

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 67 (1976)

Heft: 2

Artikel: Vergleich der Ph. Helv. VI- und der Ph. Eur.-Apparatur zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen mittels der Methode der Wasserdampfdestillation

Autor: Kämpf, R.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982958>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 25.12.2024

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

Vergleich der Ph. Helv. VI- und der Ph. Eur.-Apparatur zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen mittels der Methode der Wasserdampfdestillation

R. Kämpf

Pharmazeutisches Institut der Universität Bern,
Pharmakognostische Abteilung

Einleitung

Da die Schweizerische Eidgenossenschaft als Mitglied des Europarates den im «accord partiel» (1) beschriebenen Verpflichtungen nachkommen muß, hat sie somit dafür zu sorgen, daß die Bände der Europäischen Pharmakopöe (Ph. Eur.) Bestandteil der Landespharmakopöe, der Ph. Helv. VI, werden. Bisher sind von der Ph. Eur. die Bände I-1969, II-1971 und III-1975 herausgekommen. Bereits ist der erste Band als Supplement I-1973 in die Ph. Helv. VI integriert worden. Der soeben erschienene Band III (2) beschreibt unter den «méthodes de pharmacognosie» den «appareil pour le dosage des huiles essentielles dans les drogues végétales». Mit der Integration dieses Bandes in unsere Pharmakopöe wäre dann diese Apparatur zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Pharmakopöe-Drogen heranzuziehen, was 1978 der Fall sein wird (3).

In der vorliegenden Arbeit geht es in einem ersten Teil darum, den Anfängen und der Entwicklung dieser Art der Bestimmung von ätherischem Oel nachzugehen. Im zweiten Teil werden dann die Apparaturen der Ph. Helv. VI und der Ph. Eur. miteinander verglichen.

Allgemeines

Bei der Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Drogen haben sich im Laufe der Jahre die folgenden beiden Methoden durchgesetzt:

- Volumetrisches Verfahren oder Destillationsmethode,
- Oxidationsverfahren nach *Hadorn* (4) oder Diffusionsmethode.

Die volumetrische Methode findet praktisch in allen Pharmakopöen Anwendung, wogegen die Methode nach *Hadorn* im Schweizerischen Lebensmittelbuch (5) aufgeführt ist. Die Bestimmungsmethoden für die ätherischen Oele bei Drogen sind Konventionsmethoden, mit anderen Worten, es können nur reproduzierbare

Werte erzielt werden, wenn unter genauer Einhaltung derselben Vorschrift gearbeitet wird. *Wichtl* (6) spricht bei den volumetrischen Verfahren von einer Fehlerbreite von ± 3 bis $\pm 10\%$. Bei einem Vergleich der beiden oben genannten Methoden durch *Hadorn* (7) hat sich herausgestellt, daß mit dem Destillationsverfahren im allgemeinen höhere Werte, aber weniger große Streuungen erhalten wurden als nach der Diffusionsmethode. Diese bessere Reproduzierbarkeit ist darauf zurückzuführen, daß die Destillationsmethode auch bei ungeübteren Analytikern recht gute Resultate liefert. Das Diffusionsverfahren hingegen fordert eine gewisse Erfahrung. Bei beiden Verfahren zusammen ermittelte *Hadorn* (7) relative Standardabweichungen im Durchschnitt von $\pm 6,8\%$. Das Destillationsverfahren auf der Basis des Rücklaufprinzipes ist die Grundlage aller nachfolgend besprochenen Apparaturen. Das Kondensat wird während der ganzen Dauer der Destillation in den Siedekolben zurückgeführt, wobei sich das ätherische Oel an der Wasseroberfläche abscheidet. Die Kondensation des Dampfes kann nach den beiden folgenden Möglichkeiten geschehen:

- a) absteigender Kühler,
- b) Pilzkühler.

Den absteigenden Kühler verwenden die folgenden Pharmakopöen: Das österreichische Arzneimittelbuch (8), das DAB 7 West (9) und Ost (10) sowie die britische Pharmakopöe (11).

