

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 24.

14. Juni 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräfchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184/22. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg I. E.**, Giesshausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Utz: Über die Leysche Reaktion zur Unterscheidung zwischen Naturhonig und Kunsthonig 993.

H. Beckmann: Antimonbestimmung im Hartblei 997.

G. Stolzenwald-Ploesti: Verfahren zur Zugutmachung von zinkhaltigem Gut und Zinkhüttenrückständen 998.

H. Leiser: Neuerungen in Laboratoriumsapparaten 999.

G. Lunge: Erklärung 1001.

Referate:

Ätherische Öle und Riechstoffe 1001.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Mineral- und Metallerzeugung der Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1906; — Die Petroleumindustrie der Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1906 1010; — Die Ausfuhr Brasiliens im Jahre 1906; — Salpeterindustrie Chiles; — Handel mit Chile; — China; — Neuseeland: Wasserkräfte der Kolonie Neuseeland 1012; — Niedergang der Industrie in Russisch-Polen; — Schweden; — Amsterdam; — Bern; — Wien; — Zur Lage der chemischen Industrie 1013; — Der Arbeitsmarkt im Monat April; — Handelsnotizen 1014; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Verein deutscher Ingenieure; — 14. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Hamburg 1015; — Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie; — VIII. Internationaler landwirtschaftlicher Kongreß in Wien 1017; — Verein der Gas- und Wasserfachmänner in Österreich-Ungarn; — Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie; — Society of Chemical Industry; — Canadian Mining Institute; — Personal- und Hochschulnachrichten 1019; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 1020; — Patentliste 1021.

Verein deutscher Chemiker:

Curt Alexander Edelmann † 1024.

Über die Leysche Reaktion zur Unterscheidung zwischen Naturhonig und Kunsthonig.

Von Korpsstabsapotheke Utz, Würzburg.

(Eingeg. d. 27.4. 1907.)

Unter dem Titel: „Beitrag zur Honigfälschungsfrage“, veröffentlichte H. Ley im Jahre 1902 (Pharm. Ztg. S. 603—604) eine längere Abhandlung, in der er eine neue Reaktion zur Unterscheidung von Naturhonig und Kunsthonig angab. Über die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit, bzw. eine Nachprüfung der genannten Reaktion war in der Literatur nichts bekannt geworden, bis in einem im September vorigen Jahres vor dem Schwurgericht in Würzburg stattgefundenen Prozesse wegen Honigfälschung ein Sachverständiger eine „verbesserte Ley'sche Reaktion“ als ausschlaggebend für die Beurteilung von Honig bezeichnete. Worin die Verbesserung besteht, wurde leider nicht angegeben.

Da, wie erwähnt, eine Nachprüfung der Ley'schen Reaktion in der Literatur nicht bekannt war, andererseits ihr im Falle der Brauchbarkeit ein großer Wert für die Beurteilung von Honig zuzusprechen wäre, hielt ich es wohl der Mühe wert, mich etwas eingehender mit dem genannten Verfahren zu beschäftigen.

Die Herstellung des Reagens und die Ausführung des ganzen Verfahrens beschreibt Ley (a. a. O.) folgendermaßen:

„I. Darstellung des Reagens: 10 g Silbernitrat werden in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 20 ccm 15%iger Natronlauge versetzt. Der entstandene Niederschlag von Silberoxyd wird auf einem Filter gesammelt, mit 400 ccm destilliertem Wasser ausgewaschen und darauf in 10%igem Salmiakgeist gelöst. Die Lösung wird darauf mit Salmiakgeist bis zu einem Gesamtgewicht von 115 g ergänzt. Die so hergestellte Lösung ist gut verschlossen und vor Licht geschützt ziemlich gut haltbar.“

II. Ausführung der Reaktion: Zur Untersuchung des Honigs löst man 1 Teil desselben in 2 Teilen Wasser. Von dieser filtrierten Lösung werden 5 ccm in ein Reagensglas gegeben und 5 Tropfen des obigen Reagens hinzugefügt. Nach dem Mischen wird der Reagenszylinder mit einem Wattepropfen verschlossen und in ein siedendes Wasserbad gelegt. Zweckmäßig ist es, die Operationen vor Beendigung der Reaktion nicht im direkten Sonnenlicht vorzunehmen. Ferner sind die Proben nach Zusatz des Reagens sofort in das siedende Wasserbad zu legen und nicht erst zu warten, da schon an und für sich am Licht Farbenveränderungen des Reaktionsgemisches eintreten können. Nach 5 Minuten wird das Reagensglas aus

dem Wasserbad herausgenommen und die Farbe der Flüssigkeit beobachtet.

