

von Gasströmen zu untersuchen, benutzt werden kann.

Ich versäume nicht die Gelegenheit, meinen besten Dank Herrn Ingenieur Otto Bengtsson in Limhamn auszudrücken, welcher mit Hingebung sich der Ausführung der oben beschriebenen recht zeitraubenden Untersuchungen unterzogen hat.

## Über Fiehes Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Kunsthonigen und Naturhonigen.

Von Korpsstabsapotheker Utz, München.

(Eingeg. d. 14./10. 1908.)

Die Ley'sche Reaktion zur Unterscheidung von Naturhonig und Kunsthonig wurde bereits im Jahre 1902 (Pharm. Ztg. 1902, 603—604) veröffentlicht. Es dauerte verhältnismäßig lange Zeit, bis man etwas über die Erfahrungen zu hören bekam, die mit der Reaktion gemacht worden waren. Einzelne sahen in ihr ein unbedingt sicheres Mittel zur Kennzeichnung von Naturhonigen, und glaubten jeden Honig beanstanden zu müssen, der die Ley'sche Reaktion nicht gab. Daß dies falsch ist, habe ich durch frühere Versuche bewiesen (siehe diese Z. 20, 993 ff. [1907]). Ich habe damals die Ley'sche Reaktion als wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung von Honig bezeichnet, da es mittels derselben gelingt, in den meisten Fällen Kunsthonig und Naturhonig voneinander zu unterscheiden, habe aber gleichzeitig betont, daß ihr ein ausschlaggebender Wert nicht zukommt, da sie auch bei bestimmt reinem Naturhonig ausbleiben kann und erhitzte Honige dieselbe auch nicht mehr geben. Als selbstverständlich bemerke ich noch dazu, daß natürlich alle damals zu den Versuchen benutzten Honigproben einer eingehenden chemischen Untersuchung unterzogen worden waren und sich bei keiner der als reine Honige bezeichneten Proben ein Grund ergeben hatte, sie als gefälscht anzusprechen.

Der Ley'schen Reaktion haftet auch noch der Fehler an, daß sie für das Naturprodukt gültig ist, daß sie also auch da eintreten muß, wo Gemische von Naturhonig mit Kunsthonig vorliegen. Ich konnte damals auch feststellen, daß in Gemischen von Naturhonig mit Kunsthonig die Gegenwart des letzteren erst bei einem Gehalte von ungefähr 25—30% erkannt werden kann. Es ist das hier derselbe Nachteil, wie z. B. bei den verschiedenen Reaktionen zur Erkennung von natürlichem und künstlichem Campher, bei denen es sich immer um Reaktionen des natürlichen Camphers handelt, und die demnach auch überall da versagen müssen, wo Gemische dieser beiden Campherarten vorliegen.

Mit großem Interesse habe ich daher seinerzeit die Mitteilungen von Fiehe verfolgt, die er mir ungefähr Mitte März dieses Jahres zukommen ließ. Es handelte sich um eine Reaktion zum gleichen Zwecke, wie ihn die Ley'sche Reaktion verfolgte, hatte aber von vornherein den großen Vorteil, daß sie den Kunstprodukten eigen ist und, falls sie sich

bewähren sollte, natürlich auch die Gegenwart von Kunsthonig in Gemischen mit Naturhonig anzeigen müßte. Fiehe hat dann über den gleichen Gegenstand auf der 7. Hauptversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker in Bad Nauheim am 29. und 30. Mai d. J. einen Vortrag gehalten; bei dieser Gelegenheit konnten auch verschiedene anwesende Chemiker, die sich seit der ersten privaten Mitteilung mit der Reaktion beschäftigt hatten, die Brauchbarkeit derselben bestätigen.

