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: 12.07.2025

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 Öle 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 Ölen, wie etwa Zitronenrinde, erhält man nach dieser Methode keine brauchbaren Resultate, weil beim Abdunsten des Pentans grosse Verluste an ätherischen Ölen entstehen.

Arragon [3]) extrahiert die Gewürzprobe mit Äther und wägt den Ätherextrakt, welcher aus Fett und ätherischen Ölen besteht. Hierauf werden die ätherischen

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

2. Volumetrische Methoden

Hier werden die ätherischen Öle ebenfalls mit Wasserdampf übergetrieben, in einer kalibrierten Röhre aufgefangen und schliesslich das Volumen der übergegangenen ätherischen Öle 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 Öle mit Wasser abdestilliert und hierauf mit Bichromat-Schwefelsäure oxydiert. Der Bichromatüberschuss wird jodometrisch bestimmt und aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel der Gehalt an ätherischen Ölen 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 ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) 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 Öle nach der Methode Flück und Mitarbeitern

Gewürzsorte	Einwaage mg	1. Destillation %	2. Destillation %	Mittelwerte nach Diffusionsmethode
Zimt				
f = 0,357	152,5	3,33	0,39	
	160,0	3,05	—	
	169,0	3,19	—	
	177,0	3,50	—	
	203,6	3,30	0,31	
	206,9	3,19	0,45	
	Mittelwert	**3,26**		2,74
Zitronenschalen				
f = 0,327	158,0	1,28	0,20	
	193,7	1,26	—	
	196,0	1,32	0,23	
	199,2	1,23	—	
	205,1	1,32	0,43	
	218,0	1,62	—	
	Mittelwert	**1,34**		1,70
Nelken				
f = 0,336	34,00	16,70	0,85	
	35,31	18,15	0,62	
	35,50	16,60	1,52	
	39,33	18,35	—	
	42,24	18,05	—	
	Mittelwert	**17,56**		18,75
Ingwer				
f = 0,325	88,3	0,83	—	
	108,8	0,83	0,25	
	Mittelwert	**0,83**		0,87
Pfeffer schwarz	51,1	2,38	—	
f = 0,329	104,7	2,27	—	
	Mittelwert	**2,33**		2,45
Macis				
f = 0,321	43,7	8,80	2,37	
	57,5	8,40	—	
	89,5	8,40	—	
	109,0	9,06	—	
	Mittelwert	**8,66**		12,84
Muskatnuss				
f = 0,321	39,4	3,30	1,15	
	51,7	3,61	1,56	
	Mittelwert	**3,45**		3,05

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gewürzsorte	Einwaage mg	1. Destillation %	2. Destillation %	Mittelwerte nach Diffusionsmethode
Sternanis (alte Ware)				
f = 0,341	54,3	6,60	1,92	
	54,7	6,67	2,02	
	64,2	6,80	—	
	84,7	6,48	—	
	117,5	6,81	1,24	
	Mittelwert	**6,67**		6,16
Anis				
f = 0,331	50,5	4,30	—	
	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	—	
	122,0	3,11	—	
	157,7	3,20	—	
	Mittelwert	**3,15**		3,38
Piment				
f = 0,364	102,8	4,31	—	
	113,1	4,42	—	
	Mittelwert	**4,36**		4,46
Koriander				
f = 0,350	104,0	0,44	—	
	187,2	0,41	—	
	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 Diffusionsmethode
Pfefferminze				
f = 0,340	212,5	1,73	0,56	
	219,0	1,47	—	
	Mittelwert	**1,60**		1,55
Orangenblüten				
f = 0,388	254,0	0,46	—	
	330,2	0,46	—	
	Mittelwert	**0,46**		0,56
Lavendelblüten				
f = 0,408	287,3	2,10	—	
	456,7	1,88	—	
	Mittelwert	**1,99**		2,06
Kamillenblüten				
f = 0,379	215,6	1,58	0,34	
	305,2	1,34	0,11	
	326,5	1,23	0,12	
	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 %, bei Anis sogar 60 % 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 Öle 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 Öle 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 Öle in Drogen, ohne dies näher zu begründen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2

