Untersuchungen über die Zusammensetzung echter Bienenhonige

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Ruffy, J. / Werder, J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **24 (1933)**

Heft 6

PDF erstellt am: **23.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983848

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Untersuchungen über die Zusammensetzung echter Bienenhonige.

Von Dr. Th. von FELLENBERG und J. RUFFY.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Bern, Vorstand: Prof. Dr. *J. Werder.*)

Die Versuche, über welche hier berichtet werden soll, wurden zur Hauptsache bereits vor mehr als sechs Jahren ausgeführt. Die Publikation unterblieb aber damals, weil die Resultate wenig befriedigten. Später wurden die Untersuchungen nochmals aufgenommen und zu Ende geführt. Wir bringen sie hier zur allgemeinen Kenntnis, um zu zeigen, welch grosse Schwierigkeiten eine wirklich genaue Analyse des Honigs bietet und dass wir in der Praxis einstweilen darauf angewiesen sind, konventionelle Methoden anzuwenden, welche eine wirkliche Trennung der einzelnen Kohlenhydrate nur sehr unvollkommen gestatten. Es sind offenbar neben den bekannten Kohlenhydraten noch weitere unbekannte Kohlenhydrate und andere Verbindungen im Honig enthalten, welche sich zur Zeit nicht abtrennen lassen. Unsere Feststellungen mögen in dieser Richtung zu weiteren Forschungen anregen.

Der Zweck der Arbeit war, eine grössere Reihe echter Bienenhonige so genau, wie möglich auf alle quantitativ erfassbaren Stoffe zu untersuchen und Bilanzen aufzustellen, um zu sehen, bis zu welchem Grade eine vollständige Analyse mit den hier aufgewendeten Mitteln möglich sei.

Die Stoffe, auf welche bei der Honiganalyse meist Rücksicht genommen wird, sind ausser den Nebenbestandteilen Säure, Mineralstoffen, Protein, die ja nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, die Kohlenhydrate Invertzucker bezw. seine Komponenten, ferner Rohrzucker und etwa noch Honigdextrin. Das Dextrin wird meist aus der Differenz berechnet durch Subtraktion der übrigen Bestandteile von der Trockensubstanz. Es werden in diesem Falle alle nicht bestimmbaren Bestandteile einfach als Dextrin in Rechnung gestellt. Der Wert für das Dextrin ist dann aber in der Regel zu hoch; denn es sind meistens noch Stoffe im Honig vorhanden, welche sich einer genauen analytischen Erfassung bisher entzogen haben. Wir unternahmen daher den Versuch, das Dextrin auf analytischem Wege, allerdings nur indirekt, zu bestimmen, statt seinen Wert aus einer Differenz zu entnehmen.

Eine Zuckerart, auf welche wir zur Zeit der Ausführung dieser Untersuchungen nicht Rücksicht genommen hatten, da uns seine Anwesenheit im Honig damals nicht bekannt war, ist das Trisaccharid Melicitose. Nach der Literatur[1]) findet es sich in der Manna von Pinus Larix, also in gelegentlichen Ausschwitzungen der Lärche, und im Honigtau der Linde.

[1]) Siehe *Abderhaldens* Biochem. Lexikon.

Herr *E. Elser* war so freundlich, uns 5 g Melicitose zur Verfügung zu stellen, welche er nach sehr mühsamer Arbeit aus einer grossen Menge Waldhonig isoliert hatte. Wir danken Herrn *Elser* auch an dieser Stelle für seine grosse Zuvorkommenheit. Dies wertvolle und seltene Präparat ermöglichte uns, noch nachträglich die für uns notwendigen Bestimmungen damit auszuführen.

Als weiteres Kohlenhydrat glaubt *Elser*[2]) auch Maltose im Honig nachgewiesen zu haben. Er isolierte ein Osazon, dessen mikroskopisches Bild einem Mischosazon von Dextrose und Maltose entsprach. Wenn wir jedoch bedenken, welch bedeutenden Einfluss kleine Verunreinigungen auf die Kristallform ausüben können, so dürfen wir seinen Abbildungen keine Beweiskraft zuerkennen. Ebenso wenig überzeugen die Polarisationswerte, welche er angibt. Diese Bestimmungen sind mit so wenig Material ausgeführt worden, dass die Differenzen, welche zwischen den Werten von Glucosazon und Maltosazon gefunden wurden, vollständig innert der Fehlergrenze liegen. Das Vorkommen von Maltose im Honig halten wir daher, bevor sichere Beweise erbracht sind, noch nicht für erwiesen.

Wir werden im folgenden die Isolierung und Reinigung von Honigdextrin aus Waldhonig und aus Blütenhonig und die Bestimmung einiger Konstanten besprechen, welche wir nachher für die Bestimmung des Dextrins im Honig nötig haben. Dieselben Konstanten werden wir auch für Melicitose aufstellen und dann zur Besprechung der Honiganalysen übergehen. Von den 16 genau untersuchten Honigen wurden 14 durch *J. Ruffy* analysiert, 2 von *Th. v. Fellenberg*. Von Letzterem sind auch die übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen vorgenommen worden.

Eine der grundlegendsten Arbeiten über die Honigdextrine verfasste *Hilger*[3]), nachdem *Haenle*[4]) bereits zehn Jahre früher die Anwesenheit eines rechtsdrehenden, dextrinartigen Körpers im Koniferenhonig nachgewiesen hatte. *Hilger* isolierte das Honigdextrin durch Alkoholfällung und reinigte es durch wiederholte Umfällungen, wobei er meistens eine Mischung von Methyl- und Aethylalkohol anwandte. Er erhielt aus 4 verschiedenen Koniferenhonigen 4 verschieden stark drehende Dextrinpräparate von $[\alpha]_D = 157{,}0°$, $131{,}28°$, $125{,}59°$ und $119{,}9°$, die er für einheitliche Verbindungen hielt. Er nahm an, dass in jedem Koniferenhonig eine einheitliche Uebergangsverbindung zwischen Stärke und Dextrin vorhanden sei.

Die Elementarzusammensetzung des Honigdextrins entspricht nach *Hilger* der Formel $C_6H_{10}O_5$. Fehling'sche Lösung wird durch das Dextrin bereits vor der Inversion in geringem Grade reduziert. Durch die

[2]) Diese Mitt., **15**, 94, 1924.

[3]) Z. U. N. G., 8, 110, 1904.

[4]) *Haenle*. Die Chemie des Honigs, S. 41, 1911.

Inversion nimmt die Reduktion zu, erreicht aber nie den theoretischen Wert, selbst nicht bei Behandlung mit ziemlich starken Säuren. Ueber 0,9080 g reduzierenden Zucker konnte *Hilger* aus 1 g Dextrin nicht erhalten. Die einzige Zuckerart, die durch die Hydrolyse erhalten wurde, war Traubenzucker.

Das Honigdextrin ist bedeutend niedriger molekular, als die aus Stärke enthaltenen Dextrine. Das geht auch daraus hervor, dass seine Lösung durch Jod nicht gefärbt wird, bezw., dass eine Jodlösung durch Zusatz von Honigdextrin keine Vertiefung ihrer Färbung erfährt.

Nach *Barschall*[5]) ist Honigdextrin eine Triose.

Wenn nun, wie *Hilger* angibt, Honigdextrin Fehling'sche Lösung ein wenig reduzieren sollte, so müsste die Invertzuckerbestimmung in Gegenwart von Dextrin stets um einen gewissen Betrag zu hoch ausfallen. Es ist ohne weiteres einleuchtend, dass bereits die schwache Inversion, die zur Aufspaltung des Rohrzuckers angewendet wird, das Honigdextrin bis zu einem gewissen Grade in Traubenzucker überführt. Die Reduktion muss also bei Gegenwart von Dextrin durch die Inversion vermehrt werden, selbst wenn Rohrzucker ganz fehlt. Somit ist auch die Rohrzuckerbestimmung mit einem mehr oder weniger grossen Fehler behaftet; ja, man muss sich fragen, ob nicht gelegentlich kleinere Rohrzuckerbeträge gefunden werden in Fällen, wo diese Zuckerart vollständig fehlt.

Die Rohrzuckerbestimmung durch Polarisation leidet natürlich an den gleichen Mängeln; durch den Angriff des Dextrins wird dessen optische Wirksamkeit in ähnlicher Weise verändert, wie seine Reduktionskraft. Nun verhält sich aber auch Melicitose ähnlich, wie Rohrzucker. Sie wird, wie wir zeigen werden, durch die gebräuchliche Inversion zwar nicht vollständig, aber doch partiell in reduzierende Zucker übergeführt. Ihre Anwesenheit muss also ebenfalls Rohrzucker vortäuschen.

Ob nun die Melicitose ein häufiger Bestandteil des Honigs ist, wissen wir vorläufig nicht; sie dürfte sich aber vielleicht in allen Honigtauhonigen vorfinden.

Wenn nun die Bestimmungen des Invertzuckers und des Rohrzuckers fehlerhaft sind, so muss es auch die Berechnung des Dextrins aus der Differenz sein, selbst in Fällen, wo ausser Dextrin keine andern unbestimmbaren Körper im Honig vorkommen. Wir sehen also, dass nach den bisher gebräuchlichen Methoden eine genaue Trennung der Kohlenhydrate des Honigs nicht möglich ist.

Der Weg, den wir einschlugen, um die einzelnen Kohlenhydrate des Honigs zu bestimmen, ergab sich aus der frühern Arbeit des Einen von uns «Ueber titrimetrische Bestimmung mehrerer Zucker nebeneinander»[6]).

---

[5]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, **28**, 405, 1908.

[6]) *Th. v. Fellenberg.* Diese Mitt., **11**, 129, 1920.

