

Ueber Ameisensäure im Honig

Autor(en): **Planta, Adolf von**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden**

Band (Jahr): **36 (1891-1893)**

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-594690>

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.

II.

Ueber Ameisensäure im Honig.

Von Dr. Adolf von Planta.

Als Vorläufer einer längeren Arbeit über den *wirklichen* Ursprung der Ameisensäure im Honig, welche ich für einen Vortrag in Bern im Herbst 1893 bestimmt habe, möchte ich folgende drei Fragen behandeln, deren Beantwortung das Material schärfer einzugrenzen bestimmt sein soll.

- I. Stammt die Ameisensäure im Honig aus dem Giftstachel der Biene, nach Müllenhof?
 - II. Stammt dieselbe aus dem Luftraum des Bienenstockes?
 - III. Wird dieselbe im Nectar von Aussen zugeführt?
- .. Stammt die Ameisensäure im Honig aus dem Giftstachel der Biene?**

Dr. Müllenhof (Eichstädter Bienenzeitung Nr. 6, 1884) sagt: „Ist die Zelle ungefähr gefüllt, so wird, wenn der Honig nicht für den augenblicklichen Verbrauch bestimmt ist, ein Tropfen von dem Secret der Giftdrüse hinzugefügt, sodann wird die Zelle, nach Auftragen von reinem Wachse auf die Prismenseite und darauf folgendes Zusammenbiegen dieser Zellenränder zunächst halb geschlossen, alsdann wird die Zelle gefüllt und schliesslich durch Vervollständigung des Zellendeckels ringsum geschlossen. Dieser hermetische

Abschluss bewirkt, dass der Honig vor Verdunstung geschützt ist.“ --

So viel Bestechendes diese Ansicht auch hat, so ist sie dennoch nicht richtig, wie ich in Nachfolgendem zeigen werde. Sie beruht nicht auf beobachteten Thatsachen und entbehrt dadurch der Beweiskraft.

Meine directen Bestimmungen haben ergeben, dass 100 gr. Honig aus verdeckelten Arbeiterzellen 0,0186 gr. 22 % Ameisensäure (= 0,0041 wasserfreie) enthalten. Eine verdeckelte Arbeiterzelle aus frischem Bau enthält 0,6049 gr. Honig. 100 gr. Honig nahmen 165 Arbeiterzellen in Anspruch. Da der prozentische Gehalt der Ameisensäure in der Giftdrüse bisher noch nicht untersucht worden ist — glaubte ich der Wahrheit am nächsten zu kommen, durch Annahme der wasserhaltigen officinellen Ameisensäure mit 22 % Säure und 78 % Wasser. Ich konnte das um so eher thun, als es sich hier nur um Vergleiche handelt.

Berechnung des Ameisensäuregehaltes von 100 gr. Honig = 165 Zellen, nach Müllenhof's Theorie:

Da das Herausdrücken von Gift aus dem Stachel sehr ungleiche und schwer zu erreichende Resultate gibt, verfuhr ich Anders und zwar so: Mittelst Capillarröhrchen wurden aus einer 22 % Ameisensäurelösung 20 einzelne Tröpfchen so klein als möglich ancapillirt, jeder Tropfen für sich abgeklopft und alle 20 zwischen geschlossenen Uhrgläsern gewogen. Sie wogen 0,0254 gr. Da jeder Tropfen einer Zelle entspricht so entsprechen 0,0254 gr. Ameisensäure von 22 % dem Ameisensäuregehalt von 20 Zellen nach Müllenhof. Daraus berechnet sich für 165 Zellen ein Ameisensäuregehalt von *4,1910 gr.* Da nun 165 Zellen