Als Beispiel für eine Anlage, welche die Kühlung nach dem absteigenden Prinzip verwendet, sei der Apparat des DAB 7 Ost angeführt (s. Abbildung 1).

Bei diesen Geräten haben wir es praktisch mit einem geschlossenen System zu tun, im Gegensatz zu den mit Pilzkühler versehenen Apparaten, bei denen der Kühler vollkommen entfernt werden kann, was wiederum als sehr angenehm empfunden wird, wenn die Apparatur gereinigt werden muß. Eine Minderheit, nämlich die schweizerische Pharmakopöe (12) und die amerikanische Pharmakopöe des Jahres 1950 (13), verwenden diese Apparatur. Die Abbildung 2 zeigt den Apparat der USP XIV.

Die Destillation erfolgt unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels (z. B. Xylol oder Dekalin), wenn das zu bestimmende ätherische Oel ein spezifisches Gewicht aufweist, welches größer als 1 ist. In diesem Fall würde ohne Zusatz der organischen Phase das ätherische Oel absinken, und das Volumen könnte nicht abgelesen werden in der Meßskala.

Die Apparatur der Ph. Helv. VI

Die Apparatur der Sexta geht auf eine Modifikation von *Flück* und Mitarbeitern (14) zurück, die ihrerseits auf der erstmals von *Clevenger* (15) entwickelten basiert. Die endgültige Form dieses Gerätes, wie es in der Ph. Helv. VI aufgeführt ist, weist zwei verschiedene Meßskalen, eine obere von 2 ml und eine untere von 1 ml Volumen auf, wobei die obere in 1/20 ml und die untere in 1/100 ml eingeteilt ist. Der Grund hierfür konnte nicht in Erfahrung gebracht werden,

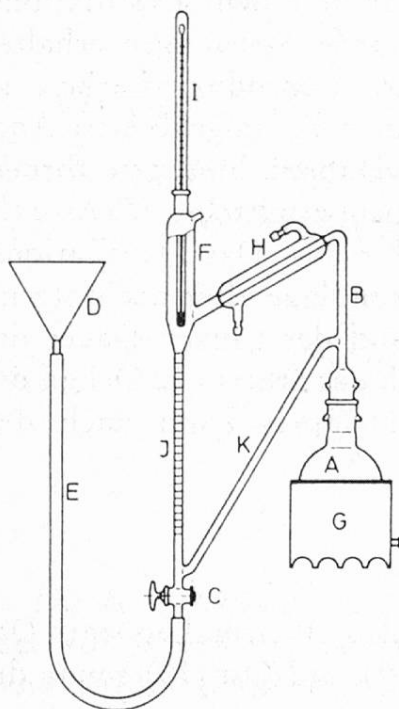


Abb. 1. DAB 7 / DDR

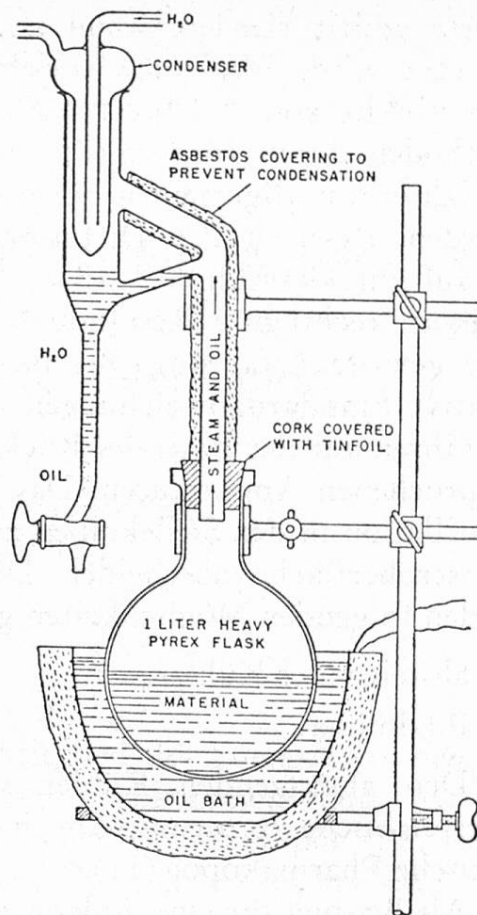


Abb. 2. USP XIV

denn die Sexta schreibt ausdrücklich vor, daß der Gehalt an ätherischem Oel in der unteren Meßskala abzulesen ist.

