

samer Nebenerscheinungen für die Reinigung von Wasserstoff weniger in Betracht.

B r o m wird jedoch, wie oben bereits ange deutet, mit größtem Vorteil in solchen Fällen angewendet, wo es sich darum handelt, Spuren von Arsenwasserstoff aus großen Gasmengen zu isolieren und quantitativ zu bestimmen.

#### N a c h s c h r i f t v o n G. L o c k e m a n n .

Diese Gelegenheit möchte ich benutzen, um auf einige Bemerkungen von A. C. Ch a p m a n und H. D. L a w am Schluß ihrer Abhandlung: „Über den Nachweis geringer Mengen Arsenik“<sup>18)</sup>, mit ein paar Worten einzugehen. Diese Herren erheben „Einspruch gegen die Annahme, daß man einen solch hohen Grad von Genauigkeit und Sicherheit des Arbeitens erreichen könne“, wie er zum Nachweis von 0,0001 mg Arsen erforderlich wäre. Sie zitieren dabei ausdrücklich die Arbeiten von mir<sup>19)</sup> und von B i s h o p<sup>20)</sup> und fügen den wohl gemeinten Rat bei, „mehr Mühe auf die Erzielung größerer Sicherheit im Nachweis kleiner Mengen Arsenik von etwa  $\frac{1}{500}$  mg“ zu wenden, als „gelegentlich den 20. Teil dieser Menge nachzuweisen“.

Meine von den genannten Autoren zitierte Arbeit hatte nun gar keinen anderen Zweck, als größere Sicherheit im Arsennachweis zu erzielen und bei den vielen widersprüchsvollen Angaben der fast unermeßlichen Literatur über dieses Thema die ganze M a r s h - L i e b i g s che Methode durch Aufdeckung der Fehlerquellen auf sichere Basis zu stellen. Das war selbstverständlich nur möglich, indem man die wirkliche Leistungsfähigkeit der Methode nach Ausschluß aller störenden Bedingungen bis an die äußerste Grenze verfolgte. Daß sich nunmehr bei genauer Beobachtung der erforderlichen Kautelen noch 0,0001 mg (oder 0,1 mmg) Arsen nicht „gelegentlich“, sondern mit Sicherheit nachweisen läßt, ist nicht nur von mir, sowie von meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. M. P a u c k e , immer wieder konstatiert, sondern auch von M. B i s h o p<sup>20)</sup> bestätigt worden.

Natürlich ist es eine ganz andere Frage, wie weit man praktisch die Genauigkeit des Arsennachweises treiben soll, und es wird von der Art der betreffenden Untersuchung abhängen, ob man sich (bei Verwendung unvollkommen gereinigter Reagenzien) etwa mit  $\frac{1}{500}$  mg As als Grenze begnügen soll. In den meisten toxikologischen Fällen z. B. wird kaum eine größere Genauigkeit erforderlich sein. Wie ich in meiner oben zitierten Arbeit aber ausdrücklich bemerkt habe<sup>21)</sup>, waren es p h y s i o l o g i s c h e Probleme, welche mich zu einer ein gehenden Untersuchung der Arsennachweismethode veranlaßten, ähnlich wie sie von A. G a u t i e r und G. B e r t r a n d in einer großen Zahl von Arbeiten behandelt sind. Bei solchen Fragen fängt aber das Untersuchungsgebiet ungefähr da an, wo es für toxikologische Fälle aufhört.

<sup>18)</sup> Diese Z. 20, 67 (1907).

<sup>19)</sup> Diese Z. 18, 416 (1905).

<sup>20)</sup> J. Am. Chem. Soc. 28, 178 (1906).

<sup>21)</sup> Diese Z. 18, 419 (1905); Anmerk.

#### Beitrag zum Mineralstoffgehalt des Honigs, zugleich Erwiderung auf den Artikel von Korpsstabsapotheke U tz über denselben Gegenstand.

Von Dr. F. S C H W A R Z ,  
Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt  
Hannover.

(Eingeg. d. 7.1.1907.)