dem Gewicht von 100 gr. Honig entsprechen, so enthielten nach Müllenhof 100 gr. Honig die unerhörte Menge von 4,1910 gr. Ameisensäure. Meine direkte Bestimmung der Ameisensäure in 100 gr. Honig ergab laut Oben aber nur 0,0186 gr. 22 % Ameisensäure. Somit nach Müllenhof's Theorie über 200 mal mehr als direkte Bestimmung ergab. Nun ist es wohl ausser Zweifel, dass der Genuss von 4,1910 gr. Ameisensäure in jedem 100 gr. Honig sowohl auf den Organismus der Menschen als der Bienen selbst, verderblich einwirken müsste, überhaupt den Honig ungeniessbar machen würde. Müllenhof versteift sich auch, nach seinen gefälligen brieflichen Mittheilungen, keineswegs auf seine Anschauungsweise, wohl aber hält er es für möglich und wahrscheinlich, dass der Honig seine Ameisensäure aus dem Luftraume des Bienenstockes aufsauge. Dieser Luftraum empfängt die flüchtige und gleichzeitig antiseptische Ameisensäure durch Verdünsten vieler Gifttröpfchen, welche die Bienen von sich geben. Auch diese, so meint Müllenhof, können theilweise direkt die offenen Zellen treffen und so zum Gehalte des Honigs an solcher beitragen. Das führt mich zur Beantwortung der zweiten Frage, nämlich:

II. Stammt die Ameisensäure im Honig aus dem Luftraum des Stockes oder nicht?

Um diese difficile Frage zu beantworten, musste zunächst durch direkte Versuche festgestellt werden „*ob überhaupt verdünnte Zuckerlösungen, im geschlossenen Raume, aus einer Ameisensäure-Athmosphäre fähig sind Ameisensäure aufzunehmen und festzuhalten?*“

Wie konnte man das bestimmen?

Es wurden zu diesem Zwecke zwei gleich grosse Glasglocken aufgestellt, die luftdicht auf Glasteller passten. In der Glocke A befand sich auf dem Glasteller eine Schale mit 250 c.-cm. einer Zuckerlösung (Rohrzucker) von Nectarconsistenz. Darüber eine Schale mit 50 c.-cm. Ameisensäure vom spec. Gewicht 1,060 (22 % der Officinen). Die Glocke wurde luftdicht aufgesetzt und 6 Tage und Nächte so belassen. Ebenso machte ich es mit Glocke B., nur hatte sie eine concentrirtere Zuckerlösung. Nach 6 Tagen roch beim Oeffnen der Glockenraum stark nach Ameisensäure; beide Zuckerlösungen reagirten sofort und auch nach 12 Stunden Stehen an der Luft, stark sauer. Der Destillation ausgesetzt, reagirte jedes Destillat in der Vorlage ebenfalls stark sauer von der überdestillirten Ameisensäure und reducirte Silbernitrat. —

Das konnte nur Ameisensäure sein!

Eine Zucker- resp. Honiglösung von geringerer (Nectar) und auch grösserer Consistenz (dichterer Honig vor dem Zudeckeln) vermag somit in *geschlossnem* Raum und bei reichlichem Vorrathe flüssiger Ameisensäure solche — nach dem Verdunsten in dem Luftraume aus diesem aufzusaugen und zu behalten. Das ist soweit gut! Wie steht es nun im Bienenstocke? Der Luftraum ist einer starken Bewegung und Verdünnung durch athm. Luft von Aussen her, ausgesetzt (keine ruhige Luftmasse). Die Quelle der Ameisensäure ist kein Teller mit Vorrath, sondern ein, sich freilich fortwährend erneuernder Niederschlag von feinen Gifttröpfchen aus dem Bienenstachel, den dieselben im ganzen Stocke bald willkürlich, bald unwillkürlich abgeben. — Dieses ist die verdunstende Ameisensäurequelle. — Freilich

nicht stark! — Beweis für deren Schwäche ist, dass es mir nicht gelungen ist, mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Lakmuspapier, das ich dem Zutritt der Biene verschloss, durch Einhängen in einen kleinen Drathkäfig, sich deutlich roth färben zu sehen, welches doch der Fall sein müsste, bei Anwesenheit einer namhaften Menge von Ameisensäure. — Der Käfig hing mitten im Volke.

