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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 16 (1925)

Heft: 1-2

Artikel: Beitrag zur Analyse des Honigs mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Bestandteile

Autor: Elser, E. / Burri, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984340

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Beitrag zur Analyse des Honigs mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Bestandteile.

Von E. ELSER.

(Aus der Schweizerischen milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt auf dem Liebefeld-Bern. Vorsteher: Prof. Dr. R. Burri.)

In neuester Zeit ist das Gebiet der Honigchemie in weitgehendster Weise bearbeitet worden. Trotzdem scheint eine einfache und genaue Aschenanalyse des Honigs noch nicht erreicht worden zu sein. Ausser den sehr eingehenden Arbeiten von C. Fehlmann (Schweiz. Bienenzeitung 1912) sind noch wenig derartige Untersuchungen bekannt. Allerdings verlangt die Veraschung eine äusserst exakte und sehr zeitraubende Arbeit. Nach allen meinen Erfahrungen glaube ich annehmen zu dürfen, dass die bisherige zu geringe Beachtung der Aschenbestandteile an der Schwierigkeit ihrer Bestimmung liegt. Ich mache diese Annahme vornehmlich aus folgenden Gründen:

1. Es tritt schon bei schwachem Erwärmen des Honigs ein starkes Schäumen auf, das sich rapid steigert und sich nicht durch Einblasen von Luft zurückhalten lässt.

2. Hat man nach Stunden dieses Uebel überwunden, so erhält man eine äusserst harte Graphitkohle, die an der starken Gebläseflamme kaum zu verbrennen ist.

3. Das Verspritzen der zähen Honigmasse ist im Verlaufe der einige Stunden dauernden Verbrennung trotz sorgfältigster Arbeit in der Platinschale nicht zu verhindern. Am besten überzeugt man sich davon, wenn man die Verbrennung in der Nähe einer weissen Wand ausführt.

4. Die Platingefässe leiden sehr stark unter der langdauernden Veraschung, und dadurch gestaltet sich die Aschenanalyse sehr kostspielig. Es ist nicht zu vermeiden, dass die Platinschalen in kürzester Zeit Sprünge und Risse bekommen.

5. Dass die Verbrennung des Honigs nicht nur mühsam und kostspielig, sondern auch zeitraubend ist, erfahren wir am besten aus den Arbeiten von C. Fehlmann, der für eine Analyse 8 Tage verwendete. Auch meine Erfahrungen bestätigen diese Tatsache.

Es waren dies ausreichende Gründe, mich zu einer Neubearbeitung dieser Untersuchungsmethoden zu veranlassen. Auch war es sehr wünschenswert, auf die Frage der Zusammensetzung der Honigasche näher einzutreten, da sich der ganze Fragenkomplex der Vitamine in neuester Zeit auf die mineralischen Bestandteile aufzubauen scheint. Mein Augenmerk richtete sich nun speziell darauf, die Methodik der Veraschung so weit als möglich zu vereinfachen und die neuern Untersuchungsmethoden der Honigchemie zu nutze zu machen.

Vorversuche.

Um die angeführten Schwierigkeiten nun umgehen zu können, wurden folgende Wege eingeschlagen:

1. Es wurde versucht, den Honig unter starkem Druck (20—25 Atmosphären) in der Sauerstoffatmosphäre zu veraschen. Die Verbrennung ging explosiv und unter sehr starker Erwärmung vor sich. Nach dem Oeffnen der Bombe tropfte der wässerige Rückstand überall an der Wand herunter. Dann gelang es, nur sehr kleine Mengen Honig nach dieser Methode zu veraschen. Von diesem Wege musste also abgesehen werden.

2. Der Honig sollte mittelst Gleichstrom in salpetersaurer Lösung zersetzt werden. Dies gelang nach einigen Versuchen. Der Nachteil dieser Methode besteht nur darin, dass sehr viel Zeit auf die Zerstörung verwendet werden muss.

