

Zur Fiehe'schen Reaktion.

Von

Dr. J. Gerum.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.

[Eingegangen am 5. Mai 1913.]

Obwohl bereits Jahre hingegangen sind, seitdem Fiehe seine auf dem Gebiet der Honiguntersuchung epochemachende Reaktion bekannt gegeben hat, ist heute noch nicht diejenige Klarheit und Sicherheit erreicht, die uns erlauben würde, in jedem Falle bestimmt festzustellen, ob die Fiehe'sche Reaktion positiv ist oder nicht. Liest man die ungemein zahlreichen Veröffentlichungen, welche gerade diese Reaktion ausgelöst hat, so kann man fast jeder von ihnen die Frage entnehmen: Wann ist die Fiehe'sche Reaktion wirklich und unzweideutig positiv? Meines Erachtens dürfte zwar heute dem praktischen Analytiker, der nunmehr eine gewisse Erfahrung in dieser Reaktion besitzt, die Beantwortung dieser Frage nicht mehr so schwer fallen, wie beim Bekanntwerden dieser Reaktion; immerhin muß aber zugegeben werden, daß gerade bei dieser Farbenreaktion die individuelle Beobachtung wesentlich in Betracht gezogen werden muß und eine bedeutende Rolle spielt.

Der Zweifel, ob die Fiehe'sche Reaktion positiv, wirklich positiv, stark, schwach, oder wie die Stufenleiter der Bezeichnungen bis zum schwachen Rosa und vorübergehenden Orangerot bezeichnet wird, ist, beruht einerseits auf der Verschiedenheit der eintretenden Kirschrotfärbungen bzw. deren Nuancen, andererseits auf der Dauer der Beständigkeit derselben und endlich, wie erwähnt, auf der individuell verschiedenen Beobachtung.

In den bisher vorliegenden, zahlreichen Mitteilungen über die Fiehe'sche Reaktion vermisste ich bis jetzt eine Aufklärung über solche Honige, die nach Fiehe eine auffallend gelbe bis orangegelbe Farbe geben, wobei das Reaktionsgemisch quantitativ d. h. der Menge nach direkt auffällt. Hierüber möchte ich vorerst hier berichten.

Witte¹⁾ macht in seiner umfangreichen und interessanten Veröffentlichung Angaben, die wohl darauf hinzuweisen vermögen, doch auch dort sind gerade die meisten dieser Honige als zweifelhaft (Fiehe'sche Reaktion²⁾) zusammengestellt. In seiner Tabelle I erwähnt Witte Honige, wie No. 43 und 46—49, die eine als schwach rötliche bzw. schwach orange bezeichnete Reaktion gaben. Ich möchte gleich hier bemerken, daß diese Honige als Auslandshonige deklariert sind. In der Tabelle III seiner Mitteilung sind als zweifelhafte Honige 12 angeführt, von denen mich hinsichtlich der Fiehe'schen Reaktion besonders die No. 1—4 und 6—9 interessieren. Bei Honig No. 1 ist durch Fußnote bei der Spalte „Fiehe'sche Reaktion“ angegeben: sehr viel Ausscheidung. Weitere diesbezügliche Angaben sind mir vorerst nicht bekannt geworden.

Es ist nun nicht nur mir und den Kollegen am hiesigen Amte aufgefallen, daß seit Bekanntwerden der Fiehe'schen Reaktion Honige, die eine positive Reaktion

¹⁾ Diese Zeitschrift 1911, 21, 305.

²⁾ Diese Zeitschrift 1911, 21, 365.

geben, relativ seltener geworden sind; auch andere, so Witte und Reinsch¹⁾ haben bereits die gleiche Wahrnehmung mitgeteilt und diesbezügliche Schlüsse daraus gezogen. Der Ansicht von Reinsch, daß Honige, die mit auf fermentativem Wege hergestellten Invertzucker verschnitten sind, in den Handel gelangen, pflichte ich voll und ganz bei, ebenso bin auch ich der Ansicht, daß die Abnahme der Fälschungen mindestens sehr zweifelhaft ist. Ich glaube vielmehr, daß die „Honig-Industrie“ sich auch anderer Mittel und Wege zu bedienen weiß, die Fiehe'sche Reaktion zu beseitigen und ich vermutete deshalb in den Honigen, welche die auffallende Reaktion gaben, derartig behandelte Kunstprodukte, zumal es auch mir gelungen ist, Invertzucker herzustellen, welcher eine derartige gelbe bis orangegelbe Reaktion nach Fiehe gibt.

Diese nunmehr bei sehr vielen bei uns zur Untersuchung gelangten Honige beobachtete Fiehe'sche Reaktion ist direkt in die Augen fallend. Während bei der normalen Reaktion ein kaum nennenswerter Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers verbleibt, entsteht hier beim Hinzufügen des Resorcin-Salzsäuregemisches sofort ein gelbes bis rotgelbes, reichliches Reaktionsprodukt, das besonders in einzelnen Partien oftmals rasch einen rötlichen Ton annimmt und dessen Färbung äußerst beständig ist. Meist ist der Boden des Schälchens, in welchem die Reaktion vorgenommen wird, von dem gelben bzw. orangegelben Rückstand ganz bedeckt.