III. Resultate: Die *Naturhonige* zeigen nach obiger Behandlung eine dunkle Farbe, sind nicht direkt durchsichtig, aber im auffallenden Lichte fluorescierend; namentlich besitzen die letztere Eigenschaft die Heidehonige. Beim Umschütteln des Reaktionsgemisches erscheint daselbe braunrot, durchsichtig, an der Glaswandung einen braungrünen, resp. gelbgrünen Schein zurücklassend, wie etwa *Liquor Ferri sesquichlorat* beim Umschütteln an der Wandung des Gefäßes gefärbt erscheint. Speziell dieser grünliche Farbenton ist das Charakteristische der Reaktion. Honigsurrogate oder Gemische derselben mit *Naturhonig* erscheinen nach analoger Behandlung undurchsichtig braun bis schwarz, besonders aber entbehren dieselben beim Umschütteln des an der Glaswandung zurückbleibenden gelbgrünen Scheines.“

Die Bereitung des Reagens und die Ausführung der Reaktion selbst macht keine Schwierig-

keiten, sie ist vielmehr so einfach, daß sie auch von Laien (Imkern) leicht vorgenommen werden kann. Voraussetzung hierfür ist, daß das Reagens in zweckentsprechender Weise aufbewahrt wird, da es sich nur so gut hält. Bei Ausführung der Reaktion selbst ist auf peinlichste Reinlichkeit der benutzten Geräte, Pipetten, Reagensgläser usw. zu achten, da alle möglichen Körper eine Reduktion des Silbers hervorrufen und so ev. zu Mißfärbungen und Täuschungen Veranlassung geben können.

Zu den Versuchen wurde nicht nur einheimischer Honig verwendet, sondern auch ausländischer. Unterstützt wurde ich in liebenswürdigster Weise in der Auswahl und Überlassung der erforderlichen Proben von verschiedenen Imkern, Kollegen und Großdrogengeschäften. Diesen allen sei auch an dieser Stelle für ihr bereitwilliges Entgegenkommen bestens gedankt.

