

Verbindung festgehalten wird. Diese Erscheinung kann als Strukturassoziation bezeichnet werden. Gewisse Lösungsmittel vermögen in einzelnen Fällen die polymere Form aufzulösen, ebenso existieren Derivate mit einfachem Molekulargewicht, sie können aber auch in einigen Fällen wieder assoziiert sein.

Man hat nun die Wahl, die hierhergehörigen Substanzen als mono- oder als trimolekular anzusehen. Für das Letztere könnte beim  $\gamma$ -Oxychinaldin der hohe Schmelzpunkt im Gegensatz zu dem niedrig schmelzenden Ketohydrochinaldin verleiten. Aber gerade hier wird man sich schwer entschließen wollen, die bisherige Vorstellung aufzugeben, zumal die Verbindung in Phenol monomolekular i. t. Ebenso wenig kann aber auch das Isatol als trimolekular angesehen werden, da sein Schmelzpunkt es unter die einfachen Substanzen einreicht. 3-Oxyindazol ist seinem Schmelzpunkt nach als monomolekular anzusprechen, den Molekulargewichtsbestimmungen nach hat es größere Tendenz zur Strukturassoziation als Oxychinaldin, aber geringere als Isatol.

Man kann aus diesen Verhältnissen auch schließen, daß in Lösungen der dissoziierten dreifachen Komplexe in der Regel Solvatbildung unter Entstehung von stabilen Molekülen vorliegt, da bei Lockerung des Lösungsmittels eine Isomerisation in die beständigste Form erfolgen sollte, wie das bei dem erwähnten vierten Paare der Fall ist.

## Zur Entwicklung der Honiganalyse.

Von GEORG BORRIES.

Aus dem chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamts.

Nach Einführung des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 hat sich die chemische Forschung immer mehr mit der Untersuchung der Lebensmittel befaßt. Es galt, bereits bestehende Untersuchungsverfahren zu verfeinern oder andere neu zu finden, um die Bestandteile der einzelnen Lebensmittel zu bestimmen und festzustellen, ob sie normale Beschaffenheit besitzen oder verfälscht oder verdorben sind. An den in dieser Richtung unternommenen Forschungsarbeiten hat E. Beckmann einen wesentlichen Anteil. Unter anderm sind von ihm auf dem Gebiete der Honigchemie wichtige Arbeiten geliefert worden<sup>1)</sup>. Diese Abhandlungen beschäftigen sich mit der Frage, ob die bei manchen Honigproben beobachtete Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes auf natürliche Bestandteile oder auf Beimischung von Stärkesirup zurückzuführen ist, ferner mit der Unterscheidung der natürlichen Honigdextrine von den Stärkedextrinen sowie mit dem Nachweis von Melasse in Honig und haben zu weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete Anregung gegeben. Bei seinen eingehenden Versuchen war es Beckmann gelungen, ein einfaches und sicheres Verfahren zum Nachweis von Stärkedextrinen zu finden, welches darauf beruht, daß nur die höher molekularen Dextrine des Stärkesirups und Stärkezuckers durch Barytwasser und Methylalkohol gefällt werden, während dagegen in dextrinreichen Naturhonigen bei Zusatz dieser Reagenzien nur sehr geringe Fällungen auftreten. Weitere Untersuchungen über Honigdextrine wurden unter anderm von A. Hilger<sup>2)</sup> ausgeführt, der Vorschriften zur Reindarstellung des Honigdextrins angab. Im Reichsgesundheitsamt hat später H. Barschall<sup>3)</sup> den Unterschied zwischen Honigdextrinen und Stärkedextrinen durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode bestätigt. Die aus fünf Honigsorten nach Hilgers Vorschrift isolierten Dextrine zeigten ein kleineres Molekulargewicht als dem Stärkedextrin zukommt, und zwar können mit Wahrscheinlichkeit die Honigdextrine als Trisaccharide angesehen werden.

Wegen der Wichtigkeit, Verfälschungen mit Stärkesirup aufzudecken, wurden Untersuchungen in dieser Richtung im Reichsgesundheitsamt fortgesetzt, wobei J. Fiehe<sup>4)</sup> in der Fällung mit Alkohol und Salzsäure ein Verfahren zum Nachweis von Stärkesirup im Honig (und ebenso in Fruchtsäften) fand, das bei mehr als 100 Auslandshonigen von Fiehe und Stegmüller<sup>5)</sup> neben dem Beckmannschen angewandt wurde und mit diesem in fast allen Fällen übereinstimmende Ergebnisse lieferte.

