am Tiegeldeckel finden und die kleine Mühe des subtileren Mischens lohnt sich reichlich durch einen glatten Verlauf der Arbeit, die sonst grade nicht zu den leichten Aufgaben des Analytikers zu rechnen ist.

Seit mehreren Jahren benutze ich, wie auch viele meiner Bekannten, dieses Aufschliessverfahren mit grossem Vortheil, wozu der Umstand, dass man mit einem viel kleineren Tiegel eine grössere Masse aufschliessen kann bei den andauernd hohen Preisen von Platingeräthen gewiss auch gezählt werden kann.

Ein Beitrag zur chemischen Untersuchung von Pfefferpulver.

Von

W. Lenz.

Die chemische Untersuchung des Pfefferpulvers gibt zur Zeit nur in den seltensten Fällen Aufschluss über eine stattgehabte Verfälschung. So bestimmte z. B. A. W. Blyth*) Totalasche und in Wasser lösliche Asche, Feuchtigkeit, alkoholisches und wässriges Extract und Ammoniak im Wasserauszuge. M. Biechele,**) C. H. Wolff,**) E. Borgmann***) halten sich an Alkoholextract, Asche und Trockenverlust. Dass die Wägung so wenig definirter Körper, wie es wässrige, alkoholische, ätherische etc. Extracte sind, wenig geeignet zur Entdeckung einer Verfälschung ist, dürfte allgemein anerkannt sein und ist bereits wiederholt offen ausgesprochen worden.†) Es erscheint sogar möglich, jedes Gewürzpulver nach einiger Ueberlegung mit solchen Beimengungen zu vermischen, dass in gewissen Grenzen jeder beliebige Extractgehalt herauskommt. In der That sind die jetzt gebräuchlichen Verfälschungsmittel für Pfeffer, nämlich Pfefferschalen und Palmkernmehl, ††) wie E. Geiss-

*) Chemical News, 3. Ser., V. 4, p. 632, durch Jahresber. d. Pharmacie 9, 65.

**) Diese Zeitschrift 20, 296.

***) Diese Zeitschrift 22, 535.

†) Siehe z. B. Pharm. Centralhalle 1883 No. 1 u. 2; Bericht über die 3. Versammlung der freien Vereinigung Bayrischer Vertreter der angewandten Chemie am 23. und 24. Mai 1884 in Nürnberg (Chemiker-Zeitung 8, 877).

††) Neuerdings wurden auch Olivenkernpresslinge (diese Zeitschrift 22, 455, Pharm. Centralhalle 25, 261) und Walnusschalen (Chemiker-Zeitung 8, 1020)

ler*) erst kürzlich gezeigt hat, durch die Extractbestimmungen gar nicht erkennbar.**) Die Bestimmung des alkoholischen oder des ätherischen Extractes in der jetzt beliebten Weise ist für Untersuchung von Pfefferpulver geradezu nutzlos und daher zu verwerfen. Durch Versuche, auf welche sogleich zurückgekommen werden soll, ist in meinem Laboratorium festgestellt worden, dass auch Petroleumäther, entgegen den Angaben von A. W. Blyth,***) aber in voller Uebereinstimmung mit den Andeutungen Dragendorff's,†) zur Extraction von Pfefferpulver sich nicht eignet. Diese Extractbestimmungen werden zudem durch einen Umstand sehr beeinflusst, auf welchen noch nicht deutlich und nachdrücklich genug hingewiesen ist. Sieht man sich die stattliche Reihe der von den verschiedensten Autoren construirten Extractionsapparate an, von denen gemeinhin nur angegeben wird, dass einer so gut — oder immer besser — wirke, als der andere, so müssen Zweifel daran entstehen, dass die so verschiedenartigen Apparate Gleiches leisten. Diese Zweifel haben sich denn auch als gerechtfertigt erwiesen. So wurden bei Versuchen, die successive Extraction des Pfefferpulvers†† mit verschiedenen Lösungsmitteln zur Beurtheilung käuflicher Waare zu verwerthen, die folgenden Resultate erhalten:

genannt. Von ersteren habe ich mir authentische Muster leider nicht verschaffen können; letztere sind mir in einer ziemlich ausgedehnten Untersuchungspraxis noch nicht vorgekommen.