Er besteht darin, dass Zuckerbestimmungen ausgeführt werden vor der Inversion, nach schwacher und nach starker Inversion. Der Rohrzucker wird nach Zerstörung der übrigen Kohlenhydrate durch Natronlauge besonders bestimmt. Wenn von einem Gemisch mehrerer Kohlenhydrate die einzelnen Komponenten bekannt sind und wenn ihre Reaktionsweise, die Veränderung ihrer Reduktionswirkung durch die schwache und die starke Inversion, bekannt ist, so lassen sich aus diesen Daten die einzelnen Kohlenhydrate berechnen.

Zwar hat bereits *Elser*[7]) diesen Weg nach einer Rücksprache mit mir versucht. Er hat ihn aber nicht konsequent beschritten. Vor allem hat er es unterlassen, das Honigdextrin in genügend reinem Zustand zu isolieren und seine hier in Betracht fallenden Konstanten zu bestimmen.

Elser hält die Bestimmung des Rohrzuckers nach dem Inversionsverfahren für richtig, obgleich er angibt (l. c. S. 60), dass Honigdextrin anscheinend schon nach schwacher Inversion reduziere. Darin liegt eine gewisse Inkonsequenz. Zwar glaubt *Elser*, die Richtigkeit der Rohrzuckerbestimmung dadurch bewiesen zu haben, dass er die Rohrzuckerbestimmung nach Laugenbehandlung in einigen Fällen anwandte und gleiche Werte erhielt, wie nach der Inversionsmethode. Diese Uebereinstimmung ist nun offenbar durch Fehlerkompensation entstanden, wie sich aus unsern weitern Ausführungen ergibt.

Aus diesen Gründen glaubten wir uns selbst mit der Sache befassen zu sollen. Ein äusserer Grund, beinahe eine Aufforderung dazu, lag übrigens auch darin, dass *Elser* die von ihm benützte jodometrische Methode die *v. Fellenberg*'sche Methode nennt. Sie ist es wohl im Prinzip und in der technischen Ausführung, nicht aber in der besondern Anwendung und Berechnung.

1. Untersuchungen über Honigdextrin.

Die Isolierung und Reinigung des Honigdextrins ist recht umständlich und schwierig. Man bediente sich im Prinzip der Methode von *Hilger*, aber mit gewissen, ziemlich weitgehenden Abänderungen. Die besten Resultate bezüglich Ausbeute und Reinheit wurden auf folgendem Wege erhalten, wobei die zur Isolierung des Rohproduktes angegebenen Alkoholmengen für dextrinreichen Koniferenhonig gelten. Bei Blütenhonig können sie etwas reduziert werden.

200 g Honig werden in einem 2-Liter-Kolben mit 1400 cm^3 nahezu siedendem Alkohol von 95% versetzt, die Mischung im Wasserbade aufgekocht und kräftig geschüttelt. Der Honig geht bis auf einen schmierigen Rückstand in Lösung. Man kühlt stark ab, schüttelt wieder kräftig, wobei sich reichlich schwerlösliche Stoffe abscheiden. Man giesst nun

[7]) *E. Elser*. Beiträge zur quantitativen Honiguntersuchung, Landwirtsch. Jahrb. der Schweiz, 53, 1925.

die Lösung ab und behandelt den Rückstand in gleicher Weise mit 700, dann mit 400, dann mit 200 cm³ Alkohol. Aus den vereinigten abgegossenen Lösungen scheidet sich bis am nächsten Tag noch eine gewisse Menge schwerlöslicher Stoffe ab, die, wiederum nach Erhitzen mit Alkohol, mit verarbeitet werden können.

Man löst das so erhaltene Rohdextrin in 80—100 cm³ Wasser und fällt die trübe Lösung mit überschüssigem Bleiessig; in der Regel genügen 20 cm³. Nun kann man entweder filtrieren und das Filtrat mit Ammoniak fällen oder direkt Ammoniak zusetzen, bis die Flüssigkeit stark danach riecht und dann filtrieren. Der Bleiessig-Ammoniak-Niederschlag ist auf alle Fälle etwas schwierig zu filtrieren, schlage man nun den einen oder andern Weg ein. Das Filtrat wird im Vakuum konzentriert, um das Ammoniak vollständig zu entfernen und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man filtriert vom Bleisulfid ab und destilliert wieder im Vakuum ab bis zu einem dünnen Syrup. Man tropft diesen unter kräftigem Umschütteln in die 25-fache Menge absoluten Alkohol ein. Das Dextrin fällt als klebrige Masse aus. Man löst es wieder in wenig Wasser und wiederholt die Fällung mit Alkohol noch mehrmals in gleicher Weise. Man erhält nach einigen Umfällungen weisse Flocken, die sich gut absaugen lassen und mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden. Man prüft nun einen kleinen Teil davon mit Bleiessig und Ammoniak. Wenn eine Fällung entsteht, was meist der Fall sein wird, so muss die ganze Menge nochmals damit gefällt werden, wie oben angegeben.

Eine weitere gute Reinigung (nach *Hilger*) besteht darin, dass das Dextrin in viel Methylalkohol gelöst und mit Aether gefällt wird. Zur Lösung kann man auf dem Wasserbad erwärmen. Dann kühlt man ab, setzt einige Tropfen konzentrierte HCl zu und fällt das Dextrin durch Zusatz des halben Volumens Aether wieder aus. Man saugt die Flocken ab, wäscht sie mit absolutem Alkohol und trocknet sie in einem Vakuumexsikkator.

Das einzige Kriterium für die Reinheit des Dextrins bietet die Analyse. Je nach ihrem Ausfall werden die beschriebenen Operationen wiederholt. Man muss im ganzen schon mit 10—12 Umfällungen rechnen. Sehr wichtig ist, dass alle Fällungs- und Lösungsmittel, also 95%iger und absoluter Alkohol, Methylalkohol und Aether frisch destilliert sind. Die käuflichen Reagentien sind oft so stark verunreinigt, dass es ohne diese Vorsichtsmassregel leicht vorkommen kann, dass ein Dextrinpräparat nach jeder Operation unreiner, statt reiner wird, da jedesmal recht viel vom Dextrin in Lösung bleibt, gewisse Verunreinigungen des Fällungsmittels aber mitgerissen werden.

Von den zahlreichen Versuchen, das Dextrin in reinem Zustand zu isolieren, mögen hier die beiden Versuche näher besprochen werden, welche zu den reinsten Produkten führten, um die Aenderung der Kon-

stanten mit fortschreitender Reinigung zu zeigen. Als Ausgangsmaterial dienten ein Koniferenhonig und ein Blütenhonig.

a) Dextrin aus Koniferenhonig.

200 g eines ziemlich dunkeln, dünnflüssigen Koniferenhonigs aus dem Zürcher Oberland wurden in der beschriebenen Weise mit Alkohol behandelt, das Rohdextrin mit Bleiessig (diesmal ohne Ammoniak) gereinigt, mit Alkohol mehrmals ausgekocht und auf Invertzucker geprüft. Dazu wurde die klebrige, alkoholhaltige Masse zuerst durch Lösen in Wasser und Abdestillieren im Vakuum vom Alkohol befreit und in einem aliquoten Teil die Trockensubstanz und der direkt reduzierende Zucker bestimmt. Man fand 20,4% Invertzucker in der Trockensubstanz.

Die Hauptmenge der Lösung wurde mit absolutem Alkohol gefällt. Der noch etwas klebrige Niederschlag enthielt in der Trockensubstanz 3,2% Asche und 10,3% Invertzucker.

Man fällte die konzentrierte, wässrige Lösung dieses Präparates wieder mit absolutem Alkohol, diesmal unter Zusatz von etwas Salzsäure und erhielt weisse, nicht mehr klebrige Flocken mit 2,4% Asche und 10,12% Invertzucker.

Auf gleiche Weise liess sich dies Präparat anscheinend nicht gut weiter reinigen. Man konstatierte nun, dass es mit Bleiessig wiederum einen Niederschlag gab. Eine Reinigung damit führte aber zu einem Produkt mit ungefähr demselben Zuckergehalt, nämlich mit 10,0%. Als nun aber die Hauptmenge mit Bleiessig und Ammoniak gereinigt wurde, trat eine ziemlich weitgehende Verminderung des Reduktionswertes ein. Man erhielt ein Präparat, dessen optische Drehung $[\alpha]_D = +144{,}4°$ ergab. Der Aschengehalt betrug 2,8%, die direkte Reduktion 6,8% Invertzucker. Nach der schwachen Inversion wurden 19,8, nach der starken Inversion 94,0% Invertzucker erhalten.

Man destillierte die Lösung dieses Dextrins im Vakuum bis zur Trockne ab, löste den Rückstand in der Wärme in Methylalkohol und fällte die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit dem halben Volumen Aether.

Das jetzt resultierende Präparat ergab $[\alpha]_D = +158{,}8°$, Aschengehalt = 0, direkte Reduktion 2,32%, schwache Inversion 32,1%, starke Inversion 100,0% Invertzucker; Traubenzucker nach *Auerbach* und *Bodländer*[8]) 1,88%.

Eine weitere Reinigung konnte aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden. Das Rohprodukt von 13,6 g war durch alle diese Umfällungen auf einige Zehntel Gramm zusammengeschmolzen. Man konnte hingegen an dem vorliegenden Präparat nachweisen, welchen Einheitsgrad

[8]) Z. U. N. G., **47**, 234, 1924.

es besass und welche Kennzahlen ein ganz reines Präparat voraussichtlich ergeben müsste.

Es liess sich von vorneherein nicht sagen, ob der direkte Reduktionswert von einer Verunreinigung durch Zucker herrühre oder ob etwa das reine Dextrin selbst etwas reduziere und diese Zuckermenge vortäusche. Ebenso konnte man nicht wissen, ob der Traubenzuckerwert nach *Auerbach* und *Bodländer* wirklich durch Traubenzucker hervorgerufen werde oder aber durch das Dextrin selber.

