ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXIII. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die Reinigung des Honigs;

von

Hermann Ludwig.

Der Honig wird von den Bienen aus dem Nectar der Blumen bereitet, indem sie diese aufgesaugten Süßigkeiten in der sogenannten Honigblase, einer kropfartigen Erweiterung der Speiseröhre verarbeiten und durch den Mund in die erbauten Wachszellen wieder ablegen.

Während der Nectar vorzugsweise gemeinen Zucker (sogenannten Rohrzucker, von der Formel $C^{12}H^{11}O^{11}$ oder $C^{24}H^{22}O^{22}$) enthält, findet sich im frischen Honig vorzüglich ein Gemenge von überschüssigem Syrupzucker (sogenanntem Fruchtzucker oder Linksfruchtzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$) und Krümelzucker (sogen. Traubenzucker oder Rechtstraubenzucker = $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$), mit Resten von gemeinem Zucker, die jedoch bald verschwinden (indem sie intervertirt werden).

Ein von den genossenen Pflanzensäften abhängiges Aroma gehört ferner zu den wesentlichen Bestandtheilen des Honigs.

Im unreineren Zustande enthält der Honig Farbstoff, dessen Natur noch nicht ermittelt ist; eine oder mehrere stickstoffhaltige Substanzen, die bald als Eiweiss, bald als Casein, bald als Leim bezeichnet werden; eine oder

mehre Säuren, unter denen namentlich Milchsäure im gegohrenen Honig sicher nachgewiesen ist. (Nach Phosphorsäure ist im Honig noch nicht gesucht worden.) Köhnke beobachtete zuerst den Milchsäuregehalt im Honig, Guilbert und Voget einen Mannitgehalt desselben und Proust einen Gehalt an Gummi und Wachs.

Schon Beaumé und Cavezzali fanden im Honig etwas wahren Zucker. Nach Soubeiran findet sich der Rohrzucker häufiger im flüssigen Honig, wie er in den Zellen vorkommt, als in dem ausgelassenen Honig, in welchem er beim Aufbewahren fast ganz verschwindet.

Dubrunfaut erkannte zuerst die Umwandlung des Rohrzuckers im Honig durch das stickstoffhaltige Ferment desselben in Syrup- und Krümelzucker (welches Gemenge man gewöhnlich als Invertzucker bezeichnet).

Dierbach lieferte 1841 (im 76. Bande des Archivs der Pharm.) eine lesenswerthe Abhandlung über das Geschichtliche des Honigs.

Ueber die bitteren, scharfen und giftigen Bestandtheile manches Honigs ist viel geschrieben, viel gefabelt, aber noch wenig Genaueres gearbeitet worden. Am berüchtigtsten ist jener Honig geworden, nach dessen Genusse nach dem Berichte des Xenophon jene 10,000 Griechen auf ihrem Rückzuge aus Persien am Pontus erkrankten. Man sieht *Azalea pontica* oder auch *Rhododendron ponticum* als die Pflanze an, von welcher solcher schädlicher Honig gesammelt werde. Der britische Reisende Keith Abbot erwähnt in einem Briefe an den Secretair der zoologischen Gesellschaft in London (im Athenäum, April 1835) des Honigs von Trapezunt, den er auch von *Azalea pontica* ableitet, die dort häufig wachse und den herrlichsten Geruch verbreite. Die Wirkung desselben sei ganz so, wie sie Xenophon beschrieben, wie sie Herr Abbot auch an sich selbst erfuhr. Geniesse man davon nur wenig, so erfolge heftiges Kopfweg und Erbrechen, mit einem Zustande von Trunkenheit; wurde mehr davon

genossen, so erfolgte Besinnungslosigkeit und ein mehrer Stunden lang dauerndes Unvermögen, sich zu bewegen.

In Nordamerika hält man (nach Barton) die aus den Arten von *Azalea* und *Andromeda*, namentlich *Andromeda mariana* (*Leucothoë mariana*) gesammelten Honigsorten für gefährlich. In New-York erkrankten 1852 zwei Familien in Folge des Genusses eines Honigs, den die Bienen wahrscheinlich aus einer narkotischen Pflanze gesogen hatten. Sein Genuss verursachte im Schlunde ein prickelndes und brennendes Gefühl, starken Ekel, verbunden mit heftiger Affection der Augen. Einige Personen erbrachen sich heftig, eine derselben erblindete vollständig. In den andern Fällen verschwanden die Symptome vollständig nach 10—12 Stunden.

A. St. Hilaire (Arch. der Pharm. 1826) beobachtete auf seiner Reise in Brasilien, dass der Honig einer daselbst *Lecheguana* genannten Wespenart, welchen er mit einem seiner Begleiter genossen hatte, die bedenklichsten Zufälle hervorbrachte. Er vermuthete, dass diese Wespen den Nectar der *Paullinia australis* gesammelt hatten.

Am meisten Beachtung verdient die Nachricht von Séringe (im *Musée helvétique*), nach welcher zwei Schweizer Hirten durch Honig, der von *Aconitum Napellus* und *A. Lycoctonum* herrührte, vergiftet wurden.

Nach dem Zeugnisse Friedrich's v. Tschudi (in seinem Thierleben der Alpenwelt, 1856) ist der Honig der Erdhummeln, von Eisenhüten, Ranunkeln und Germern (*Veratrum*) gesammelt, nicht selten sehr giftig. Hirtenknaben, beerensuchende Kinder und Wildheuer haben schon allzu oft den flüchtigen Genuss dieses verführerischen Labsals mit dem Leben bezahlt. In Uri vergiftete der Genuss des Mooshummelhonigs drei Wildheuer, von denen nur zwei durch ärztliche Behandlung gerettet werden konnten. (Tschudi.)

Nach Sprengel ist der Honig von *Melianthus major* schädlich, berauschend und betäubend.