In nachfolgender Übersicht habe ich die bei meinen Versuchen erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Nr.	Bezeichnung des Honigs	Verhalten gegen das Leysche Reagens
1	Chile, H. Dietz	Schwarzbraun, fluorescierend, gelbgrüner Schein.
2	Havanna, H. Dietz	Schwarzbraun, schwache Fluorescenz, kein gelbgrüner Schein; rotbraun nach dem Umschütteln.
3	Cuba I, reiner Bienenhonig, Overbeck	Schokoladebraun, fluorescierend; gelbgrüner Schein, jedoch etwas bräunlich (oliv).
4	„ 2, „ „ „	Rotbraun, fluorescierend, gelbgrüner Schein, jedoch etwas unsichere Reaktion.
5	Chile 1, „ „ „	Schon in der Kälte (im Dunkeln) tritt Dunkelfärbung ein; beim Erhitzen schwarz, undurchsichtig, fluorescierend; gelbgrüner Schein fehlt.
6	„ 2, „ „ „	Dunkel schokoladebraun, sonst wie Nr. 5.
7	Bienenhonig, von mir selbst aus Waben gewonnen durch freiwilliges Auslaufenlassen nach dem Entdeckeln	Dunkel rotbraun, fluorescierend, charakteristischer gelbgrüner Schein.
8	Honig des Bienenzüchtervereins Fersch.	Schokoladebraun, fluorescierend, gelbgrüner Schein.
9	Honig, Emmericher Warenexpedition	Schwarz, nach dem Umschütteln rotbraun, gelbgrüner Schein fehlt.
10	Tengelmanns Zuckerhonig.	Schon in der Kälte schokoladebraun bis schwarz; nach dem Umschütteln schmutzigbraun, undurchsichtig.
11	Bienenhonig, Heimberger I	Schokoladebraun, fluorescierend, nach Umschütteln rotbraun; gelbgrüner Schein fehlt.
12	„ „ II	Genau wie Nr. 11.
13	Bienenhonig Warlich, Ülzen (Lüneb. Heide)	Bereits in der Kälte tritt hellbraune Färbung ein; beim Erhitzen fast schwarz, durchsichtig, fluorescierend, gelbgrüner Schein.
14	Zuckersirup des D. A. B.	Schwarzfärbung, Silberspiegel an den Wandungen, undurchsichtig.
15	Kunsthonig, extrafein, Krüger, Magdeburg	Schon in der Kälte tritt Braufärbung mit dem Reagens ein; grauschwarzer Belag von reduziertem Silber an den Wandungen, undurchsichtig; beim Umschütteln schmutzigbraun.
16	Gar. naturrein. Bienenhonig, Eichlers Bienenzüchterei, Gibtzenhof-Nürnberg	Schokoladebraun, fluorescierend, durchsichtig; gelbgrüner Schein.
17	Reiner Bienenhonig (Frühtracht), Hofmann, Memmingen	Rotbraun, fluorescierend; an den Wandungen beim Umschütteln rotbraun, durchsichtig, doch fehlt jeglicher grüner Schein.
18	Bienenhonig Geiger (Sulzberg, Allgäu)	Schwarzbraun, fluorescierend, gelbgrüner Schein.
19	Bienenhonig in Kloster Geiselhöring, 1906, heurige Tracht	Schokoladebraun, fluorescierend, durchsichtig, gelbgrüner Schein.
20	Bienenhonig Geiger, Geiselhöring, gemischte Tracht 1906	Schokoladebraun, fluorescierend, an den Wandungen beim Umschütteln rotbraun; gelbgrüner Schein fehlt.
21	Bienenhonig, gar. naturrein; Hermann, Werlte	Schokoladebraun, fluorescierend, durchsichtig; charakteristischer gelbgrüner Schein.

