

Zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen : die Bestimmung der ätherischen Oele durch Chromsäureoxydation

Autor(en): **Zäch, Clemens / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **22 (1931)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983891>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen.

Die Bestimmung der ätherischen Oele durch Chromsäureoxydation.

Von Dr. CLEMENS ZÄCH.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes in Bern,
Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Vorliegende Untersuchung wurde auf Wunsch der mit der Revision des Schweiz. Lebensmittelbuches, Kapitel Gewürze, beauftragten Kommission ausgeführt. Es handelte sich darum, die bisherige, etwas umständliche Methode ¹⁾ zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen durch ein einfacheres Verfahren zu ersetzen, das ohne spezielle Hilfsmittel und ohne grossen Zeitaufwand auszuführen sei und doch eine ausreichende Genauigkeit besitze. Ferner schienen die angeführten Grenzwerte für ätherische Oele korrekturbedürftig.

Es wurden deshalb die bekannten Verfahren einer kurzen, vergleichenden Untersuchung unterzogen. Ferner wurde auf Vorschlag von *v. Fellenberg* hin ein neues Verfahren, nämlich die Bestimmung durch Chromsäureoxydation, ausgearbeitet. Die Grenzwerte für ätherische Oele in Gewürzen wurden nachgeprüft und zum Teil korrigiert.

Die dadurch etwas weitläufig gewordene Arbeit sei wie folgt gegliedert:

- I. Vergleichende Untersuchung der bisher bekannten Methoden;
- II. Die Bestimmung der ätherischen Oele durch Chromsäureoxydation nach *v. Fellenberg* *);
- III. Zusammenstellung der Gehalte an ätherischem Oel der gebräuchlichsten Gewürze **).

I. Vergleichende Untersuchung über die Methoden zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen.

Es sind bis jetzt eine grosse Anzahl von Methoden zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen vorgeschlagen worden. Da bereits eine grössere Reihe von Publikationen darüber vorliegen, sei hier nur kurz im Zusammenhang auf die einzelnen Verfahren hingewiesen.

Der besseren Uebersicht wegen seien die Methoden ihrer Zusammengehörigkeit nach in Gruppen zusammengefasst:

¹⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Auflage, 1917, S. 218; vergl. auch Anhang zur 3. Aufl. (1922), S. 29.

*) Seite 78.

***) Seite 90.

A. Direkte Methoden.

1. Gravimetrische Methoden.
2. Volumetrische Methoden.
3. Titrimetrische (Chromsäure-) Methode.
4. Kolorimetrische Methoden.
5. Bestimmung durch Elementaranalyse.

B. Indirekte Methoden.

1. Gravimetrische Methoden:
 - a) aus der Differenz zwischen Gesamtätherextrakt und von äther. Oelen befreitem Aetherextrakt;
 - b) aus der Differenz zwischen gesamtflüchtiger Substanz und Wassergehalt.
2. Kryoskopische Methode*).

Im folgenden seien die einzelnen Verfahren kurz geschildert:

A. **Direkte Methoden.** Das ätherische Oel wird aus den Gewürzen in der Regel durch Destillation mit Wasserdampf isoliert. Dabei werden die gepulverten Gewürze entweder direkt im Wasserdampfstrom (oder einfacher durch blosses Abkochen des mit Wasser aufgeschlammten Gewürzpulvers) destilliert, oder sie werden zuvor mit Alkohol oder Aether extrahiert, worauf der alkoholische oder ätherische Extrakt mit Wasserdampf destilliert wird. Im Destillat werden dann die ätherischen Oele nach einem der folgenden Verfahren bestimmt.

1. Die *gravimetrischen* Methoden werden wohl am meisten angewandt. Dabei wird das ätherische Oel aus dem Destillat unter Zusatz von Kochsalz mit einem geeigneten Lösungsmittel — meist Aether oder Petroläther — ausgeschüttelt, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand gewogen.

Dieses Verfahren, so einfach es auch erscheinen mag, ist in der praktischen Ausführung mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Da die ätherischen Oele z. T. schon bei relativ niederen Temperaturen sich verflüchtigen, so ist es nicht ganz einfach, den Augenblick festzustellen, wo die Verdunstung des Lösungsmittels eben beendet ist, eine Verflüchtigung von ätherischem Oel jedoch noch nicht begonnen hat.

Um diesem Uebelstande zu begegnen, sind eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden, die sich insbesondere durch die Wahl des Lösungsmittels und durch die verschiedene Art des Abdunstens voneinander unterscheiden. Ich erwähne die Verfahren von *Spaeth*²⁾, *Klassert*³⁾, *Mann*⁴⁾, *Härtel* und *Will*⁵⁾ und *Reich*⁶⁾.

Während diese Methoden z. T. recht umfangreiche Apparaturen und einen ziemlichen Zeitaufwand verlangen, ist das von *Griebel*⁷⁾ in letzter Zeit angegebene, sich an die ältere Methode von *Ranwez*⁸⁾ anlehrende Verfahren ohne spezielle Hilfsmittel und in relativ kurzer Zeit auszuführen; die Aufschlammung des Gewürzpulvers mit Wasser wird zu $\frac{2}{3}$ abdestilliert und das Destillat nach Sättigung mit NaCl mit Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösung wird bei mässiger Wasserbadhitze vorsichtig abdestilliert, die letzten Reste

*) Auch als *direkte* Methode anwendbar.

²⁾ Abderhalden's Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 8, 1. Hälfte, S. 426 (1923); vergl. auch Z. U. N. G., **10**, 20 (1905).

³⁾ Z. U. N. G., **17**, 131 (1909).

⁴⁾ Z. U. N. G., **3**, 555 (1900); **5**, 1157 (1902).

⁵⁾ Z. U. N. G., **14**, 569 (1907).

⁶⁾ Z. U. N. G., **16**, 497 (1908); **18**, 401 (1909).

⁷⁾ Z. U. L., **51**, 321 (1926).

⁸⁾ Bull. de l'Académie royale de médecine, 1892;
Z. anal. Chem., **32**, 495 (1893).

des Lösungsmittels werden durch Einblasen von Luft mit dem Handgummigebläse entfernt. Nach halbstündigem Stehen im Exsikkator wird gewogen. Eine Kontrollwägung nach weiteren 15 Minuten soll keinen grösseren Gewichtsverlust als 2 mg ergeben. Dieses Verfahren, das von *Brandt*⁹⁾ ausführlich beschrieben und von *Bauer*¹⁰⁾, *Kaiser* und *Eggensperger*¹¹⁾ und *Gjeller*¹²⁾ mit Erfolg benutzt wurde, ist in das Deutsche Arzneibuch (6. Aufl., 1926) aufgenommen worden.

Eine ebenfalls direkte gravimetrische Methode ist im Anhang zum Schweiz. Lebensmittelbuch¹³⁾ beschrieben, worauf hier nur verwiesen sei.

2. Bei den *volumetrischen* Methoden wird entweder

a) das Volum des ätherischen Oeles nach erfolgter Abtrennung (durch Zentrifugieren oder Stehenlassen) direkt gemessen;

oder b) das ätherische Oel mit einer bestimmten Menge eines Lösungsmittels versetzt und die Volumzunahme dieses Lösungsmittels gemessen (analog wie bei der Fuselölbestimmung nach *Röse*).

Das erstgenannte Verfahren wurde meines Wissens zuerst von *Chattopadhyay*¹⁴⁾ angewandt, welcher zu diesem Zwecke ein messkolbenähnliches, am Halse mit einer $\frac{1}{10}$ -cm³ Teilung versehenes Gerät konstruierte, das er «Tailameter» (Sanskrit Taila = Oel) nannte. Seither sind eine ganze Reihe von Apparaten, die auf demselben Prinzip beruhen, vorgeschlagen worden; *Dafert*¹⁵⁾ benutzt zum Messen ein butyrometerähnliches Röhrchen, während *Tschernuchin*¹⁶⁾ und ebenso *Clevenger*¹⁷⁾ das Destillat in einem bürettenförmigen Gerät auffangen.

In einer vergleichenden Arbeit über die verschiedenen Bestimmungsmethoden geben *Peyer* und *Diepenbrock*¹⁸⁾ den volumetrischen Verfahren, und zwar speziell demjenigen von *Dafert* den Vorzug.

Das unter b) genannte, erstmals, soweit aus der Literatur ersichtlich, von *Wender* und *Gregor*¹⁹⁾ vorgeschlagene Verfahren ist später von *Stamm*²⁰⁾ ausgebaut und von *Jägerhorn*²¹⁾ und *Tikkanen*²²⁾ anscheinend mit gutem Erfolg benützt worden.

3. Ueber die *Chromsäuremethode* nach *v. Fellenberg* wird später im Zusammenhang berichtet. Hier sei nur erwähnt, dass die Bestimmungen im Gegensatz zu den gewöhnlichen Verfahren mit sehr kleinen Mengen Gewürz ausgeführt werden.