3. Aus der Literatur[1]) war mir das Aufschliessen organischer Substanzen mit Wasserstoffsuperoxyd schon lange bekannt. Diese Versuche wurden aber meines Wissens noch nicht auf den Honig ausgedehnt. Die ersten Versuche fielen in keiner Weise befriedigend aus, da das Schäumen nicht unterdrückt werden konnte. Auch die Zugabe der Honiglösung in kleinen Portionen zum Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Gemisch brachte nicht den gewünschten Erfolg. Ebenso trat ein nicht mehr einzudämmendes Schäumen ein, wenn Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Mengen zum Schwefelsäure-Honig-Gemisch eingetragen wurde. Es gelang mir dann erst, den Honig glatt zu verbrennen, als ich zum Wasserstoffsuperoxyd-Honig-Gemisch kleine Mengen Schwefelsäure zusetzte. Versuche, auch die Schwefelsäure durch andere Säuren zu ersetzen, ergaben negative Resultate.

Methodik.

Der Verlauf der nassen Veraschung des Honigs gestaltet sich in folgender Weise:

In ein Becherglas werden ca. 10—15 g Honig eingewogen, in ungefähr 20 cm^3 heissem Wasser gelöst und durch Nachspühlen mit Wasser quantitativ in einen Kjeldahlkolben übergeführt. Der Lösung werden 25—30 cm^3 30% (Vol.) H_2O_2 zugefügt und in Portionen von 2—3 cm^3 10 cm^3 konzentrierte H_2SO_4 zugesetzt. Das Gemisch wird nun auf dem Verbrennungsgestell am besten mit einem Pilzbrenner, wie er bei der Aufschliessung nach Kjeldahl Verwendung findet, erhitzt. Nun wird mit mittelgrosser Flamme eingedampft bis die Lösung dunkelbraun gefärbt wird. Es soll darauf geachtet werden, dass die Flamme nicht grösser als vorgeschrieben brennt. Dadurch kann die Gefahr des Kolbenspringens auf ein Minimum reduziert werden. Ebenso unterdrückt man mit Leichtigkeit das Spritzen und Schäumen der Honiglösung und erreicht nebenbei eine nicht zu unterschätzende Gasersparnis.

---

[1]) Verbrennung der Milch mit H_2O_2 von A. Kleemann. Ztschr. d. anal. Chem., 1922, 344

Sobald sich die Flüssigkeit bräunt, nimmt man den Kolben vom Feuer, lässt etwas erkalten und gibt 1 cm^3 Perhydrol zu, setzt wieder auf das Feuer und wiederholt diesen Zusatz von Perhydrol solange, bis die Lösung nach längerem Kochen klar bleibt, was etwa in 2—3 Stunden erreicht ist. Um durch die lebhafte Reaktion bei Zugabe von Perhydrol gegen den Schluss der Verbrennung keine Verluste zu erleiden, genügt es, nur noch 30%iges H_2O_2 zuzusetzen, um die Veraschung in kürzester Zeit zu Ende zu führen.

Dieses Verfahren, die Aufschliessung des Honigs mittelst des H_2SO_4-H_2O_2-Gemisches in der oben angegebenen Form, kann mit ebenso grossem Vorteil auch für andere organische Substanzen, wie Milch, Käse etc., in Anwendung gebracht werden. Die angenehmen Seiten werden hier noch weit besser zu Tage treten, da die unangenehme Eigenschaft des Schäumens gar nicht, oder in bedeutend geringerem Masse auftritt.

Auch die Verbrennung nach Kjeldahl zur Bestimmung des Eiweisses nach diesem Verfahren ist sehr zu empfehlen. In erster Linie wird die Veraschung stark beschleunigt, so dass mit einer Zeitgewinnung von 3 bis 4 Stunden gerechnet werden kann. Dann ist der Gasverbrauch bedeutend kleiner, da wir mit schwacher Flamme aufzuschliessen im Stande sind. Das ganze Verfahren gibt uns dadurch Garantie, die Analyse sicher zu Ende zu führen.

Die Bestimmung der einzelnen anorganischen Bestandteile.