Nr.	Bezeichnung des Honigs	Verhalten gegen das Leysche Reagens
22	Bienenhonig, N. Voß-Neuarenberg (Bez. Osnabrück)	Rotbraun, sonst wie Nr. 21.
23	Zuckerhonig, Karl Glorius-Leipzig	Auf Zusatz des Reagenses in der Kälte starke Fällung und Veränderung der Farbe (hellgrau); letztere geht allmählich (in der Kälte) in Grauschwarz über. Beim Erhitzen schwarz, an den Wandungen des Glases schwarzgrauer Belag; nicht fluoreszierend; gelbgrüner Schein fehlt.
24	Schleuderhonig, H. Mandl (Oberndorf Niederbayern)	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
25	Schleuderhonig, J. Häuslaigner (Weidenbach, Oberbayern)	Wie Nr. 24.
26	Schleuderhonig J. Kratzer (Frauentattling, Niederbayern)	Wie Nr. 24.
27	Schleuderhonig, J. Holzner (Obersüßbach, Hollerdau)	Wie Nr. 24.
28	Schleuderhonig, I. Gagel (Geiselhöring, Niederbayern)	Wie Nr. 24.
29	Schleuderhonig, J. Heiler (Schönberg, Oberbayern)	Wie Nr. 24.
30	Schleuderhonig, J. Giftthaler (Stammbach, Niederbayern). Ist seit 1905 nicht kandierte; viel Waldtracht.	In der Kälte bereits braun. Beim Erhitzen grauschwarz, fluoreszierend; beim Umschütteln an den Wandungen nicht gelbgrün, sondern olivgrüner Schein.
31	Auslaßhonig von J. Heiler (Schönberg Oberbayern).	Graugrün, keine Fluorescenz, schwacher gelbgrüner Schein (unsicher).
32	Angenäht selbstgeschleuderter Honig, A. Wohle, Großimkerei, Wolfenbüttel. (Hat fremdartiges Aroma).	Graufärbung bereits in der Kälte; beim Erhitzen schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
33	Garantiert reiner Blütenhonig, C. Müller, Eichstätt. (Aroma und Aussehen wie Havannahonig.)	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
34	Künstlicher Tafelhonig, Marke „Terrier“, Franz Krüger, Swinemünde. Nach dem Prospekt: „Er hat in jeder Beziehung den Wert reinen Bienenhonigs, da ein Unterschied zwischen diesem und dem Naturhonig nicht besteht. Durch Geschmack, wie Aroma und chemische Analyse ist ein solcher nicht nachweisbar.“	Grauschwarz, beim Umschütteln schmutziggrau, undurchsichtig; nicht fluoreszierend; kein gelbgrüner Schein.
35	Zuckerfütterungshonig, R. Reininger (Geiselhöring).	Hellbraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
36	Zuckerfütterungshonig, wie Nr. 35.	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
37	Schleuderhonig, J. Kratzer (Frauentattling, Niederbayern), 1904, Spättracht und Heidehonig.	Graugrün, fluoreszierend, durchsichtig; gelbgrüner Schein.
38	Feinstes präparierter Tafelhonig, J. Kast, Berlin; seit 1903 noch nicht kandierte.	In der Kälte Graufärbung, beim Erhitzen grauschwarz; beim Umschütteln an den Wandungen schmutzig grauschwarz, undurchsichtig; grünlicher Schein fehlt. Nach 24 Stunden hat sich ein olivgrüner Niederschlag abgesetzt; die darüber stehende Flüssigkeit ist klar, hellbraun. Diese Erscheinung wurde bei keiner der untersuchten Proben mehr beobachtet.
39	Honig nach Zuckerfütterung, Hofmann (Memmingen); besitzt kein Aroma.	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein fehlt jedoch; an den Wandungen rotbraun.
40	Bienenhonig Jena.	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein zwar vorhanden, jedoch vorwiegend rotbraun; demnach unsicher.
41	Bienenhonig, garantiert rein, Bienenzuchtgenossenschaft Unterliezheim und Umgegend bei Höchstädt a. D., dunkel.	In der Kälte hellbraun; nach dem Erhitzen gelbgrün, fluoreszierend; gelbgrüner Schein.
42	Desgl., hell.	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
43	Chile 1	Färbt sich in der Kälte braun; beim Erhitzen dunkel graugrün; gelbgrüner Schein.
44	„ 2.	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
45	„ 3.	Dunkelbraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
46	„ 4.	Wie Nr. 45.
47	„ 5.	Wie Nr. 45.
48	Deutscher Landhonig.	Wie Nr. 45.

Nr.	Bezeichnung des Honigs	Verhalten gegen das Leysche Reagens
49	Havanna 1.	Wie Nr. 45.
50	" 2.	Wie Nr. 45.
51	" 3.	Wie Nr. 45.
52	" 4.	Wie Nr. 45.
53	" 5.	Wie Nr. 45.
54	" 6.	Wie Nr. 45.
55	Italiener, fast farblos.	Dunkelbraun, fluoreszierend; an den Wandungen rotbraun; gelbgrüner Schein fehlt.
56	Mexiko 1, blaßgelb, fast farblos.	Schokoladebraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
57	" 2.	Färbt sich in der Kälte hellbraun, beim Erhitzen olivgrün; fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
58	Valdivia Bay 1; riecht stark nach Cumarin.	Dunkelbraun, fluoreszierend, gelbgrüner Schein.
59	Valdivia Bay 2; starker Geruch nach Cumarin.	Wie Nr. 58.
60	Tannenhonig, G. Emslander, Lands-hut (Niederbayern). Drehung der Lösung 1 + 10 im 200 mm-Rohr: + 3,00°.	Färbt sich in der Kälte etwas dunkler; beim Erhitzen dunkel graugrün; gelbgrüner Schein.
61	Bienenhonig, Schnitzler (Bobingen, Schwaben); fast farblos.	Hellbraun, keine Fluorescenz; beim Umschütteln an den Wandungen braun; gelbgrüner Schein fehlt.