Damit begnügte ich mich indessen nicht, sondern suchte einen Zustand herbeizuführen, der dem Honiggeschäft im Stocke gleich kommen sollte. — Der obige Käfig wurde zum Einstellen einer kleinen Schale mit Zuckerlösung von Nectarconsistenz benutzt und während 14 Tagen mitten in ein starkes Volk gehängt. Herr Lehrer Kramer in Fluntern hatte die Gefälligkeit, diese Versuche mit eben so viel Geschick als Ausdauer durchzuführen. Nach 14tägiger Einwirkung der Luft im Stocke auf die Zuckerlösung (wobei man Sorge trug, dieselbe nicht eintrocknen zu lassen durch Zusatz von destillirtem Wasser) reagierte die Flüssigkeit in der kleinen Käfigschale *stark sauer* und bei der Destillation liess sich in der Vorlage unzweideutig mittelst Silbernitrat Ameisensäure nachweisen. — Dass der Gehalt derselben nicht grösser ist, dafür habe ich die Gründe oben angegeben und dass der Geruch des Stockes weit mehr vermuthen lässt, mag auch von andern flüchtigen, riechenden Stoffen herrühren, die unbekannt, aber nicht Ameisensäure sind. Auch ist die Nase wahrscheinlich ein viel feineres Reagens als unsere chemischen Substanzen.

Résumé: Der Antheil den die Ameisensäure des Luft-
raumes an der Zusammensetzung des Honigs hat — scheint
jedenfalls ein verschwindend kleiner. Ganz Anders aber

macht sich deren Stellung als *Antisepticum*, als *Desinficiens* für den Bienenstock. — Da ist sie ganz unbezahlbar! Wenn man weiss, dass Prof. Erlenmeyer in München, eine Bierprobe, die in voller Gährung sich befand, im Stande war, durch Zusatz einer Spur von höchst verdünnter Ameisensäurelösung, sofort in der Gährung still zu stellen, so darf man sich nicht wundern, wenn eine höchst verdünnte Ameisensäure-Athmosphäre des Bienenstockes vollständig genügt, ihre Aufgabe zu lösen, ohne verderblich auf die Bewohner und deren Produkte einzuwirken. Die Atmosphäre muss aus hygienischen Gründen so verdünnt sein.

In neuester Zeit hat Hr. Lichtenthäler diesem Gegenstande nähere Aufmerksamkeit geschenkt (siehe Eichstädter Bienenzeitung, dritte Wanderversammlung der deutsch-österreichischen Bienenwirthe zu Budapest 1892) und Schweiz. Bienenzeitung Nr. 12, 1892. — Hieher gehören nun auch eine Reihe mühsamer und zeitraubender Arbeiten, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Pastor Schönfeld in Tentschel (nun Liegnitz) gemeinschaftlich ausführte, wobei er den apistischen — ich den chemischen Theil besorgte.

Was wollten wir? — Entscheiden „ob Ameisensäure durch den Honig aus dem Luftraume des Stockes aufgenommen werde oder nicht“? Die beiden Möglichkeiten standen sich gegenüber — Müllenhof und Luftraum. — Herr Schönfeld führte diese Versuche mit tadelloser Geschicklichkeit und Umsicht durch. — Schönfeld sagt brieflich: „Ich bildete ein Versuchsvolk das die volle Freiheit hatte auszufliegen aber dennoch nicht ausflog und *die gereichte Zuckerlösung also auch nicht mit Blumennectar oder Pollen vermischen konnte*. Es ist nämlich erwiesen,