Während zu der Zeit, als sich Beckmann mit der Untersuchung von Honig beschäftigte, als wesentliches Verfälschungsmittel Stärke-

sirup in Frage kam, und daher damals dessen Nachweis und Bestimmung im Honig in erster Linie wichtig war, ist im Laufe der Jahre immer häufiger an Stelle von Honig künstlicher Invertzucker vertrieben oder jenem beigemischt worden; anderseits hat der künstliche Invertzucker als Kunsthonig besonders in den letzten Kriegsjahren eine immer weitere Verbreitung als Nahrungsmittel gefunden. Um die wichtige Aufgabe, durch die Analyse künstlichen Invertzucker von Honig zu unterscheiden oder ihn in Mischung mit Honig nachzuweisen, haben sich die Nahrungsmittelchemiker lange Zeit vergeblich bemüht. Ein durchgreifender Erfolg war diesen Bestrebungen trotz mancher aussichtsvoller Vorschläge<sup>6)</sup> erst beschieden, seit auf der im Jahre 1908 in Nauheim abgehaltenen Hauptversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker Fiehe<sup>7)</sup> die nach ihm benannte Reaktion zum Nachweis von künstlichen Invertzucker mittels Resorcin-Salzsäure bekanntgab. Die Fiehesche Reaktion, die in der Honiguntersuchung bald allgemeine Anwendung fand, wurde unter anderm auch im Reichsgesundheitsamt durch K. Keiser<sup>8)</sup> nachgeprüft und festgestellt, daß die mit Resorcin und Salzsäure erhaltene Farbenreaktion auf der Gegenwart von Oxymethylfurfural beruht. Dieses bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker (Saccharose) mit Säuren, entsteht also bei der technischen Herstellung des Invertzuckers.

Auch im übrigen sind die Verfahren zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Honigs und seiner Ersatz- oder Fälschungsmittel ständig weitergebildet worden. Dabei ist auch dem Vorkommen von diastatischen Fermenten im Bienenhonig<sup>9)</sup>, die erst beim Erhitzen des Honigs auf 85–90° zerstört werden<sup>10)</sup>, Beachtung geschenkt worden.

Viel Mühe und Arbeit ist auf die Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten nebeneinander verwandt worden, ohne daß dabei schon von einem durchgreifenden Erfolg gesprochen werden könnte. Auf diesem Gebiete haben sich besonders A. Behre<sup>11)</sup> und seine Mitarbeiter verdient gemacht.

Die Aufklärung der bei Kunsthonigen beobachteten Abweichungen zwischen der Summe der Zuckerarten und der gesamten Trockenmasse verdanken wir G. Bruhns<sup>12)</sup>, der das Vorkommen erheblicher Prozentsätze von Kondensationsprodukten — dextrinartigen Stoffen, die durch die Wirkung der Säuren in der Hitze auf die einfachen Zucker entstehen — in zahlreichen Kunsthonigen nachwies. Diese Bestandteile können Rohrzucker vortäuschen, da sie bei der Inversion nach Clerget teilweise aufgespalten werden, was zu mancher irrigen Deutung früherer Analysenergebnisse an Kunsthonig Veranlassung gegeben haben mag. Im Reichsgesundheitsamt wurden die Beobachtungen von Bruhns auch von G. Borries<sup>13)</sup> bestätigt.

Zur Sicherung einer dem jeweiligen Stande der Wissenschaft angepaßten Durchführung der praktischen Honigkontrolle sind im Reichsgesundheitsamt wiederholt die bekannten Untersuchungsverfahren nachgeprüft, soweit erforderlich verbessert und durch neue ergänzt worden<sup>14)</sup>. Dabei wurde auch der scheinbar einfachsten, aber für die Bewertung des Kunsthonigs wichtigen Bestimmung, nämlich der des Wassers oder der Trockenmasse, besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Ihre unmittelbare Ermittlung durch Eindunsten stößt nämlich auf erhebliche Schwierigkeiten. Die von Fiehe und Stegmüller für diesen Zweck angegebene Vorrichtung läßt sich, wie eine demnächst erscheinende Arbeit von

<sup>1)</sup> H. Ley, Ein Beitrag zur Honigfälschungsfrage, Pharmazeut. Ztg. 48, 603 [1903]; ferner R. Lund, Albuminate im Naturhonig und Kunsthonig, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 17, 128 [1909].

