

Beitrag zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Arzneidrogen durch kontinuierliche Wasserdampfdestillation

Autor(en): **Stucki, K. / Kämpf, R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **68 (1977)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982242>

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.

Beitrag zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Arzneidrogen durch kontinuierliche Wasserdampfdestillation

K. Stucki und R. Kämpf

Pharmazeutisches Institut der Universität Bern

Pharmakognostische Abteilung, Bern

Bereits in einer früheren Publikation hat *Kämpf* (1) die Apparate und Methoden der Ph. Helv. VI (2) und der Ph. Eur. (3) zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Drogen mittels Wasserdampfdestillation besprochen und miteinander verglichen. Hier soll nun näher auf den damals angebrachten Vorbehalt bezüglich der Verwendung von Xylol eingegangen und die Vorschläge für eine Abänderung der Arbeitsvorschriften sowie für eine apparative Modifikation geprüft werden.

Xylol als Hilfsphase

Seit sich zur quantitativen Bestimmung von ätherischem Oel in Drogen die verschiedenen Apparaturen, die nach dem Clevenger-Prinzip (4) der kontinuierlichen Rücklaufdestillation arbeiten, immer mehr durchzusetzen vermochten, hat es nicht an Versuchen gefehlt, neben unzähligen apparativen Modifikationen auch durch Verwendung verschiedener Hilfsphasen und Zusätze (Glycerin, Salze u. a.) diese Bestimmungsmethode zu verfeinern. So hat *Schirm* (5) gezeigt, daß durch Vorlegen von gewissen wasserunlöslichen, organischen Lösungsmitteln mit einem spezifischen Gewicht kleiner als eins Bestimmungsfehler, die dadurch entstehen, daß sich die überdestillierten wasserlöslichen Anteile des ätherischen Oeles wiederum im Kondenswasser lösen, stark vermindert werden können. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich nicht nur der wasserunlösliche Oelanteil in der Hilfsphase löst, sondern sich auch bei jedem z. T. wasserlöslichen Anteil ein bestimmtes Lösungsgleichgewicht zwischen beiden Phasen bildet, was eine zusätzliche Volumenvergrößerung der organischen Lösungsmittelphase zur Folge hat. Eine solche Hilfsphase eignet sich zudem ausgezeichnet zur Verhinderung der bei einigen Drogen (e. g. *Fructus foeniculi*) leicht entstehenden Emulsions- und Tröpfchenbildung, die eine saubere Trennung des ätherischen Oeles vom Wasser und somit eine genaue volumetrische Bestimmung ausschließt. Schließlich ermöglicht sie auch, diejenigen ätherischen Oele zu erfassen, die spezifisch schwerer sind als

Wasser. Diese werden in eine spezifisch leichtere Lösung überführt, was eine klare Abscheidung auf der Wasseroberfläche zur Folge hat. Während nun z. B. *Schirm* (5), *van Os* (6) u. a. im allgemeinen gute Erfahrungen mit Xylol gemacht haben, lehnen *Clevenger* (4) und *Wichtl* (7) Xylol ab, da nach ihnen aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes des Xylols bereits bei Zimmertemperatur zusätzliche Fehlerquellen entstehen. *Wichtl* (7) will zwar nicht generell auf die Vorlage eines organischen Lösungsmittels verzichten, gibt jedoch dem Dekalin den Vorzug. Wie aber *van Os* (6) festgestellt hat, weist das Xylol wohl einen höheren Dampfdruck auf, zeichnet sich aber gegenüber Dekalin durch geringere Dichte und eine bessere Mischbarkeit mit ätherischen Ölen aus. Wenn nun eine gewisse Verflüchtigung des Lösungsmittels sicherlich vorhanden ist, muß aber doch berücksichtigt werden, daß dies in einem gewissen Maße ebenso für das ätherische Öl an sich der Fall ist. Versuche von *Kuhn* (8), *Grable-Höltzel* (9) und *Spegg* (10) gingen dahin zu zeigen, daß die bei der Destillation beobachteten Xylolverluste nicht einfach durch Verdunsten entstehen, sondern durch den Umstand, daß sich die Droge, die Destillationsflüssigkeit und der Luftraum mit Xylol sättigen.