Wie Gmelin (in seiner *Flora badensis*) berichtet,

sind die Blumen von *Daphne mezereum* den Bienen gefährlich, ja tödtlich. Die Bitterkeit und Schärfe des sardinischen Honigs soll von *Daphne Cneorum* und die des corsischen Honigs von *Nerium Oleander* herrühren.

Als die Franzosen im Jahre 1807 die hohen und steilen Gebirge, die Spanien von Portugal trennen, durchzogen und die Armee grossen Mangel an Lebensmitteln litt, assen viele Soldaten Honig von wilden Bienen, der in jenen Gebirgen in Menge gefunden wird; dieser veranlasste so heftige Durchfälle, dass viele diesen Zufällen erlagen. Leider haben die Aerzte, welche die Armee begleiteten, nichts über die Pflanzen mitgetheilt, von denen die Bienen jenen drastisch wirkenden Honig eingesammelt haben mochten.

Wenn man sich erinnert, dass bei der Spaltung des Amygdalins neben Zucker auch blausäurehaltiges Bittermandelöl entsteht, und dass das ungemein giftige Digitalin unter seinen Spaltungsproducten auch Zucker enthält, so hat das Zusammenvorkommen von Pflanzengiften mit Nectarzucker in gewissen Blüthen und ihr Uebergang in den daraus gesammelten Honig nichts Auffälliges. Auch das alkaloidische Solanin spaltet sich bekanntlich in Zucker und ein neues Alkaloid, das Solanidin.

Zum Schluss dieser geschichtlichen Einleitung möge die Erzählung des Claudius Galenus aus Pergamus (131—200 n. Chr. Geb.) ihre Stelle finden, dass sein Vater einst einen Vorrath des besten atheniensischen Honigs gehabt habe, der mit der Zeit so bitter geworden sei, wie der von Pontus, wo ihn die Bienen vom Wermuth einsammelten.

Sorten des Honigs.

Nach der Jahreszeit des Einsammelns unterscheidet man Frühlings-, Sommer- und Herbsthonig.

Nach der Nahrung der Bienen:

Lindenblüthhonig oder Lippitzhonig. Von ihm sagt Valerius Cordus: *Suavissimum tum gustu, tum*

olfactu e Prussia, Livonia et Lithuania allatum mel quod fere solis Tiliae floribus apes colligunt;

Esparsetthonig, bräunlich, von *Hedysarum Onobrychis*;

Buchweizenhonig, bräunlich-grün, von *Polygonum Fagopyrum*;

Haidehonig, von *Calluna vulgaris*;

Rosmarinhonig von Narbonne, Lavendelhonig der Provence, Melissenhonig von Mingrelien;

Rosenhonig, von wilden Rosensträuchern in Euböä (Landerer);

Thymianhonig aus Attika, nicht von *Thymus*-Arten, sondern von *Satureja capitata*; diese Pflanze liefert die köstlichste aller Honigsorten (Dierbach).

Nach den Ländern:

Deutscher Honig, so aus Holstein (hellbraun), Lüneburg, Franken, vom Oberrhein, aus Steyermark.

Friesischer Honig, sehr weiss.

Französischer, aus der Brétagne, Champagne, Normandie, Picardie und Provence.

Spanischer, weiss; von den Balearen, aus Valencia.

Italienischer, römischer, solcher von Bormia.

Malteser, rosenroth, flüssig.

Dalmatischer und istrischer.

Griechischer, attischer (*Mel atticum primatum tenet. Plinius.*)

Krimischer Honig.

Ungarischer (weiss, gelb bis braun).

Polnischer, nordamerikanischer und Havannahonig, Insel Cuba.

Die arzneiliche Anwendung des Honigs ist uralt. Hippokrates (460—377 vor Chr. Geb.) benutzte Honigwasser und Sauerhonig (*Oxymeli*), d. i. ein Gemisch aus Honig, Essig und Wasser als innerliches Mittel.

Dioscorides (um 50 n. Chr. Geb.) erwähnt schon des abgeschäumten Honigs: Crudum tamen ventrem in-

flat et tussim irritat, quare despumatum utendum est.
Primas habet verum.

Die Würtemberger Pharmakopöe von 1754 lässt *Mel despumatum simplex* also bereiten:

Rec. Mellis libras quatuor,

Aquae fontanae uncias octo

Ebulliant, despumentur et per pannum colatum mel
servetur.

Hier ist also auf 6 Theile Honig nur 1 Theil Wasser
vorgeschrieben.

Eine ähnliche einfache Vorschrift giebt der Hambur-
ger Codex von 1845; das spec. Gewicht des *Mel despumatum* soll nach demselben = 1,300 sein.

Pharmacopoea badensis von 1841 hat gleiche Theile
Honig und Wasser. Geiger löst den Honig in 2 bis
3 Theilen Wasser kalt, lässt an einem kühlen Orte ab-
setzen, filtrirt und dampft im Wasserbade ein. So be-
halte der Honig seine natürliche Farbe, seinen Geruch
und seine Süßigkeit. Ihm folgt das Handwörterbuch
der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler
1849 (Bd. IV. S. 911).

Das Ausschmelzen des Honigs aus den Wa-
ben beschreibt Apotheker Zier; es solle bei 30—35° R.
geschehen (das Wachs, das gelbe, schmilzt erst bei 61°, 8
Celsius). 150 Pfd. Wabenhonig lieferten ihm 110 Pfd.
Jungfernhonig, dazu noch 20 Pfd. gereinigten Honig (*Mel
despumatum*) und 5 Pfd. schönes Wachs. (*Arch. der Ph.*
1829; Bd. 28.)

Während der abgeschäumte Honig gewöhnlich durch
wollene Spitzbeutel geseiht wird, filtrirt ihn Siller in
Petersburg (1842) durch reinen ausgewaschenen Sand,
der auf starken leinenen Seihetüchern ausgebreitet wird.