Nach der «Pharmakognostisch-chemischen Analyse» von *Wichtl* (6) dient die untere Skala nur der Volumenbestimmung der Hilfsphase (Xylol), ohne daß eine Begründung hierfür gegeben wird.

Schon *Bauer* und *Pobloudek* (16) fanden bei ihrem Versuch im Jahre 1942, daß Apparate mit Rückfluß- oder Pilzkühler niedrigere Werte ergeben als solche mit absteigender Kühlvorrichtung. Dieser Sachverhalt wurde kürzlich von *Zürcher* und *Hadorn* (17) bestätigt, indem sie mit der Sexta-Apparatur während der Destillation Verluste an leichtflüchtigen Bestandteilen des ätherischen Oeles feststellten, was am intensiven Geruch während der Destillation zu erkennen war. Sie bauten deshalb eine Destillationsapparatur mit einem wirksamen, geschlossenen Kühlsystem. *Kast* (18) hat außerdem festgestellt, daß mit der Pharmakopöe-Apparatur bei ätherischen Oelen mit relativ hohem Dampfdruck (z. B. *Oleum menthae*) ein Oelverlust möglich ist, was einer zu starken Erhitzung zuzuschreiben ist.

Die Abbildung 3 zeigt die endgültige Form der Ph. Helv. VI-Apparatur.

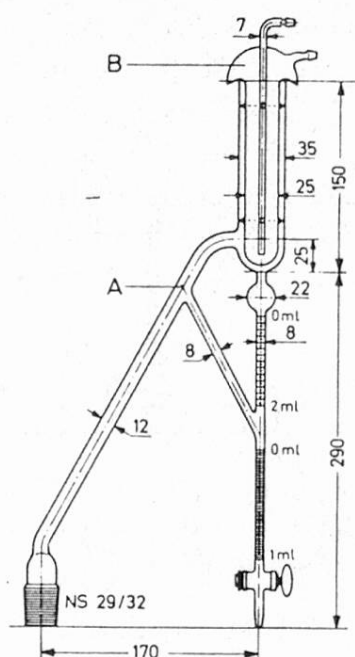


Abb. 3. Ph. Helv. VI

Die Apparatur der Ph. Eur., Bd. III

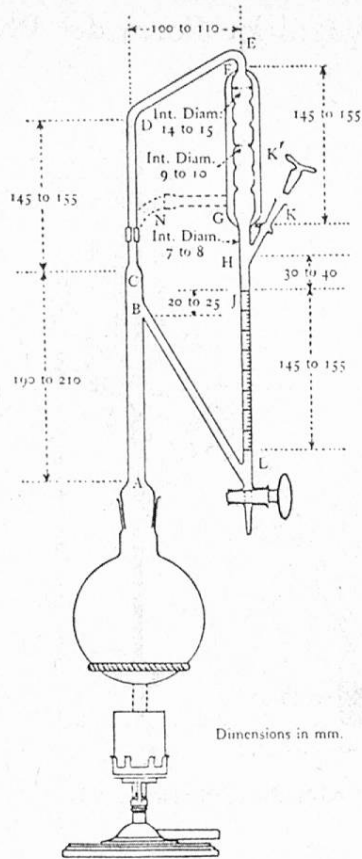
Am Beispiel der Europaea-Apparatur ist recht interessant die Entwicklung dieses Gerätes zu verfolgen. Die unter «Die Apparatur der Ph. Helv. VI» erwähnten prinzipiellen Mängel sind behoben: sie besteht aus einem geschlossenen System mit einem absteigenden Kühler, welcher eine Ueberhitzung verunmöglicht. Als Grundlage für die Apparatur der Ph. Eur. hat das Gerät der BP 53 (19) nach *Middleton* und *Cocking* (20) gedient.