Versuche zur Bestimmung des Xylolverlustes

Vorgehen

Die Versuche wurden mit der von der Ph. Eur. (3) vorgeschriebenen Apparatur durchgeführt, wobei jeweils ein 500-ml-Rundkolben und 200 ml Wasser als Destillationsflüssigkeit verwendet wurden. Vor Beginn der Destillation wurden in die Ausbuchtung über dem Meßrohr 1,0 bzw. 0,5 oder 0,2 ml Xylol hineinpipettiert. Anschließend wurde mit einem Universal-Heizmantel für Kolben (Typ MUL*) erhitzt und eine halbe Stunde lang mit einer Destillationsgeschwindigkeit von ca. 2,5 ml/min destilliert. Daraufhin entfernte man die Heizquelle. Nach 10 min erfolgte das genaue Ablesen der Xylolmenge im 1-ml-Meßrohr mit 0,01-ml-Unterteilung. Es wurde erneut erhitzt und nach den angegebenen Zeitintervallen die Xylolmenge wieder abgelesen.

Resultate

siehe Tabelle 1.

Diskussion der Resultate

Die eigenen Versuche ergaben, daß der Xylolverlust bei einer Zimmertemperatur von 20 ± 2 Grad C relativ konstant und mit durchschnittlich 0,004 bis 0,006 ml pro Stunde im Verhältnis zur Ablesegenauigkeit doch relativ gering ist. Auf-

* Müller & Krempel AG, Freiestraße 12, 3012 Bern

Tabelle 1. Xylolverlust

Versuch	Dest.zeit (h)	Vorlage Xylol (ml)	Xylolverlust absolut (ml)	Xylolverlust pro h (ml)
I	0	0,50		
	2	0,485	0,015	0,0075
	2	0,475	0,01	0,005
	2	0,465	0,01	0,005
	2	0,46	0,005	0,0025
II	0	0,50		
	2	0,49	0,01	0,005
	6	0,455	0,035	0,0056
III	0	0,51		
	4	0,485	0,025	0,006
	4	0,465	0,02	0,005
IV	0	0,97		
	8	0,93	0,04	0,005
V	0	0,49		
	8	0,445	0,045	0,0056
VI	0	0,52		
	8	0,48	0,04	0,005
VII	0	0,52		
	8	0,485	0,035	0,004
VIII		0,2		
	8	0,16	0,04	0,005
IX		1,0		
	8	0,95	0,05	0,0063

fallenderweise ändert sich dieser Wert kaum, auch wenn statt 1 ml nur 0,5 ml oder 0,2 ml Xylol vorgelegt wird.

Arbeitsvorschriften des DAB 7 West und der Ph. Eur.

Es wurden nun mit der Apparatur der Ph. Eur. nach der Versuchsanordnung von *Kämpf* (1) die Arbeitsmethoden des DAB 7 West (11) und der Ph. Eur. (3) verglichen. Die beiden Vorgehen seien hier zum Vergleich nebeneinander gestellt:

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

* 30 min dest.

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

Tabelle 2

Parallelversuch mit Folium salviae. Einwaage: 10 g Droge (gem. Ph. Helv. VI)

Bestimmungsmethode	DAB 7 West (Gehalt in Vol/Gew.‰)	Ph. Eur. (Gehalt in Vol/Gew.‰)	Differenz
I mit Xylol*	1,9	1,8	+ 5,6‰ (4,4—6,7‰)
II mit Xylol*	1,9	1,8	+ 5,6‰
III mit Xylol*	2,0	1,9	+ 5,3‰ (4,1—6,4‰)
IV ohne Xylol	1,9		
V ohne Xylol	1,9		

* Xylolverlust 0,004—0,006 ml/h (s. Tabelle 1)