Aus vorstehender Zusammenstellung geht hervor, daß es möglich ist, mittels der Ley'schen Reaktion Kunsthonig von Naturhonig zu unterscheiden, wenn auch nicht in allen Fällen. Unter den von mir untersuchten Honigproben befanden sich nämlich einige von ganz bestimmt reinem Naturhonig, bei denen die Reaktion versagte. Auch Ley hat unter 59 Honigproben 5 gefunden, bei denen die Reaktion versagte.

Was Honig anbelangt, der von Bienen gewonnen wurde, bei denen Zuckerrüttelung stattgefunden hatte, so tritt anscheinend die Reaktion manchmal ein, während sie aber auch ausbleiben kann.

Es lag nahe, zu untersuchen, wie sich die Reaktion bei Mischungen von Naturhonig mit Kunsthonig verhält. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Naturhonig + 10% Zuckerhonig: deutlicher gelb-grüner Schein beim Umschütteln.

Naturhonig + 25% Zuckerhonig: gelbgrüner Schein, jedoch schon etwas mehr bräunlich.

Naturhonig + 30% Zuckerhonig: Braunfärbung.

Naturhonig + 75% Zuckerhonig: Schwarzbraune Färbung.

Meine Beobachtungen decken sich also auch in dieser Richtung mit den Feststellungen von Ley: Während ein Gehalt von 10% Zuckerhonig im Naturhonig noch keinen Einfluß auf die charakteristische Färbung (gelbgrünen Schein) ausübt, tritt bei einem Gehalte von 25% an schon eine merkliche Beeinträchtigung derselben ein; bei einem Gehalte des Naturhonigs von 30% Zuckerhonig bleibt die gelb-grüne Färbung vollständig aus.

Da bei der Gewinnung des Honigs mitunter bei recht erheblich verschiedenen Temperaturen gearbeitet wird, so war noch zu untersuchen, welchen Einfluß verschieden hohe Temperaturen auf die Reaktion ausüben. Es wurde in Anlehnung an die sonst üblichen Verhältnisse eine Erhitzung im Wasserbade und eine solche auf freiem Feuer mit jeweils einem und demselben Honig, der die Ley'sche Re-

aktion einwandfrei gegeben hatte, vorgenommen. Hierbei zeigte sich, daß eine Erhitzung des Honigs im Wasserbade keinen nachteiligen Einfluß auf das Eintreten der Ley'schen Reaktion ausübt, auch dann nicht, wenn das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt wird. Das Gegenteil ist jedoch beim Erhitzen auf freiem Feuer der Fall: Hier bleibt schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit die Ley'sche Reaktion im erhitzten Honig aus, ohne daß Geruch und Geschmack des Honigs wesentlich eingebüßt haben.

Es muß sich demnach bei der Ley'schen Reaktion um Stoffe handeln, die bei der Temperatur des kochenden Wasserbades wenig, leicht aber beim Erhitzen auf offenem Feuer, also bei höheren Temperaturen flüchtig sind. Ley vermutet, daß das Aroma an seiner Reaktion beteiligt ist. Nach meinen Wahrnehmungen scheint dies nicht ausgeschlossen, wenn ich auch einen direkten Beweis dafür nicht erbracht habe. Daß auch der im Honig vorhandenen Ameisensäure reduzierende Eigenschaften auf alkalische Silberlösung zukommen, ist bekannt; außerdem wirkt auch der Zucker stark reduzierend.

Auf Grund meiner Versuche glaube ich, zu folgenden Schlüssen berechtigt zu sein:

1. Die Ley'sche Silberprobe ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung von Honig, da es mittels derselben gelingt, in den meisten Fällen Kunsthonig und Naturhonig voneinander zu unterscheiden. Ein ausschlaggebender Wert kommt ihr jedoch nicht zu, da sie auch bei bestimmt reinem Naturhonig ausbleiben kann; dagegen ist sie als Vorprüfung bei der Kontrolle von Honig sehr gut verwendbar.

2. In Gemischen von Naturhonig mit Kunsthonig kann die Gegenwart des letzteren erst bei einem Gehalte von ungefähr 25–30% erkannt werden.

3. Durch Erhitzen auf offenem Feuer wird die Reaktion stark beeinträchtigt, während sie bei einem auf dem Wasserbade erhitzten Honig nicht versagt.