Die wahren Werte für das Dextrin fand man auf folgende Weise: Man verdoppelte und verdreifachte bei den Zuckerbestimmungen die Reaktionsdauer; dabei musste das reine Dextrin seinen Wirkungswert verdoppeln bezw. verdreifachen, während der Zucker schon nach der ersten Reaktionsperiode praktisch verbraucht war und nicht weiter reagierte. Die direkte Reduktion verlangt nach meinem titrimetrischen Zuckerbestimmungsverfahren 5 Minuten Kochdauer. Man führte nun eine Bestimmung aus, bei welcher man nach 5 Minuten 20 cm³ Wasser zusetzte, wodurch das weggekochte Wasser gerade ergänzt wurde; dann erhitzte man erneut zum Sieden und kochte weitere 5 Minuten. Bei einem weitern Versuch wurde der Zusatz von Wasser und das Verkochen noch ein drittes Mal vorgenommen. Man fand mit je 40,9 mg Dextrin:

Kochdauer Minuten	$\frac{n}{20}$-Jodlösung	mg Invertzucker	Differenz	oder mg Traubenzucker	Differenz
5	0,56	0,95	0,14	0,89	0,13
10	0,64	1,09	0,17	1,02	0,16
15	0,74	1,26		1,18	

Da die zweiten und die dritten 5 Minuten Kochdauer eine Vermehrung von 0,14 und 0,17, im Mittel 0,155 mg Invertzucker oder 0,145 mg Traubenzucker ergeben hatten, so musste auch in den ersten 5 Minuten dieselbe Zuckermenge durch das reine Honigdextrin vorgetäuscht worden sein. Der Rest, 0,95—0,155 = 0,795 mg Invertzucker oder 0,89—0,145 = 0,745 mg Traubenzucker, entspricht also einer Verunreinigung. Somit ist 1,94% Invertzucker oder 1,82% Traubenzucker in dem Präparat vorhanden. Der direkte Reduktionswert des Honigdextrins beträgt 0,38% als Invertzucker oder 0,35% als Traubenzucker berechnet.

Die Traubenzuckerbestimmung nach *Auerbach* und *Bodländer* verlangt eine $1^1/_2$-stündige Einwirkungsdauer. Ich vermehrte sie in einem Falle auf 3, in einem weitern Fall auf $4^1/_2$ Stunden, indem ich stets entsprechende blinde Versuche vornahm. Es wurde gefunden mit 40,9 mg Dextrin, gelöst in 5 cm³ Wasser:

Einwirkungsdauer	$\frac{n}{10}$-Jodlösung
1 1/2 Stunden	0,085
3 »	0,070
4 1/2 »	0,080

Hier tritt bei Verlängerung der Einwirkungsdauer keine Vermehrung des Jodverbrauchs ein; die kleinen Differenzen liegen innert der Fehlergrenze. Somit reduziert das reine Honigdextrin unter diesen Bedingungen nicht im geringsten.

Als Wert für den vorhandenen Traubenzucker müssen wir das Mittel aus den drei Bestimmungen, also 0,078 cm^3 Jodlösung annehmen, entsprechend 0,70 mg oder 1,72% Traubenzucker, was mit dem oben berechneten Wert gut übereinstimmt.

Demnach scheint der unserm Dextrinpräparat anhaftende Zucker nicht aus Invertzucker, sondern nahezu ganz aus Traubenzucker zu bestehen.

Wir berechnen nun an Hand dieser Zahlen die Werte für das reine Honigdextrin. Bei der schwachen Inversion hatten wir 32,1% Invertzucker gefunden. Darin sind die 1,8% Traubenzucker inbegriffen. Wir müssen sie subtrahieren und finden so 30,3% Invertzucker für 98,2 Teile Dextrin oder 30,9% für 100 Teile. Die starke Inversion bleibt sich gleich, da die Verunreinigung ja mit dem durch die Hydrolyse entstehenden Zucker identisch ist.

Zur Korrektur der spezifischen Drehung müssen wir für die 1,8% Traubenzucker 0,95° subtrahieren und die Differenz mit $\frac{100}{98,2}$ multiplizieren. Wir finden 160,7°. Wir haben somit für unser reines

Honigdextrin aus Koniferenhonig:

$[\alpha]_D = +160,7°$

Direkte Reduktion	0,38 %,	als	Invertzucker	berechnet
Schwache Inversion	30,9 %,	»	»	»
Starke Inversion	100,0 %,	»	»	»

Traubenzucker nach *Auerbach* und *Bodländer* 0 %.

b) Dextrin aus Blütenhonig.

Ein sehr heller Blütenhonig von 1925 aus dem Kt. Waadt wurde verwendet.

Das Rohdextrin wird wie beschrieben aus 200 g Honig hergestellt und mit Bleiessig und Ammoniak gereinigt. Nach dreimaligem Umfällen mit absolutem Alkohol reinigt man das Produkt nochmals mit Bleiessig und Ammoniak, da man feststellt, dass mit diesem Reagens wiederum eine Fällung auftritt. Man fällt nun wieder drei Mal mit Alkohol um und erhält ein Präparat mit der Drehung $[\alpha]_D = +85,7°$, einem Aschengehalt von 2,35% und einem Invertzuckergehalt von 31,0%.

Man löst das Produkt in Methylalkohol und fällt mit dem halben Volumen Aether. Die Drehung beträgt jetzt $[\alpha]_D = +137,5$, der Invertzuckergehalt 12,2%.

Nach Umfällung mit absolutem Alkohol und etwas Salzsäure erhält man $[\alpha]_D = +152,8°$, Asche 1,3%, Invertzucker 7,38%.

Man löst wieder in Methylalkohol und fällt mit Aether. Das Material ist soweit zusammengeschmolzen, dass man zur definitiven Analyse schreiten muss. Man findet:

$[\alpha]_D = +161{,}1°$. Asche 2,0%. Auf aschenfreie Substanz berechnet: direkte Reduktion 3,12%, schwache Inversion 30,35%, starke Inversion 99,56%, Traubenzucker nach *Auerbach* und *Bodländer* 2,68%.

Man nimmt auch hier wieder die verschieden lange Einwirkung der Reagentien vor. 33,9 mg aschenfreie Substanz ergeben:

Kochdauer Minuten	$\frac{n}{20}$-Jodlösung	mg Invertzucker	Differenz	oder mg Traubenzucker	Differenz
5	0,62	1,05	0,28	0,98	0,25
10	0,78	1,33		1,23	

Die Reduktion von 33,9 mg Honigdextrin beträgt hier 0,28 cm³ = 0,83% als Invertzucker. Der Zuckergehalt des Präparats macht 1,05 — 0,28 = 0,77 mg oder 2,27% Invertzucker bezw. 2,15% Traubenzucker aus.

Die Bestimmungen nach *Auerbach* und *Bodländer* ergaben mit je 33,9 mg Honigdextrin bei verschiedener Einwirkungsdauer nach Abzug der entsprechenden blinden Versuche:

Entwicklungsdauer	$\frac{n}{10}$-Jodlösung
1½ Stunden	0,105
3 »	0,110
4½ »	0,105

Durch die Verlängerung der Einwirkungsdauer findet keine Vermehrung der Reduktion statt; somit reagiert auch dies Honigdextrinpräparat ebensowenig wie dasjenige aus Waldhonig unter diesen Bedingungen.

Der Traubenzuckergehalt des Präparates beträgt 0,909 mg oder 2,65% in ziemlich guter Uebereinstimmung mit dem oben berechneten Wert. Auch hier haftet nicht Invertzucker, sondern Traubenzucker dem Präparat an.

Für das reine Dextrin ergeben sich folgende Werte, wenn wir den Traubenzuckergehalt des vorliegenden Präparates zu 2,15% annehmen:

Zur Korrektur der spez. Drehung sind für den Traubenzucker 1,14° zu subtrahieren; der Rest ist mit $\frac{100}{97{,}85}$ zu multiplizieren. Wir finden somit für unser

Honigdextrin aus Blütenhonig:

$[\alpha]_D = +163{,}5°$

Direkte Reduktion	0,83 %,	als Invertzucker berechnet
Schwache Inversion	28,7 %,	» » »
Starke Inversion	99,5 %,	» » »

Traubenzucker nach *Auerbach* und *Bodländer* 0 %.

Die beiden Honigdextrinpräparate aus Koniferenhonig und aus Blütenhonig geben recht ähnliche Zahlen. Bei letzterem ist die spez. Drehung

um 2,8° höher, die direkte Reduktion ist ebenfalls um eine Kleinigkeit höher, die Reduktion nach der Inversion um eine Kleinigkeit tiefer. Die Zahlen sind so ähnlich, dass man nicht annehmen kann, dass es sich um verschiedene Körper handelt. Ich glaube im Gegenteil den Beweis geliefert zu haben, dass nicht, wie *Hilger* annimmt, jeder Honig sein eigenes, spezifisches Dextrin besitzt, sondern dass sogar in Koniferenhonig und in Blütenhonig ein und dasselbe Dextrin enthalten ist, wenn schon in sehr verschiedener Menge. Allerdings sind unsere Präparate noch nicht vollständig rein. Das erstere Präparat, aus Koniferenhonig, ist etwas weitgehender gereinigt worden. Die bei diesem Präparat gefundenen Reduktionswerte wollen wir daher unsern weitern Berechnungen zugrunde legen.

2. Melicitose.

Die Melicitose ist ein Trisaccharid von der Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 2 H_2O$. Sie kann leicht wasserfrei erhalten werden durch Trocknen bei 100° oder durch Fällen mit starkem Alkohol. Sie zerfällt bei vorsichtiger Säurebehandlung in 1 Molekül Traubenzucker und 1 Molekül Turanose, ein Fehling'sche Lösung reduzierendes Disaccharid, welches nach *G. Zemplen*[9]) durch energischere Säurebehandlung in 1 Molekül Traubenzucker und 1 Molekül Fruchtzucker gespalten wird.

Die spez. Drehung der wasserfreien Melicitose ist nach der Literatur 88,51° bezw. 88,65°.

Das von uns untersuchte Präparat von *E. Elser* war aus Wasser kristallisiert worden, bestand somit aus dem Hydrat. In Wasser gelöst und von etwas Filterfasern abfiltriert, hinterliess es nach dem Eindampfen und Trocknen bei 100° während 14 Stunden 90,87% wasserfreien Zucker; Ber. 90,86%.