4. *Kolorimetrische Methoden*. Soweit aus der Literatur ersichtlich, ist nur ein Verfahren von *Schut*²³⁾ zur kolorimetrischen Bestimmung des ätherischen Oels in Nel-

⁹⁾ Arch. Pharm., **264**, 657 (1926).

¹⁰⁾ Pharmaz. Ztg., **73**, 920 (1928); Chem. Zentr.bl. (1928), II, 1242.

¹¹⁾ Pharmaz. Ztg., **73**, 1036 (1928); Chem. Zentr.bl. (1929), I, 1245.

¹²⁾ Pharmac. Acta Helv., **4**, 200 (1929).

¹³⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., Anhang 1922, S. 29.

¹⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind., **32**, 968 (1913); Chem. Zentr.bl. (1914), I, 727.

¹⁵⁾ Ztschr. f. landw. Vers.-wesen (Oesterr.), **26**, 105 (1923);

Chem. Zentr.bl. (1924), I, 2642.

¹⁶⁾ Masloboino-Shirowoje Djelo (1927), Nr. 8, S. 12;

Chem. Zentr.bl. (1928), I, 762.

¹⁷⁾ Journ. Amer. pharmaz. Assoc., **17**, 345 (1928); Chem. Zentr.bl. (1928), II, 1272.

¹⁸⁾ Apoth. Ztg., **41**, 201 (1926); Jahresber. Caesar u. Loretz (1927), S. 203.

¹⁹⁾ Z. U. N. G., **3**, 454 (1900); **4**, 43 (1901); Oesterr. Chem. Ztg., **3**, 233 (1900).

²⁰⁾ Festschrift *Tschirch* (1926), 283; Chem. Zentr.bl. (1927), I 2759.

Pharmacia (1926), Nr. 5; Chem. Zentr.bl. (1927), II, 1519.

²¹⁾ Pharmacia (1926), Nr. 5; Chem. Zentr.bl. (1927), II, 1520.

²²⁾ Pharmacia (1926), Nr. 5; Chem. Zentr.bl. (1927), II, 1520.

²³⁾ Chem. Weekblad, **22**, 344 (1924); Chem. Zentr.bl. (1925), II, 1317.

ken bekannt, wobei aus der beim Versetzen des Aetherextraktes der Nelken mit konz. Schwefelsäure entstehenden Färbung auf den Gehalt an ätherischem Oel geschlossen wird.

5. *Bestimmung durch Elementaranalyse.* Nach *Brown*²⁴⁾ werden die im Luftstrom bei 130—140° flüchtigen Stoffe durch ein Verbrennungsrohr über glühendes Kupferoxyd geleitet und der Kohlenstoffgehalt mittels Elementaranalyse bestimmt. Daraus lässt sich, wenn der Kohlenstoffgehalt der *reinen* ätherischen Oele bekannt ist, der Gehalt der Gewürze an ätherischem Oel berechnen.

B. Indirekte Methoden. Das ätherische Oel wird nicht direkt bestimmt, sondern aus der Differenz zweier anderer Bestimmungen erhalten.

1. *Gravimetrische Methoden.* a) Der Gehalt an ätherischem Oel kann aus der Differenz zwischen Gesamtätherextrakt und von ätherischem Oel befreitem Aetherextrakt bestimmt werden: das im Exsikkator vorgetrocknete Gewürzpulver wird im Soxleth mit trockenem Aether oder mit Petroläther extrahiert, das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet und der Rückstand gewogen. Hierauf wird der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, um die ätherischen Oele zu entfernen, sodann mit Aether aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Aethers wieder gewogen. Aus der Differenz der 2 Wägungen ergibt sich der Gehalt an ätherischem Oel. Dabei erhält man gleichzeitig auch den Wert für den Fettgehalt.

Dieses Verfahren, das meines Wissens zuerst von *Arnst* und *Hart*²⁵⁾ angegeben wurde, ist seither von *Arragon*²⁶⁾ ausgearbeitet und in das Schweiz. Lebensmittelbuch²⁷⁾ aufgenommen worden.

*Osse*²⁸⁾, ferner *Winton*, *Ogden* und *Mitchell*²⁹⁾ verfahren ähnlich, jedoch werden die ätherischen Oele nicht mit Wasserdampf, sondern durch Erhitzen auf 100—110° entfernt.

b) Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel aus der Differenz zwischen gesamtflüchtiger Substanz und Wassergehalt: *Cripps* und *Brown*³⁰⁾ bestimmen einerseits die gesamte flüchtige Substanz durch 1-stündiges Erhitzen der Gewürze im trockenen Luftstrom bei 135°, andererseits den Wassergehalt nach dem Verfahren von *Dupré*³¹⁾ (Messen der mit Calciumcarbid erzeugten Acetylenmenge). Aus der Gewichts-differenz zwischen diesen 2 Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an ätherischem Oel.

2. *Kryoskopische Methode.* Nach dem Verfahren von *Beckmann*³²⁾ und *Danckwortl*³³⁾ werden 1. das unveränderte Gewürzpulver, 2. das durch vorausgehende Wasserdampfdestillation vom ätherischen Oel befreite und wieder getrocknete Gewürzpulver gesondert mit Aethylenbromid ausgezogen; von diesen Aethylenbromid-Lösungen wird auf kryoskopischem Wege der Gefrierpunkt bestimmt. Aus der Differenz dieser 2 Messungen kann, wenn der Depressionswert der betr. ätherischen Oele an sich bekannt ist, der Gehalt der Gewürze an ätherischem Oel berechnet werden.

²⁴⁾ The Analyst, **35**, 392 (1910); **37**, 88 (1912);
Chem. Zentr.bl. (1910), II, 1168; (1912), I, 1509.

²⁵⁾ Ztschr. ang. Chem., **6**, 136 (1893).

²⁶⁾ Schweiz. Apoth. Ztg., **53**, 222 (1915).

²⁷⁾ 3. Aufl., S. 218.

²⁸⁾ Arch. Pharm., **207**, 104 (1875).

²⁹⁾ Z. U. N. G., **2**, 939 (1899); **3**, 555 (1900).

³⁰⁾ The Analyst, **34**, 519 (1909); Chem. Zentr.bl. (1910), I, 691.

³¹⁾ The Analyst, **31**, 213 (1906); Chem. Zentr.bl. (1906), II, 913.

³²⁾ Arch. Pharm., **245**, 211 (1907); Z. U. N. G., **15**, 742 (1908).

³³⁾ Diss., Leipzig, 1906.

Man kann auch die ätherischen Oele auf *direktem* Wege bestimmen, indem man das durch Wasserdampfdestillation der Gewürze erhaltenen Destillat mit Aethylenbromid extrahiert und die Depression bestimmt. Das indirekte Verfahren wird jedoch von *Beckmann* vorgezogen.

Es lag nun die Aufgabe vor, zu untersuchen, welches von diesen Verfahren sich zur Einführung in das Schweiz. Lebensmittelbuch am besten eignen könnte.

Von vorneherein ausser Betracht fallen meines Erachtens diejenigen Verfahren, bei denen die ätherischen Oele nicht durch Wasserdampfdestillation, sondern durch trockenes Erhitzen aus den Gewürzen abgetrennt wurden; diese Verfahren stehen im direkten Widerspruch zur Definition der ätherischen Oele, wonach ein ätherisches Oel als die Summe der mit Wasserdampf flüchtigen Drogenbestandteile definiert wird.

Es erscheinen somit von den direkten Methoden nur die gravimetrische, volumetrische und titrimetrische, von den indirekten nur die Methoden von *Arragon* und von *Beckmann* einer näheren Prüfung wert. Zu diesem Zwecke wurden aus den einzelnen Gruppen die am geeignetsten erscheinenden Verfahren herausgegriffen und damit zur vorläufigen Orientierung einige Gewürzanalysen ausgeführt. Folgende Tabelle 1 zeigt die dabei erhaltenen Werte.

Tabelle 1.

Gewürz	Gravimetrisches Verfahren		Volumetrisches Verfahren nach <i>Dafert</i>	Titrimetrisches Verfahren nach <i>Fellenberg</i>	Indirektes Verfahren nach Schweiz. Leb.'buch	Kryoskopisches Verfahren nach <i>Beckmann</i>
	nach Schweiz. Leb.'buch (Anhang)	nach <i>Griebel</i>				
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Anis (Alicante) . .	2,03	2,47	1,32	2,44	4,42	1,58
	2,31	2,49	2,32	2,62	4,94	1,76
		2,45		2,48		
				2,43		
Nelken (Madagaskar)	20,54	18,33	—	17,13	—	17,24
	18,90	18,48		18,22		17,54
		18,42		18,80		16,96
				17,26		
Kümmel (Holland) .	—	4,13	2,86	3,54	—	3,70
		3,96	2,32	3,32		3,58
		4,10	2,34	4,00		3,75
				3,50		

Bei allen diesen Analysen wurde das ätherische Oel durch einfaches Abdestillieren der Gewürz-Wassermischung gewonnen; wie eigene Versuche zeigten, und wie auch *Griebel* angibt, erhält man auf diese Weise ebenso gute Resultate wie mit der umständlicheren Destillation im Wasserdampfstrom.