André, Provisor der Gröbziger Apotheke (*Archiv
der Pharm.* 1842. Bd. 79. S. 368) mengt den Brei von
Fließpapier und Wasser zu dem gekochten Gemisch aus
gleichen Theilen Honig und Wasser, rührt gut um, lässt
erkalten und filtrirt.

L. Bley bestätigt die schöne Beschaffenheit des nach André's Methode gereinigten Honigs, ebenso Hirschberg in Sondershausen und Albrecht Overbeck in Lemgo (1850).

Das dazu benutzte Fliesspapier muss weiss, rein und frei von Metallen sein. Herr C. Framm aus Wismar untersuchte 1862 in meinem Laboratorium ein graues Packpapier auf solche Verunreinigungen und fand darin viel Arsenik, Kupfer und Blei, so wie Spuren von Kobalt. Solches Papier musste eingestampfte Tapeten, die mit Schweinfurtergrün, Bleifarben, Smalte etc. gefärbt waren, enthalten.

C. Rump (*Archiv der Pharm.* 1842. Bd. 82. S. 213) empfiehlt, frischen Honig zur Reinigung anzuwenden, da der Honig mit dem Alter (und zwar schon im zweiten Jahre) in Folge beginnender Vermoderung sich bräunt. Rump erklärt sich gegen die Anwendung der Abschnitzel von Papierfiltern zum Honigklären, als gar zu unpharmaceutisch. Er denkt dabei wohl an den manchmal sehr unsaubern Schnitzelkasten in der Officin, der ausser Papierschnitzeln auch Lederschnitzel etc. enthält. Einen solchen hat André wohl nicht im Sinne gehabt.

Lesenswerth ist die mit vieler Sachkenntniss geschriebene Abhandlung von Otto Köhnke in Garding (im 94. Bde. des Archivs der Pharm., 1845). Nach ihm geben die jungen Bienen weissen Honig, ältere Bienen hingegen, deren Nahrung den Blüthen des Buchweizens, der Haidekräuter und Zapfenbäume entstammt, geben braunen Honig. Grosse Wärme beim Auslassen und zu starkes Pressen liefern unter allen Umständen einen theilweise veränderten braunen Honig, von im Schlunde kratzendem Geschmack, wenig fest und wenig haltbar.

Spec. Gewicht des Honigs nach Köhnke:

- 1,415 — 1,422, Honig von älteren Bienen (Buchweizenblüthe), erhärtete nach 4 — 6 Wochen.
1,425 — 1,429, Honig von jungen Bienen, blassgelb bis hochgelb, erhärtete nach 3 — 4 Wochen.

1,422 — 1,430, Haidehonig von älteren Bienen } härter als
 1,425 — 1,434, desgl. von jungen Bienen } der vorige.
 1,435 — 1,440, Marschhonig (Rapsblüthe, Klee, *Vicia Faba*)
 letzterer fast weiss, erhärtete nach 6—8 Tagen
 und hatte dann das Ansehen des Ochsentalgs.

Die Aufbewahrung des Honigs geschehe in kleinen hölzernen Gebinden, nicht in irdenen Gefässen, die bei Krystallisation des Honigs leicht zersprengt werden.

Nicht jedem Honig ist nach Köhnke's Erfahrung freie Säure eigen. Der aus mehr denn 50 Bienenstöcken frisch abgelassene, fast farblose Marschhonig, mit sorgfältigst vorbereitetem Lackmuspapier untersucht, ergab keine saure Reaction.

Bienenstöcke, zur Tödtung der Bienen, wie es häufig geschieht, mit brennendem Schwefel durchräuchert, geben selbstverständlich einen sauer reagirenden Honig.

In feuchter Luft zerfliesst der Honig, wird breiartig, schleimig, erleidet die Milchsäuregährung und nimmt in Folge dessen saure Reaction an. Mit Kalkmilch gesättigt entwickelt er dann Ammoniak. Nun mit Hefe versetzt, gähren gelassen und die gegohrene Flüssigkeit eingedampft, liefert sie milchsauren Kalk in Krystallen.

In dem flockigen Bodensatze, den man erhält, wenn man mit Wasser verdünnten Honig nach dem Zusatze von etwas Kalilauge kocht, dann mit Essigsäure ansäuert, findet sich nach Köhnke Casein. Ein gut gereinigtes *Mel despumatum* muss das spec. Gewicht von 1,30 besitzen und bei + 8 bis 10° C. nach längerem Stehen über $\frac{1}{8}$ seines Volumens reinen Krümelzucker krystallinisch absetzen. (Köhnke.)

Auf die Wichtigkeit des spec. Gewichts zur Erkennung der Güte des Honigs machten schon in den Jahren 1833, 1834 und 1835 Völter und Zeller aufmerksam. Beim Einkauf des Honigs giebt das spec. Gewicht desselben ein gutes Mittel ab, den Wassergehalt desselben zu entdecken und zu bestimmen, ob er fest werde und haltbar sei. Als Normalgewicht betrachten sie die beob

achteten spec. Gewichte 1,433 — 1,434. Auch noch bei einem spec. Gew. von 1,430 bis herab auf 1,413 werde der Honig noch bald fest und körnig. Dagegen sei ein Honig mit 1,400 bis 1,390 herab schon zum Verderben geneigt, werde im Winter nicht mehr recht fest, im Sommer bald schaumig, säuerlich und gehe in Gährung über. (*Pharmac. Centralbl. 1834 u. 1835.*)

Ed. Rebling, Apotheker in Langensalza (Arch. der Pharm. 1851, Bd. 118. S. 288; 1858, Bd. 143. S. 282 u. Bd. 144. S. 279) erhielt Krystalle von gemeinem Zucker (Rohrzucker) aus dem Nectar folgender Blumen: *Antirrhinum majus*, *Asclepias carnosa*, *Linaria vulgaris*, *Gloxinia*, *Platanthera bifolia*, *Salvia pratensis*, *Stachys palustris*, *Symphytum officinale* und *Trifolium alpestre*. (Mehrere Exemplare solcher Nectarcandiskrystalle, ein Geschenk des Herrn Rebling, bewahre ich noch heute in der chemischen Sammlung meines Instituts.) Der Nectar der Lindenblüthen wollte nicht krystallisiren und der Honig gab nur Krümelzuckerkrystalle. Nur ein ganz vortrefflicher Honig aus der Gegend von Langensalza gab scharfkantige, gut ausgebildete Rohrzuckerkrystalle.