In Anbetracht der äusserst geringen Mengen anorganischer Stoffe im Honig, war ich gezwungen, mich nach speziellen Methoden umzusehen. Ich versuchte vor allem, in rein mikrochemischer Weise meiner Aufgabe gerecht zu werden. Da aber die Mikrowage noch in den wenigsten Laboratorien vertreten ist, und eine kostspielige Anschaffung darstellt, sollte diese, wenn möglich, umgangen werden. Aus diesem Grunde war es naheliegend, die Lösung dieser Fragen auf dem Gebiete der Nephelometrie und Colorimetrie zu suchen.

Unter Nephelometrie versteht man diejenige Methodik der analytischen Chemie, die aus der Trübung einer Lösung, ebenso wie die Colorimetrie aus der Farbe, auf den Gehalt an trübender Substanz schliesst.

Vor allen war es *H. Kleinmann*[2]) neben vielen Vorgängern, der diese Richtung der Analyse in fundamentaler Weise ausarbeitete. Im Speziellen hat er über die Bestimmung der Phosphorsäure gearbeitet und stellte für seine Versuche ein neues Nephelometer auf. Die nähere Beschreibung des Instrumentes findet sich in der Originalarbeit, die in der Biochemischen Zeitschrift im Jahre 1919 veröffentlicht worden ist.

Die Resultate über seinen Apparat stellt *H. Kleinmann* nach seinen eingehenden Versuchen in folgender Weise zusammen:

---

[2]) *H. Kleinmann*, Biochem. Ztschr., 1919, **99**.

1. Er ist frei von Gleichgewichts-Schwankungen, so wie von Fehlern, die die abweichenden Ergebnisse des umgewandelten Dubosq (Colorimeter) bedingten.

2. Mit ihm wird eine Empfindlichkeit und daraus hervorgehende Genauigkeit der Messung erzielt, die von älteren Apparaten nicht erreicht wurde. Der maximale Beobachtungsfehler des Instrumentes beträgt ca. 1%, der durchschnittliche ca. 0,5%.

3. Der Apparat ist äusserlich klein und leicht beweglich und seine Handhabung ist die denkbar einfachste.

4. Die Ablesungen sind umgekehrt proportional der Konzentration der untersuchten Flüssigkeit, sofern die Teilchengrösse der kolloiden Lösungen die nämliche ist.

Das Arbeiten mit dem Nephelometer verlangt äusserste Sauberkeit. Speziell sind die beiden Glaszylinder vor Fasern und Fingerabdrücken frei zu halten.

Zur Bestimmung einer Phosphorsäuremenge in einem gegebenem Volumen Flüssigkeit ist eine Vergleichslösung (Standard) herzustellen. Früher wurde das Dikaliumphosphat zu diesem Zwecke verwendet. Heute bringt die Firma Schmidt und Haensch, die das Nephelometer herstellt, ein Trübungsstandard in den Handel, der eine sehr exakte und schnelle Bedienung des Instrumentes gewährleistet.

Die Berechnung gestaltet sich nun äusserst einfach, nämlich die bekannte Trübung verhält sich zur unbekannten, wie die Konzentration der bekannten Lösung zur Konzentration der unbekannten.

$$T_1 : T_2 = K_1 : K_2$$

Die Vorbehandlung der klaren Lösung der anorganischen Bestandteile besteht nun in Folgendem: Nach dem Erkalten wird die Lösung vorsichtig in einen Messkolben von 200 cm^3 übergeführt, zur Hälfte aufgefüllt und mit ca. 20—28 cm^3 15% Ammoniaklösung annähernd neutralisiert. Nach Auffüllen bei 15 C. ist die Lösung für die Einzelbestimmungen gebrauchsfertig.

Phosphorsäurebestimmung.

Eine der am besten begründeten Methoden der Nephelometrie ist unstreitig die Bestimmung der Phosphorsäure. Wir verdanken die ausführlichen Arbeiten wie schon angedeutet *H. Kleinmann*. Das Prinzip ist Folgendes: Die Phosphorsäure wird als Strychnin-Molybdän-Phosphorsäure-Verbindung gefällt und mit einer Standardlösung im Nephelometer verglichen.