Zu Tabelle 1 ist folgendes zu bemerken:

Das Verfahren von *Griebel* unterscheidet sich von demjenigen des Schweiz. Lebensmittelbuches (Anhang) speziell dadurch, dass dabei kein Aether, sondern Pentan (resp. die zwischen 25—35° siedende Fraktion des Petroläthers) verwendet wird. Pentan hat gegenüber Aether den grossen Vorteil, dass es kein Wasser aufnimmt und deshalb nicht getrocknet zu werden braucht, wodurch Zeit- und eventuelle Substanzverluste vermieden werden. Wie die Tabelle zeigt, sind die Werte für das *Griebel'sche* Verfahren günstiger und gleichmässiger, so dass von weiteren Versuchen mit der Aethermethode abgesehen wurde.

Das volumetrische Verfahren nach *Dafert* gab keine befriedigenden Werte. Da die Abtrennung der ätherischen Oele trotz längerem Zentrifugieren meist nicht glatt erfolgte, waren bedeutende Substanzverluste nicht zu vermeiden. Weitere Verluste können dadurch entstehen, dass ein geringer Teil des ätherischen Oeles in Wasser gelöst bleibt; ein Zusatz von NaCl zum Destillat, wie es z. B. *Fischer*³⁴⁾ vorschlägt, vermag diesen Fehler bis zu einem gewissen Grade zu beheben, doch ist in diesem Falle, wie eigene Versuche zeigten, die Abtrennung des in feinsten Tröpfchen ausgeschiedenen Oeles noch weniger gut als ohne Kochsalzzusatz. Zudem ist das Verfahren überhaupt nur anwendbar auf ätherische Oele, die spezifisch leichter als Wasser sind, also z. B. nicht auf Nelken, Zimt, Senf u. a.

Ueber das titrimetrische (Chromsäure-)Verfahren und sein Vergleich mit der gravimetrischen Methode wird später im Zusammenhang berichtet. Hier sei nur bemerkt, dass bei den späteren Versuchen die Werte im allgemeinen eher günstiger ausfielen, als es hier der Fall ist.

Das indirekte Verfahren des Schweiz. Lebensmittelbuches gab viel zu hohe Werte. Da es zudem sehr umständlich und langwierig ist, und ihm alle Nachteile eines indirekten Verfahrens anhaften, wurden weitere Versuche damit nicht ausgeführt.

Zum kryoskopischen Verfahren ist zu bemerken, dass hier nur die Werte, die mit der *direkten* Methode erhalten wurden, angeführt sind. Vorversuche zeigten nämlich, dass mit dem von *Beckmann* speziell empfohlenen *indirekten* Verfahren viel zu hohe Werte erhalten wurden; dagegen gab das direkte Verfahren etwas niedrige, aber im allgemeinen doch brauchbare Zahlen. Da aber immerhin eine etwas umständliche Apparatur erforderlich ist und zudem Aethylenbromid recht teuer ist (es kann nach Gebrauch nicht wieder verwendet werden), so wird doch das *Beckmann'sche* Verfahren sich für die Praxis kaum eignen.

Nach diesen orientierenden Versuchen ist somit, was Einfachheit und Genauigkeit betrifft, dem gravimetrischen Verfahren in der Ausfüh-

³⁴⁾ Apoth. Ztg., 44, 435 (1929).

zung von *Griebel* den Vorzug vor den anderen bekannten Methoden zu geben. Inwieweit die neue titrimetrische Methode gegenüber dem *Griebel*'schen Verfahren Vorteile bietet, wird im zweiten Teil dieser Arbeit gezeigt werden; daselbst werden weitere, nach diesen 2 Methoden ausgeführte Analysen folgen.

Es sei hier zum Schluss das gravimetrische Verfahren nach *Griebel*, wie es mit einigen kleinen Abänderungen in der Folge stets ausgeführt wurde, ausführlich beschrieben:

10 g (bei Nelken nur 5 g) des gemahlene Gewürzes werden in einem 1-Liter-Rundkolben mit 350 cm³ Leitungswasser übergossen und nach Zugabe einiger Siedesteinchen (und eventuell von etwas reinem Olivenöl zur Verhinderung des Schäumens) bei mittelgrosser Flamme unter zeitweiligem Umschwenken der Destillation unterworfen. Dabei wird ein senkrechter Liebig'scher Kühler, dessen Kühlerrohr etwa 55 cm lang ist, verwendet.

Das Destillat wird in einem 400 cm³-Scheidetrichter, der bei 250 cm³ mit einer Marke versehen ist, aufgefangen. Die Destillation wird unterbrochen, sobald 250 cm³ übergegangen sind. Nach Zusatz von 80 g Kochsalz wird 3 mal mit je 20 cm³ Pentan ausgeschüttelt (an Stelle von käuflichem Pentan kann man die zwischen 25—35 ° übergehende Fraktion des käuflichen Petroläthers verwenden). Die einzelnen Pentanextrakte werden vorsichtig in einen tarierten 100 cm³-Weithals-Erlenmeyer (mit 2 Siedesteinchen, die aber nach dem Trieren wieder herausgenommen und erst kurz vor der Destillation wieder zugefügt werden) gebracht. Der Hals des Scheidetrichters ist dabei jedesmal mit Filtrierpapier trocken zu wischen, damit kein Tröpfchen der Salzlösung in den Kolben gelangt.

Das Pentan wird bei mässiger Wasserbadhitze abdestilliert bis auf einen kleinen Rest, der mit dem Handgummigebläse durch ganz schwaches Blasen entfernt wird. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird wiederholt gewogen (zwischen jeder Wägung 3 kurze, schwache Pumpenstösse), bis die Gewichtsabnahme weniger als 1,5—2 mg beträgt.

Auf diese Weise kann eine Bestimmung in 2¹/₂—3 Stunden ausgeführt werden. Es ist jedoch einige Übung erforderlich, um gleichmässige Resultate zu erhalten.

II. Die Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen durch Chromsäureoxydation.

Auf den Vorschlag von *Th. v. Fellenberg* hin wurde versucht, die Chromsäureoxydationsmethode zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen anzuwenden, und zu untersuchen, ob dieses neue Verfahren vielleicht Vorteile bieten könnte gegenüber der gewöhnlichen gravimetrischen Methode.

Die Chromsäureoxydation ist bereits mehrfach mit Vorteil zur Bestimmung von organischen Substanzen herangezogen worden. Ich erwähne die Glycerinbestimmung von *Hehner*^{34a)}, die Mikro-Fettbestimmung von *Bang*³⁵⁾, die Alkoholbestimmung von *Martin*³⁶⁾. In neuerer Zeit hat besonders *v. Fellenberg*³⁷⁾ auf die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten des Chromsäureverfahrens hingewiesen; so benützt er diese Methode zur Bestimmung des Extraktes in Tee³⁷⁾, ferner zur Bestimmung von Stärke³⁸⁾ und von Rohfaser³⁹⁾. Ich⁴⁰⁾ habe das Verfahren zur Identifizierung des Di- und Tribenzalsorbites angewandt.

Zur Bestimmung der ätherischen Oele wurde das Verfahren in der folgenden, von *v. Fellenberg* angegebenen Weise ausgeführt:

Nachdem das ätherische Oel aus den Gewürzen durch Wasserdampf übergetrieben ist, wird das Destillat mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromatlösung versetzt, wodurch das ätherische Oel zu CO_2 und eventuell CH_3COOH oxydiert wird. Der Ueberschuss an Bichromat wird nach dem Verdünnen mit Wasser auf jodometrischem Wege mit Kaliumjodid und Thiosulfat zurücktitriert. Aus dem Chromsäureverbrauch kann der Gehalt an ätherischem Oel, falls der Chromsäureverbrauch des betreffenden *reinen* Oeles bekannt ist, berechnet werden.

Zunächst wurden einige orientierende Vorversuche ausgeführt, um die geeignetsten Bedingungen festzustellen.

Vorbereitung des Materials. Ein gutes Zerkleinern der Gewürze ist wichtig, um eine gute Durchschnittsprobe zu erhalten. Dazu wird eine nicht zu geringe Menge (wenigstens 5 g) des Materials in einer Schrotmühle zerkleinert und durch ein Sieb (Grösse IV) von den gröbereren Bestandteilen befreit. Dabei ist je nach der Beschaffenheit des Gewürzes die Mühle verschieden fein einzustellen, damit das Material möglichst rasch durchgeht. Ueberhaupt sind alle diese Operationen möglichst schnell auszuführen, um keine Verluste an ätherischem Oel zu erhalten.

Es wurde auch versucht, das zerkleinerte Gewürz im Mörser zu zerquetschen, doch entstanden auf diese Weise beträchtliche Verluste.