Oxydationsbedingungen nach Bänninger

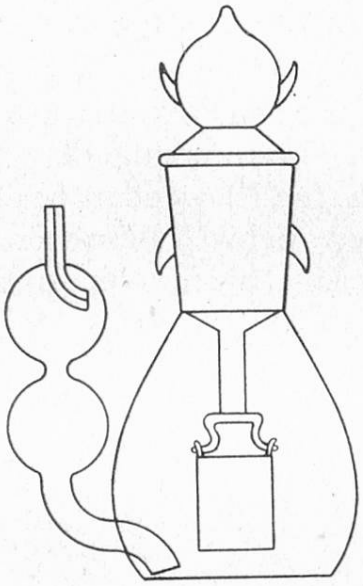
	Bei der Bestimmung des Oxydationsfaktors	Bei der Bestimmung der ätherischen Öle in Drogen
Wasser bzw. wässeriges Destillat	10 cm^3	20 cm^3
0,5n-$K_2Cr_2O_7$ (wässerig)	10 cm^3	5 cm^3
Konz. Schwefelsäure	60 cm^3	55 cm^3
Schwefelsäurekonzentration im Oxydationsgemisch	75 Vol.%	69 Vol.%

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

In den zylinderförmigen Oxydationskolben nach *Flück* und Mitarbeitern gaben wir vorerst 55 cm^3 konz. Schwefelsäure und überschichteten sie vorsichtig mit 20 cm^3 Wasser und 5 cm^3 0,5n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung, so dass sich der Inhalt des Kolbens nicht merklich erwärmte. Hierauf wurden in einem kleinen Wägegläschen 3—6 mg ätherisches Öl 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 Öle 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 cm^3. Das Glasbecherchen hat einen Inhalt von ca. 7 cm^3 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 cm^3 Wasser befeuchtet, dann in dem mit genau 5 cm^3 0,1n-Bichromat-Schwefelsäure beschickten Kolben aufgehängt und zwei Stunden im Trockenschrank auf 105^0 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 cm^3 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 Ölen 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 Öle 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 Öle 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 Öle in die Absorptionsflüssigkeit diffundieren. Erst wenn die Wassermenge beinahe vollständig verdunstet ist, gehen mit den letzten Wasseranteilen die ätherischen Öle 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 Ölen 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 Öle 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 Öle 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

Gewürz	Kleiner Glasbecher (18 mm)		Grosser Glasbecher (25 mm)	
	Einwaage mg	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
	50,1	2,89		
			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
	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 Öle 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 Öle, 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 cm³ H_2O im Becher 2 Std. erhitzt	2,25	2,43	2,45	2,41	2,34	2,37
2. Stufe nochmals 1 cm³ H_2O 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.

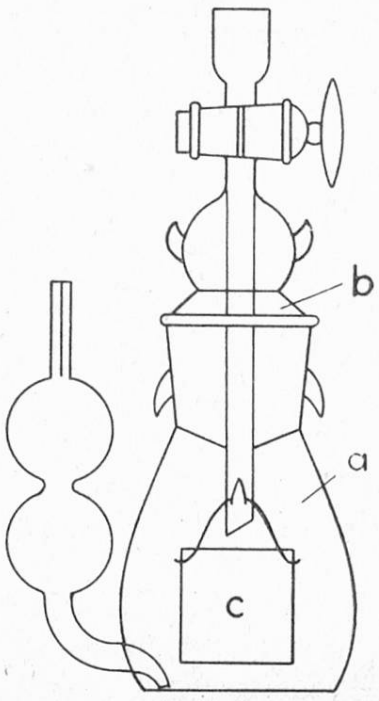
b) Die Hauptmenge der ätherischen Öle wird erst mit den letzten Wasserresten aus dem Gewürzpulver übergetrieben. Es ist somit sinnlos, anfänglich zu viel Wasser ins Becherchen zu geben.

c) Wenn das Gewürzpulver vollständig trocken geworden ist, gehen praktisch keine ätherischen Öle mehr über. Erneutes Befeuchten der trockenen Gewürzschicht und nochmaliges Erhitzen erhöht die Ausbeute an ätherischen Ölen 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 Öle 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 cm^3 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 Öle oxydiert werden.