<sup>2)</sup> J. Fiehe, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 16, 75 [1908].

<sup>3)</sup> K. Keiser, Beiträge zur Chemie des Honigs mit besonderer Berücksichtigung seiner Unterscheidung von Kunsterzeugnissen, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 30, 637 [1909].

<sup>4)</sup> A. Auzinger, Über Fermente im Honig und den Wert ihres Nachweises für die Honigbeurteilung, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 19, 65 [1910]; desgl. weitere Beiträge zur Kenntnis der Fermentreaktionen des Honigs a. a. O. S. 353.

<sup>5)</sup> J. Fiehe u. Ph. Stegmüller, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 40, 305 [1912].

<sup>6)</sup> A. Behre, Die Bestimmung von Glykose, Fruktose, Saccharose und Dextrin nebeneinander, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 41, 226 [1921]; A. Behre, A. Düring u. H. Ehrecke, Stärkesirup u. -zucker aus Kartoffeln und Mais, a. a. O. 42, 242 [1921].

<sup>7)</sup> G. Bruhns, Über die Untersuchung von Kunst- und Naturhonigen, Rübenfiguren usw., Chem. Ztg. 45, 661, 681, 685, 711 [1921]; desgl. über die Entstehung von Dextrinen bei der Inversion der Saccharose, Ztschr. f. angew. Chemie 35, 9 [1912].

<sup>8)</sup> G. Borries, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 52, 650 [1920].

<sup>9)</sup> Fiehe u. Stegmüller, Nachprüfung einiger wichtiger Verfahren zur Untersuchung des Honigs, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 40, 305 [1912]; Borries, Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Kunsthonig, a. a. O. 52, 650 [1920].

<sup>1)</sup> Vgl. E. Beckmann, Beiträge zur Prüfung des Honigs, Ztschr. f. analyt. Chemie 35, 263 [1896]; zur Kenntnis des sogenannten Honigdextrins Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 4, 1065 [1901].

<sup>2)</sup> A. Hilger, Zur Kenntnis der im rechtsdrehenden Coniferenhonig vorkommenden Dextrine, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 8, 110 [1904].

<sup>3)</sup> H. Barschall, Über das Molekulargewicht des im Coniferenhonig vorkommenden Dextrins, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamt 28, 405 [1908].

<sup>4)</sup> J. Fiehe, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamt 32, 218 [1909].

<sup>5)</sup> Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamt 44, 78 [1913].

Auerbach und Borries zeigen wird, wesentlich vereinfachen. Für die indirekte Bestimmung der Trockenmasse aus der Dichte der Honiglösung haben Fiehe und Stegmüller eine recht genaue Formel angegeben. Aber auch dieses Verfahren, das ja immerhin noch eine Reihe von Wägungen erfordert, läßt sich durch ein viel bequemerer ersetzen, das auf der refraktometrischen Untersuchung des geschmolzenen, unverdünnten Kunsthonigs beruht. Die experimentellen und rechnerischen Grundlagen für diese Methode haben Fr. Auerbach und G. Borries zum Teil schon veröffentlicht<sup>13)</sup>, zum Teil werden sie in der oben erwähnten Arbeit niedergelegt werden.

So ist zu hoffen, daß mit der weiteren Ausgestaltung und Verfeinerung der Honiganalyse dem praktischen Nahrungsmittelchemiker immer bessere Waffen in die Hand gegeben werden, um Verfälschungen jener köstlichen Erzeugnisse der Blumen und Bienen, aber auch des für weite Kreise allein erschwinglichen Brotaufstrichs wirksam zu bekämpfen.

## Über den Wert der Kryoskopie für lacktechnische Untersuchungen.

Von JOHANNES SCHEIBER und OTTO NOUVEL.

Labor. f. angew. Chemie u. Pharm. d. Univ. Leipzig.

Die Anwendung kryoskopischer bzw. ebullioskopischer Methoden auf Stoffgemische erlaubt zwar keine Ableitung von Molekulargewichten im üblichen Sinne, gewährt aber doch vielfach Einblicke in die Zustandsänderungen eines Systems, die auf andere Weise nicht oder nur sehr schwierig zu erhalten sind. Dies gilt insbesondere bei lacktechnischen Rohstoffen, also Ölen oder Harzen, sowie bei deren Kombinationen, die als Lackbasen bekannt sind und technisch im größten Maßstabe hergestellt werden. Obwohl natürlich die chemische Natur der betreffenden Rohstoffe bis zum gewissen Grade bekannt ist, so bieten doch die Vorgänge beim Verkochen von Ölen, beim Verschmelzen von Ölen mit Harzen usw. so viele dunkle Punkte, welche gewöhnlicher Forschung vorläufig verschlossen geblieben sind, daß jede neue Erkenntnis von Wert ist, zumal wenn sie zugleich eine Methodik voraussetzt, welche leichte Anwendbarkeit mit relativ sicheren Ergebnissen zu vereinen gestattet.