Substanzverbrauch pro Analyse. Es zeigte sich, dass eine Menge von 0,2 g am vorteilhaftesten ist. Wendet man grössere Substanzmengen an, so wird der Verbrauch an Reagenzien zu gross und überhaupt die ganze Apparatur zu unhandlich, während bei Mengen unter 0,2 g die Gefahr, ein schlechtes Durchschnittsmuster zu erhalten, vergrössert wird und die Versuchsfehler zu sehr ins Gewicht fallen. Einzig bei den sehr ölreichen Gewürznelken wurden nur 0,1 g Substanz verwendet.

^{34a)} The Analyst, **12**, 44 (1887); vergl. auch *Semichon et Flanzy*, Ann. fals., **23**, 595 (1930).
und Wiesbaden, 1922.

³⁵⁾ *Ivar Bang*, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, S. 38, Bergmann, München

³⁶⁾ Chimie et Industrie (1925), 589 (No. spéc. 4^{me} congr.).

³⁷⁾ Diese Mitt., **18**, 290 (1927).

³⁸⁾ Diese Mitt., **19**, 51 (1928); **21**, 78 (1930).

³⁹⁾ Diese Mitt., **21**, 385 (1930).

⁴⁰⁾ Diese Mitt., **21**, 123 (1930).

Destillation. Man kann die ätherischen Oele aus den Gewürzen durch Destillation mit Wasserdampf abtrennen. Einfacher und für die Praxis vollkommen genügend ist es, wie bereits im 1. Teil dieser Publikation erwähnt, den Wasserdampf im Destillierkölbchen selbst zu erzeugen, d. h. einfach die Gewürz—Wasser—Mischung abzudestillieren. Bei den folgenden Versuchen wurde auch stets dieses einfachere Verfahren angewandt. Der Kühler soll nicht zu gross sein; zur Verwendung kam ein kleiner senkrechter Liebig'scher Kühler, dessen Kühlerrohr 30 cm lang und 5 mm weit war (vergleiche die Abbildung auf Seite 89).

Die Destillation darf nicht zu weit getrieben werden, da sonst Zersetzungsprodukte übergehen, die Chromsäure verbrauchen und einen höheren Gehalt an ätherischem Oel vortäuschen. Es wurde deshalb nur soweit abdestilliert, dass noch 5 cm³ Flüssigkeit im Kölbchen zurückblieben; und zwar setzte man zum Gewürzpulver 25 cm³ Wasser zu und destillierte 20 cm³ ab.

Bei einigen Versuchen wurde zur Verhütung einer allfälligen Oxydation die gesamte Destillationsapparatur zuvor mit Kohlensäure gefüllt. Doch erhielt man auf diese Weise keine höheren Werte, so dass Verluste an ätherischem Oel infolge Oxydation während der Destillation nicht zu befürchten sind.

Spülung des Kühlerrohres. Nach beendeter Destillation bleiben zuweilen noch Oeltropfchen im Kühlerrohr hängen, wodurch unter Umständen Verluste entstehen können. Durch Spülen des Kühlers mit konz. Schwefelsäure kann dies vermieden werden:

Fenchel:	Kühler nicht gespült	Kühler gespült
Gehalt an äther. Oel:	2,53; 2,54; 2,56 0/0	2,60; 2,56; 2,58 0/0

Die Verluste sind in diesem Fall nicht sehr erheblich, immerhin empfiehlt es sich doch, den Kühler stets mit einem Teil (etwa 5—10 cm³) der konz. Schwefelsäure nachzuspülen.

Die bei der Oxydation nötige Menge konz. Schwefelsäure beträgt nach den Angaben von Bang (loc. cit.) ungefähr das doppelte an vorhandener Flüssigkeit. Zu den vorliegenden Versuchen sind somit recht beträchtliche Schwefelsäuremengen notwendig, nämlich etwa 50—60 cm³ pro Analyse. Um zu untersuchen, ob man vielleicht mit geringeren Mengen Säure auskommen könnte, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Gewürzmenge	$\frac{n}{2}$ K ₂ Cr ₂ O ₇	Menge Destillat	konz. H ₂ SO ₄	Gehalt an äther. Oel
g	cm ³	cm ³	cm ³	0/0
0,2 g Anis	5,0	20	25	1,7
0,2 g »	5,0	20	50	2,0
0,2 g »	5,0	20	75	1,9

Die Verluste bei Verwendung von nur 25 cm³ Säure sind hier nicht sehr erheblich, immerhin empfiehlt es sich doch, stets die doppelte Menge an vorhandener Flüssigkeit konz. Schwefelsäure zu verwenden. Dabei ist es nicht nötig, reinste Schwefelsäure anzuwenden, da man auf alle Fälle durch einen blinden Versuch den Chromsäureverbrauch der Reagenzien feststellt.

Oxydationsdauer. Bang lässt bei seiner Fettbestimmungsmethode das Chromsäuregemisch zur Vervollständigung der Oxydation 15 Minuten stehen. Da die ätherischen Oele wohl eher noch schwerer verbrennen als Fette, wurde die Oxydationszeit für die vorliegenden Bestimmungen auf mindestens 30 Minuten ausgedehnt.

Bestimmung des Faktors. Zur Berechnung ist es notwendig, den Chromsäureverbrauch der betr. reinen ätherischen Oele zu kennen. Da dieser Chromsäureverbrauch infolge der verschiedenartigen Zusammensetzung der ätherischen Oele je nach der Gewürzart etwas variiert, so musste für jedes einzelne Gewürz der Chromsäureverbrauch bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke wurde das ätherische Oel aus den Gewürzen analog wie beim gravimetrischen Verfahren durch Wasserdampfdestillation und nachherige Extraktion mit Petroläther gewonnen, falls nicht bereits solches von einer gleichzeitig ausgeführten gravimetrischen Bestimmung her vorlag. 1—2 Tropfen, entsprechend 10—15 mg wurden mit einer Kapillarpipette in ein tariertes, mit einem umgestülpten Bechergläschen bedecktes 50 cm³-Erlenmeyerkölbchen gebracht und genau gewogen. Zur Oxydation wurden 10 cm³ $\frac{n}{2}$ -Bichromatlösung und vorsichtig unter beständigem Umschütteln 25 cm³ konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach mindestens halbstündigem Stehen wurde mit Wasser auf ca. 1 L verdünnt und nach Zusatz von Kaliumjodid wie üblich mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat und Stärke titriert.

Nach diesem Verfahren wurde nun in einer grösseren Zahl von Gewürzen der Gehalt an ätherischem Oel bestimmt. Gleichzeitig wurden auch Vergleichsbestimmungen nach dem im 1. Teil dieser Arbeit beschriebenen gravimetrischen Verfahren ausgeführt. Ferner wurde von dem bei der gravimetrischen Bestimmung erhaltenen ätherischen Oel der Chromsäureverbrauch festgestellt. Alle diese Bestimmungen wurden in der Regel am gleichen Tage ausgeführt, indem 1 ganzer Tag gerade für je eine Gewürzprobe (meist 2 gravimetrische und 3 titrimetrische Bestimmungen) ausreichte.

Der grösste Teil der Gewürzproben wurde uns in zuvorkommender Weise von der Grossdrogerie *Bohny & Co. A.-G.*, Basel*), zur Verfügung gestellt, während ein kleiner Teil von einer hiesigen Drogerie und vom Laboratorium des Schweiz. Konsumvereins in Basel bezogen wurden.

Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen (Tabelle 2, 3 und 4) zusammengestellt.

Es seien zunächst die bei den einzelnen Gewürzproben erhaltenen Faktoren (d. h. die Mengen ätherischen Oels in mg, die 1 cm³ $\frac{n}{10}$ -Bichromat entsprechen) vorausgeschickt. Die Zahlen sind meist Mittelwerte aus je 2 Bestimmungen.

Wie die Tabelle 2 zeigt, ist der Chromsäureverbrauch der ätherischen Oele je nach der Gewürzart etwas verschieden. Die meisten Faktoren liegen zwischen 0,350 und 0,400, doch weisen verschiedene Gewürze, z. T. recht beträchtliche Abweichungen von diesen Mittelwerten auf, so besonders Safran, Cardamomen, Kümmel, Pfeffer und Zimt. Danach empfiehlt es sich nicht, wie zuerst beabsichtigt, für alle Gewürze einen gemeinsamen Faktor anzuwenden.

Bei den einzelnen Gewürzarten dagegen stimmen die Faktoren mehr oder weniger überein, kleinere Abweichungen mögen daher rühren, dass je nach Herkunft, Erntezeit oder Lagerungsdauer die Zusammensetzung der ätherischen Oele etwas wechseln kann. Grössere Schwankungen wurden nur bei Fenchel festgestellt: bei italienischem Fenchel betrug der

*) Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Dr. Bohny auch an dieser Stelle für das uns bereitwilligst zur Verfügung gestellte Material meinen besten Dank auszusprechen.

Tabelle 2.

Faktoren für die gebräuchlichsten Gewürze.