In Heft 51 Jahrgang 1907 dieser Zeitschrift berichtet Herr Korpsstabsapotheke U tz aus Würzburg über den Gehalt des Honigs an Mineralstoffen. Er hat den Mineralstoff- bzw. Aschengehalt von 131 inländischen und von 18 ausländischen Honigproben bestimmt und will bei den 131 inländischen Proben in 56 Fällen = 43,1% einen Aschengehalt unter 0,1% gefunden haben.

U tz sieht hierin den Beweis, daß nicht nur die Minimalgrenze von 0,1% der Vereinbarungen nicht mehr aufrecht gehalten werden kann, sondern, daß es überhaupt nicht gut angeht, einen niedrigsten Gehalt des Honigs an Mineralstoffen festzusetzen, da eine große Anzahl der im Handel vorkommenden Honige (nahezu 50%) diesen Wert nicht erreicht. Wenn diese Beobachtungen richtig wären, so hätte die Bestimmung des Mineralstoffgehaltes bei der Honigbeurteilung hinfür keinen praktischen Wert mehr. Trotzdem schlägt der Verf. vor, durch umfangreiche Untersuchungen von Honigproben aus den verschiedensten Gegenden, ähnlich wie das bislang bei der Weinstatistik und Fruchtsaftstatistik durchgeführt sei, den Einfluß zu studieren, welchen die Bodenverhältnisse und die verschiedene Tracht auf den Gehalt des Honigs an Mineralstoffen ausüben. U tz scheint demnach selbst angenommen zu haben, daß seine Beweisführung nicht allgemeine Anerkennung finden würde, im anderen Falle wäre ja sein Vorschlag vollkommen überflüssig gewesen.

Die obige Schlußfolgerung widerspricht in der allgemeinen Form sowohl den Angaben in der Literatur, wie meiner persönlichen Erfahrung, so daß sie nicht unwidersprochen bleiben darf.

Die veröffentlichten Aschenanalysen kann ich nicht als Beitrag zur Ermittlung des Mineralstoffgehaltes der Naturhonige ansehen. Noch viel weniger sind sie geeignet, als einwandfreies Beweismaterial zur Widerlegung der in den Vereinbarungen aufgestellten Grenzzahlen zu dienen.

Diese Grenzzahlen für den Mineralstoffgehalt des Honigs 0,1%—0,8% beziehen sich selbstverständlich nur auf Naturhonige. Daß Kunsthonig, ferner Mischungen von Naturhonig mit Invertzucker, sowie Honig, der durch Zuckerfütterung gewonnen ist, häufig unter 0,1% Mineralstoffgehalt zeigen, und daß derartige Produkte ebenso häufig ohne Kennzeichnung ihrer Zusammensetzung in den Handel gebracht werden, ist hinreichend bekannt.

Man kann daher die in den Vereinbarungen auf Grund langer Erfahrungen aufgestellten Normen nicht anders widerlegen, als durch einwandfreies Untersuchungsmaterial, d. h. durch Untersuchung von Honigproben, deren Naturreinheit unzweifelhaft feststeht. Alle Proben, die dieser Bedingung nicht genügen, die irgend einen Zweifel an ihrer

Echtheit aufkommen lassen, können als Gegenbeweis nicht benutzt werden. Diese Forderung ist so selbstverständlich, daß es überflüssig sein sollte, sie noch hervorzuheben. Steht nun für alle Proben, deren Untersuchungsergebnisse U t z seiner Schlußfolgerung zugrunde gelegt hat, die Naturreinheit unzweifelhaft fest? Aus seinen Ausführungen ist das nicht zu ersehen. U t z hat sich an verschiedene Imker und Bienenzüchter um Einsendung von Proben gewandt, und die ihm übersandten Proben nur auf ihren Aschengehalt geprüft. Ob diese Proben rein oder gefälscht waren, wird dem Leser nicht verraten. U t z nimmt jedenfalls an, daß sie reine Naturprodukte darstellen, bringt aber keinen Beweis für diese Annahme. Weder durch eingehende Untersuchungen hat er versucht, die Naturreinheit der Proben zu beweisen, noch macht er andere Angaben, welche ihn zu der Annahme berechtigen. Der hohe Prozentsatz, nahezu 50%, an Proben mit normal drigem Aschengehalt muß bei jedem Fachmann Zweifel an der Naturreinheit der Proben hervorrufen, da solche Beobachtungen aller bisherigen Erfahrung widersprechen. Wie ist es möglich, daß die Vereinbarungen als unterste Grenze 0,1% annehmen können, wenn die Untersuchung von 131 Proben aus verschiedenen Gegenden Deutschlands ergeben sollte, daß nahezu die Hälfte dieser Proben den Anforderungen der Vereinbarungen nicht genügt. Eine eingehende Untersuchung zum Nachweis der Naturreinheit wäre demnach im vorliegenden Falle sehr angezeigt gewesen.