Die spez. Drehung ergab, in 10%iger Lösung bestimmt, 88,55°, auf den wasserfreien Zucker berechnet, war somit vollständig rein.

Die folgenden Bestimmungen beziehen sich auf den wasserfreien Zucker.

Bei der Behandlung nach *Auerbach* und *Bodländer* mit Jod in Carbonat-bicarbonatlösung wurde von 40 mg Melicitose keine Spur Jod verbraucht. Man erhielt beim Zurücktitrieren genau denselben Thiosulfatverbrauch, wie beim blinden Versuch. Es wird also durch die Melicitose kein Traubenzucker vorgetäuscht.

Die direkte Reduktion ergab mit 40 mg des Zuckers keine Spur Jodverbrauch. Die Melicitose reduziert somit direkt nicht Fehling'sche Lösung.

Die schwache Inversion ergab einen Jodverbrauch, nach welchem sich 68,84% Invertzucker bezw. 67,93% Traubenzucker berechnen.

---

9) Ber., **59**, 2539, 1926.

Eine Rohrzuckerbestimmung nach anderthalbstündigem Erhitzen mit Natronlauge ergab nach dieser Laugenbehandlung nicht die geringste Gelbfärbung, die auf Zerstörung des Zuckers hingedeutet hätte. Nach der Inversion erhielt man bis auf 0,02 cm^3 genau denselben Jodverbrauch wie bei dem Versuch der direkten schwachen Inversion ohne Vorbehandlung mit Natronlauge. Die Melicitose ist somit gegenüber der Laugenbehandlung genau so resistent, wie Rohrzucker.

Die starke Inversion ergab, als Invertzucker berechnet 100,96, als Traubenzucker berechnet 99,76% Zucker. Da wir eine Mischung von 2 Teilen Traubenzucker und 1 Teil Fruchtzucker haben, ist der wirkliche Zuckergehalt, wie sich durch Interpolation ergibt, 100,54%. Nun wird aber, wie früher[10]) ausgeführt worden ist, durch die starke Inversion der Traubenzucker zu 0,8% zerstört, so dass sein Wirkungswert nur noch 0,992 beträgt. Fruchtzucker wird zu 16,2% zerstört, so dass nur noch 0,838 Teile zur Wirkung gelangen. Durch Interpolation erhalten wir für eine Mischung von 2 Teilen Traubenzucker und 1 Teil Fruchtzucker den Wirkungswert 0,941. Wenn wir also 100,54% Zucker finden, so wären ohne die Säurezerstörung $\frac{100,54}{94,1} = 106,8\%$ Zucker entstanden. Die theoretisch entstandene Zuckermenge berechnet sich aus der Gleichung $C_{18}H_{32}O_{16} + 2\ H_2O = 3\ C_6H_{12}O_6$ zu 107,1%.

Die Uebereinstimmung ist eine ausgezeichnete. Sie zeigt uns, dass die Melicitose durch die starke Inversion quantitativ zu den Monosen abgebaut worden ist. Sie bestätigt auch ihre Zusammensetzung aus 2 Molekülen Traubenzucker und 1 Molekül Fruchtzucker.

Unsere schwache Inversion hat, wie erwähnt, 67,93% Traubenzucker, also nahezu genau $^2/_3$ des Endwertes ergeben. Man führte nun eine Traubenzuckerbestimmung nach *Auerbach* und *Bodländer* aus, um zu sehen, wie viel von diesem Betrag wirklich auf Rechnung des Traubenzuckers kommt. Die Bestimmung ergab 36,7% Traubenzucker, während sich nach der Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$ 35,7% Traubenzucker und 67,9% Turanose berechnen. Der gefundene Traubenzuckerwert ist um 1,0% zu hoch. Das zeigt, dass die Melicitose durch die schwache Inversion quantitativ in Traubenzucker und Turanose gespalten und dass darüber hinaus ca. 2% Turanose weiter hydrolysiert wird.

Die Reduktionskraft der Turanose ergibt sich daraus zu 46,0% als Traubenzucker oder 46,6% als Invertzucker berechnet.

Wir haben gesehen, dass Melicitose durch Lauge nicht angegriffen wird im Gegensatz zu den meisten Kohlenhydraten. Ausser Rohrzucker ist uns sonst keine Zuckerart bekannt, welche sich diesem Reagens gegenüber resistent verhält. Melicitose verhält sich also ähnlich wie Rohr-

[10]) Diese Mitt., **11**, 134, 1920.

zucker, unterscheidet sich aber von ihm durch grössere Säureresistenz, so dass sie durch die schwache Inversion nur zu 68,84% in Invertzucker — falls wir des Vergleichs halber diese Zuckerart annehmen wollen — übergeführt wird und somit 65,34% Rohrzucker vortäuscht.

Vergleichen wir die Wirkung von Melicitose und Honigdextrin bei unsern Bestimmungsmethoden miteinander, so haben wir:

	Honigdextrin %	Melicitose %
Rohrzuckerbestimmung . . .	0	68,84
Direkte Reduktion	0,38	0
Schwache Inversion	30,9	68,84
Starke Inversion	100,0	100,96

Wir kommen zur Besprechung der Honiguntersuchungen, wie wir sie, zunächst ohne Berücksichtigung des eventuellen Vorkommens von Melicitose, ausgeführt haben. Die angewendete Methodik war folgende:

3. Methodik der Honiguntersuchung.

Die *Mineralstoffe* und die *Mineralstoffalkalitäten* a, b und c werden nach dem früher von dem Einen von uns[11]) angegebenen Verfahren in 5 g Honig bestimmt. Daraus lässt sich Ca und P_2O_5 der Asche nach den dort gegebenen Formeln berechnen. Die Alkalität c, welche der wahren oder *Fahrnsteiner*'schen Alkalität entspricht, gibt cm³ n-Carbonat in der Asche von 100 g Honig an. Da die Carbonate bei der Veraschung aus den Salzen organischer Säuren entstanden sind, lassen sich die gebundenen organischen Säuren aus der Alkalität c berechnen. 1 cm³ n-Alkalität = 0,067 g Aepfelsäure. Die Berechnung als Aepfelsäure erscheint angebracht, da diese Säure ja durch *Hilger* tatsächlich in Honig nachgewiesen ist, womit nicht gesagt sein soll, dass nicht auch andere nicht flüchtige organische Säuren darin vorkommen können.

Die *titrierbare Säure* wurde in 5 g Honig, gelöst in 20 cm³ destilliertem Wasser, bestimmt und als Aepfelsäure berechnet.

Anschliessend daran wird die *flüchtige Säure* bestimmt, wobei folgende Ueberlegung massgebend ist. Nach *Wiegner*[12]) gehen aus verdünnten Ameisensäurelösungen beim Abdestillieren des halben Volumens 26,7% der Säure über. Die titrierte Honiglösung wird mit 1 cm³ n-H_2SO_4 versetzt und auf genau 50 cm³ gebracht. Davon wird genau die Hälfte abdestilliert und unter Zusatz von Phenolphtalein mit Hilfe einer Mikropipette mit $\frac{n}{10}$-NaOH titriert. Daneben wird ein blinder Versuch gemacht, indem man von 50 cm³ destilliertem Wasser 25 cm³ abdestilliert und

[11]) *Th. v. Fellenberg.* Bestimmung der Mineralstoffalkalität in Lebensmitteln. Diese Mitt., **7**, 81, 1916

[12]) Diese Mitt., **10**, 156, 1919.

in gleicher Weise titriert. Der Wert des blinden Versuchs wird abgezogen. Es befinden sich im Destillat unter der Voraussetzung, dass keine andere flüchtige Säure, als Ameisensäure zugegen ist, 26,7% der Säure. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säure ist somit $\frac{100}{26,7}$ mal grösser, als die titrierte. Der Gehalt an flüchtiger Säure beträgt demnach a $\frac{100}{26,7}$ · 0,046 = a . 0,172%, wobei a = cm^3 n-NaOH auf 100 g Honig.

Nun kann aber neben Ameisensäure auch Essigsäure zugegen sein. Die Rechnung wird dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Die Uebergangszahl beträgt für Essigsäure 36,6%, so dass 1 cm^3 n-NaOH = $\frac{100}{36,6}$. 0,06 = 0,164 g Essigsäure entsprechen würde.

Das *Gesamtprotein* wird in 2,5 g Honig nach *Kjeldahl* bestimmt.

Das *fällbare Eiweiss* wird folgendermassen bestimmt: 2,5 g Honig werden mit etwas Wasser aufgekocht, um die Enzyme zu zerstören, abgekühlt, mit 1 cm^3 Phosphor-Molybdänsäurereagens (5 g Phosphor-Molybdänsäure, 15 g Schwefelsäure und 5 g Natriumsulfat zum Liter gelöst)[13]) versetzt. Man filtriert durch ein Filterchen von bestimmtem Durchmesser, wäscht gut aus und verbrennt unter Zusatz von 2 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure, 1 g K_2SO_4 und 0,1 g $CuSO_4$ nach *Kjeldahl*. Ein blinder Versuch wird mit einem Filter von derselben Grösse ausgeführt und sein Betrag abgezogen.

Den *Reststickstoff* erhält man aus der Differenz und gibt ihn ebenfalls als Protein an.

Für die Bestimmung der *Kohlenhydrate* wird das Filtrat vom fällbaren Eiweiss verwendet. Man setzt 0,2 cm^3 n-NaOH zu, um die mit dem Phosphor-Molybdänreagens zugesetzte Säure zu neutralisieren und füllt auf 250 cm^3 auf.

Da die hauptsächlichsten Analysen ohne Berücksichtigung der Melicitose vorgenommen worden waren, geben wir die Methodik zunächst auch ohne Berücksichtigung dieser Zuckerart an.