Fiehe ist bei seinen Untersuchungen von dem Gedanken ausgegangen, daß die Arbeit der Biene verschieden ist von derjenigen der Kunsthonigfabrikanten: erstere sammelt den fertig gebildeten Invertzucker der Blüte und invertiert vorhandenen Rohrzucker mit Hilfe von Fermenten, letzterer invertiert Rübenzucker oder Abfallzucker mit Hilfe von Säuren bei erhöhter Temperatur. Bei dieser Arbeit des Kunsthonigfabrikanten entstehen nun bekanntlich Nebenprodukte, welche auf die Zersetzung des gebildeten Invertzuckers und zwar speziell der Lävulose zurückzuführen sind. Von diesen Erwägungen ausgehend untersuchte Fiehe den sogen. Nichtzucker der Kunsthonige, der Substanzen enthält, welche in Äther löslich sind. Diese letzteren wiederum geben mit einer Lösung von Resorcin in konzentrierter Salzsäure ganz charakteristische Reaktionen. Als Reagens verwendet Fiehe eine Lösung von 1 g Resorcin zu 100 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Die Untersuchung des Honigs selbst kann auf zweierlei Weise erfolgen: Man schüttelt eine Honiglösung (5 g Honig + 5 g Wasser) mit Äther aus, filtriert den ätherischen Auszug klar ab und verdunstet den Äther bei niedriger Temperatur bis auf 1—2 cm. Den auf diese Weise erhaltenen konzentrierten Auszug bringt man auf eine Porzellanplatte (Platte zur Tüpfelmethode) und läßt den Äther bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdunsten. Den vollkommen trockenen Rückstand übergießt man sodann mit einigen Tropfen des oben erwähnten Reagenses. Bei Gegenwart von Kunsthonig oder künstlichem Invertzucker entsteht eine orangerote Färbung, welche allmählich in Kirschrot übergeht; Naturhonig gibt diese Reaktion nicht.

Nach dem zweiten Verfahren verreibt man einige Gramm Honig im Mörser mit etwas Äther und filtriert diesen in ein kleines Porzellanschälchen ab. Der Äther wird bei niedriger Temperatur verdunstet und der völlig trockene Rückstand mit einigen Tropfen Resorcin-Salzsäure befeuchtet. Die Farbenercheinungen sind dieselben, wie bei der ersten Methode.

Da mir eine verhältnismäßig große Anzahl sowohl von reinen, wie von Kunsthonigproben zur Verfügung steht, so habe ich gleich nach der ersten privaten Mitteilung von Fiehe mit der Nachprüfung seiner Angaben begonnen und bis jetzt etwa 250 Proben von reinem Naturhonig hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber dem Fiehe'schen Reagens geprüft. Hierbei hat sich ergeben, daß keine der als rein angesprochenen Proben die Fiehe'sche Reaktion gab. Gleich Fiehe habe ich wohl hier und da bei unbedingt echten Honigproben ganz geringe Rosafärbungen beobachtet, manchmal zeigte sich auch Orangefärbung; diese

Färbungen verschwanden aber innerhalb kurzer Zeit und waren mit der Reaktion der Kunsthonige nicht zu verwechseln, da diese — im Gegensatz zu den Naturhonigen — immer intensiver zu werden pflegt. F i e h e führt diese schwachen Färbungen darauf zurück, daß die Fructose in Äther nicht völlig unlöslich ist; behandelt man nun den Ätherrückstand mit Resorcin-Salzsäure, so tritt momentan eine Zersetzung der geringen, im Äther gelösten Fructosemengen ein, welche die schwachen Rosa- oder Orangefärbungen bedingt.

Zu sämtlichen Versuchen dienten Honigproben, welche durch die chemische Untersuchung als rein befunden worden waren. Hierunter waren auch verschiedene Proben, welche seinerzeit die L e y s c h e Reaktion nicht gegeben hatten und demnach nach der Anschauung vereinzelter Chemiker als verfälscht hätten angesehen werden müssen. Das Ausbleiben der F i e h e s c h e n Reaktion hat jedoch das von mir früher abgegebene Urteil bestätigt, daß die betreffenden Proben tatsächlich rein und unverfälscht waren; diese Beobachtungen sind auch ein weiterer Beweis dafür, daß die L e y s c h e Reaktion bei notorisch reinen Honigen ausbleiben kann.

In den Kreis der Untersuchungen wurden auch 6 Proben von Tannen-(Koniferen-)honig gezogen; es konnte festgestellt werden, daß sich auch diese vollständig wie die übrigen Naturhonige verhalten. Ebenso geben auch Zuckerfütterungshonige die F i e h e s c h e Reaktion nicht, sind also mittels derselben nicht zu erkennen.

Bemerken möchte ich, daß eine große Anzahl der ausländischen Honige, darunter auch solche, die als Schleuderhonige bezeichnet waren, besonders Valparaiso- und Havannahonige, die F i e h e s c h e Reaktion sehr stark gaben, also wahrscheinlich Gemisch von Naturhonig mit Kunsthonig darstellen. Auch in Tageblättern zu besonders billigen Preisen angebotene deutsche Honige erwiesen sich als Gemische von Naturhonig und Kunsthonig.