Vor der Analyse ist zu prüfen, ob bei einer bestimmten Beleuchtung beide Gesichtsfelder im Fernrohr dieselbe Helligkeit aufweisen. Zu diesem Zwecke füllt man die beiden Glaszylinder mit optisch leerem Wasser, stellt sie in den Apparat und sucht die Stellung der Lampe, bei der beide

Felder gleich belichtet sind. Auch durch Auswechseln der Glaszylinder soll keine Veränderung in den Helligkeitswerten zu konstatieren sein.

Ausführung: 2 cm^3 der zu untersuchenden Lösung werden mit 2 cm^3 Reagens versetzt. Hierauf gibt man ca. 14 cm^3 n HCl zu und füllt mit Wasser zu 25 cm^3 auf. Die so erhaltene Trübung wird im Apparat mit der Standardlösung bestimmt.

Alle hiezu verwendeten Flüssigkeiten sollen optisch leer sein. Ist man genötigt zu filtrieren, so dürfen nur gehärtete Filter verwendet werden.

Reagens: 30,4 g ammoniakfreies MoO_3 und 9,6 g kristallwasserfreies Na_2CO_3 werden in einem Volumen von ca. 200 cm^3 Wasser so lange gekocht, bis sich das MoO_3 zum grössten Teil gelöst hat. Die Lösung wird filtriert und warm (zur Verteilung eventuell noch vorhandener CO_2) mit 160 cm^3 konzentrierter HCl (spezifisches Gewicht = 1,19) versetzt. Dann lässt man die Lösung erkalten.

Zu ihr wird sodann eine Strychninsulfatlösung, die man sich durch Auflösen von 1,6 g reinen Strychninsulfat in 80 cm^3 Wasser bei 90 C. herstellt, gegeben, und die Lösung dann mit Wasser auf 1000 cm^3 gebracht.

* * *

Um die übrigen Bestimmungen ausführen zu können, müssen zuerst die in grossem Ueberschuss vorhandenen Ammonsalze vertrieben werden. Zu diesem Zwecke dampft man 50 cm^3 der ursprünglichen Lösung vollständig ein und verjagt mit kleiner Flamme das Ammonsulfat. Das Abrauchen verlangt grösste Vorsicht und Aufmerksamkeit, da die noch kristallwasserhaltigen Salze leicht aus der Porzellanschale spritzen. Am besten fängt man mit möglichst kleiner Flamme an und hält die Porzellanschale über der Flamme stets in rotierender Bewegung. Wenn das Knistern aufhört, vergrössert man vorsichtig die Flamme. Indem die Flamme langsam in die Höhe geschraubt wird, kann man zum vollen Brenner übergehen bis das Abrauchen beendet ist. Nun lässt man erkalten und löst in heissem Wasser, filtriert durch ein gehärtetes Filter und füllt auf ein Gesamtvolumen von 100 cm^3 auf. Ist die Lösung nicht ganz klar, muss nochmals filtriert werden.

Eisenbestimmung.

Prinzip: Das Eisen gelangt als Berlinerblau zur Bestimmung, dessen Färbung im Colorimeter, respektive Nephelometer, bestimmt wird.

Da ich den Nachweis des Eisens mittelst der Berlinerblaureaktion nur einmal in der Literatur feststellen konnte, führte ich folgenden Vorversuch aus: Bei Zusatz von Ferrocyankaliumlösung zu einer Eisenlösung resultieren grüne bis blaue Färbungen. Je grösser die Eisenmenge und je stärker die Erhitzungsdauer, ein um so intensiveres Blau erhalten wir.

Nun musste festgestellt werden, wie lange eine gegebene Lösung bei 70° C erwärmt werden muss, um die maximale Blaufärbung zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 5 cm³ einer Lösung von bekanntem Eisengehalt mit 1 cm³ einer verdünnten Ferrocyankaliumlösung versetzt und 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten im Wasserbad bei 70° C erhitzt. Die Lösungen ergaben im Colorimeter folgende Werte:

Erhitzungsdauer bei 70° C.	Skalenteile im Colorimeter
10 Minuten	15,4
15 »	15,5
20 »	40,0
25 »	40,0
30 »	40,0

Um also die maximale Blaufärbung einer sauren Eisenlösung bei Zusatz von Ferrocyankalium zu erhalten, muss die Lösung vor deren Bestimmung mindestens 20 Minuten auf 70° C erwärmt werden, um sofort die Bestimmung ausführen zu können.