*) Pharm. Centralhalle 24, 522.

**) Vor mehreren Jahren erhielt ich einen Pfeffer, den zwei sehr bekannte Nahrungsmittel-Chemiker als rein hatten passiren lassen. S. in H. hatte Asche und Alkoholextract, K. in M. das Aetherextract bestimmt. Dennoch enthielt der Pfeffer, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, sehr erheblich Palmkernmehl. Auch gestand die betreffende Grosshandlung, dass sie schon durch den exorbitant niedrigen Preis auf die Vermuthung einer Verfälschung geleitet worden sei und daher durch die chemische Untersuchung sich habe decken wollen.

***) Foods their composition and analysis 1882, p. 497.

†) Analyse der Pflanzen 1882, S. 193.

††) Zu jedem Versuche wurden 4—5 g möglichst fein gepulvertes Untersuchungsobject abgewogen, getrocknet und dann extrahirt; die angewandten Korke waren vor den Versuchen mit den betreffenden Lösungsmitteln vollständig extrahirt worden. Selbstverständlich hinterliessen die Lösungsmittel, für sich verdunstet, keinen Rückstand. Der Petroläther war kurz vor den Versuchen selbst rectificirt und wurden nur die unter 60° C. siedenden Antheile desselben verwendet. Die Pfefferproben sind sämmtlich aus käuflichen reinen Körnern bezw. Fruchtkolben selbst gepulvert.

Langer Pfeffer wurde im Soxhlet'schen Apparate*) extrahirt, die nach den unten angegebenen Stundenzahlen durch die betreffenden Lösungsmittel erhaltenen Lösungen abdestillirt, die Rückstände bei 100° C. getrocknet und gewogen.

a) Petroleumäther hatte nach zweistündiger Extraction	
gelöst	1,47 %,
durch weitere dreistündige Extraction wurde gelöst	0,16 <
« « vierstündige « « «	0,15 <
« « dreistündige « « «	0,20 <
In zwölfstündiger Extraction gelöst durch Petroleumäther Sa.	1,98 %.
b) Der mit Petroläther erschöpfte Rückstand gab in dem-	
selben Apparat an absoluten Alkohol nach vierstün-	
diger Extraction	0,99 %
ab, und wurden durch weitere fünfständige Extrac-	
tion gelöst	0,49 <

In neunstündiger Extraction durch absoluten Alkohol gelöst Sa. 1,48 %.

Derselbe lange Pfeffer, im Tollens'schen**) Extractionsapparat extrahirt, ergab:

a) mit Petroleumäther, nach vierstündiger Extraction,	
Extract	4,36 %,
durch weitere vierstündige Extraction wurde erhalten	0,09 <
« « dreistündige « « «	0,10 <
In elfstündiger Extraction gelöst durch Petroläther . . Sa.	4,55 %.
b) der mit Petroläther erschöpfte Rückstand gab in dem-	
selben Apparat an officinellen Aether ab nach vier-	
stündiger Extraction	0,86 %,
nach weiterer vierstündiger Extraction	0,02 <
In achtstündiger Extraction gelöst durch Aether . . . Sa.	0,88 %.

Während bei Anwendung des Soxhlet'schen Heberextractions-Apparates in zwölfstündiger Extraction mit Petroläther 1,98 % der Probe extrahirt wurden, ergab dasselbe Lösungsmittel bei nur elfstündiger Extraction im Tollens'schen Apparat eine Ausbeute von 4,55 % Extract, also beinahe das dreifache! Unzweifelhaft rührt die vollständigere Extraction im Tollens'schen Apparate davon her, dass in demselben der

*) Diese Zeitschrift 19, 365.

**) Diese Zeitschrift 17, 320.

Petroläther stets siedend heiss mit dem Pfeffer in Berührung stand, während der Aether im Soxhlet'schen Apparate bei weit niedrigerer Temperatur wirkte, da die Wände des letzteren nicht von den destillirenden Dämpfen des Lösungsmittels völlig umspült wurden.