Nach Rebling ist der Ausdruck: „die Bienen sammeln Honig“ ungenau; sie sammeln vielmehr den flüssigen Nectar der Blumen und in demselben vorzugsweise gemeinen Zucker, verwandeln diesen in der Honigblase durch Einwirkung der thierischen Wärme, des Eiweissstoffs und der Milchsäure, welche der thierische Organismus in der Blase erzeugt, in das Gemenge von Krümelzucker, Syrupzucker etc., was wir Honig nennen. Nur während der Blüthe, d. h. während des Actes der Befruchtung scheiden die Pflanzen Süßigkeit in den Nectarien ab, weder vorher, noch nachher. Der flüssige Nectar enthält gegen 12 — 14 Proc. Zucker. Die Krystalle des Krümelzuckers sind theils Nadeln, theils rhombische sechsseitige Tafeln.

Nach Rebling reagirt schon der in den Zellen befindliche Honig, so wie der beste Jungfernhonig, stets

sauer*). Der beste thüringische Landhonig enthält 1 Promille, mittlerer Cubahonig 2 Promille dieser freien Säure. Bei der Destillation aus Glasgefässen enthielt das Destillat nur wenig Essigsäure und Buttersäure, der grösste Theil der Säure blieb im Rückstande und bestand aus Milchsäure.

Eine weitere Verunreinigung des Honigs ist das Eiweiss, von welchem Rebling $\frac{1}{6}$ Gran in 1 Unze Honig oder 0,35 Promille Eiweiss fand. Ein jeder Honig enthält noch etwas Wachs, welches demselben seinen specifischen Geruch mittheilt, der gar nicht so flüchtig ist, als man insgemein annimmt. Endlich findet sich im Honig etwas Blumenstaub, den die Bienen als Höschchen eintragen. Bester Honig enthält davon gegen 0,41 Procent. Aus einem mit 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnten Honig scheidet sich der Pollen ab und ist im Bodensatze durch das Mikroskop zu erkennen. Rebling zweifelt an der Existenz giftigen Honigs (nach dem oben Gesagten wohl mit Unrecht).

Zu den im Obigen mitgetheilten Reinigungsmethoden des Honigs: I. Durch einfache Behandlung mit kaltem oder mit heissem Wasser, kommen noch die folgenden, bei denen mancherlei Zusätze gemacht werden:

II. Die Reinigung mit Eiweiss.

Sie wird empfohlen: 1) vom Apotheker Funcke in Linz am Rhein (Arch. der Pharm. 1824, Bd. 7. S. 215).

*) Hinsichtlich der Reaction des frischen Honigs bin ich nicht der Ansicht des Herrn Rebling, sondern muss derjenigen des Herrn Köhnke beistimmen. Frischer Jungbienenhonig, welcher mir am 10. August 1864 von meinem Bruder Friedrich Ludwig aus Greussen gesendet wurde (noch in den Waben befindlicher, von seinen eigenen Bienen gesammelter) war fast farblos, reagirte in kalt bereiteter wässriger Lösung gegen empfindliches Lackmuspapier neutral, gab beim Kochen keine Gerinnung, keine Trübung mit Gerbsäure, Salpetersäure, AgO , NO^5 — BaCl und Bleiessig. Nur mit einer bis zur Farblosigkeit verdünnten Eisenchloridlösung färbte er sich gelb.

H. Ludwig.

Man vermengt den Honig mit dem Eiweiss, bringt ihn in Fässer oder Holzkübel, leitet aus einer Destillirblase Wasserdampf hinein, schäumt ab und lässt im Fasse klären.

2) Veling, Apotheker in Hillesheim (Archiv der Pharm. 1844, Bd. 90. S. 155) nimmt 1 Eiweiss auf 5 Pfd. Honig, der mit etwas Wasser verdünnt ist; nach dem Aufkochen und Abschäumen kommt die Flüssigkeit in ein aufrecht stehendes Fässchen, mit Hahn 2 bis 3 Zoll über dem Boden, bleibt darin im Keller 6 bis 8 Wochen ruhig stehen, nach welcher Zeit sich alle Unreinigkeiten abgelagert haben.

3) Brunner in Gnesen (Arch. der Pharm. 1856, Bd. 135. S. 20) nimmt gleiche Theile Honig und Wasser und auf 1 Ctr. Honig das Weisse von 30 bis 40 Eiern. *Mel americanum* über Lübeck bezogen erklärt er für anwendbar. (*Pharm. boruss. ed. VII.* sagt bekanntlich: *rejiciatur, quod ex America ad nos adfertur*; die Hannoversche Pharmakopöe 1861 führt nur an, dass man im Handel Landhonig und westindischen oder Cubahonig unterscheide; letzterer sei gemeiniglich weisser und weniger aromatisch). Auch Brunner empfiehlt die Aufbewahrung des *Mel despumatum* in einem Fässchen mit hölzernem Krahn.

4) Ernst Ungewitter, Apotheker zu Breisig am Rhein (Arch. der Pharm. 1857, Bd. 142. S. 298) nimmt auf 1 Th. Honig $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Th. Wasser, setzt eine entsprechende Menge von zu Schaum geschlagenem Eiweiss zu, kocht ohne Umrühren nur einmal auf und colirt. Alles Eindampfen muss vermieden werden, wenn der Honig seine Eigenthümlichkeit behalten soll.