Die Versuchsanordnung ist die Folgende: 5 cm³ der auf 100 cm³ verdünnten sauren Lösung werden 1 cm³ verdünnten Ferrocyankaliumlösung zugegeben. Dann erwärmt man im Wasserbad 25 Minuten bei 70° C und füllt auf 25 cm³ auf. Hierauf vergleicht man die Lösung mit dem Standard im Colorimeter.

Standardlösung: Am besten geht man von einem chemisch reinen Blumendraht aus, wie er in der analytischen Chemie Verwendung findet. Um alles 2 wertige Eisen zu oxydieren, versetzt man die Lösung mit Br. und kocht bis die Br.-dämpfe verschwunden sind. Nach dem Erkalten füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf.

Manganbestimmung.

Prinzip: Das Mangan wird in Permanganat übergeführt und colorimetrisch bestimmt.

Diese Untersuchungsmethode stützt sich auf die Angaben von *J. Tillmann* und *H. Mildner*[3]), die dieses Verfahren für Wasseruntersuchungen anwendeten.

Ausführung: 10 cm³ der klaren Aschenlösung werden mit einigen Tropfen 5% $AgNO_3$-Lösung versetzt, 0,5 cm³ H_2SO_4 (1:3) und 0,5 g reinem Kaliumpersulfat zugefügt und durch 20 Minuten langes Kochen im Wasserbad oxydiert. Die Lösung wird auf 25 cm³ aufgefüllt und die entstandene Permanganatfärbung wird mit einer bestimmten Phenolphtaleinlösung verglichen.

Phenolphtaleinlösung: 5 mg Phenolphtalein werden in 1000 cm³ 5% Alkohol gelöst und mit 4 Tropfen $\frac{n}{4}$ NaOH alkalisch gemacht. Diese Lösung entspricht der Färbung, welche 1 mg Mn im Liter bei der angegebenen Arbeitsweise durch die Permanganatfärbung erteilt.

[3]) *J. Tillmann* und *H. Mildner*, Ztschr. d. anal. Chemie, 1922, 302.

Calciumbestimmung.

Auch die Ca-bestimmung war ursprünglich nephelometrisch gedacht. Trotzdem aber *P. Rona* und *H. Kleinmann*[4]) deren Ausarbeitung in weitgehendster Weise Rechnung getragen haben, schien sie für meine Versuche zu kompliziert zu sein. Der erste Grund, warum ich diese Methode verlassen habe, war, dass das Ca von Mn und Fe getrennt werden musste, um es bestimmen zu können. Dies hätte für meinen Analysengang einen unerwünschten Umweg zur Folge gehabt. Dann scheint es praktisch kaum durchführbar, dass alle Ca-Spuren von den Reagentien fern gehalten werden können. Sogar doppelt destilliertes Wasser gab mir mit dem vorgeschriebenen Reagens starke Ca-Trübungen.

Ich wandte mich daher einer Ca-Bestimmung von *J. de Waard*[5]) zu, die auf titrimetrischem Wege das Element bestimmt. Diese Methode besitzt auch den grossen Vorteil, das Ca in Gegenwart von P_2O_5, Mg, Fe und Mn direkt bestimmen zu können.

Die nephelometrische Bestimmung übertrifft natürlich die titrimetrische an Genauigkeit. Die letztere ist aber im praktischen Sinne der ersteren weit überlegen.

Prinzip: Das Ca wird als Ca-Oxalat gefällt, in Schwefelsäure gelöst und die freigewordene Oxalsäure mittelst 0,01 n Kaliumpermanganatlösung titriert.

Ausführung: 8 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung der anorganischen Bestandteile werden in ein Zentrifugenröhrchen gebracht und in einem kochenden Wasserbad erwärmt. Dann fügt man 0,5 cm^3 gesättigte Ammonoxalatlösung hinzu und hierauf soviel starkes Ammoniak, dass die Lösung, nachdem man geschüttelt hat, danach riecht und schliesslich soviel Eisessig bis man denselben ebenfalls riecht, wenn die Lösung geschüttelt worden ist.

