

sehr einfache, ursprünglich von Leys¹⁾ zum Nachweis von Saccharin ausgearbeitete Verfahren gestattet anscheinend in rascher Weise den Nachweis von Benzoesäure zu erbringen.

Zur Nachprüfung wurde 1 ccm einer 0,1⁰/₀-igen Lösung, also 1 mg Benzoesäure, mit ein bis fünf Tropfen einer 0,06⁰/₀-igen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Die Menge des zugesetzten Wasserstoffsuperoxydes scheint von großem Einfluß auf die Schärfe der Reaktion zu sein. Bei Anwendung von zwei Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung trat in etwa 20 Minuten deutliche Violettfärbung ein, die allmählich immer stärker wurde und mehr als 24 Stunden anhielt. Bei Anwendung von fünf Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung trat die Färbung etwas schneller ein, jedoch war sie hier weniger rein wie bei Zusatz von weniger Wasserstoffsuperoxyd.

In Butterproben, die 0,006⁰/₀ Benzoesäure enthielten, konnte diese noch in einwandfreier Weise nachgewiesen werden.

Enthielt Butter oder Margarine jedoch größere Mengen Benzoesäure, wie dies häufig bei Handels-Margarine der Fall ist, dann versagte die Reaktion. Einigen Proben Handels-Margarine, in denen nach dem modifizierten Mohler'schen und dem von uns ausgearbeiteten Verfahren Benzoesäure sehr deutlich nachgewiesen werden konnte, wurde in der an früherer Stelle beschriebenen Weise durch Auskochen mit Natriumbicarbonat die Benzoesäure entzogen, die Auskochung nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen und der Ätherrückstand in etwa 1 ccm heißem Wasser gelöst. Auf Zusatz von Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd trat eine starke gelblich-weißliche Trübung ein, welche die Violettfärbung vollständig verdeckte. Als ein Tropfen der wässrigen Lösung wieder auf 1 ccm mit Wasser verdünnt wurde und nun von neuem mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt wurde, trat die Violettfärbung innerhalb 10—20 Minuten schön und deutlich ein. Bei Pökel- und Rauchfleisch verlief die Reaktion sehr ungleichmäßig, in einigen Fällen konnte noch ein Zusatz von 0,04⁰/₀ Benzoesäure deutlich nachgewiesen werden, wohingegen bei anderen Proben die Reaktion versagte. Auf Grund zahlreicher Versuche, die hier einzeln aufzuführen viel zu weit führen würde, kommen wir hinsichtlich der Brauchbarkeit der Jonescu'schen Reaktion zu demselben Schluß wie v. d. Heide und Jakob²⁾, nämlich daß diese Reaktion an Empfindlichkeit und Deutlichkeit der modifizierten Mohler'schen bei weitem nachsteht.

¹⁾ Compt. rend. 1901, 132, 1056.

²⁾ Diese Zeitschrift 1910, 19, 145.

Zur Fiehe'schen Reaktion.

Von

E. v. Raumer-Erlangen.

[Eingegangen am 11. Oktober 1910.]

Dr. F. Reinhardt in Limburg a. d. Lahn hat in einer Arbeit: „Beiträge zur Untersuchung des Honigs, insbesondere über die Reaktionen von Ley, Fiehe und Jägerschmid“ (Diese Zeitschrift 1910, 20, 113) meine Mitteilung: „Zur Beurteilung der Fiehe'schen Reaktion“ (Diese Zeitschrift 1909, 17, 115) in verschie-

denen Punkten angegriffen. Diesen Angriffen gegenüber habe ich folgendes zu erwidern:

Der Satz in meiner Arbeit (S. 121 und S. 122): „Außerdem ist es allgemein bekannt, daß gerade die ausländischen Honige zum größten Teil ausgeschmolzen werden und zwar direkt in eisernen Kesseln über dem Feuer“ ist entschieden nicht richtig, da er nur auf die sogenannten wilden Honige zutrifft, aber nicht auf die Gesamtheit der ausländischen Honige.

Der Satz muß, wenn er den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen soll, dahin eingeschränkt werden: „daß gerade die ausländischen Honige zum größten Teil erhitzt, zum Teil sogar in eisernen Kesseln auf dem Feuer ausgeschmolzen werden“.