5) *Pharmacopoea universalis* von Geiger und Mohr (1845). Sie lässt auf 12 Pfd. guten rohen Honig 4 Pfd. Wasser und das zu Schaum geschlagene Weisse von 4 Hühnereiern nehmen. Die Arbeit geschieht im Zinnkessel, das Filtriren durch ein wollenes Colatorium. Das Präparat soll hellgelb sein, nicht braun, nicht branstig

schmecken, nicht sauer reagiren. Würde die Säure des Honigs mit Kreide abgestumpft, so wirke das Präparat wegen gebildeten milchsauren Kalks abführend.

6) Die Pharmakopöe für das Königreich Hannover (1861) schreibt vor: 24 Unzen rohen Honig, 48 Unzen Wasser und 1 Eiweiss kalt zu mischen, im verzinneten Kessel aufzukochen und bis zur Klärung gelinde sieden zu lassen, durch ein wollenes Colatorium zu seihen und im Wasserbade zur dünnen Syrupconsistenz abzdampfen. *Mel despumatum* solle hellgelb bis hellbräunlich sein und mit Wasser gemischt sich nicht trüben.

7) Theodor Wilhelm Chr. Martius, Apotheker in Erlangen (Buchner's Repert. 1835) kochte 1 Th. Landhonig mit 4 Th. Wasser, fügte für jede 4 Pfd. Honig 1 zu Schaum geschlagenes Eiweiss hinzu, liess 12 Stunden absetzen, filtrirte, ohne den flockigen schleimigen Satz aufzurühren, durch wollene Colatorien und dampfte ein.

8) Apotheker Schmidt zu Ebern (Buchner's Repert. 1836) findet 4 Th. Wasser auf 1 Th. Honig zu viel; man habe dann zu lange abzdampfen.

9) Auch Blut ist zur Reinigung des Honigs empfohlen worden wegen seines Eiweissgehalts, hat aber wohl wenig Anwendung gefunden.

III. Reinigung mit Pflanzenkohle.

1) Gustav Cerutti (Berl. Jahrb. Bd. 22. S. 366) nimmt auf 30 Pfd. Honig 30 Pfd. Wasser, 3 Pfd. gröblich gestossene, vom Staub befreite Holzkohle und das zu Schaum geschlagene Weiss von 24 Eiern und nach dem Aufkochen und Abschäumen nochmals 12 Eiweiss u. s. w. (!)

2) Dr. Geiseler (Arch. der Pharm. 1840, Bd. 83. S. 226) nimmt gleiche Theile Wasser und Honig und für jede 2 Pfund des letzteren 1 Unze gröblich gepulverte Holzkohle.

3) Die 6te Ausgabe der Preuss. Pharmakopöe (1846) und auch die 7te (1862) schreibt die Pflan-

zenkohle zur Honigreinigung vor. Auf 50 Th. besten rohen Honig sind 100 Th. gemeinen Wassers und 1 Th. frisch geglühter, gröblich gepulverter, von ihrem feinen Pulver befreiter Holzkohle zu nehmen. Das Gemisch aus Honig und Wasser wird im Zinnkessel eine Stunde lang unter Vermeidung des Aufwallens fast auf 100° C. erhitzt, in einem irdenen Gefäße über Nacht an einem kalten Orte stehen gelassen, die Kohlenstückchen nun zugemischt, die Flüssigkeit durch einen wollenen Spitzbeutel filtrirt, das Filtrat im Dampfbade zur Syrupdicke gebracht und nochmals colirt.

E. G. Hornung und L. F. Bley (Arch. der Pharm. 1847, Bd. 50. S. 44) finden keinen triftigen Grund, weshalb die Preuss. Pharmacopöe (6te Aufl.) den Havanna-honig verwerfe. Bekanntlich verwirft auch Ed. VII. dieser Pharmacopöe solchen Honig.

Apotheker und Medicinal-Assessor Wilms in Münster (Arch. der Pharm. 1855, Bd. 133. S. 154) empfiehlt und giebt an citirter Stelle die Abbildung eines Syrup-probers (ein birnförmiges kurzspindeliges Aräometer aus Glas mit eingeschmolzenem Bleischrot), um *Mel despumatum* zum richtigen spec. Gewicht von 1,293 bei 14° R. zu bringen.

4) Apotheker Krauthausen in Epe (Arch. d. Pharm. 1857, Bd. 139. S. 42) benutzt bei 16 Pfd. Honig und 20 Pfd. Wasser 2 Unzen gröblich gepulverter Lindenholzkohle, da Meilerkohlen von hartem Holze keine genügende Klärung bewirken.

Sowohl Krauthausen als Wilms geben ihre Ausbeuten an *Mel despumatum* an den citirten Orten an; sie beträgt bald etwas weniger, bald etwas mehr als die zur Reinigung genommene Menge des rohen Honigs.

IV. Reinigung mit Thierkohle.

1) Sie wurde zuerst von Bartholomäus Trommsdorff (N. Journ. der Pharm. 1824) empfohlen. 20 Pfund brauner Haidehonig, eben so viel Wasser und 1 Pfund

gepulverte Thierkohle werden 2 Stunden lang gelinde gekocht und die Flüssigkeit durch wollene Spitzbeutel geseiht. Zur Entfernung einzelner feiner Kohlentheilchen wird mittelst des Weissen von 2 Eiern geklärt.

2) C. M. van Dyck, Apotheker in Utrecht (Arch. der Pharm. Bd. 14. S. 129; sodann Arch. der Pharm. 1841, Bd. 76. S. 225) nimmt auf 1 Th. Honig 2 Th. Wasser und $\frac{1}{4}$ Th. Beinschwarz. Der braune Honig verliert seinen unangenehmen Geschmack und Geruch und wird citronengelb.