Der entstandene Niederschlag enthält ausschliesslich das Ca-Oxalat. Wenn man nach einigen Minuten das Röhrchen abkühlt, ist alles Ca niedergeschlagen. Man braucht nicht einige Stunden zu warten, sondern man kann den Niederschlag gleich abzentrifugieren.

Es stand mir eine kleine Zentrifuge mit elektrischem Antrieb zur Verfügung, die eine Tourenzahl von 3000 pro Minute hatte. Mit dieser Tourenzahl war in 3 Minuten alles Ca niedergeschlagen. Die überstehende Flüssigkeit wird nun abgehebert. Dann spritzt man mit einer Capillarpipette etwas Wasser dem Röhrchen entlang und wirbelt zuletzt den Niederschlag auf, indem man etwas Wasser kräftig darauf spritzt. Wenn man jetzt wieder zentrifugiert, ist der Niederschlag schon ziemlich gut ausgewaschen. Im Ganzen genügt es, wenn der Ca-Oxalatniederschlag 2 mal mit 2 cm^3 Wasser ausgewaschen wird. Nun löst man den Niederschlag in nitritfreier Salpetersäure oder Schwefelsäure (1:2) unter Erwärmen.

---

[4]) *P. Rona* und *H. Kleinmann*, Biochem. Ztschr., 1923, **137**, 157.

[5]) *J. de Waard*, Biochem. Ztschr., 1919, **97**, 176.

Titration: Zu diesem Zwecke wird eine Bürette benützt, mit der man Tropfen bis zu 0,01 cm^3 hinzufügen und ablesen kann.

Titriert wird mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung. Man stellt sich am besten zuerst eine 0,1 n Lösung her, die man nach einer in den Lehrbüchern angegebenen Methode auf ihre Normalität prüft. Am besten verwendet man ein genau abgewogenes Quantum Natriumoxalat nach Sörensen. Die 0,1 n Kaliumpermanganatlösung ist viel haltbarer als eine 0,01 n. Daher verdünnt man alle 2—3 Tage eine bestimmte Menge 0,1 n Lösung mit ausgekochtem destilliertem Wasser, die man auch gegen eine 0,01 n-Natriumoxalatlösung kontrollieren kann.

Man titriert die warme Lösung von Ca-Oxalat in Salpeter- oder Schwefelsäure, bis die Mischung eine eben wahrnehmbare Rosafarbe aufweist und diese mindestens 2 Minuten behält. Es muss ein Blindversuch ausgeführt werden, dessen Betrag von dem der eigentlichen Analyse subtrahiert wird.

Nachdem der Blindversuch abgezogen ist, entspricht jedes cm^3 0,01 n Kaliumpermanganatlösung 0,2 mg Ca. Wenn man bis zu 0,01 cm^3 genau gearbeitet, bedeutet dies also eine Genauigkeit von 0,002 mg Ca. Diese Genauigkeit wird nur erreicht, wenn einige Kontrollbestimmungen gemacht werden.

Chlorbestimmung.

Da das Chlor bei der Veraschung mit dem Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Gemisch sich verflüchtigt, musste versucht werden, dasselbe auf einem andern Wege zu bestimmen. Als geeignete Methode erwies sich im Laufe der Untersuchung diejenige von *M. Bornand*[6]). Es wurde aber für den Honig in der Weise eine Abänderung getroffen, dass nicht Kaliumpersulfat für die Aufschliessung verwendet wurde, sondern Wasserstoffsuperoxyd. Setzt man nämlich Kaliumpersulfat zu, bräunt sich die Honiglösung beim Erhitzen so stark, dass die Titration unmöglich gemacht wird. Mit Wasserstoffsuperoxyd erreicht man dagegen mit einigen Minuten Kochen eine fast weisse Lösung. Das Prinzip der Methode ist nun Folgendes:

2—3 g Honig werden mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, $\frac{n}{100}$ Silbernitrat zugefügt, mit Perhydrol erwärmt und so aufgeschlossen, mit Wasser verdünnt und mit Rhodanammonium das überschüssige Silbernitrat zurück titriert.