Um nun den Grund dieser auffallenden Erscheinung zu ermitteln, schüttelte ich eine größere Menge Honig (50 g Honig in 100 ccm Wasser gelöst), welcher diese Reaktion gegeben hatte, im Schüttelzylinder mit reinem Äther wiederholt aus, destillierte die Hauptmasse des Äthers ab und ließ den Rest bei Zimmertemperatur in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen verdunsten. Es hinterblieb im Kölbchen eine auffallend große — eine zweite Bestimmung ergab für 100 g Honig 0,65 g Rückstand — Menge gelblich weißen, teils amorphen, teils krystallinischen Rückstandes. Ich behandelte nun diesen Rückstand mit Methylalkohol, nachdem ich verschiedene Vorversuche in anderer Richtung angestellt hatte. In der Kälte ließ sich eine Veränderung nicht wahrnehmen, beim Erwärmen bzw. Kochen trat jedoch eine teilweise Lösung der weißen krystallinischen Masse ein, im siedenden Methylalkohol schwammen Fetttröpfchen, die allmählich zu Boden sanken. Die noch heiße methylalkoholische Lösung filtrierte ich ab, der Rückstand erstarrte im Kölbchen nach Abgießen der Lösung zu kleinen gelblichen Klumpen. Aus dem Filtrat schied sich nach kurzer Zeit während des Erkaltes bereits eine große Menge mikroskopisch feinsten Nadeln ab. Die in nicht geringer Menge zurückgebliebenen gelben, erstarrten Klümpchen konnten als gelbes Wachs identifiziert werden (Geruch, Aussehen, spezifisches Gewicht 0,965, Schmelzpunkt (unkorrig.) 63°—64°). Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wurden die aus der methylalkoholischen Lösung erhaltenen feinen Nadeln rein weiß erhalten und zeigten endlich einen Schmelzpunkt (unkorrig.) von 79°. Wie die weitere Untersuchung (Umkrystallisieren aus Benzol, aus Äther, Kochen mit alkoholischer Kalilauge) ergab, lag Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ vor, die mit etwas Melissinsäure verunreinigt gewesen sein dürfte. Die durch Äther aus dem Honig extrahierte Masse bestand demnach der Hauptmenge nach aus Cerotinsäure bzw. gelbem Wachs. Wiederholte Versuche mit ähnlich reagierenden Honigen führten zu dem gleichen Ergebnisse.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß Honige, welche eine orangegelbe bzw. rötlichgelbe Reaktion nach Fiehe bei einer Menge nach

¹⁾ Diese Zeitschrift 1911, 21, 323.

auffallendem Reaktionsprodukt geben, Auslandshonige bezw. mittlere im Inlande hergestellte Mischhonige oder Stampfhonige sind, bei deren Gewinnung relativ größere Mengen Wachs in den Honig gelangen.

Derartig reagierende Honige dürften demnach meines Erachtens nicht mehr als zweifelhaft im Sinne der Fiehe'schen Reaktion, sondern müßten als negativ reagierend angesprochen werden. In solchen Fällen ist es empfehlenswert, eine größere Menge Honiglösung mit Äther auszuschütteln und den Rückstand in der angegebenen Weise zu untersuchen; es wird sich dann unschwer feststellen lassen, ob Wachs diese quantitativ auffallende Fiehe'sche Reaktion bewirkt hat.

Witte hat am Schlusse seiner Mitteilungen¹⁾ den Wunsch ausgesprochen, die störenden, ätherlöslichen Stoffe auszuschalten und möglichst eine quantitative Form, vielleicht auf colorimetrischem Wege anzustreben. Den ersteren Wunsch hoffe ich in einer weiteren Mitteilung erfüllen zu können, dagegen halte ich eine quantitative Bestimmung (auf colorimetrischem Wege), um die Fiehe'sche Reaktion von der individuellen Beurteilung der Farbenreaktion unabhängig zu machen, obwohl eine solche Bestimmung nach meinen bisherigen Versuchen keine besonderen Schwierigkeiten mehr bieten dürfte, für untunlich. Soweit ich durch eigene Versuche feststellen konnte, ist, abgesehen von den Mitteilungen aus der Literatur, die Menge des bei der Inversion entstehenden β -Oxy- δ -methylfurfurols je nach der angewandten Methode, Temperatur etc. bei der Herstellung sehr verschieden, sodaß sich deshalb aus den ermittelten Werten für im Honig vorhandenes Oxymethylfurfurol ein sicherer Schluß auf die Menge zugesetzten Invertzuckers nicht ziehen lassen dürfte.

Die Identifizierung oder quantitative Bestimmung des Oxymethylfurfurols als Oxim, Phenylhydrazon oder Benzoylderivat dürfte in der Praxis an den äußerst geringen im Honig enthaltenen Mengen desselben scheitern.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1911, 21, 373.

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Mangan in Trinkwasser.

Von

Dr. E. Schowalter.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.

[Eingegangen am 6. Mai 1913.]

In dieser Zeitschrift veröffentlichte vor kurzem Fr. Haas¹⁾ ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Mangan in Trinkwasser, das auf einer Abänderung des Marshall'schen Mangannachweises beruht. Nach Marshall²⁾ werden Mangano-salze in saurer Lösung durch Ammoniumpersulfat und wenig Silbernitrat in Permanganat übergeführt.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1913, 25, 392.

²⁾ Chem. News 1901, 83, 76; Zeitschr. angew. Chemie 1901, 549.