3) Münch (Jahrb. für prakt. Pharm. VIII. pag. 237, daraus im Arch. der Pharm. 1845, Bd. 91. S. 188) nahm auf 17 Pfd. Honig 7 Pfd. Wasser, 1 Pfd. *Ebur ustum* und 6 Eiweiss. Er erhielt so 17—18 Pfd. krystallhelles *Mel despumatum* von starkem Honiggeruch und weingelber Farbe.

Die Redaction des Archivs (Bley und Wackendorfer) bemerkt hierzu, dass man eine Prüfung eines so gereinigten Honigs auf Gehalt an phosphorsaurem Kalk nicht unterlassen solle.

4) Otto Köhnke (in der citirten Abhandlung aus dem Jahre 1845) nimmt auf 10 Pfd. Honig 5 Pfd. Wasser und 1 Pfd. Thierkohle in erbsengrossen Stücken, vom feinen Pulver sorgfältigst getrennt, erwärmt bei 50—60° Cels. 24—36 Stunden lang, erhitzt dann 1—2 Minuten lang zum Sieden, giesst aus dem kupfernen, gut verzinn-ten Kessel in ein irdenes Gefäss, stellt 6—8 Tage bei Seite, giesst das Klare durch ein wollenes Colatorium, mit der Vorsicht, den Bodensatz nicht aufzurühren. Zur Prüfung giesst man 1—2 Drachmen des Präparats in 4—6 Unzen Wasser; gut gereinigtes *Mel despumatum* wird sich damit ohne Trübung mischen und keine Flocken absetzen.

5) Dr. Friedrich Mohr (Commentar zur Preuss. Pharmakopöe, 1854) hält die Behandlung des Honigs mit Holzkohle, Blutkohle oder Knochenkohle für zwecklos, da die Entfärbung des Honigs dadurch nur unbedeutend

und die Entfernung des Geruchs eine Zerstörung einer seiner wesentlichsten innewohnenden Eigenschaften sei.

6) Wilms (Arch. der Pharm. 1855, Bd. 133. S. 155; 1857, Bd. 139. S. 40) wendet bei Honig, der nach der gewöhnlichen Methode mit Holzkohle nicht klar werden will, auf 10 Pfd. des Honigs 1—2 Unzen gröblich gepulverte Thierkohle (Knochenkohle, wie sie zur Zuckerraffinerie verwendet wird) mit gutem Erfolge an.

V. Reinigung mit Gerbsäure oder Galläpfeln.

1) Die Reinigung des Honigs durch Galläpfelaufguss empfahl zuerst Menegazzi.

2) Cenedella fand bei Wiederholung von Menegazzi's Versuchen, dass dieses Mittel unzweckmässig sei, indem Antheile von Gerbstoff und Gallussäure im Honig bleiben, wodurch dieser die Fähigkeit erhalte, Arzneimittel, welche Brechweinstein enthalten, zu zersetzen. (Journ. de Chim. méd. Sptbr. 1832. p. 568; Centralbl. 1832, p. 749; Arch. der Pharm. 1841, Bd. 76. S. 227.)

3) Apotheker Strauch in Petersburg vertheidigt (Jahresbericht der pharmac. Gesellschaft zu St. Petersburg 1836, S. 47; Centralblatt 1837, S. 629) Menegazzi's Methode. Auf 40 Pfd. Honig nimmt er 80 Pfd. Wasser und 3 Drachmen gestossene Galläpfel, lässt aufwallen, dann erkalten. Die Unreinigkeiten sitzen alsdann als Flocken am Boden. Man dampft die klar abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade ein. Falls noch etwas Gerbsäure im Honig zurückgeblieben sein sollte, so müsse man etwas Leimlösung hinzufügen, die dann das überschüssige Tannin fälle. Auch narkotische und giftige Stoffe würden dabei durch den Gerbstoff gefällt. (Ein sehr glücklicher Gedanke. Ludwig.)

4) Apotheker F. E. Schultz in Rehna (Archiv der Pharm. 1853, Bd. 124. S. 113) nimmt auf 8 Pfd. *Mel crudum* und 6 Pfd. Regenwasser $\frac{1}{2}$ Unze gröblich gestossene Galläpfel.

5) Dr. Fr. Mohr (Commentar 1854) schreibt auf 2 Pfd. Landhonig 3 Pfd. Wasser und 1 — $1\frac{1}{3}$ Scrupel feines Galläpfelpulver vor.

6) Wilms macht (1855 und 1857, Arch. der Pharm. Bd. 139. S. 39) mit Recht darauf aufmerksam, dass bei aller Unschädlichkeit weder der von Dr. Fr. Mohr und Andern empfohlene Gerbstoff, noch der von Hoffmann (Notizen 1855, No. I. S. 12) empfohlene Leim in den gereinigten Honig gehöre, da bei aller Vorsicht ein Ueberschuss des einen, wie des andern kaum vermieden werden könne. Wilms hat bei Apothekenrevisionen gefunden, dass der mit Tannin gereinigte Honig in der Regel mit Eisensalzen Tinten-Reaction gebe. (Auch mir ist bei mancher Revision ein solcher gerbsäurehaltiger Honig vorgekommen. Ludwig.)

Nach Wilms ist es nicht schwer, Honig zu finden, dessen Lösung erhitzt und filtrirt, durch Gerbsäure nicht gefällt wird, der also frei von sogenanntem Cascin ist.

(Der von freien Stücken aus den Waben geflossene Honig giebt überhaupt mit Tannin keinen Niederschlag. Ludwig.)

Der durch schwaches Erwärmen und gelindes Pressen gewonnene Honig giebt mit Tannin nur schwache Fällung.

Nach Wilms muss der vielbesprochene sogenannte natürliche Leimgehalt des Honigs dem thierischen Saft der in den Waben noch befindlichen Bienenlarven zugeschrieben werden. Schlecht filtrirender Honig ist immer durch warmes und starkes Pressen erhalten. Neutral reagirender Honig wird nach ihm durch Thierkohle nicht kalkhaltig.