Diese wenigen Zahlen zeigen, wie verschieden die Extractmengen bei gleichem Lösungsmittel und gleichem Material bei gleich langer Extraction ausfallen können, wenn mit abweichend construirten Extractionsapparaten gearbeitet wird. Die Wahl unter den diversen Constructionen der letzteren ist keineswegs gleichgültig und wird für verschiedene Zwecke und Objecte jedenfalls entsprechend verschieden ausfallen.

Zu einigen weiteren Versuchen über den Werth der successiven Extraction mit verschiedenen Lösungsmitteln ist lediglich der sehr verbreitete und in seiner Anwendung so sehr bequeme Soxhlet'sche Apparat verwendet worden.

Pfeffer 1*) (Batavia)

a) gab an Petroläther ab:

nach zweistündiger Extraction	2,07 % ,
« weiterer zweistündiger Extraction	0,66 «
« « vierstündiger «	0,09 «

In achtstündiger Extraction durch Petroläther gelöst . . . Sa. 2,82 % .

b) Der mit Petroläther extrahirte Rückstand gab in vierstündiger Extraction an officinellen Aether noch 1,02 % Extract ab.

Palmkernmehl I

a) gab an Petroläther ab:

nach vierstündiger Extraction	2,99 % ,
« weiterer dreistündiger Extraction	0,44 «
« « vierstündiger Extraction	0,02 «

In elfstündiger Extraction durch Petroläther gelöst . . . Sa. 3,45 % .

b) Der mit Petroläther extrahirte Rückstand gab bei vierstündiger Extraction an absoluten Alkohol noch 2,25 % Extract ab.

Palmkernmehl II gab in sechsstündiger Extraction an Petroläther

*) Die Kennziffern der Proben correspondiren mit denjenigen, welche weiter unten für die gleichen Proben gegeben sind.

2,65 %, in weiterer dreistündiger Extraction 0,02 %, im Ganzen während neunstündiger Extraction also 2,67 % Extract (Fett) ab.

Pfeffer 4 liess in vier Stunden durch officinellen Aether 6,99 %, während weiterer vier Stunden noch 0,22 %, im Ganzen also durch achtstündige Extraction mit Aether 7,21 % gewinnen.

Eine Durchsicht dieser Versuche zeigt, dass auch von der successiven Extraction der Pfefferproben mit verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln nichts zu hoffen ist, sie lehrt aber, dass bei Ausarbeitung conventioneller Untersuchungsmethoden — je nach Art des vorliegenden Objectes — unter Umständen die Form des Extractionsapparates, das Lösungsmittel und die Zeitdauer der Extraction genau vorgeschrieben werden müssen.

Schliesslich könnte man auch die Darstellung des Piperins unter die gebräuchlichen Extractionsmethoden rechnen, doch sagt schon Bolley's Handbuch (1879 S. 854) wörtlich: »Verfälschungen des Pfeffers durch die quantitative Bestimmung des Piperins nachzuweisen, ist nicht thunlich, da die einzelnen Pfeffersorten sehr verschiedene Mengen desselben enthalten.«

Da Pfefferuntersuchungen bei dem von mir geleiteten Untersuchungsamte sehr häufig vorkommen, auch vielfach von mir und anderen geübten Mikroskopikern Pfefferproben als verfälscht haben bezeichnet werden müssen, welche anderswo — vermuthlich weil die betreffenden Experten im Mikroskopiren nicht geübt genug gewesen sind — als rein bezeichnet waren, so musste es mir besonders wichtig erscheinen, eine rein chemische Untersuchungsmethode auszuarbeiten, welche brauchbarer ist, als die Extractionsmethoden und deren Resultate auch den in mikroskopischen Untersuchungen weniger Geübten mindestens zur Vorsicht mahnen. Ich schicke derselben einige einleitende Bemerkungen voraus.

Die »Zeitschrift für analytische Chemie« ist wohl nicht der Ort, auf botanisch-mikroskopische Untersuchungen *) einzugehen, nur soviel sei erwähnt, dass die Gewebeelemente des Palmkernpulvers und anderer Verfälschungsmittel des Pfeffers selbst von Geübteren leicht mit denen des Pfeffers verwechselt werden können.