Die Entwicklung der Ph. Eur. Apparatur wird in der Abbildung 4 illustriert.

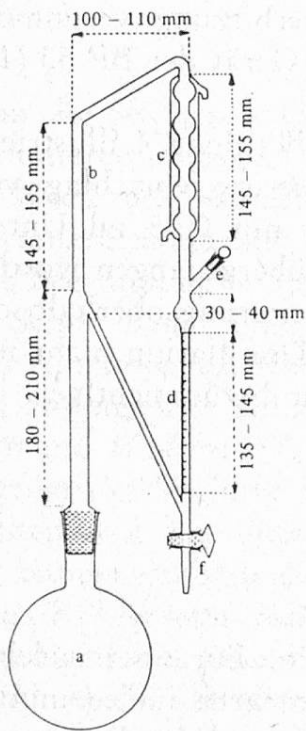
An der Apparatur des OeAB 9 (8) wurde der Verbesserungsvorschlag von *Wichtl* (21) berücksichtigt, indem von einem 4-ml-Meßrohr mit 0,05 ml Unterteilung zu einem solchen von 1 ml mit 0,01 ml Unterteilung übergegangen worden ist. Dies erfordert das Anbringen einer olivenförmigen Erweiterung oberhalb des Meßrohres. Der Forderung von *Stahl* (22), wonach bei der Destillation nicht nur die Zeit, sondern auch die Destillationsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist, wurde in der Ph. Eur.-Version Rechnung getragen.

Bemerkungen zur Ph. Eur.-Apparatur

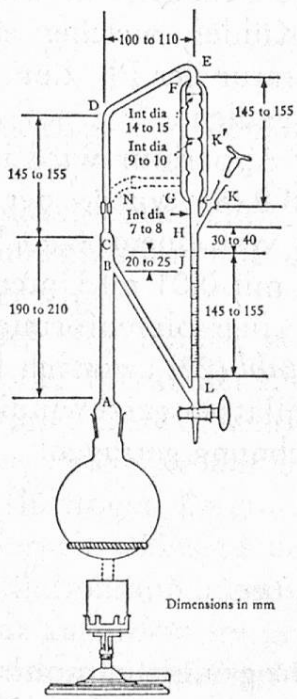
In den bisher erschienenen Drogenmonographien der Ph. Eur., bei welchen der Gehalt an ätherischem Oel bestimmt wird, ist nach Vorschrift in jedem Fall vorgängig die Apparatur unter Zusatz von 1,0 ml Xylol während der Dauer von 30 Minuten in Betrieb zu nehmen. Nach *Wichtl* (21) ist die Verwendung dieses



Dimensions in mm.

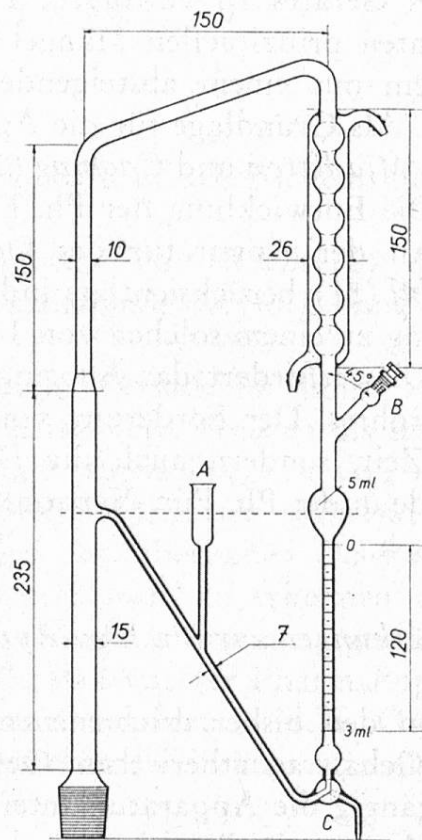


OeAB 9



Dimensions in mm.