Bei unserer Versuchsanordnung wird die Absorptionsflüssigkeit zu Beginn des Versuches in den Kolben abgemessen. Das Volumen sollte 10 cm^3 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 $K_2Cr_2O_7$ in Schwefelsäure 1+2, welche der von *Zäch* zur Oxydation benutzten Schwefelsäurekonzentration entspricht. Während des Versuches gelangen aus dem Glasbecherchen insgesamt 2 cm^3 Wasser in die Absorptionsflüssigkeit und verdünnen sie. Um die

für die vollständige Oxydation der ätherischen Öle erforderliche Schwefelsäurekonzentration wieder herzustellen, haben wir nach beendeter Diffusion noch 4 cm^3 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 Öle durchwegs etwas mehr Kaliumbichromat verbraucht als nach der Methode *Flück*. Aus diesem Grunde war es nötig, für die gebräuchlichsten ätherischen Öle 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 Öles (3—5 mg) auf 0,02 mg genau gewogen. Das Becherchen bringt man rasch in unseren mit 10 cm^3 0,25n-Bichromat-Schwefelsäure beschickten Apparat, verschliesst gut und schwenkt mehrmals um, wobei sich das ätherische Öl 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 cm^3 Wasser, kühlt ab, setzt 10 cm^3 10%ige 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 cm^3 Bichromat-Schwefelsäure durchgeführt.

Die Differenz der beiden Titrationen entspricht den für die Oxydation der ätherischen Öle verbrauchten cm^3 0,1n-$K_2Cr_2O_7$.
Der Oxydationsfaktor gibt an, wie viele mg ätherisches Öl von 1 cm^3 0,1n-$K_2Cr_2O_7$ oxydiert werden.

Variante B. Die Bestimmung erfolgt in analoger Weise wie diejenige der ätherischen Öle in Drogen. Der Apparat wird zunächst mit 10 cm^3 0,25n-Bichromat-Schwefelsäure beschickt. In das gut gereinigte, trockene, mit Aufhängebügel versehene Becherchen gibt man 3—5 mg des ätherischen Öles 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 cm^3 Wasser in das Becherchen fliessen und stellt den Apparat

während $1^1/_2$ Stunden in einen auf 105° vorgewärmten Trockenschrank. Anschliessend gibt man nochmals 1 cm^3 Wasser in das Becherchen und erhitzt wiederum $1^1/_2$ Stunden. Man lässt erkalten, nimmt die Apparatur auseinander und wägt das Becherchen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt das beim Versuch oxydierte, reine ätherische Öl. Zur Absorptionsflüssigkeit im Kölbchen setzt man 4 cm^3 konz. Schwefelsäure zu und erhitzt zur vollständigen Oxydation wiederum auf dem Drahtnetz, bis Wasserdämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird mit 40—50 cm^3 Wasser verdünnt, 10 cm^3 10%ige KJ-Lösung zugesetzt und nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod mit 0,1n-Thiosulfatlösung titriert. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 10 cm^3 0,25n-Bichromat-Schwefelsäure, 2 cm^3 Wasser und 4 cm^3 konz. Schwefelsäure erhitzt, verdünnt und titriert.

Auch in diesem Fall entspricht die Differenz der beiden Titrationen der Anzahl cm^3 0,1n-$K_2Cr_2O_7$, welche für die Oxydation der ätherischen Öle verbraucht worden ist. Der Oxydationsfaktor gibt an, wieviel mg ätherische Öle 1 cm^3 0,1n-$K_2Cr_2O_7$ gleichkommt. In der Tabelle 5 sind die Oxydationsfaktoren für ätherische Öle verschiedener Herkunft angegeben und den nach anderen Methoden ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5