Tabelle 3. Parallelversuch mit Fructus anisi

Versuch	Vorschrift	DAB 7 West (Gehalt in Vol/Gew.‰)	Ph. Eur. (Gehalt in Vol/Gew.‰)	Differenz
I	Einwaage 25 g Dest.dauer 2 h (gem. Ph. Eur.)	2,12	2,08	+ 1,9‰ (1,5—2,3‰)
II		2,16	2,12	+ 1,9‰
III		2,0	1,96	+ 2,0‰ (1,6—2,5‰)
IV	Einwaage 10 g Dest.dauer 4 h (gem. Ph. Helv. VI)	2,5	2,3	+ 8,7‰ (7,0—10,4‰)
V		2,6	2,4	+ 8,3‰ (6,6—10,0‰)
VI		2,5	2,3	+ 8,7‰

Diskussion der Resultate

Es hat sich gezeigt, daß die Methode des DAB 7 West (11) nicht ohne weiteres auf die Ph. Eur.-Apparatur übertragen werden kann. Diese erfordert nämlich, daß zuerst vor der Drogenbestimmung und anschließend bei Bestimmung des Xylolwertes genau 0,20 ml Xylol in die Apparatur hineinpipettiert werden. Im Unterschied zur DAB-Apparatur, muß jedoch bei der Ph. Eur.-Apparatur beim Vorlegen des Xylols die Pipette schräg gehalten werden, um die Hilfsphase ins System zu bringen, was eine nicht unbedeutende Fehlerquelle darstellt. Die Ph. Eur. hat dieses Problem dadurch umgangen, daß sie die vorgelegte Menge Xylol nach einer halbstündigen Destillation noch einmal genau im Meßrohr der Apparatur ablesen läßt. Zusätzlich wird nach *Spegg* (10) die Aussagekraft des Xylolwertes, wie er nach DAB 7 West mit reinem Wasser als Destillationsflüssigkeit bestimmt wird, dadurch eingeschränkt, daß er sich bei der gleichzeitigen Anwesenheit von ätherischen Oelen je nach deren Zusammensetzung ziemlich verändern kann. Zieht man dazu noch den Mehraufwand an Zeit in Betracht — die Apparatur muß zusätzlich einmal mehr gründlich gereinigt werden — scheint uns, daß sich für eine praxisorientierte Bestimmungsmethode doch die Vorschrift der Ph. Eur. besser eignet, obwohl sie die Xylolverluste, die während der Destillation immer in kleinem Maße erfolgen, nicht berücksichtigt. Diese unterliegen aber — wie die Versuche in Tabelle 1 zeigten — bei einer Zimmertemperatur von 20 ± 2 Grad C nicht großen Schwankungen. Die Streuung der Resultate kann somit bei der Ph. Eur. kleiner gehalten werden, denn sie hat den Vorteil, daß der Ablesefehler bei der Xylolwertbestimmung eliminiert werden kann. Daß dieser Ablesefehler z. B. bei einer zweistündigen Destillation relativ groß ist, geht daraus hervor, daß der Xylolverlust in dieser Zeit durchschnittlich 0,01 ml beträgt. Eine solche Menge kann aber selbst mit einem 1-ml-Meßrohr, das eine 0,01-ml-Unterteilung aufweist, nur ungenau erfaßt werden.

Da nach *Spegg* (10) der Xylolwert mit steigender Temperatur im Oelabscheidungsraum steil ansteigt, wird bei Temperaturen die über 22°C liegen, eine zusätzliche Bestimmung des Xylolwertes und die entsprechende Korrektur des Endresultates allerdings unumgänglich sein.

Es muß hier noch einmal darauf hingewiesen werden, daß es doch in erster Linie darum geht, eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der Resultate zu erlangen, nicht aber um unbedingt den absoluten Gehalt an ätherischem Oel bestimmen zu wollen.