Zur mikroskopischen Prüfung des Pfefferpulvers benutzt man, wie bekannt, die Schwimmprobe mit Wasser oder Glycerin. Beide Formen geben nach den in meinem Laboratorium gesammelten Erfahrungen für

*) Ich behalte mir deren Veröffentlichung an anderem Orte vor.

sich keine brauchbaren Resultate, man weiss ohne die mikroskopische Untersuchung doch nicht, was schwimmt und was untersinkt. In neuester Zeit hat ein Ungenanter *) die Schwimmprobe für Pfefferpulver in sehr empfehlenswerther Weise verbessert. Er streut das Untersuchungsobject auf passend concentrirtes Jodwasser. Die Pfefferstücke werden blau,**) die Palmkernstücke werden gelb; hat man vor dieser Prüfung das feine Pulver abgesiebt, so kann man die Palmkernstücke einzeln mit der Pincette heraussuchen. Man braucht auch gar nicht schwimmen zu lassen, sondern kann einfach zu einem dünnen Brei anrühren. Die mikroskopische Untersuchung von Schnitten der gelb gefärbten Partikel gibt dann näheren Aufschluss über die Beschaffenheit derselben. In der That bleibt bei Palmkernmehl, Nusschalen und manchem Anderen die Jodstärkereaction aus, während Pfeffer dieselbe intensiv gibt. Ich habe nun versucht, auf diese Wahrnehmungen bezüglich des qualitativen Verhaltens eine Methode zu gründen, welche den oben präcisirten Anforderungen entspricht.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Proben verschiedener Pfefferarten, Pfefferschalen, Palmkernmehle etc., theils direct, theils nach kalter Extraction mit Alkohol, Alkohol und Wasser, oder Wasser allein mit verdünnter Salzsäure erhitzt und der Reductionswerth des Filtrates gegen alkalische Kupferlösung festgestellt. Die Extraction mit Wasser, die Invertirung, sowie die Bestimmung des Reductionswerthes geschah stets in der unten bei Beschreibung der resultirenden Methode angegebenen Weise. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

*) Pharm. Centralhalle 24, 566.

**) Dieselben widerstehen einem leichten Druck mit der Hornklinge gut, sie fühlen sich hart an, Brotpulver und manche andere Verfälschungsmittel weichen in Wasser auf.

Laufende Nr.	Bezeichnung der Probe	Asche		Trockenrückstand (h. 100—105° C.) o/o	Aschenfreie Trocken- Substanz. o/o	Reducirender Zucker ent- en der aschen- freien Trocken- Substanz		Bemerkungen.
		o/o	o/o			der Probe	o/o	
1	Schwarzer Pfeffer 1. (Batavia-Pfeffer.)	3,85	87,68	83,83	43,8	52,3		direct invertirt.
2	Langer Pfeffer 2.	8,68	88,77	80,12	44,2	55,2		nach Extraction mit Wasser invertirt.
3	Schwarzer Pfeffer 3. (Prima Singapore.)	3,62	86,88	83,26	43,9	52,8		direct invertirt.
4	dto.	3,62	86,88	83,26	45,0	54,1		nach Extraction mit Alkohol invertirt.
5	dto.	3,62	86,88	83,26	44,1	53,0		nach Extraction mit Wasser invertirt.
6	Weisser Pfeffer 4. (ohne Bezeichn. d. Herkunft.)	0,99	87,59	86,60	51,8	59,9		dto.
7	Palmkernmehl I.	3,71	89,76	86,05	22,7	26,4		nach Extraction mit Wasser und Alkohol invertirt.
8	dto.	3,71	89,76	86,05	19,1	22,2		nach Extraction mit Wasser invertirt.
9	dto.	3,71	89,76	86,05	22,7	26,4		direct invertirt.
10	Palmkernmehl II.	3,65	89,35	85,70	a. 22,4 b. 22,5	26,1 26,2		dto.
11	dto.	3,65	89,35	85,70	19,7	23,0		nach Extraction mit Wasser invertirt.
12	Palmkernmehl III. (aus Emden.)	3,54	89,88	86,34	19,4	22,5		dto.
13	Palmkerne, ganz unzwei- felhaft echt, selbst zer- kleinert.	1,89	93,44	91,55	11,1	12,1		nach Entfettung mit Aether im Soxhlet'schen Apparat und Extraction mit Wasser invertirt. Der Gehalt an Fett betrug 52,32 o/o.