Oxydationsfaktoren nach verschiedenen Methoden ermittelt

Substanz	Faktoren von *Zäch* nach L.M.B.	Nach Methode *Flück* und Mitarbeitern n. Literatur[10])	Nach Methode *Flück* und Mitarbeitern (von uns ermittelte Werte)	Diffusions-Methode Eigene Werte
Zitronenöl	0,379	—	0,328	0,284
Ingwer	0,360	—	0,325	0,303
Zimt	0,340	—	0,357	0,313
Nelken	0,375	—	0,336	0,308
Lorbeerblatt	0,400	—	0,413	0,282
Majoran	0,375	—	—	—
Pfeffer	0,400	—	0,330	0,273
Piment	0,360	—	0,364	0,320
Kümmel	0,450	0,400	0,392	0,302
Anis	0,350	—	0,332	0,305
Fenchel	0,365	—	0,391	0,304
Koriander	0,380	—	0,350	0,308
Sternanis	0,350	—	0,341	0,324
Muskatnuss	0,390	—	0,321	0,307
Thymian	—	0,342	0,346	0,285
Lavendel	—	0,421	0,408	0,318
Orangenblüten	—	—	0,388	0,317
Kamille	—	0,416	0,379	0,319
Pfefferminze	—	0,361	0,340	0,300

Anmerkung. Variante B hat den Vorteil, dass nur die reinen, flüchtigen ätherischen Öle 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 Öle zur Verfügung stehen, ist die einfachere Variante A vorzuziehen.

IV. Besprechung der Untersuchungsergebnisse

Bei sämtlichen von uns untersuchten Drogen haben wir die ätherischen Öle 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 Öle von geriebenen Zitronenschalen nach 3 Methoden

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

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 Öle nach der Diffusionsmethode

Gewürzsorte	Einwaage mg	Verbrauoh 0,1 $K_2Cr_2O_7$	Resultat %	Mittelwerte nach Methode *Flück* und Mitarbeitern[10])
Zimt				
f = 0,313	41,8	3,52	2,64	
	45,45	4,32	2,98	
	50,8	4,64	2,86	
	54,9	4,79	2,74	
	100,9	8,58	2,71	
	101,4	8,10	2,58	
	102,2	8,83	2,71	
	102,5	8,76	2,68	
	102,5	8,93	2,73	
		Mittelwert	**2,74**	3,26
Zitronenschalen				
f = 0,284	30,4	1,90	1,78	
	49,8	3,26	1,86	
	50,6	2,94	1,65	
	75,9	4,17	1,56	
	89,2	5,22	1,68	
	107,7	6,41	1,69	
		Mittelwert	**1,70**	1,34
Nelken				
f = 0,308	21,48	13,53	19,4	
	21,68	13,12	18,7	
	22,21	13,79	19,1	
	22,56	12,95	17,7	
	23,37	14,35	18,9	
	25,60	15,45	18,6	
	26,92	16,50	18,9	
		Mittelwert	**18,75**	17,56
Ingwer				
f = 0,303	79,7	2,40	0,91	
	99,6	2,90	0,88	
	125,9	3,45	0,83	
		Mittelwert	**0,87**	0,83
Pfeffer schwarz				
f = 0,273	53,8	4,93	2,51	
	76,9	6,75	2,40	
	101,0	9,40	2,45	
		Mittelwert	**2,45**	2,33

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Gewürzsorte	Einwaage mg	Verbrauch 0,1n K_2CsO_7	Resultat %	Mittelwerte nach Methode *Flück* und Mitarbeitern[10])
Macis				
f = 0,307	22,0	9,34	13,05	
	34,3	14,43	12,90	
	50,2	20,45	12,58	
		Mittelwert	**12,84**	8,66
Muskatnuss				
f = 0,307	24,1	2,90	3,18	
	39,4	3,78	2,95	
	51,2	4,93	2,96	
	31,42	3,19	3,12	
	33,00	3,47	3,22	
	53,45	5,03	2,89	
		Mittelwert	**3,05**	3,45
Sternanis (alte Ware)				
f = 0,324	21,8	4,33	6,43	
	26,4	5,00	6,14	
	35,8	6,73	6,10	
	51,2	9,40	5,96	
		Mittelwert	**6,16**	6,67
Anis				
f = 0,305	27,60	2,64	2,92	
	35,50	3,37	2,88	
	47,60	4,22	2,70	
		Mittelwert	**2,83**	4,02
Fenchel				
f = 0,304	63,5	5,85	2,79	
	105,8	10,05	2,88	
		Mittelwert	**2,84**	2,42
Kümmel				
f = 0,302	32,8	3,80	3,51	
	43,3	5,10	3,56	
	60,8	6,70	3,30	
	102,6	10,70	3,15	
		Mittelwert	**3,38**	3,15
Piment				
f = 0,320	31,0	4,45	4,60	
	43,5	6,00	4,43	
	51,0	6,94	4,36	
		Mittelwert	**4,46**	4,36