U t z weist selbst auf die Notwendigkeit der eingehenden Untersuchung bei Honigproben hin. Er schließt aus seinen Untersuchungen, daß es nicht zulässig sei, sich bei derartigen Erzeugnissen an Grenzzahlen anzuklammern; es müsse vielmehr für die Beurteilung der gesamte Untersuchungsbefund verwertet werden. Nur auf diese Weise sei es möglich, sich vor falschen Schlüssen und gegebenenfalls vor Unannehmlichkeiten zu bewahren.

Es ist sehr bedauerlich, daß U t z diesen Rat nicht selbst benutzt hat, er würde sich dann sicherlich überzeugt haben, daß die meisten seiner Proben mit niederm Aschengehalt sich mindestens verdächtig gezeigt hätten und infolgedessen für seine Veröffentlichung nicht geeignet waren.

Warum hat U t z die leicht auszuführende, von ihm selbst in Nr. 24 dieser Zeitschrift als wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung von Honig empfohlene Methode von L e y nicht zum Vergleich herangezogen? Höchstwahrscheinlich würde er dann gefunden haben, was ich bislang stets beobachtet habe, daß die Honigproben mit anormal niederm Aschengehalt auch nach der L e y schen Methode verdächtig sind, d. h. sie zeigen gegen die L e y sche Silberlösung das Verhalten von Kunsthonig und nicht das von Naturhonig.

Wie wenig kritisch U t z bei seiner Arbeit vorgegangen ist, ersieht man am deutlichsten daraus, daß unter den 56 Honigproben mit niederm Aschengehalt 1 Kunsthonig und 2 Zuckerfütterungshonige ganz zwangsläufig mitgezählt sind und so auf sehr einfache Weise den Prozentsatz der aschenarmen Naturhonige erhöhen.

Ferner befinden sich in der Tabelle unter den aschenarmen Honigproben Proben von bekannten

Kunsthonigfabrikanten. Ich erwähne hier nur Heskamp, Papenburg, den Inhaber der Wiener Fruchtzuckerfabrik in Berlin, Brandenburgerstr. 6, von welchem die 5 Proben 95—99 stammen, und von denen 3, nähmlich 95, 97 und 98 einen Aschengehalt unter 0,1% haben.

Hier ist doch sicherlich nicht ohne weiteres anzunehmen, daß diese Proben aus reinem Naturhonig bestehen! Ähnliche Bedenken lassen sich bei vielen anderen Proben der Tabelle machen, worauf ich jedoch nicht näher eingehen will. Ich glaube, das Gesagte wird genügen, um jeden Fachmann zu überzeugen, daß die U t z schen Aschenanalysen für die Beurteilung der niedrigsten Aschenwerte des Naturhonigs ohne jegliche Bedeutung sind, und daß durch sie keineswegs das bewiesen wird, was er beweisen wollte.

Zur weiteren Begründung, wie wenig die Resultate von U t z mit anderen Erfahrungen in Einklang zu bringen sind, will ich nachstehend meine eigenen Beobachtungen über diese Frage mitteilen.

Im hiesigen städtischen Untersuchungsamt werden seit Jahren eine größere Anzahl Honigproben untersucht, die größtenteils bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle aufgekauft werden. In den letzten drei Jahren betrug die Zahl der Proben jährlich über 100 Stück.