7) Apoth. Hoffmann in Crefeld (Arch. der Pharm. 1856, Bd. 137. S. 151) giebt zu, dass der nach Mohr mit Gerbsäure gereinigte Honig häufig auf Eisensalze reagire. Deshalb versuchte er, die Gerbsäure mit Leim zu fällen, und mit günstigem Erfolge.

Hoffmann empfiehlt Mohr's Hochdruck-Colatorium

(eine Verbindung des Spitzbeutels mit der Réal'schen Presse), ausserdem noch den André'schen Papierbrei. Mohr empfahl ausser seinem Hochdruckfilter das Dublanc'sche Schnellfilter oder ein gewöhnliches Faltenfiltrum aus ganzen Bogen eines weissen, leicht durchlassenden Papiers. Wilms stellt den Nutzen des Hochdruckfilters nicht in Abrede, erklärt aber, nie zu complicirten Geräthen zu greifen, wenn er mit einfachen Mitteln denselben Zweck eben so leicht und vollständig erreichen könne.

VI. Reinigung durch Leim allein.

Eine solche empfahl Widemann (Buchner's Repert. 1835, Bd. IV. S. 239). 12 Pfd. roher Honig, eben so viel Wasser und $\frac{1}{2}$ Quentchen in kleine Stücken zerschnittene Hausenblase, welche zuvor über Nacht in etwas Wasser eingeweicht worden ist, werden einige Zeit stark gekocht, abgeschäumt und colirt. Auch mit Caragheenalgen hat man versucht, den Honig „zu reinigen“.

VII. Reinigung durch kohlen sauren Kalk.

Apotheker Schmidt in Ebern (Buchner's Rep. 1836, Bd. VI. S. 94) lässt 9 Pfd. (bürgerl. Gew.) rohen Honig, 3—3 $\frac{1}{2}$ Pfd. Wasser und 9 Unzen nicht zu fein gepulverte Eierschalen (statt deren auch Knochenkohle dienen könne) wegen des starken Schäumens in einem geräumigen Kessel bei gelindem Feuer kochen. Das Colirte wird mit dem Weissen von 3—4 Eiern geklärt. Kreide sei wegen feiner Zertheilung hierzu untauglich.

Solcher Honig gab mit Oxalsäure nur geringe Trübung. (Es fehlt nur noch das Eigelb, dann hat man die ganzen Eier als Reinigungsmittel!)

VIII. Reinigung durch Kalkwasser.

Einer solchen redet Rebling (Arch. der Pharm. 1858, Bd. 143. S. 282 und Bd. 144. S. 279) das Wort und zwar in Verbindung mit Gerbsäure angewendet. Auf 1 Pfd. Honig à 16 Unzen 1 Pfd. gewöhnliches kalkhaltiges Brunnenwasser

und 4 Gran feingepulverten Gallus. In die kochende Mischung giebt man so viel Kalkwasser, dass die Säure abgestumpft wird (auf 1 Unze Honig etwa $\frac{1}{2}$ Unze Kalkwasser). Ein Ueberschuss des Kalkwassers verändere die Zuckerarten des Honigs und sei zu vermeiden.

IX. Reinigung mittelst *Magnesia carbonica*.

Apotheker Jonas in Eilenburg empfahl (im Archiv der Pharm., 1845, Bd. 92, S. 132) eine solche für amerikanischen Honig und benutzte nebenbei auch gepulverte Holzkohle.

X. Reinigung mittelst Säuren.

1. Französische Pharmaceuten haben sich der Salpetersäure bedient, um das Eiweiss des Honigs abzusondern (Dierbach, Arch. der Pharm. 1841, Bd. 76. S. 228).

2. Funcke, Apotheker zu Linz am Rhein (Arch. d. Pharm. 1824.) behandelte Honig versuchsweise mit verdünnter Schwefelsäure (wie man bei der Bereitung des Stärkezuckers verfährt). Der Honig wurde dabei noch mehr zersetzt (brauner gefärbt) als beim Kochen für sich, aber er wurde süsser.

3. Durch schwefligsaures Gas wird nach Funcke der Honig gleich dem Birnensaft zerstört und behält den schwefligen Geruch bei.

Darf ich schliesslich meine eigene Ansicht aussprechen, so geht diese dahin, zur Bereitung des zu medicinischen Zwecken dienenden *Mel despumatum* nur des besten Landhonigs sich zu bedienen, denselben mit wenigstens gleichen Theilen des reinsten Quellwassers, was am Orte ist, bei Siedehitze aufzulösen, die kurze Zeit gelinde im Sieden erhaltene Flüssigkeit abzuschäumen, in ein passendes hohes Gefäss zu giessen, darin bei Kellertemperatur zugedeckt so lange stehen zu lassen, bis sie sich völlig geklärt hat, dann vom Bodensatz abzugiessen und diesen noch auf ein Filter zu bringen (nöthigenfalls vorher noch etwas mit Wasser zu

verdünnen). Sämmtliche Flüssigkeiten werden im Wasserbade zur gehörigen Consistenz gebracht. Die eiweissartigen Stoffe des Honigs werden hierdurch zum Gerinnen gebracht und setzen sich in der nicht zu dünnen Flüssigkeit in kurzer Zeit als feiner Schlamm zu Boden, der die Filter verstopfen würde, wollte man ihn gleich anfangs auf dieselben bringen. Dieser Schlamm schliesst die etwa vorhandenen Wachstheilchen und Pollenkörnchen in sich ein. Eine Gährung der süssen Flüssigkeit hat man nicht zu befürchten, wenn die Temperatur 10⁰C. nicht übersteigt.