Die *Rohrzuckerbestimmung* wird nach dem von dem Einen von uns[14]) angegebenen Verfahren nach Zerstörung der übrigen Kohlenhydrate durch Lauge ausgeführt, jedoch mit gewissen Modifikationen. Es erwies sich als günstiger, nach dem Verkochen mit Natronlauge nicht mit Essigsäure, sondern mit 3-n-HCl zu neutralisieren. Ferner wurde nach dem Ausfällen der Huminstoffe mit Bleiacetat nicht nur eine Bestimmung nach der Inversion vorgenommen, sondern auch eine solche vor der Inversion, da bei den gewaltigen Zuckermengen, um welche es sich hier han-

---

[13]) Das Reagens ist das von *Ivar Bang*, Die Mikromethoden der Blutuntersuchung, *J. F. Bergmann*, München und Wiesbaden, angegebene, jedoch unter Weglassung des dort angegebenen Dextrosezusatzes.

[14]) *Th. v. Fellenberg*. Diese Mitt., **3**, 334, 1912.

delt, etwas Huminstoffe sich der Bleifällung entziehen und das Resultat erhöhen. Die Differenz vor und nach der Inversion gibt erst den wahren Rohrzuckergehalt an. Die Methode lautet:

75 cm^3 Filtrat (= 0,75 g Honig) werden in einem 100 cm^3-Messkölbchen mit 3,75 cm^3 4-fach normaler Natronlauge $1^1/_2$ Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt die Lösung gut ab und neutralisiert sie vorsichtig durch tropfenweisen Zusatz mit 3-fach normaler Salzsäure unter Zusatz von Methylorange. Wenn der Farbenumschlag erreicht ist, fügt man sofort 2,5 cm^3 Bleiessig (nach Pharmakopoe) zu, füllt bei Normaltemperatur auf 100 cm^3 auf und filtriert. Das Filtrat wird mit festem Na_2HPO_4 in geringem Ueberschuss versetzt, um das Blei zu fällen und wieder filtriert. 25 cm^3 des Filtrats werden mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und mit je 20 cm^3 (= 75 mg Honig) die Zuckerbestimmung vor der Inversion nach der titrimetrischen Zuckerbestimmungsmethode des Einen von uns[15]) ausgeführt.

50 cm^3 Filtrat von der Bleiphosphatfällung werden in einem 100 cm^3-Messkölbchen mit 20%iger Salzsäure bis zur starken Rötung (nicht nur Orangefärbung) des Methyloranges und weiter mit 1 cm^3 n-HCl versetzt, $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbad invertiert, nach dem Abkühlen mit 1 cm^3 n-NaOH nahezu neutralisiert, auf 100 cm^3 aufgefüllt und mit je 20 cm^3 (= 75 mg Honig) die Bestimmung nach der Inversion ausgeführt. Die Differenz des Jodverbrauchs vor und nach der Inversion wird nach der Tabelle auf Invertzucker berechnet und durch Multiplikation mit 0,95 in Rohrzucker umgerechnet.

Die *Traubenzuckerbestimmung* wird nach *Auerbach* und *Bodländer*[16]) ausgeführt.

Die Bestimmungen des *Fruchtzuckers* und des *Dextrins* werden ebenfalls nach der titrimetrischen Zuckerbestimmungsmethode von *Th. v. Fellenberg* ausgeführt.

Zur *Bestimmung vor der Inversion* (a) werden je 20 cm^3 der auf das doppelte verdünnten Stammlösung (= 100 mg Honig) verwendet und der Jodverbrauch nach der Invertzuckertabelle als Invertzucker abgelesen. Man erhält mg und zugleich % Invertzucker.

Die direkte Reduktion des Honigdextrins ist so minim, dass sie nicht berücksichtigt zu werden braucht. Durch Subtraktion des Traubenzuckers vom Invertzucker erhält man den *Fruchtzucker*.

Zur Bestimmung des *Dextrins* wird die *starke Inversion* (c) vorgenommen. 50 cm^3 der Stammlösung werden mit 25 cm^3 3-n-HCl 45 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen mit vierfach normaler NaOH neutralisiert und auf 100 cm^3 aufgefüllt. Je 20 cm^3 (= 100 mg Honig) werden pro Bestimmung verwendet.

---

[15]) *Th. v. Fellenberg.* Diese Mitt., **11**, 129, 1920.

[16]) Z. U. N. G., **47**, 234, 1924.

Die *schwache Inversion* (b), Erhitzen von 50 cm³ Stammlösung mit 1 cm³ n-HCl während 30 Minuten im siedenden Wasserbad, Abkühlen, Neutralisieren mit 0,95 cm³ n-NaOH, Auffüllen auf 100 cm³, diente uns nur zur Kontrolle der Werte. Für die Bestimmung der in Frage stehenden Kohlenhydrate wurde sie nicht angewendet.

Das Dextrin berechnet sich aus der Formel

$$D = \frac{c - (0{,}992\ T + 0{,}684\ F + 0{,}838\ R)}{0{,}9962},$$

wobei c = % Zucker nach der starken Inversion, als Invertzucker berechnet, T = % Traubenzucker, F = % Fruchtzucker, R = % Rohrzucker, als Invertzucker berechnet.

Die Berechnung gründet sich auf die Beobachtung, dass nach der starken Inversion der Traubenzucker nur noch 99,2% seines Wirkungswertes hat, Fruchtzucker 68,4 und Invertzucker 83,8%, während 100 Teile Honigdextrin vor der Inversion 0,38 Teile Invertzucker vortäuschen, nach der Inversion aber 100 Teilen Invertzucker entsprechen.

Wenn wir alle erhaltenen Werte addieren und ihre Summe von der Trockensubstanz abziehen, erhalten wir die unbestimmbaren Stoffe.

4. Berechnung an zwei Beispielen.

Bevor wir die Zusammenstellung unserer Resultate geben, möge die Berechnungsart an zwei Beispielen näher ausgeführt werden.

1. Der *Koniferenhonig aus dem Zürcher Oberland,* derselbe Honig, welcher zur Gewinnung des Dextrins diente (Siehe Tab. No. 16), ergab 82,00% Trockenrückstand. Nach Abzug der Summe von Mineralstoffen, titrierbarer und gebundener Säure und Protein verbleiben 80,97% für die Kohlenhydrate und unbestimmbaren Stoffe. Die Resultate der Zuckerbestimmungen sind:

a = Direkte Reduktion	42,96 cm³ $\frac{n}{20}$-J in 100 mg Honig	= 66,94%	als	Invertzucker
b = Schwache Invers.	46,62 » » » » » »	= 72,43%	»	»
c = Starke Inversion	41,78 » » » » » »	= 65,18%	»	»
R = Rohrzucker	1,88 » » » » » »	= 3,22%	»	» oder
		3,06%	»	Rohrzucker
T = Traubenzucker nach *Auerbach* u. *Bodländer*	7,38 » » » » » »	= 33,23%		Traubenzucker

Die Berechnung der einzelnen Kohlenhydrate aus den Zahlen a, b und c beruht auf der Voraussetzung, dass nur die vier bekannten Kohlehydrate, Traubenzucker, Fruchtzucker, Rohrzucker und Honigdextrin im Honig existieren und keine andern, unbekannten, deren genaues Verhalten bei den einzelnen Bestimmungsarten wir ja nicht kennen würden. Wir werden zum Schluss die Probe darauf machen, ob diese Voraussetzung wirklich zutrifft.

Bei der schwachen und der starken Inversion verändern sich die Reduktionswerte im Sinne folgenden Schemas[17]):

	a Direkte Bestimmung	b Schwache Inversion	c Starke Inversion
Traubenzucker . .	T	T	0,992 T
Fruchtzucker . . .	F	F	0,684 F
Rohrzucker . . .	—	R	0,838 R
Honigdextrin . . .	0,0038 J	0,309 J	1,000 J

Der Fruchtzuckergehalt lässt sich aus der Differenz zwischen der direkten Reduktion a und dem nach *Auerbach* und *Bodländer* bestimmten Traubenzuckergehalt T berechnen. Es ist

$$F = a - T.$$

Der Fruchtzucker beträgt somit 66,94—33,23 = 33,71%.

Um nun den Dextringehalt zu finden, gehen wir folgendermassen vor. Wir berechnen von jeder einzelnen Zuckerart, wie sich ihr direkter Reduktionswert bei der starken Inversion ändern würde. Wenn wir die Summe der einzelnen Faktoren addieren und von der tatsächlich gefundenen Zahl c subtrahieren, bleibt eine Differenz, welche durch das Dextrin verursacht wird.

Es ist nach der starken Inversion:

Traubenzucker	= 0,992 T	=	32,96
Fruchtzucker	= 0,684 F	=	23,16
Rohrzucker (als Invertzucker ausgedrückt)	= 0,838 R	=	2,70
	Summa	=	58,82

Die durch das Dextrin verursachte Vermehrung von c ist somit c—58,82 = 6,36% Invertzucker.

Das Dextrin reduziert direkt 0,0038 mal so stark, wie Invertzucker, nach der starken Inversion aber genau gleich stark wie Invertzucker vor der Inversion. Somit vermehrt es seine Wirkung um 1,00—0,0038 = 0,9962. Es verhält sich demnach die Differenz 6,38 zum wirklichen Dextringehalt, wie 0,9962 sich zu 1 verhält. Der Dextringehalt beträgt daher $\frac{6,38}{0,9962}$ = 6,40%. Daraus ergibt sich die bei Beschreibung der Methodik angegebene Formel zur Berechnung des Dextrins.

Subtrahieren wir die 4 Kohlenhydrate von der Summe «Kohlenhydrate + unbestimmbare Stoffe», so erhalten wir für die unbestimmbaren Stoffe 4,57%.

Wir haben bei unserer Berechnung den Wert b, die Reduktion nach schwacher Inversion, gar nicht verwendet. Wir wollen ihn jetzt dazu benützen, die Probe auf die Richtigkeit der ganzen Berechnung zu machen. Wir berechnen den Wert b aus den einzelnen Komponenten und wenn der

[17]) Vergl. diese Mitt., **11**, 134, 1920.

berechnete Wert mit dem durch das Experiment gefundenen übereinstimmt, so spricht dies sehr für die Richtigkeit der Berechnung.