Wir bestimmen bei jeder Probe 1. das spez. Gew. in 20%iger Lösung, woraus sich Trockensubstanz und Wasser berechnen läßt; 2. die Polarisierung in 10%iger Lösung vor und nach der Inversion und 3. den Aschengehalt.

Diese Werte geben ein ziemlich übersichtliches Bild von der Zusammensetzung des zu untersuchenden Honigs. Wir haben die Beobachtung gemacht, daß normaler Honig in 10%iger Lösung im Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch im 200 mm-Rohr vor und nach der Inversion eine Linksdrehung von mindestens 6,0° S. V. zeigt. (Tannenhonig natürlich ausgenommen.) Enthält ein Honig größere Mengen Rohrzucker beigemischt, so wird die Linksdrehung vor der Inversion herabgedrückt bzw. in Rechtsdrehung umgewandelt; nach der Invertierung ist die Drehung aber wieder normal. Zusätze von Stärkesirup äußern sich durch verminderte Linksdrehung oder durch Rechtsdrehung vor und nach der Inversion. In solchen Fällen wird durch Zuckerbestimmungen vor und nach der Invertierung, und wenn erforderlich, durch Ermittlung der Polarisierung nach dem Vergären die Ursache des anormalen polarimetrischen Verhaltens festgestellt.

Ist die Polarisierung im obigen Sinne normal, so kann keine rechtsdrehende Zuckerart beigemischt sein, und es bleibt nur die Möglichkeit einer Beimischung von Invertzuckersirup offen, da hierdurch das polarimetrische Verhalten des Naturhonigs nicht wesentlich verändert wird, weil Invertzuckersirup von etwa 75% Trockensubstanzgehalt, wie man durch Rechnung finden kann, in 10%iger Lösung über —6,0° S. V. im 200 mm Rohr drehen muß. Ein Zusatz von Invertzucker läßt sich zurzeit weder durch Polarisierung, noch durch die Bestimmung von Dextrose und Lävulose, noch durch andere Methoden mit Sicherheit feststellen. Er läßt sich nur vermuten bei anormal niedrigem Aschengehalt. Ein Honig mit einem Aschengehalt unter 0,1% ist nach meinen

Datum	Fortl. Nr. Nr.	Bezeichnung und Herkunft des Honigs	Polarisation im 200 mm-Rohr S. V.				Zucker in- vertiert %		Rohr- zucker %	Leysche Reaktion
			Trocken- substanz %	Was- ser %	Asche %	direkt vertiert %	direkt %	vertiert %	direkt %	
		<b>1905</b>								
21. Juli	1	1595 Reiner Bienenhonig, angeblich aus Italien	81,4	18,6	0,071	-4,1°	-5,2°	—	—	—
28. Sept.	2	2197 Reiner Bienenhonig, angeblich aus Valdivia in Chile	82,6	17,4	0,085	-7,3°	-7,2°	—	—	—
		<b>1906</b>								
23. Mai	3	1231 Seimhonig, Lieferant unbekannt, von einem Hau- sierer entnommen	75,1	24,9	0,077	+ 6,0°	- 7,9°	44,44	73,44	27,55
18. Juni	4	1486 Reiner Bienenhonig, von R. H. in Löwenberg-Schlesien	80,6	19,4	0,062	- 6,5°	- 7,6°	—	—	—
25. Dez.	5	3823 Reiner Bienenhonig, von P. H. aus Immendorf i. Th.	81,0	19,0	0,06	- 6,3°	- 7,5°	—	—	—
29. Dez.	6	3839 Leckhonig, von denselben Lieferanten, der die Probe 2197 geliefert hatte	79,7	20,3	0,095	- 6,0°	- 6,6°	—	—	—
		<b>1907</b>								
10. Jan.	7	125 Garantiert reiner Bienenhonig, von P. H. aus Immen- rode i. Th. . . . .	80,4	19,6	0,07	- 7,4°	- 7,0°	—	—	—
15. März	8	678 Reiner Bienenhonig, von P. H. aus Immendorf i. Th.	81,0	19,0	0,065	- 7,3°	- 8,0°	—	—	—
12. April	9	973 Reiner Bienenhonig, von P. H. aus Immendorf i. Th.	81,0	19,0	0,077	- 7,2°	- 8,1°	—	—	—
16. Mai	10	1302 Bienenhonig, angeblich italienischen Ursprungs, von einem bekannten Kunsthonigfabrikanten gehefert	82,5	17,5	0,048	- 3,7°	- 5,5°	67,16	75,24	7,68
26. Juli	11	2078 Reiner Bienenhonig, von A. E. aus Siebeneichen, Kreis Löwenberg, Schlesien	81,05	18,95	0,056	- 6,2°	- 7,2°	—	—	—
18. Sept.	12	2767 Garantiert reiner Bienenhonig, Honig- u. Wachswerke J. G., München . . . . .	83,0	17,0	0,054	- 3,7°	- 5,8°	—	—	—
		Bienenhonig, von H. H., Papenburg . . . . .	80,2	19,8	0,092	- 6,8°	- 7,0°	—	—	Wie Nr. 12.
		Reiner Bienenhonig, von P. H. aus Immendorf i. Th.	77,8	22,2	0,053	- 5,7°	- 7,5°	—	—	Wie Nr. 12.
		Bienenhonig, von H. H., Papenburg . . . . .	80,4	19,6	0,093	- 7,2°	- 8,8°	—	—	Rotbläublau, Stich ins Violette, ohne gelbgrünen Schein.
		Bienenhonig, von demselben Biener, von R. H. in Löwenberg-Schlesien . . .	79,2	20,8	0,097	- 7,2°	- 8,8°	—	—	Wie Nr. 15.
		Bienerhonig, von R. H. in Löwenberg-Schlesien . . .	79,0	21,0	0,057	- 7,4°	- 8,7°	—	—	Rotbraun, sehr schwacher gelb- grüner Schein, die Reaktion ist unsicher.
15. Nov.	18	3543 Bienenhonig, der Name des Lieferanten wurde beim Einkauf verweigert . . . . .	79,8	20,2	0,050	- 5,0°	- 6,0°	—	76,8	—