Laufende Nr.	Bezeichnung der Probe	Asche o/o	Trockenrückstand (b. 100–105° C.) o/o	Aschenfreie Trocken- Substanz o/o	Reducirender Zucker in Procenten		Bemerkungen.
					der Probe	der aschen- freien Trocken- Substanz	
14	Pfefferschalen, naturell, von H. & H. in M.	15,61	89,50	73,89	11,5	15,6	nach Extraction mit Wasser invertirt.
15	Pfefferschalen, aus vorste- hender, viel Staub u. kleine Pfefferkörner enthaltender Handelswaare, mit der Pincette ausgesucht.	9,21	88,64	79,43	13,0	16,4	dto.
16	Pfefferschalen, käufliche, von N. & Z. in Amsterdam.	20,29	88,42	68,13	11,5	16,9	dto.
17	Käufliches Pfefferpulver, beanstandet wegen des mikroskopisch erkannten Palmkerngehaltes.	5,15	88,70	83,55	35,9	43,0	dto.
18	Pfeffer 3 mit 28,8% Palm- kernmehl Nr. III selbst vermischt.	3,59	87,88	84,29	36,0	42,7	dto.
19	Pfeffer 3 mit 42,4% Palm- kernmehl Nr. III selbst vermischt.	3,58	88,38	84,80	33,7	39,7	dto.
20	Walnusschalen.	1,04	89,34	88,30	17,7	20,0	dto.
21	Buchweizenmehl.	2,10	86,58	84,48	56,1	66,4	direct invertirt.
22	Stark geröstetes Brod.	1,15 o/o der Trocken- substanz	100	98,85		86,3	dto.
23	dasselbe.	dto.	100	98,85		62,6	nach Extraction mit Wasser invertirt.

Die Pfefferproben sind sämmtlich reine Handelswaaren, Proben, welche in ganzen Körnern vorlagen und zur Untersuchung selbst im eisernen Mörser fein gepulvert wurden. Die Palmkernmehle sind Handelswaare, der Controlversuch mit ganzen unzweifelhaft echten Palmkernen zeigt nach Umrechnung aller Werthe auf entfettete Substanz (bezüglich Fettgehalt der Palmkernmehle siehe oben) genügende Uebereinstimmung.

Diese Zahlen zeigen, dass bei Untersuchung käuflicher Pfefferpulver zweckmässig auf folgende Weise vorgegangen werden kann: 3—4 g des Untersuchungsobjectes werden in einem Kochkolben mit $\frac{1}{4}$ l destillirtem Wasser unter öfterem Umschwenken 3—4 Stunden lang stehen gelassen, alsdann abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und das noch feuchte Pulver sofort wieder in den Kolben zurückgespült. Zum Kolbeninhalt wird nun so viel Wasser gefügt, dass sich 200 cc Wasser im Kolben befinden, 20 cc officinelle 25 procentige Salzsäure zugefügt, der Kolben mit einem ein etwa 1 m langes Rohr*) tragenden Kork verschlossen und unter öfterem Umschwenken genau 3 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasser eines Wasserbades erhitzt. Hierauf wird nach vollständigem Erkalten in einen 500 cc-Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge möglichst genau neutralisirt und bis zur Marke aufgefüllt. Der Reductionswerth dieser Flüssigkeit wird nun gegen 10 cc Fehling'sche Lösung,**) welche mit 40 cc Wasser verdünnt werden, festgestellt. Bei der Berechnung auf reducirenden Zucker wurde angenommen, dass 10,0 cc Fehling'sche Lösung 0,05 g Zucker entsprechen.