Will man obendrein mittelst Eiweiss klären, so kann dagegen nichts eingewendet werden, da dieses nur sehr wenig beträgt im Verhältniss zum Honig und die Mengen freien Alkalis und Kochsalzes des Eiweisses gegen die Bestandtheile des Quellwassers verschwinden, dessen geringer Kalkgehalt hier ebenfalls ohne Nachtheil sein wird.

Anders ist es schon mit dem Zusatz von Blut, wegen dessen grösseren Salzgehaltes.

Der Zusatz von Kalkwasser ist ganz verwerflich, weil die beiden Zuckerarten des Honigs (sowohl der Krümel- als der Syrupzucker) unter Einfluss freier Alkalien und Erdalkalien eine Veränderung, ähnlich der bei der Röstung erleiden, die sich durch Entwicklung eines brenzlichen Geruches und Bildung brauner, bitter schmeckender Producte zu erkennen giebt. Der gleiche Vorwurf trifft selbst die Magnesia, welche obendrein dem Honig ihre eigenen medicinischen Wirkungen verleihen muss.

Die Thierkohle enthält neben dem phosphorsauren Kalk auch etwas kohlensauren Kalk, gewisse Mengen von phosphorsaurem Natron und Kochsalz, abgesehen von sonstigen Unreinigkeiten des sogen. *Ebur ustum*. Die von der Gewinnung des Zuckers aus Runkelrüben hergenommenen Analogien der Anwendung des Kalks und der Knochenkohle passen nicht auf den Honig, denn während die Lösung des gewöhnlichen Zuckers durch Kalk nicht verändert, durch Thierkohle aber entfärbt wird, erleidet der

Zucker des Honigs durch Kalk eine Veränderung und der Honig selbst durch Thierkohle eine Entfärbung, die gar nicht zum Wesen der Honigreinigung gehört.

Der Gerbsäure ist sehr das Wort geredet worden und sie verdient es auch, dass man sie beachte, da sie ein allgemeines Fällungsmittel von Eiweissstoffen (Albumin, Casein), Leimstoffen, Alkaloiden, Bitterstoffen etc. ist. Man sollte sie aber nur als reines Tannin und nicht in Form von Galläpfeln anwenden, weil diese auch Gallussäure, Extractivstoffe etc. enthalten, welche ihrerseits den Honig verunreinigen, wenn selbst alle Gerbsäure wieder abgeschieden worden wäre. So lange die gesetzlichen Vorschriften darüber schweigen, gehört aber dieser Zusatz zu den bedenklichen, weil für den Fall eines Rückhalts an Gerbsäure Eisenmixturen mit solchem Honig sich schwärzen, Brechweinsteingemische sich zersetzen etc. Durch Leim den Gerbsäuregehalt wieder zu entfernen, heisst die Kirche ums Dorf tragen, indem man erst die Leimstoffe entfernt, um sie später wieder hineinzubringen. Doch gebe ich zu, dass es Künstler giebt, die solche Reinigung auf die Spitze treiben können. Was der Leim allein aus dem Honig abscheiden soll, ist mir nicht klar geworden.

Die geringe Menge von Pflanzenkohle, welche zur officinellen Reinigung des Honigs vorgeschrieben, ist ziemlich unbedenklich, was die Entfernung der Geruchsprincipien desselben betrifft; in der Theorie jedoch bleibt ihr Zusatz verwerflich, weil gerade der Geruch eines trefflichen Honigs etwas Wesentliches auch bei einem „gereinigten“ Honig ausmacht.

Die sogenannten Reinigungen des Honigs mit Säuren habe ich bloss des historischen Interesses wegen erwähnt; für die Praxis bleiben sie bedeutungslos oder geradezu verwerflich.

Anwendung der Abfälle von der Honigreinigung.

Brandes schlug vor, die Schaumabfälle und den schlammigen Absatz zur Essigbereitung anzuwenden;

Helmts empfahl sie zur Weingeistgewinnung und Funcke den kohlenhaltigen Schaum zur Bereitung von Stiefelwichse (in gleicher Weise, wie Dr. Fr. Mohr den *Syrupus hollandicus*; vergl. dessen Commentar zur preuss. Pharm. 2. Aufl. 2. Bd. S. 357).

Ueber die Prüfung des Honigs hat Lassaigne (Journ. de Chim. méd., 1844; daraus im Arch. der Pharm. 1846, Bd. 95. S. 63) Angaben gemacht. Man behandelt denselben mit starkem Weingeist; beigemischter Leim oder Dextrin, Pflanzenschleim, Stärkemehl und gewöhnliches Mehl bleiben ungelöst. Zusatz von Stärkezucker erkennt man an der gleichzeitigen Anwesenheit von Gyps, von welchem namentlich der dextrinhaltige rohe Stärkezuckersyrup selten völlig befreit worden ist. Auf einen Kupfergehalt des Honigs hat man ebenfalls zu prüfen, besonders dann, wenn solcher Honig zur Fütterung von Bienen verwendet werden soll.

Ueber die Formeln der Harze der Benzoë;

von

H. Ludwig.

Die Benzoë, *Resina benzoës*, wird von dem auf Borneo, Java und Sumatra wachsenden Baume *Styrax Benzoïn* gewonnen, aus dessen Stamme und Aesten sie balsamartig ausfliesst und später erhärtet. Sie gelangt in grossen spröden Harzstücken zu uns, deren Bruch ein Gemenge von braunen, rothen und weissen Körnern zeigt, die zuweilen mandelartig erscheinen (*Benzoë amygdaloides*). Auf dem Bruch ist die Benzoë fettglänzend. Spec. Gew. 1,063 bis 1,092. Sie riecht beim Zerstossen vanilleähnlich; schmeckt scharf balsamisch und löst sich mit Hinterlassung von etwa beigemengten Rindenstückchen in Alkohol.

Als Bestandtheile der Benzoë kennt man 4 verschiedene Harze, ferner Benzoësäure (nach Kopp gegen 14 Proc., nach Stoltze gegen 18 Proc.), zuweilen etwas Zimmt-