dass junge Bienen in den ersten 14 Tagen nicht auf Tracht fliegen. Ich suchte daher das Versuchsvolk nur aus solchen Bienen herzustellen. Eine leere Wohnung wurde mit einer Bruttafel, einer Königin im Käfig und mit leeren Wachs- tafeln, in deren einer sich etwas Zuckerlösung befand, auf einen neuen Stand in meinem Garten gesetzt. Nun nahm ich in der flugreichsten Stunde des Tages, unter Anwen- dung vielen Rauches, damit die auf den Bruttafeln etwa befindlichen alten Bienen schon hier theilweise entweichen, aus zehn starken Völkern die Bruttafeln heraus und fegte die auf denselben befindlichen jungen Bienen in die neue Wohnung zu einem mächtigen Volke zusammen. Die Thüre der neuen Wohnung und das Flugloch blieben offen, so dass jede Biene, die schon einmal ausgeflogen war, am ersten oder doch zweiten Tage die Wohnung verliess und in ihre alte zurückkehrte. Was am zweiten Tage von Bienen in der neuen Wohnung zurückblieb, ein starkes Volk noch, war noch nie ausgeflogen und trug auch in den ersten 8 Tagen kein Verlangen nach einem Ausfliegen, was noch ganz besonders dadurch begünstigt wurde, dass es fast immerfort regnete. Nach 8 Tagen hatte das Volk das ge- wünschte Material geliefert, da es sehr gefüttert wurde. Auch der schärfste Kritiker wird gegen die vollständig naturgemässe Gewinnung keine Einwendungen machen kön- nen.“ — Nach Verlauf von 7 Tagen wurden die einge- tragenen Honige (Zuckerlösungen) — sowie der Futterzucker, der zur freien Verdunstung im Doppelkäfig hingehängt — eingesammelt, sofort in Flaschen gebracht und versiegelt um jedes Verdunsten von Wasser oder Verflüchtigen von Ameisensäure zu hindern. Die Zuckerlösung, welche zum

Verfüttern diene, bestand aus 66 Theilen Zucker und 33 Theilen Wasser (500 gr. Zucker und 250 gr. Wasser). Verfüttert wurden 4 Kilogr. vom 27. Juni bis 4. Juli.“

Soweit Schönfeld.

Ich lasse nun den chemischen Theil folgen. — Nicht geringe Schwierigkeiten veranlasste die Feststellung einer geeigneten Methode zur *quantitativen Bestimmung der Ameisensäure*. Mit dem Aufsuchen einer solchen hat man sich noch sehr spärlich beschäftigt. Nach verschiedenen Versuchen mit chemisch reiner Ameisensäure entschied ich mich für die titrimetrische Methode mittelst $\frac{1}{10}$ Normalbarytlösung und Phenolphthalin als Indicator. Ich verfuhr dabei folgendermaßen: Je 100 gr. des von den Bienen in die Wabenzellen eingelegten Zuckerhonigs wurden in dem gleichen Gewicht destillirten Wassers kalt gelöst, in einem Kolben mit Kühlrohr versehen, gekocht und die entweichenden Producte in der Vorlage gesammelt. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt bis 100 c.-cm. Flüssigkeit sich in der Vorlage gesammelt hatten. Diese wurde mit Natronlauge schwach alcalisch gemacht, um die Ameisensäure zu binden, zur Trockne eingedampft, um flüchtige ätherische Oele, welche in keinem Naturhonig fehlen, zu verflüchtigen, dann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, um die Ameisensäure wieder in Freiheit zu setzen und dann in einem Kölbchen mit weitem Rohre und Kugel bei guter Abkühlung bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt. Dieses Destillat musste nun die Ameisensäure enthalten. Sie wurde mit $\frac{1}{10}$ Normalbarytlösung titrirt und die Ablesung notirt. Der Umschlag der Farbe war ein sehr scharfer. Um sich nun zu versichern, dass es auch wirklich Ameisensäure sei,

wurde mit Schwefelsäure neutralisirt resp. der Baryt ausgefällt, so lange noch Niederschlag entstand, das Barytsalz abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat geprüft. War Ameisensäure vorhanden so erhielt ich beim schwachen Erwärmen und Stehen lassen Trübung und Ausscheidung von Silber. — Genau gleich verfuhr ich bei allen Honig-Zuckerproben, um eine gleiche Basis des Vergleiches zu haben; denn auf das *Vergleichen* im Verhalten der Proben kam es wesentlich an.