Besonders bei Palmkernen klärte sich die heisse Flüssigkeit so schlecht, dass nach F. Mayer's***) Vorgang einige Tropfen verdünnte Chlorzinklösung†) zugegeben werden mussten. Als Endreaction diente das Verschwinden der Röthung mit Ferrocyankalium in einem Tropfen mit Essigsäure angesäuerten Filtrates. Eine dreimalige Wiederholung der Titrirung genügte in der Regel zur Erzielung eines hinreichend genauen Resultates.

Wie ersichtlich, beruht das ganze Verfahren auf der Ueberlegung, dass Pfeffer von den gegenwärtig üblichen Surrogaten durch seinen hohen Stärkegehalt sich höchst charakteristisch unterscheidet, während diese Surrogate selbst meist stärkefrei sind.††) Die Methode basirt

*) Welches als Rückflusskühler dient.

**) In getrennten Lösungen vorrätig gehalten. Bei Palmkernen dürfen nur 5 cc Fehling'sche Lösung verwendet werden.

***)) Pharm. Zeitschr. für Russland 23, 202.

†) Es erwies sich zweckmässig, 5 Tropfen zerflossenes Chlorzink mit etwa 20 cc Wasser zu verdünnen und von dieser Flüssigkeit einige Tropfen zuzufügen.

††) Dieser Unterschied bezieht sich natürlich nur auf diejenigen Surrogate, welche mikroskopisch schwer im Pfeffer entdeckt werden können. Stärkehaltige, bezw. stärkereiche Surrogate sind durch ihre charakteristisch geformten Stärkekörnchen so gekennzeichnet, dass dieselben selbst ungeübteren Beobachtern bei

also auf Inversion der Stärke und Bestimmung des gebildeten Zuckers. Ich bemerke jedoch ausdrücklich, dass einerseits noch andere Körper als Stärkemehl durch die Einwirkung der Salzsäure invertirt werden, und dass andererseits die Kupferlösung reducirenden Substanzen keineswegs nur Zucker sind. Man muss daher die gegebenen Vorschriften genau einhalten und die einzelnen Titirungen rasch zu Ende führen, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Versuche, den Stärkegehalt des Pfeffers und anderer Gewürze, für welche An- oder Abwesenheit des Stärkemehls charakteristisch ist,*) zu bestimmen, sind in meinem Laboratorium im Gange, und gedenke ich über dieselben in einer zweiten Mittheilung zu berichten. Der oben ausgesprochene Grundgedanke ist zwar meines Wissens bisher nirgends klar ausgedrückt veröffentlicht, nichtsdestoweniger hat das von mir angegebene Verfahren einen auf derselben Basis beruhenden Vorgang. H. Hager**) lässt nämlich Pfefferpulver mit Oxalsäure und Wasser erhitzen, filtrirt und bestimmt die Menge des gebildeten Extractes; dieselbe darf nicht unter eine gewisse Grenze sinken. Offenbar findet auch hier eine mehr oder minder vollständige Lösung der Stärke statt, so dass das Extract des stärkefreien Surrogates geringer ausfallen muss, als die Menge desselben aus Pfeffer. Die Methode scheint jedoch — vermuthlich wegen mangelhafter Begründung, vielleicht auch etwaiger Fehlerquellen wegen — wenig gekannt zu sein und wird jedenfalls in grösseren Laboratorien sehr wenig ausgeführt. Ein anderes, die quantitative Bestimmung von Olivenpresslingen im Pfefferpulver bezweckendes Verfahren basirt Rabourdin***) auf Wägung des Celluloserückstandes, welcher

der mikroskopischen Untersuchung des betreffenden Pulvers wohl kaum entgehen dürften. Aus diesem Grunde ist es wohl kein allzugrosser Nachtheil meiner Inversionsmethode, wenn man, wie aus den Versuchen 21—23 ersichtlich, die Resultate derselben durch Zugabe stärkehaltiger Materialien zu einem mit Palmkernmehl versetzten Pfeffer so corrigiren kann, dass dieselben unverdächtig ausfallen. Die mikroskopische Untersuchung ist eben niemals zu umgehen. Ueber die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern, speciell über den Nachweis von Buchweizenmehl im Pfefferpulver vergleiche auch Arthur Meyer (Arch. d. Pharm. 221, 912).