Es ist nach der schwachen Inversion:

Traubenzucker	= T	=	32,65
Fruchtzucker	= F	=	33,71
Rohrzucker	= 1,05 R	=	3,22
Honigdextrin	= 0,303 D	=	1,94
Für b:	Berechnet	=	71,52
	Gefunden	=	72,43
	Differenz	=	0,89

Der gefundene Wert ist etwas höher, als der berechnete. Der Fehler beträgt 0,9%. Wir halten das in Anbetracht der Schwierigkeit der Methode für eine befriedigende Uebereinstimmung und glauben daraus den Schluss ziehen zu können, dass in diesem Honig ausser den vier in Rechnung gezogenen Kohlenhydrate keine weiteren, das Resultat wesentlich beeinträchtigenden Kohlenhydrate vorhanden sind.

2. Der *Blütenhonig aus dem Kanton Waadt,* welcher zur Dextringewinnung diente, ergab 82,84% Trockensubstanz (Siehe Tab. No. 1). Nach Abzug der Summe von Mineralstoffen, titrierbarer und gebundener Säure und Protein verbleiben 81,75% für die Kohlenhydrate und unbestimmbaren Stoffe. Die Bestimmung der Zuckerarten ergab:

a = Direkte Reduktion 42,50 cm³ $\frac{n}{20}$-J in 100 mg Honig = 66,25% als Invertzucker
b = Schwache Invers. 42,32 » » » » » » = 65,98% » »
c = Starke Inversion 37,38 » » » » » » = 58,67% » »
R = Rohrzucker vor der Inversion 0,68, nach der Inversion 0,64 cm³ $\frac{n}{20}$-J, somit 0.
T = Traubenzucker = 35,28%.

Daraus ergibt sich Fruchtzucker = a—Traubenzucker = 30,97%.
Der Dextringehalt berechnet sich zu = 2,50%.

Der Gehalt an unbestimmbaren Stoffen beträgt 81,75—(T+F+R+D) = 13,00%.

Zur Kontrolle berechnen wir wieder den Wert der schwachen Inversion aus unsern Gehaltszahlen. Traubenzucker und Fruchtzucker werden durch die schwache Inversion nicht verändert; Rohrzucker ist abwesend; der Reduktionswert des Dextrins wird um 0,309—0,0038, also um 0,305.2,5 = 0,76% vermehrt. Wir finden also 66,25 + 0,76 = 67,01 gegenüber dem experimentell gefundenen Wert von 65,98% Invertzucker nach der schwachen Inversion. Die Berechnung ergibt also durch die Inversion eine kleine Vermehrung, während in Wirklichkeit eine kleine Verminderung festgestellt worden ist.

5. Analysen echter Naturhonige.

Die folgende Tabelle bringt die Untersuchungsresultate von 14 weitern ächten Bienenhonigen. Sie wurden uns durch gütige Vermittlung

Gesamtanalysen

	1. Blütenhonig Kt. Waadt			2. Hellgelber Löwenzahnhonig			3. Heller Blütenhonig Düdingen		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Trockensubstanz			82,84			86,66			84,60
Mineralstoffe		0,336			0,270			0,256	
Titrierbare Säure, als Aepfelsäure		0,135			0,096			0,058	
Flüchtige Säure, als Ameisensäure	0,014			0,012			0,034		
Gebundene organ. Säure, als Aepfelsäure		0,190			0,078			0,064	
Fällbares Eiweiss		—		0,07			0,12		
Reststickstoff		—		0,18			0,11		
Gesamtprotein		0,430			0,250			0,230	
		1,091	1,09		0,694	0,69		0,608	0,61
Rohrzucker			0,00			2,19			0,00
Traubenzucker			35,28			35,64			41,85
Fruchtzucker			30,97			36,31			36,80
Verhältnis $\frac{100 \cdot \text{Fruchtzucker}}{\text{Traubenzucker}}$			88			102			88
Dextrin			2,50			6,14			1,76
Unbestimmbare Stoffe			13,84			5,69			3,58
			82,84			86,66			84,60
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Titrimetr. Invertzuckerzahlen (% Invertzucker)	66,25	65,98	58,67	71,95	73,90	68,25	78,65	78,50	68,44
Berechnete Zahl B		67,01			76,12			79,19	
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Mineralstoffalkalitäten cm³ auf 100 g	3,40	3,40	2,64	2,94	2,60	2,32	2,20	2,04	1,88
daraus berechnet % P_2O_5			0,025			0,022			0,011
% CaO			0			0,002			0

	9. Bräunlich-gelber Honig			10. Gelbbrauner Honig			11. Gelbbrauner Honig, etwas dunkler		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Trockensubstanz			87,72			87,14			85,16
Mineralstoffe		0,604			0,588			0,552	
Titrierbare Säure, als Aepfelsäure		0,206			0,257			0,232	
Flüchtige Säure, als Ameisensäure	0,010			0,007			0,010		
Gebundene organ. Säure, als Aepfelsäure		0,142			0,130			0,136	
Fällbares Eiweiss	0,11			0,18			0,17		
Reststickstoff	0,17			0,18			0,21		
Gesamtprotein		0,280			0,360			0,380	
		1,232	1,23		1,335	1,34		1,300	1,30
Rohrzucker			8,38			4,89			8,00
Traubenzucker			27,90			28,80			26,37
Fruchtzucker			30,26			31,88			31,61
Verhältnis $\frac{100 \cdot \text{Fruchtzucker}}{\text{Traubenzucker}}$			109			111			120
Dextrin			12,47			14,01			11,96
Unbestimmbare Stoffe			7,48			6,22			5,92
			87,72			87,14			85,16
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Titrimetr. Invertzuckerzahlen (% Invertzucker)	58,16	66,58	68,20	60,68	67,48	68,65	57,98	64,61	66,76
Berechnete Zahl B		70,79			70,10			70,05	
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Mineralstoffalkalitäten cm³ auf 100 g	5,60	5,00	4,42	5,24	4,54	3,88	5,08	4,58	4,06
daraus berechnet % P_2O_5			0,042			0,048			0,036
% CaO			0			0,002			0

echter Bienenhonige.

4. Heller, gelber Honig			5. Gelber Honig			6. Gelber Honig, etwas dunkler			7. Bräunlich-gelber Honig			8. Bräunlich-gelber Honig		
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
		87,88			87,56			86,65			85,08			87,50
	0,580			0,636			0,714			0,724			0,680	
	0,230			0,172			0,208			0,266			0,209	
0,010			0,010			0,007			0,010			0,017		
	0,140			0,156			0,151			0,167			0,150	
0,14			0,11			0,12			0,14			0,13		
0,19			0,26			0,24			0,27			0,20		
	0,330			0,370			0,360			0,410			0,330	
	1,280	1,28		1,334	1,33		1,433	1,43		1,567	1,57		1,369	1,37
		6,13			6,09			6,41			6,91			9,28
		31,05			29,16			29,79			31,32			28,17
		35,20			35,64			35,38			31,43			32,30
		113			122			119			100			114
		11,29			12,65			11,89			8,40			12,42
		2,93			2,69			1,65			5,45			3,96
		87,88			87,56			86,65			85,08			87,50
A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
66,25	72,28	71,53	64,80	70,18	71,29	65,17	70,84	71,26	62,75	68,92	67,03	60,47	68,08	70,60
	76,14			75,07			75,55			72,58			74,03	
a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
5,12	4,64	3,90	5,40	5,18	4,68	5,32	5,06	4,50	6,22	5,80	4,98	6,16	5,48	4,48
		0,043			0,026			0,029			0,044			0,060
		0			0			0			0			0

12. Gelbbrauner Honig, wie 11			13. Brauner, ziemlich klarer Honig			14. Brauner Honig, vorwiegend Rottannen			15. Brauner Waldhonig, Stich ins Grünliche			16. Dunkler Waldhonig		
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
		85,50			87,68			83,38			84,00			82,00
	0,720			0,800			0,864			0,740			0,552	
	0,278			0,232			0,244			0,214			0,198	
0,007			0,004			0,010			0			0		
	0,174			0,180			0,206			0,170			0,177	
0,13			0,11			0,14			0,11			0,103		
0,13			0,25			0,15			0,29			0		
	0,260			0,360			0,290			0,400			0,103	
	1,432	1,43		1,572	1,57		1,604	1,60		1,524	1,52		1,030	1,03
		7,25			9,21			6,50			4,44			3,06
		29,34			23,58			27,45			32,76			33,23
		30,71			33,65			32,90			35,74			33,71
		105			143			120			109			102
		10,29			16,84			11,27			8,06			4,45
		6,48			2,83			3,66			1,48			6,52
		85,50			87,68			83,38			84,00			82,00
A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
60,05	67,12	66,76	57,23	66,22	71,32	60,35	65,92	66,70	68,50	69,31	68,89	66,94	72,43	65,18
	70,82			71,98			70,63			75,63			71,51	
a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
6,60	5,84	5,20	6,28	5,88	5,38	7,44	6,70	6,14	6,16	5,68	5,08	3,48	3,12	2,84
		0,050			0,032			0,046			0,038			0,023
		0,005			0			0,008			0			0,003

von Herrn Lebensmittelinspektor *Schwab* † vom Vorstand des schweizerischen Bienenzüchterverbandes zur Verfügung gestellt. Die beiden bereits besprochenen Honige stehen an erster und letzter Stelle in der Tabelle.

Die Honige sind ihrer Farbe nach, beginnend mit den hellsten, eingereiht. Leider sind wir in der Regel nicht in der Lage, anzugeben, von welchen Pflanzen sie stammen.

Die Honige unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung stark. Die Trockensubstanz bewegt sich zwischen 82,0 und 87,9%. Der Aschengehalt schwankt zwischen 0,26 und 0,86% und zwar sind die dunkleren Honige im allgemeinen aschenreicher, als die helleren.