BP 73



Ph. Eur.

organischen Lösungsmittels ungeeignet, weil dessen Dampfdruck bei Zimmertemperatur bereits 10 mm Hg beträgt, und sich daher bei länger dauernden Bestimmungen Xylolverluste stark bemerkbar machen. Als Verbesserung wird von ihm Dekalin vorgeschlagen. Beim Destillieren der Droge schreibt die Ph. Eur. Destillationszeiten vor, welche zwischen 2 und 4 Stunden variieren. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob allenfalls der Zusatz von Xylol belassen werden könnte, wenn nach der Arbeitsvorschrift des DAB 7 West (9) vorgegangen würde. Im folgenden ist die Vorschrift des DAB 7 West mit derjenigen der Ph. Eur. verglichen:

DAB 7 West:	Ph. Eur.:
Droge + 0,2 ml Xylol + 300 ml H ₂ O	vorgeschriebene Menge H ₂ O + 1,0 ml Xylol
} 2 h dest.	} *
Reinigen der Apparatur; 0,2 ml Xylol + 300 ml H ₂ O	+ vorgeschriebene Menge Droge
} 2 h dest.	**

* 30 min dest.

** 2 bis 4 h dest., je nach Droge.

Wie der Vergleich zeigt, wird im DAB 7 der Xylolwert bestimmt, indem bei den beiden Bestimmungen einzig die An- bzw. Abwesenheit der Droge den Unterschied ausmacht. Insbesondere sind in beiden Fällen die Menge des zugesetzten Xylols und die Destillationsdauer identisch. Für die Einhaltung der Destillationsgeschwindigkeiten bei der Ph. Eur.-Apparatur — die vorgeschriebenen Werte variieren zwischen 2, 3, 3,5 und 4 ml/min — müßte m. E. an der Ausbuchtung über dem Meßrohr eine entsprechende Graduierung noch angebracht werden. Bei der bestehenden kreiselförmigen Ausbuchtung, für welche lediglich ein Volumen von 5 ml vorgeschrieben ist, bereitet es Mühe, die geforderte Destilliergeschwindigkeit einzuhalten. Im weiteren wurde von der schweizerischen Delegation in Straßburg ein Antrag, der auf Arbeiten von Frau S. Weber (Eidgenössisches Pharmakopöelaboratorium, Bern) beruht, gestellt, daß das vorhandene 3-ml-Meßrohr mit der 0,05-ml-Unterteilung durch ein solches von 1 ml und 0,01 ml analog demjenigen der Ph. Helv. VI zu ersetzen sei (23).

Zusammenfassung

Es wurden die Apparate und Methoden der Ph. Helv. VI und der Ph. Eur. zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Drogen mittels Wasserdampfdestillation miteinander verglichen.

Bei der Ph. Eur.-Version sind die sich aus den Arbeiten von *Hadorn* (geschlossenes System), *Kast* (absteigender Kühler), *Stahl* (Bestimmung der Destillationsgeschwindigkeit) und *Wichtl* (Meßkala) ergebenden Verbesserungen berücksichtigt.

Ein Vorbehalt bezüglich der Verwendung von Xylol wird angebracht, und eine apparative Modifikation zur besseren Erfassung der Destillationsgeschwindigkeit sowie eine Abänderung der Arbeitsvorschrift im Sinne des DAB 7 West werden vorgeschlagen.

Résumé

Les appareils et les méthodes de la pharmacopée helvétique VI et de la pharmacopée européenne pour le dosage des huiles essentielles dans les drogues végétales par distillation à la vapeur d'eau sont comparés. Les propositions d'amélioration de *Hadorn* (système clos), *Kast* (réfrigérant vertical), *Stahl* (indication de la vitesse de distillation) et *Wichtl* (tube gradué) ont été réalisées dans l'appareil de la pharmacopée européenne.

Une réserve est faite à l'égard de l'emploi du xylène et des améliorations sont proposées concernant l'appareil européen et un meilleur contrôle de la vitesse de distillation, de même qu'une modification du mode opératoire.

