung, bestehend aus 2 cm³ Wasser, 4 cm³ konz. Schwefelsäure und einer dem Hauptversuch entsprechenden Bichromat-Schwefelsäuremenge, in einem Erlenmeyerkolben bis zum Entweichen von Wasserdämpfen erhitzt und hierauf in gleicher Weise der Thiosulfatverbrauch bestimmt.

Berechnung. Die Differenz zwischen Blindversuch und Hauptversuch entspricht der zur Oxydation verbrauchten Bichromatmenge, aus welcher der Gehalt an ätherischem Öl berechnet wird. Je nach der Gewürzart entspricht 1 cm³ 0,1n-Bichromat den in Tabelle 8 angegebenen Mengen an ätherischen Ölen.

Tabelle 8 Einwaage und Bichromatmengen zur Bestimmung der ätherischen Ole

Gewürz oder Droge	Einwaage mg	Bichromat Schwefelsäure cm³	Oxydations- faktor	Handelsübliche Grenzwerte für ungemah- lene Drogen
Zimt	80—100	6	0,313	1—4
Zitronenschalen	• 80—100	6	0,284	1,7—3,5
Nelken	20—25	10	0,308	14—20
Ingwer	80—100	4—6	0,303	0,8—3
Pfeffer	80—100	6	0,273	0,7—3
Macis	30-40	10	0,307	5—14
Muskatnuss	40-50	8	0,307	3—8
Sternanis	30—40	8	0,324	8—12
Anis	30—40	6	0,305	2-4
Fenchel	60—80	8	0,304	2-6
Pfefferminzblätter	80—100	6	0,300	0,6—1,9
Orangenblüten	80—100	4	0,317	ca. 1
Lavendelblüten Kamillenblüten,	80—100	6	0,318	0,5—3,0
gewöhnliche römische	40—50	4	0,319	0,2—1,1 0,3—3,0

Zusammenfassung

- 1. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen und Drogen werden diskutiert und experimentell überprüft. Auf Fehlerquellen wird hingewiesen.
- 2. Die gravimetrische Methode nach Griebel liefert bei Drogen mit sehr leicht flüchtigen ätherischen Ölen, wie Zitronenöl, zu niedrige und stark schwankende Werte.
- 3. Die volumetrische Methode nach Clevenger ist in allen Fällen brauchbar, sie erfordert jedoch in der Regel grosse Substanzmengen.
- 4. Die verschiedenen Oxydationsmethoden, welche alle von der Zäch'schen Methode abgeleitet sind, werden eingehend besprochen.
- 5. Es wird eine einfache Diffusionsmethode angeführt, wobei man in einem geschlossenen Apparate die ätherischen Öle mit Wasserdampf aus der Gewürzprobe herausdiffundieren lässt (Trockenschrank bei 105°C). Die ätherischen Öle werden in Bichromat-Schwefelsäure von bekanntem Gehalt absorbiert, oxydiert und schliesslich titrimetrisch bestimmt.
- 6. Die neue Methode wurde auf zahlreiche Gewürze und Kräutertees angewendet und die Resultate mit denjenigen nach der Methode von Flück und Mitarbeitern verglichen.

Résumé

1. Diverses méthodes de dosage des huiles essentielles des épices et des drogues sont passées en revue et ont fait l'objet d'un contrôle expérimental. On attire l'attention sur des causes d'erreur de ces méthodes.

- 2 La méthode gravimétrique de *Griebel* donne pour les drogues renfermant des huiles essentielles très volatiles, comme l'huile de citron des valeurs trop faibles et très variables.
- 3. La méthode volumétrique de *Clevenger* est utilisable dans tous les cas; toutefois elle requiert, en règle générale, de grandes quantités de substance.
- 4. Les diverses méthodes d'oxydation, qui dérivent toutes de la méthode de Zäch, sont examinées en détail.
- 5. Une méthode simple de dosage par diffusion est décrite. Elle consiste à traiter l'échantillon d'épice, dans un appareil clos, par de la vapeur d'eau (travail à 105° C, dans l'étuve). Les huiles essentielles sont recueillies et oxydées dans un mélange de bichromate et d'acide sulfurique, de concentration connue, puis finalement dosées par titrimétrie.
- 6. La nouvelle méthode a été appliquée au dosage des huiles essentielles dans de nombreux épices et thés d'herbes et les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de la méthode de *Flück* et collaborateurs.

Summary

- 1. Various methods for the determination of essential oils in spices and drugs are reviewed and discussed; sources of errors are pointed out.
- 2. A simple and new diffusion method is described; it consists in volatilizing with steam the sample in a closed vessel (at 105° C, in the oven). The essential oils are absorbed and oxidized, in the vessel, with a mixture of bichromate and sulfuric acid of known concentration, and determined by titration. Good results have been obtained with various samples.

Literatur

- 1) C. Griebel, Z.U.L. 51, 321 (1926).
- ²) Deutsches Arzneibuch, 6. Auflage (1926).
- 3) Ch. Arragon, Schweiz. Lebensmittelbuch 3. Auflage.
- 4) J. F. Clevenger, Journ. Assoc. Official Agr. Chem. 17, 70, 371 (1934), 18, 611 (1935), Official Methods of A.O.A.C., 7. Auflage, S. 479 (1950).
- ⁵) C. Zäch, diese Mitt. **22**, 72 (1931), **23**, 156 (1932). Schweiz. Lebensmittelbuch 4. Auflage, S. 253 (1937).
- 6) I. Deshusses, diese Mitt. 36, 184 und 316 (1945).
- 7) E. Schenker, Studien über die Bestimmung des ätherischen Öles in Arzneidrogen und Gewürzen, Diss. ETH Zürich (1933).
- 8) O. Meyer, Diss. ETH Zürich, S. 75 (1936).
- 9) A. Bänninger, Diss. ETH Zürich (1939), Berichte der Schweiz. Botan. Gesellschaft 49, 287 (1939).
- ¹⁰) J. Jud, Diss. ETH Zürich, S. 34 (1940).
- 11) J. Wurziger, Deutsche Lebensmittel-Rundschau 48, 189 (1952).