*) z. B. zur Entdeckung der Anthophylli in den Gewürznelken etc.

**) Die Quelle ist mir leider gegenwärtig nicht zugänglich, ich berichte daher ganz aus dem Gedächtniss, ohne auf Einzelheiten eingehen oder Gewähr für volle Richtigkeit dieser Angaben leisten zu können.

***) Journal de Pharm. et de Chimie durch Pharm. Ztg. 29, 375.

nach längerem Kochen der betreffenden Probe mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen hinterbleibt. *) Ich habe gegen die Anwendung dieses Verfahrens zur Ermittlung der Verfälschung von Pfeffer mit Palmkernen ein erhebliches Bedenken, welches sich darauf gründet, dass die Menge der Holzfaser im Pfeffer nicht wesentlich verschieden ist von derjenigen in Palmkernen. **)

Der Aschengehalt käuflicher Pfefferproben schwankt bekanntlich sehr erheblich. So fand E. Geissler***) denselben bis zu 15,31 %. Nichtsdestoweniger hat die freie Vereinigung Bayrischer Chemiker, soviel ich mich entsinnen kann, als Maximum des Aschengehaltes für reinen Pfeffer 6 % angenommen. Ich selbst habe bei Analyse vieler Pfefferproben des Handels in Körnern nur dann einen 6 % übersteigenden Gehalt an Asche gefunden, wenn die Körner notorisch unrein — etwa mit kleinen Steinchen, viel Pfeffergrus etc. untermischt — waren. In der That scheint in den gesiebten Waarenproben ein höherer Aschengehalt als 6 % nicht vorzukommen; das Abgesiebte dagegen, welches als »Pfeffergrus« oder »Pefferschalen« in den Handel gelangt, kann nach den oben für solche Handelswaare mitgetheilten Zahlen bis zu 20 % Asche und darüber enthalten. Hiernach scheint der Aschengehalt des Pfeffers hauptsächlich auch davon abzuhängen, ob gesiebte oder natürliche — möglicherweise ziemlich unreine — Waare vorliegt. Wo bleibt aber der Pfeffergrus, die Pefferschalen? Die Vermuthung liegt nahe, dass diese noch sehr viel kleine Pfefferkörner enthaltenden Abfälle vermahlen und unter gutes Pfefferpulver — vielleicht auch unter Palmkernpulver — gemischt und dann als käufliche Waare in den Handel gebracht werden. Bei der grossen Verschiedenheit im Aschengehalte schien es wichtig, diesen für eine notorische Verfälschung nur wenig beweisenden Factor aus den Resultaten zu entfernen, letztere

*) 1 g weisser Pfeffer gibt 0,175 g, 1 g schwarzer Pfeffer von Malabar, Tellichery und Saigon 0,30 g, von Aleppo 0,32 g Cellulose, anderer sogenannter leichter Pfeffer des Handels 0,35 g, Oliventrester durchschnittlich 0,745 g, Pfeffergrus (fast nur aus Epidermis bestehend) 0,655 g Rückstand.

**) Im schwarzen Pfeffer fanden Lucae 29,00 %, J. König und C. Krauch 13,08 und 15,47 (Mittel aus diesen 3 Analysen 19,18 %) Holzfaser. In der hiesigen landwirthschaftlichen Versuchsstation sind in Palmkernmehlen, resp. -Kuchen des Handels 11,68—20,98 %, im Mittel aus 9 Analysen 15,54 % Holzfaser gefunden worden.

***) Pharm. Centralhalle 24 521.

auch sonst auf vergleichbare Basis, d. h. Trockensubstanz, zu beziehen. So mussten denn, wie dies in obiger Tabelle geschehen ist, die Mengen des »reducirenden« Zuckers auf Procente der aschenfreien Trockensubstanz berechnet werden, um vergleichbarer zu sein. Dass diese Berechnungsweise richtig ist, dürfte zudem ein Blick auf die vorstehende Zahlenübersicht ergeben.

