

sowohl aus der Kohlensäuremenge, welche sich beim Zersetzen des Salzes mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelte, berechnet, als auch als oxalsaurer Kalk aus der vom Antimon befreiten Lösung des Salzes gefällt. — Der Gehalt des oxalsauren Antimonoxyd-Kali's an Sb_2O_3 berechnet sich aus der Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zu 25,19 Proc., während in dem krystallwasserreicheren Salze $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 23,70 Proc. Sb_2O_3 enthalten sind, was also einer Differenz von 1,49 Proc. Sb_2O_3 entspricht.

P. Kay⁴⁾ scheint ein 4 Mol. Krystallwasser enthaltendes Kaliumantimonoxalat analysirt zu haben. Jedoch stimmen die von demselben angegebenen Zahlen nur sehr schlecht auf die Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Das untersuchte Salz stammte ebenfalls aus der oben angegebenen Fabrik.

4. Zur Prüfung der Bernsteinlacke.

Von

W. Sonne.

Die unter dem Namen „Bernsteinlack“ im Handel vorkommenden Präparate werden bekanntlich durch Auflösen von Bernstein oder Bernstein-Colophonium in Leinölfirnis und Terpentinöl dargestellt. Sehr wahrscheinlich wird in vielen Fällen von der Anwendung des Bernsteins abgesehen und das billigere Bernstein-Colophonium benutzt. Jedenfalls muss der Bernsteinlack, wenn er richtig bereitet wird, als ein sehr werthvoller Lack, welcher dem Copallacke nur wenig an Güte nachsteht, angesehen werden. Der Nachweis, ob zu einem Lacke wirklich bernsteinhaltiges Material genommen worden ist, lässt sich rasch nur dadurch führen, dass Bernsteinsäure als solche aus der vorliegenden Lackprobe abgeschieden wird. Da nun das Bernstein-Colophonium selbstverständlich nur noch sehr geringe Mengen Bernsteinsäure enthält und durch die hohe zur Lackbereitung nothwendige Temperatur noch dazu ein grosser Theil dieser Bernsteinsäure verloren geht, so ist auch in gutem Bernsteinlacke nur sehr wenig Bernsteinsäure enthalten, deren Auffindung keineswegs leicht ist. Beim Schütteln von Bernsteinlack mit warmer Salzsäure wurde die Bernsteinsäure nicht von der Salzsäure aufgenommen; auch Kochen des Lackes mit alkoholischem Kali führte nicht zum Ziele. Sehr schnell dagegen gelang die Abscheidung der Bernsteinsäure, als der Lack mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurde.

Man verfährt dabei zweckmässig folgendermassen: 20 cc Lack werden in eine Kochflasche von etwa 300 cc Inhalt gebracht, 50 cc verdünnte Salpetersäure (spec. Gew. 1,20) zugesetzt, das Ganze wiederholt umgeschüttelt und auf dem Sandbade schwach erwärmt. Die bald eintretende heftige Reaction wird — um die Bildung harzartiger Oxydationsproducte möglichst zu vermeiden und das Übersteigen der Masse zu verhüten — durch Berieseln mit kaltem Wasser gemässigt, und das Erwärmen und Wiederabkühlen einige Zeit (etwa 15 Minuten) lang fortgesetzt, bis sich die Harze des Lacks als zähe fadenziehende Masse abgeschieden haben. Dann wird die Salpetersäure, welche nunmehr die Bernsteinsäure des Lacks grösstentheils enthält, abgegossen, der Rückstand mehrmals mit Wasser nachgespült, die sauren wässrigen Auszüge filtrirt und unter wiederholtem Wasserzusatz auf dem Wasserbade verdampft, bis die Salpetersäure vollständig verjagt ist. — Es hinterbleibt dann ein zäher Syrup in geringer Menge, welcher in etwa 10 cc Wasser gelöst wird. Diese Lösung wird mit dem zehnfachen Volumen Äther (100 cc) tüchtig durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abfiltrirt, der Äther abdestillirt, der im Destillationsgefässe hinterbleibende Rückstand noch etwas im lebhaft kochenden Wasserbade erwärmt, um die letzten Spuren Äther zu verjagen, dann auf ein Uhrglas gebracht und in den Exsiccator gestellt. Nach etwa 12 Stunden beginnt die Bernsteinsäure sich in kleinen Krystallen aus der syrupösen Mutterlauge abzuscheiden. Die Menge dieser Krystalle nimmt beim weiteren Stehenlassen schnell zu, und es können dieselben durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, aus Wasser umkrystallisirt und durch ihren Schmelzpunkt, sowie ihre sonstigen Eigenschaften leicht als Bernsteinsäure erkannt werden. Man kann so innerhalb 24 Stunden nachweisen, ob ein Lack in der That den Namen „Bernsteinlack“ verdient.

Darmstadt, August 1888.

Mittheilung über Pfefferuntersuchungen aus dem städt. Untersuchungsamt Cannstatt.

Von

J. N. Zeitler.

Bei Gelegenheit der Untersuchung einer Anzahl von Proben gemahlener schwarzen Pfeffers, die einen Aschengehalt von 10,22

⁴⁾ Chem. N. 57 S. 193; — $\text{K}_2\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

bis 13,85 Proc. zeigten, sah ich mich — da in der Litteratur nur eine geringe Anzahl von Pfefferanalysen zu finden ist und die Händler behaupten, es komme unverfälschter Pfeffer mit bis zu 12 Proc. Asche vor — veranlasst, mir selbst Material zu sammeln, zu welchem Zwecke behördlich von denselben Kaufleuten, von welchen der gemahlene schwarze Pfeffer entnommen worden war, auch je eine Probe ganzen Pfeffers bezogen wurde. Die Untersuchung des ganzen Pfeffers wurde genau von dem Material, wie es bei den Händlern vorgefunden war, also nicht erst von den mechanischen Verunreinigungen getrennt, die bis zu 2 Proc. mechanisch ausgelesen werden konnten, ausgeführt, da es sich nach meiner Ansicht in gerichtlichen Fällen nicht um den Vergleich der Handelswaare mit physiologischen, sondern mit den Analysen von Pfeffer des Handels, der fast stets mechanische Verunreinigungen enthält, handelt, weil es oft mit dem besten Willen schwer hält, den Schmutz auf billige Weise zu entfernen.