Apparative Modifikationen

Destillationsgeschwindigkeit

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es bei einer Konventionmethode wie derjenigen der Aetherisch-Oel-Bestimmung unbedingt notwendig, daß die vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen peinlich genau eingehalten werden. Dazu gehört neben den wichtigen Faktoren wie Einwaage, Zerkleinerungsgrad

der Droge, Wassermenge und Destillationszeit auch die Destillationsgeschwindigkeit. Nach *Kämpf* (1) könnte eine präzisere und schnellere Einstellung der Destillationsgeschwindigkeit erreicht werden, wenn bei der Ph. Eur.-Apparatur die 5-ml-Ausbuchtung über dem Meßrohr mit einer 1-ml-Unterteilung versehen würde. Tatsächlich erwies sich eine solche Graduierung als sehr praktisch, und zwar vor allem dann, wenn mit dem Bunsenbrenner erhitzt wurde, da diese Heizquelle eine häufige Neueinstellung erfordert. Wird allerdings zum Erhitzen ein elektrischer Heizmantel für Kolben mit konstanter Heizleistung verwendet, braucht die Destillationsgeschwindigkeit nicht jedesmal neu geregelt zu werden, so daß eine zusätzliche Graduierung der Ausbuchtung nicht mehr unbedingt erforderlich ist.

Es wäre hier noch anzufügen, daß sich elektrische Kolbenerhitzer mit stufenlos regulierbarer Heizleistung nach unserer Erfahrung für die Destillation ausgesprochen gut eignen. Dies nicht nur weil einerseits die Heizleistung schnell und leicht reproduzierbar ist, sondern auch weil andererseits das Destillationsgut — immer verglichen mit der Gasbeheizung — gleichmäßig erhitzt werden kann wegen der größeren Oberfläche der Beheizung.

Meßrohr

Zum Schluß soll noch einmal auf den von der schweizerischen Delegation (12) in Straßbourg gestellten Antrag eingegangen werden. Das 3-ml-Meßrohr mit der 0,05-ml-Unterteilung, wie es die Ph. Eur. (3) vorschreibt, soll durch ein solches von 1 ml und 0,01-ml-Unterteilung ersetzt werden, analog der Sexta (2).

Da die Ph. Helv. VI im allgemeinen mit viel niedrigeren Drogeneinwaagen als die Ph. Eur. auskommt, würde durch das genauere Meßrohr die Integration der Ph. Eur.-Apparatur in die Ph. Helv. VI stark vereinfacht, könnten doch dann die Einwaagen der Sexta, die sich in der Praxis gut bewährt haben, beibehalten werden. Für die bei diesen Einwaagen resultierenden Oelmengen würde eine 0,05-ml-Unterteilung eindeutig eine zu große Ungenauigkeit darstellen. Die nachfolgend aufgeführte Tabelle der vergleichenden Bestimmungen mit *Fructus anisi* hat im Prinzip keine Unterschiede gezeigt bei Einwaagen von 10 g (Ph. Helv. VI) und 25 g Droge (Ph. Eur.).

Meßwerte zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Fructus anisi

Die Bestimmungen wurden mit der Apparatur der Ph. Eur., die ein 1-ml-Meßrohr aufwies, durchgeführt (Tabelle 4).

Dank

An dieser Stelle sei Herrn Prof. Dr. *E. Steinegger* für die Durchsicht des Manuskripts und Frau *I. M. Lumpi* für die Sekretariatsarbeiten bestens gedankt.

Tabelle 4. Bestimmung des ätherischen Oelgehaltes von Fructus anisi.

Bestimmungsmethode nach	Destillationszeit: (h)	Xylolvorlage (ml)	Einwaage	
			25 g	10 g
Ph. Eur.	2	ca. 0,2	2,1 ⁰ / ₀ 2,0 ⁰ / ₀ 2,1 ⁰ / ₀	2,0 ⁰ / ₀ 1,9 ⁰ / ₀ 1,9 ⁰ / ₀
Ph. Helv. VI	4	—	2,4 ⁰ / ₀ — 2,3 ⁰ / ₀ —	2,4 ⁰ / ₀ 2,3 ⁰ / ₀ 2,3 ⁰ / ₀ 2,3 ⁰ / ₀
Ph. Eur./Ph. Helv.	4	ca. 0,2	2,4 ⁰ / ₀ 2,4 ⁰ / ₀	2,3 ⁰ / ₀ 2,4 ⁰ / ₀

Zusammenfassung

Der Xylolverlust bei der Verwendung von Xylol als Hilfsphase für die Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen erwies sich als relativ gering und konstant.