Der aus der Aschenalkalität berechnete Phosphorsäuregehalt schwankt zwischen 0,011 und 0,060% und beträgt im Mittel 0,037% P_2O_5. Der Calciumgehalt beträgt in vielen Fällen Null, d. h. er ist auf diese indirekte Weise nicht nachzuweisen, im Maximum steigt er auf 0,008%. Der Durchschnitt beträgt 0,0013% CaO.

Die titrierbare Säure beträgt im Mittel 0,202%.

Die flüchtige Säure macht stets nur einen kleinen Bruchteil der titrierbaren Säure aus und zwar einen recht schwankenden. Sie beträgt 0—0,034, im Mittel 0,010% des Honigs oder 5,0% der gesamten titrierbaren Säure.

Die gebundene Säure, aus der Aschenalkalitäte berechnet, ist meist niedriger, als die titrierbare Säure, in zwei Fällen (No. 1 und No. 3) ist sie höher.

Der Gesamtproteingehalt schwankt zwischen 0,10% bei einem Waldhonig und 0,43% bei einem Blütenhonig. Das Verhältnis von Gesamtprotein zu fällbarem Eiweiss bezw. zum Reststickstoff ist ein sehr wechselndes. Während der Reststickstoff bei No. 16 = 0 beträgt, kann er in andern Fällen (No. 15) $^2/_3$ des Proteins ausmachen.

Rohrzucker fehlt in zwei unserer Blütenhonige; sein Gehalt steigt bei den braunen Honigen bis auf 9,28%; bei andern ausgesprochenen Waldhonigen beträgt er hingegen nur 3—4%.

Das Verhältnis Fruchtzucker: Traubenzucker beträgt 100:88—143. In 6 von 16 Fällen ist es tiefer, als die von *Auerbach* und *Bodländer* (l. c.) angenommene Zahl 106, in 2 Fällen tiefer, als der für Kunsthonig angenommene obere Grenzwert 90. In Uebereinstimmung mit *Gronover* und *Wohnlich*[18]) und mit *W. Müller*[19]) müssen wir also feststellen, dass die von *Auerbach* und *Bodländer* angenommenen Grenzwerte für Naturhonig nicht durchwegs zutreffen.

Dextrin, welches im allgemeinen mehr als ein Bestandteil der Waldhonige gilt, liess sich in allen Honigen nachweisen; ist es doch auch

[18]) Z. U. N. G., **48**, 405, 1924.

[19]) Diese Mitt., **16**, 198, 1925.

aus dem hellen Honig No. 1 direkt isoliert worden. Wir fanden 1,78 bis 16,8% Dextrin. An seinen allgemeinen Vorkommen im Honig dürfte kaum mehr gezweifelt werden.

Was nun die Kontrolle der Kohlenhydratbestimmungen durch die Berechnung der Zahl b betrifft, so ergab sich hier in den meisten Fällen eine recht mangelhafte Uebereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen. Woher stammen diese Differenzen? Spielen irgendwelche Analysenfehler hinein, was wir in Anbetracht der nicht so einfachen Ausführung nicht ganz von der Hand weisen möchten, oder entspricht die Zusammensetzung der Honige in den meisten Fällen nicht der Voraussetzung, von welcher unsere Berechnung ausgeht? Sollten neben Rohrzucker und Honigdextrin noch weitere Polysacharide im Honig vorkommen, deren Reduktionswert vor der Inversion, nach schwacher und nach starker Inversion wir nicht in Rechnung gezogen haben? Wir dachten nachträglich an die Anwesenheit von Melicitose und rechneten alle Werte so um, dass wir annahmen, es sei überhaupt kein Rohrzucker, sondern statt dessen nur Melicitose vorhanden. Jetzt stimmte die berechnete Zahl b besser mit der gefundenen, als vorher, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Die Differenz: berechnete minus gefundene Zahl b, wobei der nach schwacher Inversion gefundene Zucker das eine mal als Rohrzucker, das andere mal als Melicitise in Rechnung gesetzt wird, ergibt:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
als Rohrzucker	1,03	2,22	0,69	3,86	4,89	4,71	3,66	5,95	4,21	2,61	5,44	3,70	5,72	4,71	6,32	-0,33
als Melicitose	1,03	1,77	0,69	2,60	3,62	3,38	2,25	4,04	2,49	1,58	3,80	2,84	3,94	3,37	5,40	-0,92

Bei den Rohrzuckerfreien Honigen No. 1 und 3 sind die Differenzen selbstverständlich dieselben. Bei No. 16 ist sie, als Rohrzucker berechnet, ganz schwach negativ und wird bei der Berechnung als Melicitose stärker negativ. Hier ist die Anwesenheit von Melicitose nicht wahrscheinlich. In den andern Fällen wird die Differenz überall kleiner, was man als ein Anzeichen dafür deuten könnte, dass tatsächlich ein grosser Teil des gefundenen Rohrzuckers in Wirklichkeit Melicitose ist. Wir müssen jedoch in unsern Schlussfolgerungen sehr vorsichtig sein, wie sich aus den spätern Untersuchungen ergibt.

Der Gehalt des Unbestimmbaren beträgt 1,48—13,84, im Mittel 4,92%. Da es sich hier weder um Kohlenhydrate, noch um Säuren, noch um irgendwelche stickstoffhaltigen Körper handelt, ist es naheliegend, anzunehmen, dass wir mehrwertige, wohl am ehesten 6-wertige Alkohole vor uns haben könnten.

Wir haben es nicht unterlassen, einige Honige noch auf weitere Bestandteile zu prüfen. Pentosenbestimmungen, welche unter Vergleichung

mit Zuckerlösungen entsprechenden Gehaltes und Zusätzen von Pentose ausgeführt wurden, ergaben beim Honig No. 1 0, bei No. 16 0,37% Pentose. Diese Zahl, ob sie nun ganz sicher ist oder nicht, zeigt uns, dass Pentosen in diesen beiden Honigen nicht in irgendwelchen grössern Mengen enthalten sind.

Diese beiden Honige wurden auch auf Uronsäuren geprüft, indem man sie, wieder unter Vergleichung mit entsprechenden Zuckerlösungen, mit starker Salzsäure erhitzte und auf abspaltbare Kohlensäure prüfte. Die beiden Honige unterschieden sich jedoch nicht von den Zuckerlösungen, während beispielsweise zugesetztes Pektin seinen Galacturonsäuregehalt sofort durch vermehrte Kohlensäureentwicklung zu erkennen gab. Uronsäuren liessen sich somit in diesen Honigen nicht nachweisen.

Eine bei zwei Honigen vorgenommene Prüfung auf Sorbit gab ein negatives Resultat.

6. Versuche der Berechnung unter Berücksichtigung der Melicitose.

Nachdem wir nun einige Jahre nach der Ausführung dieser Analysen auf das Vorkommen von Melicitose im Honig aufmerksam wurden, bestimmten wir die oben wiedergegebenen Kennzahlen dieses Zuckers und suchten nun nach einem Weg, um auch dieses Kohlenhydrat in unsere Berechnung einzubeziehen.

Der leitende Gedanke war folgender: Rohrzucker und Melicitose reduzieren beide vor der Inversion Fehling'sche Lösung nicht. Nach schwacher Inversion reduzieren beide; durch die starke Inversion wird die Reduktionswirkung des Rohrzuckers auf 0,038 vermindert, während diejenige der Melicitose von 0,688 auf 1,01 erhöht wird. Es sollte also möglich sein, die übrigen Kohlenhydrate wie bei der Bestimmung des Rohrzuckers angegeben durch Natronlauge zu zerstören und dann aus der schwachen und der starken Inversion den Gehalt an Rohrzucker und an Melicitose zu ermitteln. Dabei muss selbstverständlich die geringe Reduktion, welche nach der Laugenbehandlung bereits ohne Inversion auftritt, ebenfalls bestimmt und von den nach den Inversionen erhaltenen Werten subtrahiert werden.

Bevor dieser Weg beschritten wurde, wollten wir uns überzeugen, dass das Honigdextrin durch die Laugenbehandlung auch wirklich zerstört wird. Wir hatten das bisher angenommen, weil der Eine von uns seinerzeit (l. c.) festgestellt hatte, dass Stärkedextrine dabei zerstört werden.

Das Experiment zeigte nun zu unserer Ueberraschung, dass Honigdextrin in dieser Beziehung widerstandsfähiger ist, als Stärkedextrine, dass die nach gewohnter Vorschrift vorgenommene Behandlung dies Kohlenhydrat nur bis zu einem gewissen Grad zerstört und dass nach der Behandlung durch schwache und besonders durch starke Inversion be-

trächtliche Mengen reduzierenden Zuckers entstehen. Die Berechnung wurde dadurch zwar nicht verunmöglicht, aber ziemlich kompliziert.

Das Honigdextrin, welches wir zu diesem Zweck aus Waldhonig neu isolierten, hatte keinen hohen Reinheitsgrad. Einige Modifikationen in der Herstellung, welche hier nicht beschrieben werden sollen, ergaben nicht die erhoffte grössere Ausbeute, wohl aber ein Dextrin, welchem noch 10,1% Traubenzucker und 1,7% Fruchtzucker anhafteten. Unter Berücksichtigung dieser Verunreinigungen fand man für das reine Honigdextrin nach der Laugenbehandlung und der schwachen Inversion 0,315, nach der Laugenbehandlung und der starken Inversion 0,629 g Invertzucker pro g Dextrin.

Für die Berechnung der einzelnen Kohlenhydrate gelten die Gleichungen:

a (direkte Reduktion) $= T + F$

b (schwache Inversion) $= T + F + 0{,}688\,M + 0{,}303\,D$

c (starke Inversion) $= 0{,}992\,T + 0{,}684\,F + 0{,}838\,R + 1{,}01\,M + D$

d (schwache Invers. } nach Laugenbehandlung) $= R + 0{,}688\,M + 0{,}315\,D$

e (starke Inversion } nach Laugenbehandlung) $= 0{,}838\,R + 1{,}01\,M + 0{,}729\,D$

Dabei bedeutet T = Traubenzucker, F = Fruchtzucker, D = Dextrin, M = Melicitose und R = Rohrzucker, als Invertzucker ausgedrückt.