Daß die in üblicher Weise zu ermittelnden Änderungen von Gefrier- oder Siedepunkten, für deren Feststellung die bewährte Beckmannsche Apparatur verfügbar ist, zu den speziell für Lösung gewisser lacktechnischer Probleme geeigneten Methoden zu rechnen sind, soll im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden. Wenn hierbei zunächst kryoskopische Messungen in den Vordergrund treten, so hängt dies lediglich mit den gewählten Versuchsbedingungen zusammen. Daß an sich auch ebullioskopische Verfahren brauchbar sind, insbesondere auch bei den Lösungen der Lackbasen in geeigneten Verdünnungen, den sogenannten Lacken, wird später in einer besonderen Publikation gezeigt werden.

### 1. Standöl-Kontrolle.

Unter Standöl versteht man bekanntlich ein durch Erhitzen eingedicktes Leinöl. Die Ursache der Verdickung beruht in erster Linie auf Polymerisationen der ungesättigten Komplexe<sup>1)</sup>. Weiterhin spielen oxydative<sup>2)</sup> und hydrolytische Einflüsse<sup>3)</sup> eine Rolle. Ist nun schon das Leinöl selbst kein Individuum, außerdem noch nicht einmal eine echte Lösung verschiedener Stoffe, sondern ein flüssiges Kolloid, so ist klar, daß, zusammen mit den beim Erhitzen stattfindenden Umsetzungen, im Standöl ein mehr oder weniger kompliziertes Stoffgemisch vorliegen wird.

Die für die Herstellung von Standöl erforderlichen Temperaturen liegen bei etwa 300° C. Noch bei 280° C ist die Reaktion ziemlich träge. Andererseits darf man aber auch nicht erheblich über 300° C erhitzen, da ungefähr bei 315° C, bisweilen noch eher, andererseits aber auch gelegentlich erst später, eine sehr heftige Reaktion einsetzt, welche die Temperatur bis zur Entzündung zu steigern vermag.

Während es nun die technischen Einrichtungen bei einiger Vorsicht mittels elektrischer Temperaturkontrolle erlauben, die Temperatur unter einer gefahrdrohenden Höhe zu halten, besteht insofern eine sehr erhebliche Fabrikationsschwierigkeit, als das Ende der Reaktion kaum zu erkennen ist. In der Praxis behilft man sich mit Zähigkeitsprüfungen rohester Art (Fadenbildung zwischen den Fingern usw.). Wenngleich nun auch der Sieder durch langjährige Übung seine Sude überraschend gut zu beurteilen versteht, so kann

er gewisse Ungleichmäßigkeiten doch nicht vermeiden. Außerdem ist bei Verarbeitung jeder neuen Ölpattie mit Fehlergebnissen zu rechnen.

Analytische Kontrollen irgendwelcher Art kommen für die Praxis nicht in Betracht, da sie entweder keine hinreichenden Anhaltspunkte liefern oder für ihre Durchführung zu lange Zeit in Anspruch nehmen. Wohl aber hat sich eine Kontrolle des „Molekulargewichtes“ als brauchbar erwiesen.

Versuche nach dieser Richtung hin sind nicht neu. So hat bereits Normann kryoskopische Bestimmungen von Leinöl in Benzol mitgeteilt, gelangte aber nicht zu befriedigenden Ergebnissen<sup>4)</sup>. Ferner hat Fokin<sup>5)</sup> über Versuche ähnlicher Art berichtet. Die besten Resultate erhielten indes Seaton und Sawyer<sup>6)</sup>, welche gereinigte Stearinsäure als Solvens vorschlugen. Die Zahlen dieser Forscher decken sich mit den unsrigen, welche mit Naphthalin gewonnen worden sind, das sich als besonders geeignet erwies.