Summary

The apparatuses and the proceeding prescriptions of the Swiss and the European Pharmacopoeia for determination of essential oils in vegetable drugs by water distillation are compared with each other. The propositions for improvement by *Hadorn* (closed system), *Kast* (condenser with declined level), *Stahl* (rate of distillation) and *Wichtl* (graduated tube) have been realised in the European apparatus.

A reserve is made concerning the use of xylene and improvements are proposed concerning the rate of distillation and the proceeding prescription of the European Pharmacopoeia method.

Literatur

1. Europäische Pharmakopöe, Band I, S. 21, Schweizer Ausgabe 1975.
2. Pharmacopée Européenne, Volume III, S. 69. Maisonneuve S. A., 57-Sainte-Ruffine, France 1975.
3. Pers. Mitt. von Prof. Dr. E. Steinegger, Präsident der Eidg. Pharmakopöekommission, Bern.
4. *Hadorn, H.* und Mitarb.: Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen und Drogen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **45**, 200—221 (1954).
5. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 2. Band, Methode 37 A/05. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1970.
6. *Wichtl, M.*: Die Pharmakognostisch-chemische Analyse, S. 276. Akademische Verlagsanstalt, Frankfurt/Main 1971.
7. *Hadorn, H.*: Vergleichende Untersuchungen über ätherische Oelbestimmung in Gewürzen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **53**, 43—50 (1962).
8. Oesterreichisches Arzneibuch (OeAB), 9. Ausgabe, S. 67. Oesterreichische Staatsdruckerei, Wien 1960.

9. Deutsches Arzneibuch, 7. Ausgabe, S. 41. Deutscher Apotheker-Verlag, Stuttgart, Govi-Verlag GmbH, Frankfurt 1968.
10. Deutsches Arzneibuch (DDR), 7. Ausgabe, Kap. XI, 5.0.01, Prüfung von Drogen. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
11. British Pharmacopoeia 1973 (BP), Appendix IX E, A 87. Her Majesty's Stationary Office, London 1973.
12. Pharmacopoea Helvetica, Editio Sexta, Band I, S. 175. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1971.
13. The Pharmacopoeia of the United States of America (USP), Fourteenth Revision, S. 781. Mack Printing Company, Easton, PA, 1950.
14. *Flück, H., Hegnauer, R. und Hoffmann, F.*: Festschrift P. Casparis, S. 61 (1949).
15. *Clevenger, J. F.*: Apparatus for the determination of volatile oil. J. Am. Pharm. Assoc. **17**, 345—349 (1928).
16. *Bauer, K. H. und Pobloudek, L. R.*: Pharm. Ind. **9**, 181 (1942); zit. nach *Wichtl, M.*: Probleme bei der Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen. Scientia pharm. **22**, 48—53 (1954).
17. *Zürcher, K. und Hadorn, H.*: Apparatur zur Isolierung des ätherischen Oeles aus Gewürzen mit einer Vorrichtung zur Entnahme für GC-Untersuchungen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65**, 466—469 (1974).
18. *Kast, C.*: Probleme der Zerkleinerung von Drogen unter besonderer Berücksichtigung des Wirkstoffgehaltes. Diss. ETHZ, S. 70, 1964.
19. British Pharmacopoeia 1953 (BP), S. 765. The Pharmaceutical Press, 17 Bloomsbury Square, London WC1 1953.
20. *Middleton und Cocking*: Quart. J. Pharm. Pharmacol. **8**, 435 (1935); zit. nach *Wichtl, M.*: Probleme bei der Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen. Scientia pharm. **22**, 48—53 (1954).
21. *Wichtl, M.*: Probleme bei der Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen. Scientia pharm. **22**, 48—53 (1954).
22. *Stahl, E. und Fuchs, J.*: Dünnschicht-Chromatographie zur Kennzeichnung von Arzneibuchdrogen. Deut. Apotheker Ztg. **108**, 1227—1231 (1968).
23. Pers. Mitt. Präsident der Subkommission Pharmakognosie der EPK, Bern.

Dr. R. Kämpf
 Pharmazeutisches Institut der
 Universität Bern
 Abteilung für Pharmakognosie
 Sahlistraße 10
 CH-3012 Bern