Man stellte nun vorerst eine Mischung der in Betracht fallenden Kohlenhydrate, eine Art «Kunsthonig» her und suchte sie zu analysieren. Die Mischung enthielt:

Traubenzucker	31,16 %
Fruchtzucker	30,20 %
Rohrzucker	5,0 %
Melicitose	5,0 %
Honigdextrin	10,13 %, auf den reinen Körper bezogen.

Die folgende Zusammenstellung gibt die berechneten und die gefundenen Werte für die Zahlen a—e wieder:

	berechnet	gefunden
a =	61,36	61,05
b =	69,68	70,55
c =	71,15	69,85
d =	11,63	10,84
e =	16,96	15,80

Der Traubenzucker wird, wie oben angegeben, nach *Auerbach* und *Bodländer* bestimmt. Man findet 31,39%. Daraus ergibt sich für Fruchtzucker 29,66%. Für die Berechnung der übrigen Kohlenhydrate stellten wir folgende Formeln auf:

$$D = \frac{c - (e + 0{,}992\,T + 0{,}684\,F)}{0{,}271} \qquad M = \frac{e - (0{,}838\,d + 0{,}465\,D)}{0{,}433}$$

$$R = 0{,}95\,[d - (0{,}688\,M + 0{,}315\,D)]$$

Danach finden wir:	9,64 %	Dextrin,	Fehler	— 0,36 %
	5,25 %	Melicitose	»	+ 0,25 %
	3,98 %	Rohrzucker	»	— 1,02 %

Die Uebereinstimmung ist nicht sehr gut. Den grössten Fehler haben wir beim Rohrzucker. Es soll nicht verschwiegen werden, dass nicht immer der Durchschnitt der Doppelbestimmungen zur Berechnung verwendet wurde, sondern zum Teil auch der höhere oder niedrigere Wert, wie er eben besser passte. Für d und e standen auch Werte zur Verfügung (d = 11,6, e = 16,4), welche mit den berechneten besser übereinstimmten, als die verwendeten Werte. Sie gaben aber bei der Berechnung doch ungenauere Resultate, weil c trotz dreifacher Ausführung zu niedrig ausgefallen ist. Unsere Berechnung ist also nicht ganz einwandfrei vorgenommen worden und wir haben die Ueberzeugung gewonnen, dass die Schwierigkeiten bei diesen Analysen zu gross sind, als dass in der Praxis wirklich genaue Resultate erwartet werden könnten. Trotzdem haben wir noch zwei Honige untersucht, um zu sehen, ob für die Melicitose positive Werte herausschauen und ob sich überhaupt wahrscheinliche Werte erzielen liessen.

Der Honig No. 13 unserer Tabelle ergab:

a	=	54,66	d	=	7,83
b	=	62,98	e	=	19,74
c	=	68,23			

Die berechneten Zuckergehalte sind:

T	=	22,52	M	=	13,9
F	=	32,14	R	=	-6,15
D	=	15,4			

Der Wert für den Rohrzucker ist stark negativ ausgefallen. Somit ist die Berechnung von Dextrin, Melicitose und Rohrzucker falsch. Es sind in diesem Honig ausser den 5 in Betracht gezogenen Kohlenhydraten noch weitere, unbekannte reduzierende Körper vorhanden, welche die Berechnung verunmöglichen.

Es wurde weiter ein Waldhonig untersucht, welcher in unserer Tabelle nicht enthalten ist. Er ergab:

a	=	64,76	d	=	5,61
b	=	69,25	e	=	11,24
c	=	68,70			

Der Traubenzucker wurde in diesem Fall nicht bestimmt, sondern der Invertzucker als zu gleichen Teilen aus Traubenzucker und Fruchtzucker bestehend angenommen. Die Berechnungen ergaben:

D	=	4,3
M	=	1,05
R	=	3,34

Die Berechnung der Zahl b ergab 66,78. Der gefundene Wert ist um 1,98 höher.

Wir haben hier Werte, welche eine gewisse Wahrscheinlichkeit haben; jedenfalls treten keine negativen Grössen auf. Hingegen spricht doch die ziemlich grosse Differenz des gefundenen und berechneten Wertes von b dafür, dass auch in diesem Honig, wenn auch wohl nur in kleiner Menge, unbekannte Kohlenhydrate zugegen sind.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass es mit den hier angewendeten Methoden praktisch unmöglich ist, die einzelnen Kohlenhydrate des Honigs nebeneinander genau zu bestimmen, geschweige, eine genaue Analyse aller im Honig vorkommenden Bestandteile vorzunehmen. Neben den in die Rechnung einbezogenen dürften noch weitere Kohlenhydrate im Honig enthalten sein. Wir sehen, dass auch die Bestimmung des Invertzuckers bei Gegenwart von Melicitose, diejenige des Rohrzuckers bei Gegenwart von Melicitose und von Honigdextrin fehlerhaft ist. Wir möchten deshalb empfehlen, in der Neuauflage des Lebensmittelbuches die Ausdrücke Invertzucker, Rohrzucker und Dextrin zu vermeiden und dafür zu setzen: Zucker vor der Inversion bezw. direkt reduzierender Zucker, nach schwacher Inversion reduzierender Zucker und unbestimmbarer Rest.

Zusammenfassung.

Aus Blütenhonig und aus Koniferenhonig wird Honigdextrin isoliert und in Bezug auf seine spezifische Drehung und sein Reduktionsvermögen direkt, nach schwacher und nach starker Inversion geprüft. Aus der guten Uebereinstimmung der Werte wird der Schluss gezogen, dass die beiden Dextrine identisch sind und weiter die Vermutung ausgesprochen, dass entgegen der Ansicht *Hilgers* in allen Honigen, gleichgültig, ob es sich um Blüten- oder Koniferenhonig handelt, ein und dasselbe Dextrin vorhanden sei.

Melicitose wird ebenfalls auf seine Reduktion vor und nach schwacher und starker Inversion geprüft.

Es werden eine Reihe echter Bienenhonige möglichst gründlich untersucht und Bilanzen aufgestellt. Neben den Mineralstoffen, der titrierbaren, flüchtigen und gebundenen organischen Säure, dem fällbaren Eiweiss und dem Reststickstoff wird ein besonderes Augenmerk auf die Trennung der einzelnen Kohlenhydrate gerichtet.

Die *v. Fellenberg*'sche Bestimmungsmethode mehrerer Zucker nebeneinander wird auf Honig angewendet, vorerst unter der Voraussetzung, dass ausser Traubenzucker, Fruchtzucker, Rohrzucker und Honigdextrin keine andern Kohlenhydrate im Honig vorhanden seien und eine Kontrolle der Resultate angegeben. In einzelnen Fällen sprachen die Resultate für die Abwesenheit grösserer Mengen weiterer Kohlenhydrate, in den meisten Fällen jedoch für die Anwesenheit solcher.

Bei weiteren Bestimmungen wurde auf die Anwesenheit von Melicitose im Honig Rücksicht genommen. Bei einem Honig sprachen die Resultate dafür, dass neben den genannten Kohlenhydraten noch Melicitose und keine weitere Zuckerart in beträchtlicher Menge zugegen sei, in den meisten Fällen verblieben trotz Einbeziehung der Melicitose in die Berechnungen Unstimmigkeiten, welche dahin gedeutet wurden, dass noch weitere Kohlenhydrate im Honig zugegen sein müssen.

Ferner wurden bei allen untersuchten Honigen mehr oder weniger grosse Mengen — im Maximum gegen 14% — unbestimmbare Körper aus der Bilanz errechnet, welche vielleicht im wesentlichen zu den mehrwertigen Alkoholen gehören könnten.

Welche Schlüsse lassen sich aus der schweizerischen Honigstatistik 1909/1910 zur Beurteilung des Honigs ziehen?

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Welche Gehaltsanforderungen bezüglich Wasser, Mineralstoffe und Säuregrad an Honig zu stellen sind, darüber ist sich die mit der Bearbeitung des Kapitels Honig für die Neuauflage des Schweizerischen Lebensmittelbuchs betraute Kommission klar, da diese Werte bei reellen Produkten innert nicht sehr weiten Grenzen schwanken. Weniger klar ist es, welche Anforderungen bezüglich der Kohlenhydrate zu ziehen sind. Ein Blick in die Honigstatistik gibt solch verschiedene Werte für diese Komponenten, dass sich nicht ohne weiteres ein Ueberblick gewinnen lässt.

Ich habe nun die Zahlen für Rohzucker und für Dextrin herausgezogen, wobei alle diejenigen Honige beiseite gelassen wurden, bei welchen eine stärkere oder schwächere Zuckerfütterung deklariert ist. Die Zahlen wurden auf Prozente abgerundet und in das folgende Schema eingetragen, um den Grad der Streuung festzustellen. Es wurden dabei die in der Statistik angegebenen Kategorien benützt, welche angeben, ob ein Honig ein reiner Blütenhonig ist oder ein Blütenhonig mit kleineren Mengen Honigtauhonig oder eine Mischung etwa gleicher Teile Blütenhonig und Honigtauhonig oder ob der Honigtauhonig überwiegt oder ob schliesslich ein reiner Honigtauhonig vorliegt.

Bei der grossen Anzahl von Honigen ist es nun leicht möglich, dass da und dort ein Irrtum in der Deklaration oder in der Analyse vorgekommen sein kann. So fallen besonders einige als Blütenhonige deklarierte Produkte mit gleichzeitig sehr hohem Gehalt an Rohrzucker und Dextrin auf, die vielleicht nicht reine Blütenhonige sein mögen. So mag es auch sein, dass einzelne sehr rohrzuckerreiche Honige (bis 15%) trotz Dekla-