Wie zu erwarten, besteht zwischen der Viskosität eines Standöles und seinem mittleren Molekulargewicht keine Parallelität. Vielmehr ist es erforderlich, was übrigens in jeder gut geleiteten Lackfabrik als selbstverständlich erachtet wird, von jeder Ölpattie eine Probe zu einem Standöl gewünschter Beschaffenheit zu verkochen und dann an diesem die als Charakteristikum zu benutzende mittlere Molekulargröße zu ermitteln, die dann für diese Ölpattie zugrunde gelegt wird. Die Durchführung der Bestimmung selbst bietet keine Schwierigkeiten und kann daher als laufende Kontrollprobe dienen. Die Werte sind gut reproduzierbar.

Die nachfolgenden Zahlen sollen zeigen, daß bei Ölen verschiedener Beschaffenheit der „innere“ Gang der Reaktion ein unterschiedlicher ist, indem trotz anscheinend gleicher äußerer Beschaffenheit, die mehr als Zeitcharakteristikum anzusehen sein wird, die mittleren Molekulargewichte erheblich voneinander abweichen. Außerdem lassen die Zahlen erkennen, daß sich der Polymerisationseffekt bei 200° C selbst nach mehreren Stunden noch nicht einzustellen beginnt.

Untersucht wurden frisches (1) und gelagertes (2) gewöhnliches Leinöl. Die Werte sind das Mittel dreier Einzelbestimmungen.

	(1)	(2)
Unerhitzte Öle	781	751
6 h/200° C	784	702
3 h/300° C	1168	917
6 h/300° C	1492	1128

Bei dem Öl (2) machen sich deutlich hydrolysierende Einflüsse bemerkbar. Erwähnt sei, daß die Zahlen von Seaton und Sawyer für unerhitztes Öl im Mittel 745, für während zwei Stunden auf 315,5° C erhitztes Öl 1237 betragen.

Außer Naphthalin wurde auch noch Tetrachlorkohlenstoff als Solvens benutzt. Die erhaltenen Ziffern sind annähernd die gleichen; indes war die Thermometereinstellung keine sehr schnelle, so daß das kryoskopische Verfahren vorzuziehen ist.

Die Methode hat sich besonders dann als wertvoll erwiesen, wenn es sich um die Herstellung eines Standöles in Gegenwart anderer Stoffe handelt, wie dies bei Bereitung verschiedener hochwertiger Speziallacke erforderlich ist. Sie leistet auch gute Dienste bei Herstellung von Holzölstandöl, das besonders diffizil zu behandeln ist. Näheres mitzuteilen verbietet sich aus Gründen der Geheimhaltung.

### 2. Untersuchungen über Öl-Lacke.

Die Bereitung von Öl-Lacken erfolgt in der Weise, daß man ein Öl, z. B. Leinöl, mit Harzen wie Kolophonium oder Kopalen zusammenschmilzt und die Schmelze mit passenden Verdünnungen streichfähig macht. Außerdem werden noch sogenannte Sikkative zugefügt.

Es hat sich nun schon lange zwischen den Kolophonium-Leinöl-Lacken und Kopal-Leinöl-Lacken insofern ein sehr erheblicher Unterschied in der Praxis ergeben, als, abgesehen von anderem, die notwendige Lagerzeit der ersteren eine viel geringere ist als die der letzteren. Über die Ursache hierfür bestanden zwar Vermutungen, die aber bislang jeder positiven Unterlage entbehrten. Weiterhin hatte sich auch gezeigt, daß unter den Kopalen sich insofern Unterschiede zeigten, als manche von ihnen sich gleich gut mit Leinöl wie auch Holzöl verarbeiten lassen, während gerade einer der am häufigsten im Markte befindlichen Kopale mischbarer Art, der gerade jetzt besondere Bedeutung erlangen sollte, der Borneo-Kauri, die auf ihn gesetzten Hoffnungen nicht erfüllte und z. B. dem erheblich geringer bewerteten Pontianak-Kopal speziell in Kombination mit Leinöl ganz wesentlich nachstand.

Eine auf kryoskopischer Grundlage durchgeführte Untersuchung hat die Ursachen für diese rätselhaften Erscheinungen hinreichend

<sup>13)</sup> Fr. Auerbach u. G. Borries, Die Bestimmung der Trockenmasse von Kunsthonig mit dem Refraktometer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel, 43, 297 [1922].

<sup>1)</sup> Fahrion, Trocknende Öle, 1911, S. 106/34. <sup>2)</sup> ebenda.

<sup>3)</sup> Coffey, Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, 19.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 31, 211 [1907].

<sup>5)</sup> Journ. Russ. Phys. Ges. 39, 310 [1907].

<sup>6)</sup> Zentr. 1, 576 [1918].