Erfahrungen stark verdächtig und berechtigt den Sachverständigen, namentlich in Verbindung einer im gleichen Sinne ausfallenden Ley schen Reaktion, die Behörden zu weiteren Erhebungen über Herkunft und Gewinnung des Honigs zu veranlassen, um auf diesem Wege die Verfälschung oder Naturreinheit des verdächtigen Produktes festzustellen. Aus diesem Grunde ist die Aschenbestimmung von Wichtigkeit und wird deshalb von uns bei allen Honigproben ausgeführt. Zu jeder Bestimmung verwenden wir 25 g.

In der geschilderten Weise sind im hiesigen Amte in den Jahren 1905—1907 folgende Proben untersucht worden:

1905: 117 Proben darunter 2 Stück  
 1906: 122 „ „ 4 „  
 1907: 135 „ „ 12 „ mit einem Aschengehalt unter 0,1% oder in drei Jahren zusammen 374 Proben mit 18 Stück = 4,81%, welche die von den Vereinbarungen aufgestellte unterste Grenze nicht erreichten.

Diese abnormalen Proben waren aber keineswegs unzweifelhaft reine Naturhonige, sondern nach dem Ergebnis der eingehenden Untersuchung, sowie anderer Ermittlungen erwiesen sie sich als verfälscht bzw. stark verdächtig. Da die Naturreinheit somit nicht feststeht, so können sie auch nicht als Beweis für den niederen Aschengehalt des Naturhonigs gelten.

Die Analysen dieser Honigproben siehe Tabelle Seite 438.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Proben 6—18 mit Ausnahme von 9 und 17 sich nach der Ley schen Reaktion sämtlich wie Kunsthonig verhalten. Bei 9 und 17 war die Reaktion zweifelhaft, sie bleiben aber verdächtig, da sie sich anders verhalten wie Naturhonig.