An Kunsthonigproben kamen zur Untersuchung die Fabrikate nachstehender Firmen:

1. G. Krüger, Magdeburg.
2. Bernhard & Co., Magdeburg-Neustadt.
3. Kunsthonig, Marke „Terrier“.
4. Kunsthonig, Krüger, Swinemünde.
5. Kunsthonig I, hier gekauft, ohne Angabe des Fabrikanten.
6. Kunsthonig II, hier gekauft, desgl.
7. Gebr. Lütje, Meißen, Zuckerhonig extra, aus raffiniertem Zucker und reinem Bienenhonig.
8. Honig- und Wachswerk, Visselhövede, Kunsthonig f.
9. Desgl. Kunsthonig fff.
10. Desgl. Kunsthonig 0.
11. Kunsthonig Tengelmann.
- 12—15. 4 Proben von Invertzucker.

Bei allen vorstehend aufgeführten Proben von Kunsthonig und Invertzucker trat die F i e h e s c h e Reaktion stark und deutlich ein. Zunächst färbt sich das Gemisch des Rückstandes mit der Resorcin-Salzsäure in geringem Grade orangerot, wird dann sehr rasch rosa gefärbt, dann kirschrot. Meistens

bildet sich ein kirschrot gefärbter flockiger Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint. Die Färbungen sind zum Teil ziemlich lange Zeit haltbar, nur manchmal tritt eine Braunfärbung ein. Die geringe Rosafärbung, die bei zweifellos reinen Honigproben wiederholt beobachtet wurde, ist mit der Reaktion der Kunsthonige, wie bereits oben erwähnt, nicht zu verwechseln.

In Gemischen von Kunsthonig mit Naturhonig tritt die Reaktion selbst bei einem geringen Gehalte an ersterem noch deutlich ein; doch halte ich es nicht für angängig, aus der Intensität der Färbung auf die etwaige prozentmäßige Zusammensetzung des Gemisches einen Schluß zu ziehen, da die Reaktion nicht bei allen Kunsthonigen mit der gleichen Stärke auftritt, und daher Schlüsse in dieser Richtung nicht zuverlässig sein können.

Ein Vorteil mehr, den die F i e h e s c h e Reaktion vor der L e y s c h e n voraus hat, ist der, daß die erstere im Gegensatz zu letzterer durch Erhitzen nicht beeinträchtigt wird.

Wie bereits von R a u m e r (Ber. 7. Hauptvers. Deutsch. Nahrungsm.-Chemiker) beobachtet hat, gibt mit organischen Säuren hergestellter Invertzucker und natürlich auch daraus hergestellter Kunsthonig die F i e h e s c h e Reaktion nicht. Diese Wahrnehmung habe ich bei meinen Versuchen bestätigt gefunden. Es ist mir allerdings nicht bekannt, ob sich derartige Produkte im Handel finden; jedenfalls besteht die Möglichkeit, daß von Seiten einiger Kunsthonigfabrikanten die Herstellung von Invertzucker mittels organischer Säuren angestrebt wird, damit die neu entdeckte Reaktion bei ihren Produkten versage.

Zum Schlusse war noch zu untersuchen, ob sich die Substanzen, welche die F i e h e s c h e Reaktion bedingen, durch Äther vollständig ausschütteln lassen. Bei diesen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß mehrmaliges Ausschütteln des erwähnten Honigs oder auch Durchkneten desselben mit Äther nicht genügt, um die in Frage stehende Substanz völlig zu entfernen. In der Regel gelang dies erst nach einer etwa achtmaligen Behandlung mit Äther.

Das F i e h e s c h e Reagens ist ziemlich lange Zeit haltbar; eine rotgefärbte Resorcin-Salzsäure ist jedoch vom Gebrauche auszuschließen, da hierdurch leicht Irrtümer hervorgerufen werden könnten. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen fasse ich wie folgt zusammen: 1. Die F i e h e s c h e Reaktion tritt nur bei Kunsthonig ein; Naturhonig gibt dieselbe nicht.

2. Die F i e h e s c h e Reaktion tritt auch in Gemischen mit Naturhonig ein; gibt das Gemisch gleichzeitig die L e y s c h e Reaktion, so ist auch Naturhonig anwesend. Jedoch berechtigt das Ausbleiben der L e y s c h e n Reaktion nicht zu dem Schlusse, daß das Gemisch keinen Naturhonig enthält.

3. Durch Erhitzen des Honigs wird die F i e h e s c h e Reaktion nicht beeinträchtigt.