Gewürz	Faktor (mg äther. Öls pro 1 cm ³ $\frac{n}{10}$ -K ₂ Cr ₂ O ₇)	Gewürz	Faktor (mg äther. Öls pro 1 cm ³ $\frac{n}{10}$ -K ₂ Cr ₂ O ₇)
<i>Anis</i> , Handelsware	0,350	<i>Majoran</i> , Frankreich	0,382
» Puglieser	0,369	» Frankreich, Pulver	0,369
» Alicante	0,353	<i>Macis</i> , Banda	0,379
» Alicante, Pulver	0,352	» Banda	0,394
» Malaga	0,343	» Pulver	0,394
» Bulgarien	0,346	<i>Muskatnuss</i> , Banda	0,381
» Russland	0,354	» Pulver	0,392
» Russland, Pulver	0,336	<i>Nelken</i> , Handelsware	0,370
<i>Cardamomen</i> , Ceylon (Samen)	0,496	» Madagaskar	0,373
» Ceylon, Pulver ¹⁾	0,504	» Madagaskar	0,370
» Malabar, Pulver ²⁾	0,487	» Madagaskar	0,372
<i>Coriander</i> , Handelsware	0,368	» Zanzibar	0,374
» Marokko	0,384	» Zanzibar, Pulver	0,377
» Thüringen	0,384	» Amboina	0,381
» Russland	0,384	<i>Pfeffer</i> , weiss, Muntok	0,405
» Russland, Pulver	0,378	» weiss, Muntok, Pulver	0,414
<i>Fenchel</i> , Puglieser	0,355	» schwarz, Lampong	0,399
» Puglieser	0,350	» schwarz, Lampong, Pulver	0,386
» Deutschland	0,381	<i>Piment</i>	0,360
» Rumänien	0,381	» Pulver	0,357
» Rumänien, Pulver	0,362	<i>Safran</i> , Frankreich	0,538
<i>Kümmel</i> , Handelsware	0,441	<i>Sternanis</i> , Handelsware	0,350
» Holland	0,431	» China	0,352
» Holland	0,467	» China, Pulver	0,347
» Holland, Pulver	0,457	<i>Zimt</i> , Ceylon	0,340
		» Ceylon Nr. 3	0,341

1) Pulver ohne Schalen.

2) Pulver mit Schalen.

Faktor 0,350, bei deutschem und rumänischem dagegen 0,381. Nähme man in diesem Falle 0,365 als mittleren Faktor an, so würde man bei italienischem Fenchel beispielsweise 3,13 statt nur 3,01% finden, ein Fehler, der praktisch kaum ins Gewicht fällt.

Es genügt deshalb für praktische Zwecke vollkommen, wenn für jede Gewürzart nur ein einziger mittlerer Faktor verwendet wird. Diese mittleren Faktoren sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Sie stellen meist nicht das genaue arithmetische Mittel aus den in Tabelle 2 angegebenen Werten dar, sondern sind auf gerade Zahlen aufgerundet. Gleichzeitig sind zum Vergleich auch, soweit möglich, die theoretisch aus dem Hauptbestandteil des betreffenden ätherischen Oeles berechneten Werte angeführt.

Die gefundenen Werte stimmen im allgemeinen mit den berechneten leidlich überein. Genauere Uebereinstimmung kann man natürlich nur

Tabelle 3. *Mittlere Faktoren für die gebräuchlichsten Gewürze.*

Gewürz	Faktor		Hauptbestandteil	entspricht :
	gefunden	berechnet		
Anis und Sternanis .	0,350	0,352	Anethol $C_{10}H_{12}O$	1 Mol. Essigsäure
Cardamomen	0,500	—	—	—
Coriander	0,380	0,367	Linalool $C_{10}H_{18}O$	2 Mol. Essigsäure
Fenchel	0,365	0,352	Anethol $C_{10}H_{12}O$	1 Mol. »
Kümmel	0,450	0,417	Carvon $C_{10}H_{14}O$	2 Mol. »
Majoran	0,375	0,367	Terpineol $C_{10}H_{18}O$	2 Mol. »
Muskatnuss und Macis	0,390	0,425	Pinen etc. $C_{10}H_{16}$	3 Mol. »
Nelken	0,375	0,342	Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$	vollst. Verbrennung
Pfeffer	0,400	0,425	Phellandren $C_{10}H_{16}$	3 Mol. Essigsäure
Piment	0,360	0,342	Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$	vollst. Verbrennung
Safran	0,540	—	—	—
Zimt	0,340	0,315	Zimtaldehyd C_9H_8O	vollst. Verbrennung

dann erwarten, wenn das betreffende ätherische Oel auch wirklich fast ausschliesslich aus dem angegebenen Bestandteil besteht, wie es z. B. bei Anis und Anethol der Fall ist.

Es ist bemerkenswert, dass, wie aus der Tabelle hervorgeht, die ätherischen Oele in den meisten Fällen nicht quantitativ zu CO_2 verbrannt werden, sondern dass 1 oder mehrere Moleküle Essigsäure (oder eine ähnliche, durch Chromsäure nicht angegriffene Verbindung) gebildet werden.

In der folgenden Tabelle 4 sind die sowohl nach dem titrimetrischen als auch nach dem gravimetrischen Verfahren ausgeführten Analysen der gebräuchlichsten Gewürze zusammengestellt. Die Berechnung der nach der Chromsäuremethode erhaltenen Analysen geschah mit Hilfe des in Tabelle 3 angeführten, für die einzelnen Gewürzarten gemeinschaftlichen Faktors.

Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, ergibt die gravimetrische Methode im allgemeinen die höheren und die gleichmässigeren Zahlen. Bei dem Chromsäureverfahren sind die Werte je nach der Gewürzart verschieden ausgefallen. Gute oder doch brauchbare Resultate wurden bei Anis und Piment, ferner bei Fenchel, Nelken, Sternanis, Cardamomen und Zimt erhalten. Bei Gewürzen mit sehr geringem Gehalt an ätherischen Oel, wie Coriander, Majoran und Safran ist die titrimetrische Methode der gravimetrischen sogar bedeutend überlegen.

Dagegen wurden bei Muskatnuss und Pfeffer mit der Chromsäuremethode keine günstigen Zahlen erhalten. Bei diesen Gewürzen gingen besonders gegen Ende der Destillation mehr oder weniger beträchtliche Mengen von höheren Fettsäuren (Myristinsäure usw.) über, was möglicherweise speziell bei der titrimetrischen Bestimmung zu unsicheren und

Tabelle 4.

Gehalte verschiedener Gewürze an ätherischem Oel.

Nr.	Gewürz	Heimat	Nähere Bezeichnung	Gravimetrische Bestimmung				Titrimetrische Bestimmung					Mittel		Differenz der Mittel
				I	II	III	Grösste Differenz	I	II	III	Grösste Differenz	Umrechn.-faktor	Gravimetrische Bestimmung	Titrimetrische Bestimmung	
1	Anis	?	Handelsware	2,62	2,61	—	0,01	2,45	2,41	2,44	0,04	0,350	2,61	2,43	— 0,18
2	»	Italien (Puglieser)	—	—	—	—	4,98	5,19	—	0,21	»	—	5,08	—	
3	»	Spanien (Alicante)	—	2,47	2,49	2,45	0,04	2,44	2,62	2,48	0,19	»	2,47	2,49	+ 0,02
4	»	Spanien (Alicante)	—	3,21	3,03	—	0,18	2,92	3,08	3,04	0,16	»	3,12	3,01	— 0,11
5	»	Spanien (Alicante)	Pulver	2,70	—	—	—	2,46	2,40	2,48	0,08	»	2,70	2,45	— 0,25
6	»	Spanien (Malaga)	—	2,52	2,51	—	0,01	2,40	2,55	2,40	0,15	»	2,51	2,45	— 0,06
7	»	Bulgarien	—	2,73	2,75	—	0,02	2,62	2,60	2,57	0,05	»	2,74	2,60	— 0,14
8	»	Rumänien (Scialom)	kleinkorn; Ernte 1930	—	—	—	—	2,05	2,05	1,99	0,06	»	—	2,03	—
9	»	Russland	—	2,59	2,38	—	0,21	2,41	2,58	2,49	0,17	»	2,49	2,49	0,0
10	»	Russland	Pulver (reingemahlen)	2,98	2,76	—	0,22	3,04	2,91	3,00	0,13	»	2,87	2,98	+ 0,11
11	Cardamomen	Ceylon	ohne Schalen	3,35	3,23	—	0,12	2,94	3,06	3,24	0,30	0,500	3,29	3,08	— 0,21
12	»	Ceylon	Pulver, ohne Schalen	2,16	2,12	—	0,04	2,16	2,22	2,40	0,24	»	2,14	2,26	+ 0,12
13	»	Malabar	Pulver, mit Schalen Ph. H. IV	2,62	—	—	—	2,87	2,50	2,91	0,41	»	2,62	2,71	+ 0,09
14	Coriander	Marokko	—	—	—	—	—	0,40	0,44	0,45	0,05	0,380	—	0,43	—
15	»	Marokko	Ia, grosskorn	0,32	0,32	—	0,00	0,63	0,69	0,64	0,06	»	0,32	0,65	+ 0,33
16	»	Marokko	Pulver (Schleudermahlung)	0,25	0,25	—	0,00	0,53	0,57	0,62	0,09	»	0,25	0,57	+ 0,32
17	»	Thüringen	—	0,83	0,69	—	0,14	0,76	0,79	0,80	0,04	»	0,76	0,78	+ 0,02
18	»	Russland	hell, extra	0,78	—	—	—	0,96	1,05	0,98	0,09	»	0,78	1,00	+ 0,22
19	»	Russland	dunkel	—	—	—	—	1,10	1,11	1,05	0,06	»	—	1,09	—
20	»	Russland	kleinkorn, Ernte 1930	—	—	—	—	1,06	1,07	1,07	0,01	»	—	1,07	—