Die Bestimmung des Wassers geschah in der Art, dass 5 g feinst gemahlten Pfeffers $2\frac{1}{2}$ Stunden im Wassertrockenschrank bei der Temperatur des siedenden Wassers getrocknet wurden. Nach dieser Zeit kann man, wenn die erwähnten Bedingungen eingehalten werden, sicher sein, dass alles Wasser verdampft ist. Das Trocknen wurde in Platinschalen, wie sie zur Weinextractbestimmung verwendet werden, vorgenommen.

Zur Extractbestimmung wurden 5 g getrockneter Pfeffer im Soxhlet'schen Apparat vollständig mit absolutem Alkohol ausgelaugt, der Alkohol abdestillirt, der Extract eine Stunde lang im Wassertrockenschrank getrocknet und hierauf gewogen. Die Extraction war nach 8 Stunden vollständig beendet. Die so erhaltenen Zahlen stimmen hinreichend genau unter sich, und liefert dieser Versuch auch dann übereinstimmende Resultate, wenn der gemahlene Pfeffer direct nach dem Mahlen und dann wieder nach längerem Liegen untersucht wird.

Die Asche wurde ebenfalls in 5 g luft-trockenen Pfeffers und auf die gewöhnliche Weise in Platinschalen ohne jeglichen Zusatz bestimmt. Der in Salzsäure unlösliche Theil der Asche wurde ermittelt, indem man die erhaltene Asche mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) einige Zeit auf dem Wasserbade digerirte, abfiltrirte, glühte und wog.

Die nach diesen Versuchen erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle, welcher ich die Analysen einiger anderer Gewürze, die genau nach denselben Methoden

ausgeführt worden sind, anfüge, zusammen-gestellt.

| Bezeichnung | Wasser | Extract | Asche | In Salz-säure unlösl. Asche | In Salz-säure unlösl. Asche auf Asche berechn. |
|-----------------------|--------|---------|-------|-----------------------------|--|
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Schwarz. Pfeffer | 12,05 | 13,22 | 7,34 | 1,86 | 25,35 |
| " | 12,35 | 11,22 | 3,96 | 0,21 | 5,45 |
| " | 10,79 | 12,48 | 4,82 | 0,45 | 9,53 |
| " | 11,90 | 12,42 | 4,53 | 0,30 | 6,76 |
| " | 12,48 | 10,41 | 3,73 | 0,10 | 2,75 |
| " ¹⁾ | 11,67 | 12,49 | 5,31 | 0,50 | 9,28 |
| " | 12,29 | 12,96 | 5,16 | 0,40 | 7,85 |
| " ²⁾ | 12,48 | 12,53 | 7,93 | 1,80 | 22,69 |
| " | 11,95 | 13,93 | 6,02 | 0,62 | 10,33 |
| " | 12,03 | 10,66 | 7,66 | 1,38 | 18,05 |
| Weisser Pfeffer | 9,90 | 11,55 | 5,03 | 1,24 | 26,35 |
| Piment | 11,85 | 13,92 | 4,96 | Spur | Spur |
| Paprika ³⁾ | 7,25 | 28,27 | 7,40 | 0,39 | 5,20 |
| " | 9,55 | 36,39 | 6,10 | 0,39 | 5,07 |
| " | 5,90 | 30,81 | 7,11 | 0,47 | 6,71 |

Aus den 10 Analysen von schwarzem Pfeffer ergeben sich demnach folgende Minimal-, Maximal- und Mittelzahlen:

| | Minima | Maxima | Mittel |
|--|--------|--------|--------|
| Wasser | 10,79 | 12,48 | 12,00 |
| Extract | 10,41 | 13,93 | 12,23 |
| Asche | 3,73 | 7,93 | 5,64 |
| In Salzsäure unlösl. Asche | 0,10 | 1,86 | 0,76 |
| In Salzsäure unlösl. Asche auf Asche berechnet | 2,75 | 25,35 | 11,80 |

Cannstatt, im August 1888.

Säurefester Trockenschrank.

Von

Dr. Wilh. Thörner.

Viele werden wohl schon mehr oder weniger die Nachtheile empfunden haben, welche die gewöhnlichen kupfernen Trockenschränke mit sich bringen, wenn es sich darum handelt, noch schwach säurehaltige Stoffe darin zu trocknen, wie dies vor Allem bei Mineralanalysen, Wein- und anderen Untersuchungen häufig der Fall ist. Beispielsweise muss man bei Bestimmungen von Kieselsäure durch zeitraubendes Abdampfen auf dem Wasserbade zunächst die Salzsäure vollständig entfernen, um dann durch Erhitzen auf 120 bis 130° die Kieselsäure ganz unlöslich zu machen; bei genauen Analysen muss diese Behandlung nach dem Befeuchten mit Salzsäure wenigstens einige Mal wiederholt werden. Das Austreiben

¹⁾ War stark durch Pfefferstiele verunreinigt.

²⁾ War mit 2 Proc. Ackererde in Stückchen verunreinigt.

³⁾ Wurden mit Blütenkelch gemahlen.