Flasche A enthielt die Zuckerlösung, mit welcher die Bienen gefüttert worden waren. Da sie selbst keine Ameisensäure enthalten konnte und auch in keinen Contact mit Bienen gerathen war — musste sie frei von Ameisensäure sein. Bei *Flasche B* mit Zuckerhonig aus Zellen, die zur Hälfte von den Bienen gefüllt waren und bei *Flasche C*, die Zuckerhonig aus $\frac{3}{4}$ gefüllten Zellen enthielt — konnte ich, wahrscheinlich wegen zu grosser Verdünnung bei dem geringen Quantum von nur 100 Gramm Substanz, das der Destillation ausgesetzt wurde, keine Ameisensäure mit Bestimmtheit nachweisen. *Ganz Anders* dagegen verhielt es sich bei dem Inhalte von ganz gefüllten und verdeckelten Zellen in *Flasche D*. Hier konnte, bei grösserer Concentration, auch in 100 gr. Substanz nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ die Ameisensäure im Destillate nachgewiesen werden. Sie betrug für 100 gr. Substanz 0,0046 Gramm. Da diese Ameisensäure nicht von Aussen stammen konnte, indem die Bienen nicht ausgeflogen waren und die verfütterte Zuckerlösung frei von Ameisensäure war — musste sie nothgedrungen von den Bienen herkommen. Wie? gedenke ich später nachzuweisen. — Es

war nun von Interesse, auch das Verhalten des *Naturhonigs* für *unverdeckelte*, wie auch für *verdeckelte* Zellen zu prüfen. Herr Lehrer Kramer hatte die Gefälligkeit, mir das nöthige Material zu liefern. Auch hier konnte ich aus obigen Gründen, in den unverdeckelten Zellen nicht mit Sicherheit Ameisensäure nachweisen, während dieselbe in verdeckelten quantitativ nachweisbar war und für 100 gr. 0,0041 gr. Ameisensäure betrug. — Nebenbei zeigten sich auch fixe (also nicht-flüchtige) Säuren neben der Ameisensäure, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

Ich wende mich nun zum Schlusse der dritten und letzten Frage zu:

III. Wird die Ameisensäure dem Honig von Aussen im Nectar zugeführt?

Die Antwort auf diese Frage kann ich in folgendem Zwiegespräch geben:

Einst kam eine Biene zum Nectar und frug ihn: „Schaffst du die Ameisensäure in meinen Honig?“

Darauf antwortete der Nectar: „Fällt mir nicht ein, der ewige Schnüffler in unserem Haushalte, der *Planta*, hat gesagt, dass kein Nectar, wenn er frisch sei, eine Säure enthalte — also auch keine Ameisensäure.“

„Und ich,“ antwortete die Biene, „ich weiss es sicher, dass wenn ich alle Ameisensäure in meinem ganzen Hause zusammenkehre vom Giebel bis zum Keller, ich noch lange lange nicht genug zusammenbringe um den Honig zu befriedigen und was meinen Giftstachel mit seiner Ameisensäure betrifft so stecke ich ihn lieber in den Hals der

Räuberbande von Menschen, als in den unschuldigen Honig. Woher kommt denn nun aber die Ameisensäure, sage mir, bitte, Nectar?“

Der Nectar kehrte sich unwillig um und sagte: „Das weis ich nicht — suche Du in Deiner eigenen Rocktasche, da wirst Du ihn wohl in einer verborgenen Ecke finden.“ Die Biene flog davon und der Nectar hatte Recht! —