21	Coriander	Russland	Pulver	—	—	—	—	0,62	0,65	0,75	0,13	»	—	0,68	—
22	»	Russland	Pulver (Ia, reingemahlen)	0,91	0,94	—	0,03	1,16	1,07	1,08	0,09	»	0,93	1,10	+ 0,17
23	Fenchel	Italien (Puglieser)	—	2,32	2,37	—	0,05	2,67	2,63	2,65	0,04	0,365	2,35	2,65	+ 0,30
24	»	Italien (Puglieser)	—	2,86	2,94	—	0,08	2,85	2,82	2,67	0,18	»	2,90	2,78	— 0,12
25	»	Italien (Puglieser)	Ernte 1930	—	—	—	—	2,96	3,14	3,29	0,33	»	—	3,13	—
26	»	Italien (Puglieser)	Pulver; Ernte 1930	—	—	—	—	2,65	2,60	2,84	0,24	»	—	2,70	—
27	»	Deutschland	—	6,04	5,90	—	0,14	5,00	5,32	4,98	0,34	»	5,97	5,10	— 0,87
28	»	Rumänien	prima	5,39	5,23	—	0,16	4,99	4,96	4,82	0,17	»	5,31	4,92	— 0,39
29	»	Rumänien	Pulver (reingemahlen)	4,53	4,78	—	0,25	4,18	4,27	4,18	0,09	»	4,65	4,21	— 0,44
30	Kümmel	?	Handelsware	3,42	3,64	3,92	0,50	2,66	2,17	—	0,49	0,450	3,66	2,41	— 1,25
31	»	Holland	gereinigt	4,13	3,96	4,10	0,17	3,23	3,54	3,32	0,77	»	4,06	3,52	— 0,54
32	»	Holland	Ia; Ernte 1930	3,30	5,26	—	1,96(!)	3,90	3,96	4,51	0,61	»	4,24	4,08	— 0,16
33	»	Holland	Pulver (Mahlung <i>Rensch</i>)	3,16	3,25	—	0,09	2,97	3,02	2,69	0,33	»	3,20	2,91	— 0,29
								2,96							
34	Majoran	Frankreich	naturell; Ernte 1930	0,48	—	—	—	0,54	0,48	0,64	0,16	0,375	0,48	0,55	+ 0,07
35	»	Frankreich	Pulver; Ernte 1930	0,73	0,45	—	0,28	0,52	0,54	0,48	0,06	»	0,59	0,51	— 0,08
36	»	Deutschland	naturell; Ernte 1930	—	—	—	—	1,12	1,10	1,04	0,08	»	—	1,09	—
37	»	Deutschland	Pulver; Ernte 1930	—	—	—	—	0,81	0,74	0,83	0,09	»	—	0,79	—
38	Macis	Banda	—	—	—	—	—	6,20	6,60	—	0,40	0,390	—	6,40	—
39	»	Banda	Ia	12,47	12,39	—	0,08	7,46	7,53	7,91	0,45	»	12,43	7,63	— 4,80(!)
40	»	Papua	—	—	—	—	—	4,08	4,11	—	0,03	»	—	4,10	—
41	»	?	Pulver	—	—	—	—	10,36	11,26	10,56	0,90	»	—	10,73	—
42	Muskatnuss	?	Handelsware	4,98	5,01	—	0,03	4,33	4,12	—	0,21	0,390	5,00	4,23	— 0,77
43	»	Banda	—	—	—	—	—	5,60	5,09	—	0,51	»	—	5,35	—

Tabelle 4 (Forts.).

Gehalte verschiedener Gewürze an ätherischem Oel.

Nr.	Gewürz	Heimat	Nähere Bezeichnung	Gravimetrische Bestimmung				Titrimetrische Bestimmung					Mittel		Differenz der Mittel
				I	II	III	Grösste Differenz	I	II	III	Grösste Differenz	Umrechn.-faktor	Gravimetrische Bestimmung	Titrimetrische Bestimmung	
				0/0	0/0	0/0		0/0	0/0	0/0			0/0	0/0	
44	Muskatnuss	Siam	—	—	—	—	—	3,13	3,65	—	0,52	0,390	—	3,39	—
45	»	Papua	—	—	—	—	—	2,38	2,69	—	0,31	»	—	2,53	—
46	»	?	Pulver	—	—	—	—	6,31	6,69	—	0,38	»	—	6,50	—
47	»	?	Pulver (ältere Ware?)	—	—	—	—	3,77	3,10	—	0,67	»	—	3,44	—
48	Nelken	?	Handelsware	17,57	18,05	18,31	0,74	19,26 19,63	19,93	19,38	0,67	0,375	17,98	19,55	+ 1,57
49	»	Madagaskar (St. Marie)	—	—	—	—	—	21,23	21,77	—	0,54	»	—	21,50	—
50	»	Madagaskar	—	18,35	18,48	18,42	0,13	17,13 17,26	18,22	18,80	1,67	»	18,42	17,85	— 0,57
51	»	Madagaskar	—	19,41	19,27	—	0,14	18,67	19,98	18,97	1,31	»	19,34	19,21	— 0,13
52	»	Zanzibar	—	—	—	—	—	20,57	19,61	—	0,96	»	—	20,09	—
53	»	Zanzibar	—	20,95	20,73	—	0,22	19,34	20,11	20,56	1,22	»	20,84	20,00	— 0,84
54	»	Zanzibar	—	—	—	—	—	19,96	19,75	20,90	1,15	»	—	20,20	—
55	»	Zanzibar	Pulver (Schleudermahlung)	19,51	19,66	—	0,15	18,86	19,05	19,49	0,63	»	19,59	19,13	— 0,46
56	»	Zanzibar	Pulver (Walzenmahlung)	—	—	—	—	20,04	19,96	19,74	0,30	»	—	19,91	—
57	»	Amboina	—	21,95	21,84	—	0,11	21,06	21,20	21,04	0,16	»	21,90	21,10	— 0,80
58	»	Amboina	—	—	—	—	—	20,20	19,60	20,43	0,83	»	—	20,08	—
59	Pfeffer, weiss	?	Handelsware	2,28	2,34	—	0,06	1,43 1,48	1,38 1,31	1,47 1,34	0,17	0,400	2,31	1,40	— 0,91
60	»	Banka (Muntok)	—	2,08	1,99	—	0,09	5,10	3,86	3,54	1,56	»	2,04	4,16	+ 2,12
61	»	Banka (Muntok)	Pulver	1,07	1,18	—	0,11	2,32 2,94	2,39	1,89	1,05	»	1,12	2,39	+ 1,27
62	Pfeffer, schwarz	Sumatra (Lampong)	—	3,01	3,00	—	0,01	2,53 ¹⁾	2,64 ¹⁾	1,80 ¹⁾	0,84	»	3,00	2,32	— 0,68