Nach den mitgetheilten Zahlen gibt bei dem beschriebenen Verfahren schwarzer Pfeffer etwa 52 % der aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, weisser Pfeffer fast 60 %, während Palmkernmehle nach der Extraction mit Wasser (Versuche 5, 8, 11) 22,2, 23, 22,5, im Mittel 22,6 % derselben an reducirendem Zucker ausgaben. Völlig entfettete Palmkerne (Versuch 13) gaben 24,4 % der fettfreien und aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, Pfefferschalen sehr verschiedener Provenienz und Reinheit (Versuche 14—16) gaben 15,6, 16,4, 16,9, im Mittel 16,3 % der aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker.

Es liegt mir fern, aus diesen relativ wenigen Zahlen schon unter allen Umständen gültige Schlüsse ziehen zu wollen; die von mir ausgearbeitete Methode muss erst in möglichst vielen Laboratorien — besonders in grossen Handelsstädten — an notorisch reinen Waaren verschiedenster Herkunft und verschiedener Reife*) ausprobiert werden, ehe endgültige Grenzwerte bezeichnet werden können. Ich glaube jedoch gezeigt zu haben, dass man mit Hülfe derselben sofort nach einem rein chemischen Verfahren auf diejenigen Verfälschungsmittel aufmerksam wird, welche sich der mikroskopischen Untersuchung leicht entziehen. Ja, sogar eine ungehörig grosse Beimengung von Pfefferschalen, welche mikroskopisch gar nicht quantitativ bestimmt werden kann, wird sich nach diesem Verfahren verrathen und schätzen lassen. Mischungen von Palmkernmehl mit Pfefferschalen können mit Hülfe desselben als solche erkannt werden.

Ich halte zunächst daran fest, dass kein reiner Pfeffer mir weniger als 50 % seiner aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker ergeben hat. Bei Schätzung speciell des Palmkerngehaltes glaube ich für schwarzen Pfeffer die Zahl 52 %, für Palmkernmehl die Zahl 23 %

*) Wie gesagt, enthielten die »Pfefferschalen« reichlich sehr kleine, also unreife Pfefferkörnchen, trotzdem gab die Handelswaare noch weniger reducirenden Zucker als die ausgesuchten Schalen.

der Berechnung zu Grunde legen zu dürfen. Der Versuch 17 zeigt nun bei einem im Handel cursirenden Falsificat (statt im Minimum 50) 43 % reducirenden Zucker; der Analytiker wäre also auf die verdächtige Beschaffenheit dieses Pfeffers auch ohne mikroskopische Untersuchung aufmerksam geworden und in den Stand gesetzt, eventuell die betreffende Probe einem geübten Mikroskopiker zur näheren Untersuchung vorzulegen. Bei den mit Gemischen bekannter Zusammensetzung ausgeführten Versuchen würden mit Hülfe der oben bezeichneten Zahlen *) die Palmkerngehalte auf 32,4 respective 42,4 % sich schätzen lassen, während der bekannten Zusammensetzung nach diese Gemische 28,8 respective 42,4 % Palmkernmehl enthielten; für approximative Schätzungen wurden also immerhin sehr genaue Resultate erhalten.

Zum Schlusse verfehle ich nicht, meinem Assistenten, Herrn H. Klosmann, für den Eifer und die Sorgfalt, mit welcher derselbe die vorstehend angeführten Versuche ausgeführt hat, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Münster i. W. Chemisches Laboratorium des Verfassers.

(Oeffentliches Untersuchungsamt zur Ausführung chemischer und mikroskopischer Untersuchungen.)

*) Der Gehalt an Palmkernmehl ergibt sich, wenn man den gefundenen Procentgehalt an reducirendem Zucker von 52 abzieht und in die Differenz mit 0,29 ($= \frac{52 - 29}{100}$) dividirt, also z. B. in Versuch 18: $\frac{52 - 42,7}{0,29} = \frac{9,3}{0,29}$
 $= 32,4\%$ geschätzt (angewendet 28,8 %); bei Versuch 19: $\frac{52 - 39,7}{0,29} = \frac{12,3}{0,29}$
 $= 42,4\%$ geschätzt (angewendet genau eben so viel 42,4 %).