Es zeigte sich die Ueberlegenheit der Arbeitsvorschrift der Ph. Eur. (3) gegenüber derjenigen des DAB 7 West (11).

Zwei von *Kämpf* (1) besprochene Modifikationsvorschläge für die Ph. Eur.-Apparatur wurden geprüft: Während sich die vorgeschlagene Graduierung der Ausbuchtung über dem Meßrohr bei Verwendung einer elektrischen Heizquelle erübrigt, führt das Ersetzen des 3-ml-Meßrohrs durch ein 1-ml-Meßrohr zu einer besseren Ablesbarkeit, und damit ist es möglich, auch bei niedrigen Drogeneinwaagen reproduzierbare Resultate zu erhalten.

Résumé

On a constaté que la perte de xylène lors de l'emploi de xylène comme phase auxiliaire pour le dosage des huiles essentielles dans les drogues végétales était relativement faible et constante. Le mode opératoire de la pharmacopée européenne est préférable à celui du DAB 7 Ouest. Deux propositions de modification discutées par *Kämpf* (1) pour l'appareil de la Ph. Eur. sont examinées: une graduation du renflement situé au dessus du tube de mesure, comme il avait été proposé, n'est pas nécessaire si une source de chaleur électrique est employée. Par contre, en remplaçant le tube gradué de 3 ml par un de 1 ml, la précision est meilleure et des résultats reproductibles sont obtenus même avec de petites prises d'essai.

Summary

The loss of xylene during the application of xylene as auxiliary phase for the determination of essential oils in vegetable drugs turned out to be low and constant. The proceeding prescription of the European Pharmacopoeia gave better results than that of the German Pharmacopoeia. Two proposals of *Kämpf* (1) for improving the Euro-

pean apparatus are examined: if an electric heating source is used, the proposed graduation on the swelling above the graduated tube is superfluous. A replacement of the 3-ml-tube through a 1-ml-tube gives the possibility to determine the volume with greater precision and therefore the results are well reproducible even if the weight of the sample to be examined is low.

Literatur

1. *Kämpf, R.*: Vergleich der Ph. Helv. VI- und der Ph. Eur.-Apparatur zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen mittels der Methode der Wasserdampfdestillation. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **67**, 192—199 (1976).
2. Pharmacopoea Helvetica, Editio Sexta, Band I, S. 175. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1971.
3. Pharmacopée Européenne, Volume III, S. 69. Maisonneuve SA, 57-Sainte-Ruffine, France 1975.
4. *Clevenger, J. F.*: Apparatus for the determination of volatile oil. J. Am. Pharm. Assoc. **17**, 345—349 (1928).
5. *Schirm, M.*: Vergleichende Untersuchungen über die Gehaltsbestimmung von ätherischem Oel in Drogen nach dem Destillationsverfahren. Deut. Apotheker Ztg. **93**, 273—280 (1953).
6. *van Os, F. H. L.*: Le dosage de l'huile essentielle dans les drogues végétales. Pharm. Weekblad **100**, 377—399 (1965).
7. *Wichtl, M.*: Probleme bei der Bestimmung des ätherischen Oels in Drogen. Sci. Pharm. **22**, 48—53 (1954).
8. *Kuhn, A.*: Schnellmethode zur Bestimmung ätherischer Oele in Drogen und Pflanzen. Pharm. Ztg. **79**, 99—100 (1934).
9. *Grable A. und Hölzfel, C.*: Zur Wertbestimmung von Kamillenblüten im Apothekenlaboratorium. Deut. Apotheker Ztg. **103**, 1401—1403 (1963).
10. *Spegg, H.*: Rücklaufdestillation der Kamille. Deut. Apotheker Ztg. **106**, 959—962 (1966).
11. Deutsches Arzneibuch, 7. Ausgabe, S. 41/2. Deutscher Apotheker-Verlag, Stuttgart, Govi-Verlag GmbH, Frankfurt 1968.
12. Pers. Mitt. Präsident der Subkommission Pharmakognosie der Eidg. Pharmakopöekommission, Bern.

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