63	»	Sumatra (Lampong)	Pulver	2,20	2,19	—	0,01	2,24 ¹⁾	1,88 ¹⁾	2,33 ¹⁾	0,45	»	2,20	2,15	— 0,05
64	»	Hint. Indien (Saigon)	—	—	—	—	—	2,03 ¹⁾	2,43 ¹⁾	2,35 ¹⁾	0,40	»	—	2,27	—
65	»	Vord. Indien (Tellichery)	—	—	—	—	—	2,19 ¹⁾	1,89 ¹⁾	2,02 ¹⁾	0,30	»	—	2,03	—
66	Piment	?	Ernte 1929	4,15	4,03	—	0,12	3,97	3,85	3,98	0,13	0,360	4,08	3,93	— 0,15
67	»	?	Pulver	4,06	4,08	—	0,02	4,27	4,24	4,29	0,05	»	4,07	4,27	+ 0,20
68	Safran	?	Handelsware	—	—	—	—	0,89 ²⁾ 0,59 ³⁾	0,88 ²⁾ 0,58 ³⁾	—	0,01	0,540	—	0,88	—
69	»	?	Handelsware; Pulver	—	—	—	—	1,01 ²⁾ 0,64 ³⁾	0,98 ²⁾ 0,70 ³⁾	—	0,03	»	—	1,00	—
70	»	Frankreich (Gâtinais)	—	0,65	—	—	—	0,99	1,04	0,97	0,07	»	0,65	1,00	+ 0,35
71	Sternanis	?	—	12,02	11,97	—	0,05	11,44	11,66	10,93	0,73	0,350	12,00	11,34	— 0,66
72	»	China	—	11,49	11,37	—	0,12	10,26	10,92	11,04	0,78	»	11,43	10,74	— 0,69
73	»	China	Pulver	10,45	10,52	—	0,07	10,08	10,20	10,10	0,12	»	10,48	10,13	— 0,35
74	Zimt	Ceylon	Nr. 1	—	—	—	—	2,33	2,37	—	0,04	0,340	—	2,35	—
75	»	Ceylon	Nr. 3	—	—	—	—	2,64	2,74	—	0,10	»	—	2,69	—
76	»	Ceylon	Quilling	—	—	—	—	1,82	1,62	—	0,20	»	—	1,72	—
77	»	Ceylon	Chips	—	—	—	—	1,01	1,01	—	0,00	»	—	1,01	—
78	»	China	Zimt-Bruch	—	—	—	—	3,77	3,70	—	0,07	»	—	3,73	—
79	»	China	Röhren-Bruch	—	—	—	—	3,72	3,24	—	0,48	»	—	3,48	—
80	»	Sumatra (Padang)	« A »	—	—	—	—	3,32	3,24	—	0,08	»	—	3,28	—
81	»	Sumatra (Padang)	« B »	—	—	—	—	8,60	8,99	—	0,39	»	—	8,80	—
82	»	?	Pulver	—	—	—	—	1,76	1,71	—	0,05	»	—	1,74	—
83	»	?	Pulver	—	—	—	—	2,71	2,74	—	0,03	»	—	2,72	—

1) Nach Zusatz von Ca(OH)₂ destilliert.

2) Analysen von v. Fellenberg vom Juni 1929.

3) Eigene Analysen vom Januar 1931.

zu hohen Werten geführt hat. Offenbar ist bei der Destillation im kleinen eher Möglichkeit zu Ueberhitzung vorhanden, wodurch grössere Mengen von höheren Fettsäuren in das Destillat gelangen können. Bei einigen Versuchen wurde deshalb unter Zusatz von etwas festem Calciumhydroxyd destilliert, wodurch niedrigere und gleichmässigere Zahlen erhalten wurden.

Auffallend und nicht erklärbar ist die Analyse von Banda-Macis (Nr. 39), wo der auf gravimetrischem Wege gefundene Wert fast doppelt so hoch ist wie der auf titrimetrischem Wege erhaltene.

Die Analysen von Kümmel sind etwas ungleich ausgefallen, sowohl nach der titrimetrischen als auch nach der gravimetrischen Methode. Die ungewöhnliche Differenz zwischen den 2 gravimetrischen Bestimmungen der Probe Nr. 32 beruht vielleicht auf einem Analysenfehler; eine weitere Bestimmung konnte infolge Substanzmangel nicht ausgeführt werden.

Speziell erwähnt seien noch die Safran-Analysen. Bei diesem Gewürz ist die titrimetrische Methode von besonderem Vorteil, da eine gravimetrische Bestimmung infolge der Kostspieligkeit des Materials kaum in Frage kommt. Es wurde zum Vergleich nur eine einzige gravimetrische Bestimmung (12 g Substanz) ausgeführt, wobei der Wert wohl etwas zu niedrig ausgefallen ist. Es wurden auch 2 von *v. Fellenberg* auf titrimetrischem Wege ausgeführte Analysen angeführt; wie die mit der gleichen Probe ausgeführten späteren Analysen zeigen, ist im Laufe von 1 1/2 Jahren eine beträchtliche Abnahme an ätherischem Oel eingetreten.

Welche von diesen beiden Methoden zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen ist nun empfehlenswerter? Wenn auch einerseits das gravimetrische Verfahren, wie es scheint, meist die gleichmässigeren Resultate ergibt, so hat doch andererseits das titrimetrische Verfahren mehrere wesentliche Vorteile. Es benötigt nur sehr wenig Substanz, ferner können in kurzer Zeit viele Parallelanalysen ausgeführt werden — 8 bis 10 Analysen im Tag — während nach der gravimetrischen Methode kaum über 2 Bestimmungen pro Tag gemacht werden können.

Das neue Verfahren wird sich speziell dann empfehlen, wenn sich einmal die Chromsäuremethoden ganz allgemein in den Laboratorien eingebürgert haben, wenn die nötigen Reagenzien bereits vorrätig sind und schon einige Uebung in der Ausführung dieser Methoden besteht. Es ist ja auch bei der gravimetrischen Methode, das sei hier speziell erwähnt, eine ziemliche Uebung erforderlich, um gleichmässige Resultate zu erhalten.

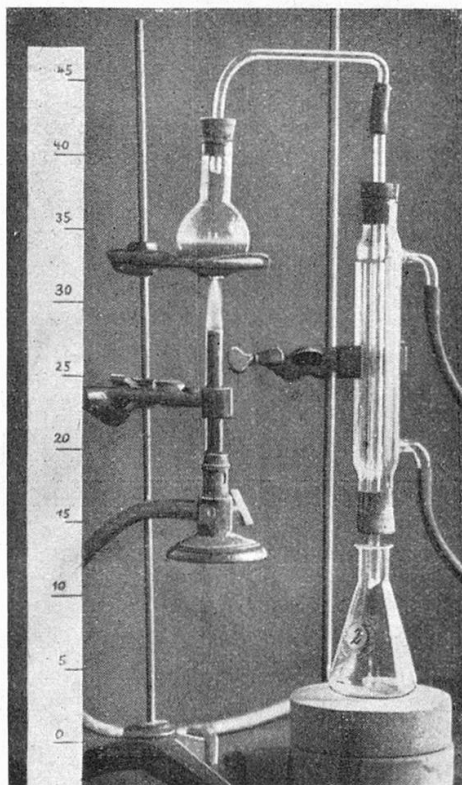
Es wäre zu begrüssen, wenn auch andernorts Erfahrungen über diese neue, titrimetrische Methode zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen gesammelt würden.

Es sei nun zum Schluss das Chromsäureverfahren zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen im Zusammenhang nochmals ausführlich beschrieben:

Reagenzien: genau $\frac{n}{2}$ -Kaliumbichromatlösung;
ca. $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung; der Titer wird nach Zulkowsky⁴¹⁾ mit $\frac{n}{2}$ -Bichromat und verdünnter Salzsäure bestimmt.

konz. Schwefelsäure, nach Belieben roh oder rein; man bestimmt den Chromsäureverbrauch durch einen blinden Versuch mit 50 cm³ konz. Schwefelsäure und 2 cm³ der Bichromatlösung und zieht diesen Betrag bei der Berechnung ab.

0,2 g Gewürzpulver (bei Nelken nur 0,1 g) werden in einem 50 cm³-Stehkölbchen mit 25 cm³ Wasser und einigen Siedesteinchen versetzt.



Man destilliert unter Verwendung eines kleinen senkrechten Liebig'schen Kühlers, dessen Kühlerrohr 30 cm lang und 5 mm weit ist (vergl. obenstehende Abbildung), mit ziemlich kleiner Flamme unter zeitweiligem Umschwenken in einen 100 cm³-Erlenmeyerkolben, bis 20 cm³ übergegangen sind.

Das Destillat wird mit einem genügenden Ueberschuss an $\frac{n}{2}$ -Bichromatlösung versetzt (2—10 cm³ je nach zu erwartendem Oelgehalt).

⁴¹⁾ Vergl. *Treadwell*, Lehrb. d. analyt. Chemie, Bd. II, S. 553 (8. Aufl.).

Dann lässt man in kleinen Anteilen unter kräftigem Umschütteln doppelt soviel konz. Schwefelsäure wie Flüssigkeit vorhanden ist, also meist ca. 50 cm³, zufließen, wobei man die letzten 5—10 cm³ durch den Kühler hinzugibt. Kräftiges Schütteln ist wichtig, damit sich nicht Klümpchen von verharztem Oel bilden, die sich der Oxydation entziehen können.

Die Mischung erwärmt sich stark und wird nun ohne zu kühlen mindestens 30 Minuten stehen gelassen. Sollte die Flüssigkeit einen rein blaugrünen Ton annehmen, so ist zu wenig Bichromat angewendet worden. Man setzt in diesem Fall noch mehr Bichromat zu.

Nach beendeter Oxydation wird die Mischung in einen 1¹/₂-Literkolben gespült und mit Leitungswasser auf ca. 1 L aufgefüllt. Diese starke Verdünnung ist notwendig, damit der Umschlagspunkt (blau → grün) scharf ist. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, fügt etwa 0,25 g Kaliumjodid zu und titriert nach 2-minütigem Stehen den Ueberschuss an Bichromat mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat unter Zusatz von Stärke zurück.