Ausführung: 2—3 g Honig werden in einen 300 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben genau abgewogen und in 20 cm^3 heissem Wasser gelöst. Nun fügt man 10 cm^3 konzentrierte HNO_3 hinzu und im Ueberschuss $\frac{n}{100}$ Silbernitratlösung. Bei Honig genügen 5 cm^3. Noch kalt setzt man 1 cm^3 Perhydrol zu und erhitzt zum Sieden. Wird die Lösung nach 2 Minuten Kochen nicht farblos, gibt man nochmals 1 cm^3 Perhydrol zu und fährt

[6]) Mitteilungen des Schweiz. Gesundheitsamtes, 1922, XIII, 67.

mit diesem Zusatz so lange fort, bis man eine farblose oder schwach gelbe Lösung erhalten hat. Gewöhnlich genügen 2—3 cm^3 Perhydrol. Nun nimmt man die Flüssigkeit vom Feuer und fügt 100 cm^3 destilliertes Wasser hinzu. Dann kann der Ueberschuss des Silbernitrates mit $\frac{n}{100}$ Rhodanammonium zurück titriert werden. Als Indikator wird eine kaltgesättigte Eisenalaunlösung verwendet und zwar genügen 15 Tropfen für eine Bestimmung. Aus der Differenz berechnet man die in 100 g Honig enthaltenen mg Chlor.

Praktisch wurden die neuen Methoden an folgenden Honigen ausgeführt:

1. Akazienhonig aus der Mark Brandenburg von Hrn. Pfarrer Aisch.
2. Blütenhonig vom Jahre 1922 vom Bienenstande der Eidg. Versuchsanstalt Liebefeld.
3. Fichtenhonig aus Wien von Herrn Dr. L. Arnhart freundlichst überlassen.
4. Lärchenhonig aus Wien. Ebenfalls von Dr. L. Arnhart.
5. Tannenhonig aus Wien. Ebenfalls von Dr. L. Arnhart.
6. Waldhonig vom Bienenstande der Eidg. Versuchsanstalt Liebefeld vom Jahre 1922.

Ihre Aschenanalysen ergaben folgende Resultate:

100 g Honig enthalten		Akazienhonig	Blütenhonig	Fichtenhonig	Lärchenhonig	Tannenhonig	Waldhonig
P_2O_5	(mg)	22,64	74,15	121,46	122,17	71,69	116,26
Fe	»	17,12	15,02	27,74	32,42	29,53	30,82
Mn	»	20,28	7,67	20,15	17,95	9,06	8,81
Ca	»	66,96	33,43	52,31 50,34	13,6	45,08	37,27
Cl	»	1,59	45,52 41,32 45,9	19,37	28,3	39,4	42,28

Der Unterschied der einzelnen Bestandteile der Asche im Honig ist also nach obigen Bestimmungen ein ganz erheblicher und kann mit den angegebenen Methoden mit grosser Genauigkeit ermittelt werden. Auffallend ist das Verhalten des Ca-Gehaltes (den ich beim Fichtenhonig doppelt bestimmte). Der sehr dünnflüssige Akazienhonig enthält den höchsten Betrag an Ca mit 66,96 mg in 100 g Honig, während der fest auskristallisierte Lärchenhonig mit 13,6 mg das Minimum besitzt. Die Zahlen der übrigen Honige für Ca liegen zwischen diesen beiden Werten, wobei der Tannen- und Blütenhonig zur Zeit der Untersuchung ebenfalls fest waren. Der Waldhonig war teilweise auskristallisiert, während der Fichtenhonig sich beinahe vollständig in Lösung befand.

Es sind also alle Stadien, von den dünnflüssigsten bis zu den fest-auskristallisierten, respektive von den langsam bis zu den schnell auskristallisierenden Honigen in Betracht gezogen worden. Alle, ohne Unterschied wurden mit derselben Leichtigkeit zerstört und ihre anorganischen Bestandteile bestimmt.