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Gewürzsorte	Einwaage mg	Verbrauch 0,1n $K_2Cr_2O_7$	Resultat %	Mittelwerte nach Methode *Flück* und Mitarbeitern[10])
Koriander				
f = 0,308	78,4	0,95	0,37	
	113,6	1,33	0,37	
	126,8	1,50	0,37	
		Mittelwert	**0,37**	0,43
Thymian				
f = 0,285	85,9	5,90	1,96	
	97,0	6,05	1,78	
	122,6	7,90	1,83	
		Mittelwert	**1,86**	1,68
Kräutertee				
Pfefferminze				
f = 0,300	48,25	2,46	1,55	
	86,80	4,50	1,57	
	108,92	5,45	1,52	
		Mittelwert	**1,55**	1,60
Orangenblüten				
f = 0,317	80,8	1,45	0,54	
	93,2	1,70	0,57	
		Mittelwert	**0,56**	0,46
Lavendelblüten				
f = 0,318	75,5	4,95	2,09	
	103,4	6,60	2,02	
		Mittelwert	**2,06**	1,99
Kamillenblüten				
f = 0,319	38,30	1,42	1,15	
	38,50	1,29	1,07	
	48,30	1,70	1,12	
	59,90	1,59	0,85	
		Mittelwert	**1,05**	1,38

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 Öle 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 Öle mit 20 cm^3 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 Öle 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 Öle, 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 $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4 beschickte Absorptionsgefäss eingehängt und im Trockenschrank auf 103—105° eine gewisse Zeit erhitzt. Mit dem Wasser verdampfen die ätherischen Öle 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 Ölen 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 cm^3. 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 $K_2Cr_2O_7$ werden in 65 cm^3 Wasser gelöst und hierauf mit konz. 96%iger Schwefelsäure im Masskolben auf 200 cm^3 verdünnt.

0,1n-$Na_2S_2O_3$

1%ige Stärkelösung.

Arbeitsvorschrift. Die Einwaage richtet sich nach dem ungefähren Gehalt an ätherischen Ölen und schwankt zwischen 20 und 150 mg. Ebenfalls wird die vorgelegte Bichromatmenge dem zu erwartenden Gehalt an ätherischem Öl 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 cm^9) (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 cm^3 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 Öle. Den verschlossenen Apparat bringt man in einen auf 103—105° angewärmten Trockenschrank, wo er mindestens $1^1/_2$ 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 $1^1/_2$ bis 2 Stunden nimmt man den Apparat aus dem Trockenschrank und gibt 1 cm^3 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 $1^1/_2$ 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 Öle gibt man 4 cm^3 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 cm^3 Wasser, kühlt ab, setzt 5—10 cm^3 10%ige Kaliumjodidlösung zu, lässt 3—5 Minuten im Dunkeln stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1n-$Na_2S_2O_3$, unter Verwendung von Stärke als Indikator. Der Umschlag von blauviolett auf chromgrün ist sehr scharf.

In einem Blindversuch wird eine Mischung, bestehend aus 2 cm^3 Wasser, 4 cm^3 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 cm^3 0,1n-Bichromat den in Tabelle 8 angegebenen Mengen an ätherischen Ölen.

Tabelle 8

Einwaage und Bichromatmengen zur Bestimmung der ätherischen Öle

Gewürz oder Droge	Einwaage mg	Bichromat Schwefelsäure cm^3	Oxydations-faktor	Handelsübliche Grenzwerte für ungemahlene 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	80—100	6	0,318	0,5—3,0
Kamillenblüten,				
gewöhnliche	40—50	4	0,319	0,2—1,1
römische				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]) *J. 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).