Der Gehalt an ätherischem Oel wird aus dem Bichromatverbrauch berechnet. 1 cm³ $\frac{n}{10}$ -Bichromat entspricht je nach der Gewürzart folgenden Mengen ätherischen Oeles, in mg ausgedrückt:

Anis und Sternanis	0,350	Muskatnuss und Macis	0,390
Cardamomen	0,500	Nelken	0,375
Coriander	0,380	Pfeffer	0,400
Fenchel	0,365	Piment	0,360
Kümmel	0,450	Safran	0,540
Majoran	0,375	Zimt	0,340

Rechnungsbeispiel:

Substanzmenge: 0,20 g Anis

Angew. Menge Bichromat: 5 cm ³ $\frac{n}{2}$ resp.	25,00 cm ³ $\frac{n}{10}$
zurücktitriert	12,66 cm ³ $\frac{n}{10}$
	<u>12,34</u>

Abzug für 50 cm ³ konz. Schwefelsäure (roh)	<u>0,50</u>
------------------------------------------------------------------	-------------

Bichromatverbrauch	<u>11,84 cm³ $\frac{n}{10}$</u>
------------------------------	-------------------------------------------------------

Da 1 cm³ $\frac{n}{10}$ -Bichromat 0,350 mg Anisöl entsprechen, so ist:

$11,84 \cdot 0,350 = 4,14$ mg für 0,2 g Substanz = **2,07 %** ätherisches Oel.

III. Zusammenstellung der Gehalte an ätherischem Oel der gebräuchlichsten Gewürze.

Wie zu Beginn dieser Arbeit bereits erwähnt, sind die im Schweiz. Lebensmittelbuch (3. Auflage) angeführten Grenzzahlen für die ätherischen Oele in Gewürzen in einigen Fällen korrekturbedürftig. In der folgenden Tabelle 5 sind diese Grenzzahlen den Angaben anderer offizieller Quellen, den Angaben verschiedener Autoren, sowie auch den in dieser Arbeit gefundenen Werten, gegenübergestellt.

Tabelle 5. Mittlere Gehalte der Gewürze an ätherischem Oel.

Gewürze	I Schweiz. Leb.-buch 1917	II Cod. al. Austr. 1911 ¹⁾	III Brit. Ph. C. 1923 ²⁾	IV D. A. B. 1926 ³⁾	V nach König ⁴⁾	VI nach Peyer & Die- penbrock ⁵⁾	VII nach Schimmel ⁶⁾	VIII Eigene Unter- suchungen	IX Grenz- werte
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Anis . . .	7-10	2-3	1,5-3,5	Min. 1,5	1-3	1,5-3,5	1,5-6	2-5	2-4
Cardamomen	3-7	4-8	2-8	—	3-4	3-8	2,5-7	2-3,3	2-4
Coriander .	1,5-3	0,1-1	ca. 1	—	ca. 1	0,4-1	0,2-1,0	0,3-1,1	0,3-1
Fenchel . .	—	3-6	2-5	Min. 4,5	3-6	2,5-5,6	2-6	2,3-6	2-6
Kümmel . .	2-7	3-7	3,5-7	Min. 4	2-6	4-7	3-7	2,4-4,2	2-5
Majoran . .	—	ca. 1	—	—	1,72	0,7-0,9	—	0,5-1,1	0,5-1
Macis . . .	12-14	4-15	4-15	—	4-12	4-17	—	6,4-12,4	5-14
Muskatnuss .	6-10	8-15	8-15	—	3,6	8-10	8-10	3,4-6,5	3-8
Nelken . . .	14-20	15-18	15-20	Min. 16	12-20,5	16-20	15-19	17,8-21,9	16-20
Pfeffer, weiss	2-4	Min. 0,8	—	—	1-2,4	1,0	—	1,1-2,3	1-3
» schwarz	2-4	Min. 1,0	1-2,3	—	1,2-3,6	1-2,3	—	2,2-3	2-4
Piment . . .	4-5	über 1	3-4,5	—	2,1-5,2	3-4,5	3-4,5	4-4,3	3-5
Safran . . .	—	ca. 10	—	—	0,4-1,3	—	—	0,6-1	0,6-1
Sternanis . .	8-10	4-5	ca. 5	—	4,8	5,3-5,6	—	10,1-12	8-12
Zimt, Ceylon	2-3,5	ca. 1	0,5-1,0	Min. 1	1,4	1-3,3	—	1,7-2,7	1,5-3
» Cassia	2-3,5	ca. 1	1-2	—	1,52	1-2,0	1,2	3,5-3,7	1,5-4

1) Codex Alimentarius Austriacus, Wien (1911).

2) British Pharmaceutical Codex (1923).

3) Deutsches Arznei-Buch, 6. Aufl. (1926).

4) König, Chemie d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. III, 3. Teil (4. Aufl., 1918).

5) Jahresber. Caesar u. Loretz, Halle a. S. (1927), 203.

6) Nach Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie, 1. Aufl.

Wie sich aus der Tabelle 5 ergibt, sind die im Schweiz. Lebensmittelbuch (3. Aufl.) angeführten Grenzwerte für eine Reihe von Gewürzen, insbesondere für Anis, Coriander, Macis, Muskatnuss und Pfeffer zum Teil bedeutend höher gegenüber den Angaben aus der Literatur und auch gegenüber den vorliegenden Untersuchungen. In der 9. Kolonne sind die von uns auf Grund der eigenen Versuche und auch auf Grund der Angaben aus der Literatur für die Neuauflage des Schweiz. Lebensmittelbuches vorgeschlagenen Grenzwerte angeführt. Ob dabei diese Grenzwerte mehr nur orientierenden Zweck besitzen sollen, oder ob die untere Grenze als eigentlicher Minimalwert gelten soll, sei hier nicht entschieden. Vielleicht würde es sich nach dem Vorschlag von Graf⁴²⁾ empfehlen, für die Gewürz-Pulver etwas niedrigere Grenzwerte anzusetzen.

Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass das Gewürz «Fenchel» in der jetzigen Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches über-

42) Pharmaz. Ztg., 73, 1167 (1928).

haupt nicht angeführt ist; es dürfte sich vielleicht empfehlen, dieses doch nicht allzu seltene Gewürz in der Neuauflage zu berücksichtigen.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein kurzer Ueberblick über die bisherigen Verfahren zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen gegeben.
2. Die wichtigsten dieser Verfahren wurden einer kurzen, orientierenden Nachprüfung unterzogen; dabei erwies sich die gravimetrische Methode in der von *Griebel* angegebenen Form wegen ihrer Einfachheit und ausreichenden Genauigkeit als für die Praxis am geeignetsten.
3. Es wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen ausgearbeitet, nämlich die Bestimmung durch Chromsäureoxydation nach *v. Fellenberg*.
4. In einer grösseren Reihe von Gewürzen wurde der Gehalt an ätherischem Oel sowohl nach der gravimetrischen Methode von *Griebel*, als auch nach der titrimetrischen Methode von *v. Fellenberg* bestimmt.
5. Es wird eine Zusammenstellung der Grenzwerte der wichtigeren Gewürze an ätherischem Oel gegeben, und es werden einige Abänderungsvorschläge für die Neuausgabe des Schweiz. Lebensmittelbuches gemacht.

Beitrag zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein nach J. Werder: Vereinfachte Darstellung von Hexa-Acetylsorbit aus Benzal-Sorbit.

Von Dr. R. JAHN.

(Mitteilung aus dem Kantonalen Laboratorium Bern,
Vorstand: Dr. F. von Weber.)

Zum einwandfreien Nachweis von Obstwein in Traubenwein nach *Werder* hat es sich als erforderlich erwiesen, den primär erhaltenen Benzalsorbit näher zu charakterisieren, um Verwechslungen mit ähnlich aussehenden Verbindungen zu vermeiden. Hierzu sind von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht worden. Die einen zielen dahin, das Kondensationsprodukt zwischen Sorbit und Benzaldehyd durch Umlösen aus organischen Lösungsmitteln in eine kristallisierte Form von wohldefiniertem Schmelzpunkt überzuführen. Unseres Wissens sind diese Methoden bis jetzt ohne Erfolg geblieben, wohl aus dem einfachen Grunde, weil der nach *Werder* erzeugte Benzalsorbit keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch aus Di- und Tribenzalsorbit darstellt.

Es ist schon von *J. Werder* darauf hingewiesen worden, dass die sicherste Erkennung von Sorbit dadurch erreicht wird, dass man ihn aus der Benzalverbindung in die eindeutig zu erkennende Hexa-Acetylverbindung überführt. Eine gut brauchbare Vorschrift für diese Umwandlung wurde von *C. Zäch*¹⁾ beschrieben.

Es hat sich indessen gezeigt, dass mitunter dieser Methode einige Mängel anhaften: Einmal wird der Benzalsorbit, besonders wenn er in

¹⁾ Diese Mitt., 20, 14, 1929.