Bei den Proben 1—5 ist die Ley sche Reaktion nicht ausgeführt, weil wir damals die Methode noch nicht anwandten. Es ist aber anzunehmen, daß sie bei den Proben 4 und 5 auch in dem Sinne für Kunsthonig ausgefallen wäre, denn diese beiden Proben stammen aus derselben Quelle wie die Proben 7, 8, 9, 11, 14 und 17. Wie amtliche Erhebungen ergeben haben, war Lieferant dieser Proben eine Firma aus Löwenberg in Schlesien, die diesen Honig teils von inländischen, teils von ausländischen Imkern bezogen haben will. Von hier aus gelangte der Honig dann durch 3—4 Zwischenhändler in die Hände des Konsumenten. Bezeichnend für die Qualität dieses angeblichen Naturhonigs ist die Tatsache, daß er noch aus dritter Hand mit 50 M pro Zentner gekauft wurde, wofür man unmöglich reinen Naturhonig kaufen kann. Probe 3 ist mit Rohrzucker verfälscht.

Die Proben 1, 2 und 10 sind ausländischen Ursprungs, und 13, 15, 16 stammen von demselben Lieferanten, wie die abnormalen Proben 95, 97 und 98 der Utz schen Tabelle.

Meine Beobachtungen führen demnach zu dem entgegengesetzten Schluß, wie die Beobachtungen von Utz. Unter 374 Proben, welche in den letzten drei Jahren im hiesigen Untersuchungsamt untersucht wurden, war auch nicht ein einziger unzweifelhaft reiner Naturhonig mit einem Mineralstoffgehalt unter 0,1%, sondern die Honigproben mit geringem Mineralstoffgehalt als 0,1% erwiesen sich

sämtlich teils als gefälscht, teils als sehr stark verdächtig. Ich halte deshalb die Bestimmung des Mineralstoffgehaltes auch heute noch für ein sehr wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Reinheit eines Honigs.

## Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.

Von Dr. HARTMANN.

(Eingeg. d. 30./1. 1908.)

In dieser Zeitschrift 20, 2172 (1907) hat Ubbelohde auf eine Einrichtung zur Druckmessung nach MacLeod aufmerksam gemacht, bei der die Gase und Dämpfe zeitweilig durch den Apparat hindurchgesaugt werden, damit die Partialdrücke in dem letzteren denselben Wert annehmen wie in der Vorlage. Da die Zweckmäßigkeit dieser Vorrichtung von Reiff bestritten ist, werden im folgenden Versuchsdaten gegeben, die die Bestätigung der Angaben Ubbelohdes erbringen, obwohl eine solche kaum notwendig war.

Die Apparatur bestand aus einer Vorlage in der dauernd ein gleichmäßiger Wasserdampfdruck von etwa 20 mm erhalten wurde, einer Quecksilberpumpe und einem MacLeodschen Druckmesser zum Durchsaugen (ähnlich dem von Ubbelohde angegebenen) und einem anderen MacLeod ohne diese Vorrichtung. Die Luft wurde in den aus der Tabelle ersichtlichen Intervallen ausgepumpt, dann wurde mit beiden Druckmessern gemessen.

Es ergibt sich, daß nur die Einrichtung zum Durchsaugen die richtigen Werte anzeigt, während die andere von Reiff verteidigte Druckmesserart falsche Angaben aufwies. Reiff hat, seinen Ausführungen nach zu schließen, diese Schwierigkeit scheinbar überhaupt nicht gekannt.

Gesamtdruck mm	MacLeod zum Durchsaugen		MacLeod ohne Durchsaugen	
	Luft	Dampf (berechnet)	Luft	Dampf (berechnet)
42,5	22,4	20,1	22,5	20,0
30,6	10,6	-20,0	15,1	15,5
25,8	5,7	20,1	12,3	13,5
20,9	0,9	20,0	9,9	11,0

## Die Fachgruppen des Vereins deutscher Chemiker.

(Eingeg. d. 7./1. 1908.)

Von befreundeter Seite erhielt die Redaktion der Zeitschrift folgende Zuschrift:

Daß die Einrichtung der Fachgruppen für die Industrie und den gegenseitigen Austausch und Ausgleich der Meinungen und Ansichten sehr förderlich sein wird, dürfte jedem sofort klar sein, der Gelegenheit hatte, den Verhandlungen der einzelnen Abteilungen des Internationalen Chemikerkongresses in Berlin im Jahre 1903 beizuhören.