Was nun die abgeänderte Fiehe'sche Reaktion anlangt, bei welcher nur 25 %ige Salzsäure angewendet und das Ergebnis erst dann als wirklich positiv betrachtet wird, wenn die kirschrote Färbung noch nach 24 Stunden deutlich vorhanden ist, so muß ich bemerken, daß bis zur Zeit der Ablieferung meiner Arbeit (15. Dez. 1908) eine derartige Abänderung meines Wissens nirgends bekannt gegeben war, ich vielmehr erst, nachdem meine Versuche so gut wie abgeschlossen waren, von Juckeck die Mitteilung erhielt, daß er mit 25 %iger Salzsäure arbeite, woraufhin ich meine Proben noch nach dieser Richtung nachprüfte.

Die ursprüngliche Anleitung (Diese Zeitschrift 1908, 15, 492) zur Ausführung der Reaktion nach Fiehe lautete, wie folgt:

„... und übergießt den Rückstand mit einigen Tropfen einer 1 %igen Lösung von Resorcin in konzentrierter Salzsäure. Bei Gegenwart von Kunsthonig oder künstlichem Invertzucker entsteht eine orangerote Färbung, welche allmählich in Kirschrot übergeht.“

Weiter heißt es bei Fiehe (Diese Zeitschrift 1908, 16, 76):

„Bei meinen Untersuchungen beobachtete ich auch bei zweifellos echten Honigen minimale, rasch verschwindende rosa bis orangerote Färbungen, die ich nicht unerwähnt lassen möchte.“

Beide obige Angaben stammen von Fiehe selbst.

Jägerschmid (Diese Zeitschrift 1909, 17, 113) gibt an:

„Der Ätherauszug (der von ihm erhitzten Honige) zeigt beim Betupfen mit frisch bereiteter Resorcin-Salzsäure-Lösung anfangs eine schwache Rosafärbung, die aber nach Verlauf einer Minute eine dauernd bleibende, orangegelbe Farbe annahm.“

Nach allen diesen Versuchen war feststehend, daß erstens 38 %ige Salzsäure verwendet werden sollte und daß täuschende Reaktionen rasch, nach Verlauf von wenigen Minuten, verschwinden oder in Gelb übergehen sollten.

Wenn nun meine Reaktionen 2 bis 24 Stunden anhielten, so waren diese nach den damaligen Begriffen, zum Teil auch den heutigen noch, keine rasch verschwindenden, sondern positive bis wirklich positive Reaktion.

Es war also, wie gesagt, der Unterschied „scheinbar positive“ und „wirklich positive Reaktionen“ im heutigen Sinne noch nicht geschaffen.

Nach dieser ursprünglichen Reaktion nach Fiehe gaben nun von den 12 von mir (S. 117 und 119 meiner Arbeit) untersuchten ausländischen Honigen die beiden italienischen, der Jamaikahonig, von den 6 australischen der Akazienhonig und der Eukalyptushonig II, dann der Jamaikahonig 13 und der Cienfungoshonig 14, also 7 Honige = 58 %, eine positive Reaktion.

Da die italienischen Honige voraussichtlich erst infolge des Erwärmens in unserem Laboratorium positiv reagierten, sind sie allerdings in Abzug zu bringen; es bleiben somit von 10 ausländischen Honigen 5 = 50 %, welche die Reaktion gaben.

Die Bemerkung auf S. 116: „Es fiel mir nun schon vorher vielfach auf, daß gerade die ausländischen Honige fast regelmäßig die Fiehe'sche Reaktion gaben“, bezieht sich auf eine größere Reihe ausländischer Honige, welche ich in meiner Arbeit deshalb nicht aufführte, weil ich keine Garantie für die Echtheit derselben hatte, deshalb kann ich doch wohl eben diese Erscheinung als auffallend bezeichnen.

Auf S. 117 schreibt Reinhardt:

„Bei nochmaliger Nachprüfung der Reaktion, welche jedenfalls aus dem Grunde vorgenommen war, weil Juckenack die Reaktion der beiden Proben nicht als eine positive bezeichnet hatte, bekam v. Raumer bei dem Sinigaglia-Honig ebenfalls noch mit 25 %iger Salzsäure eine zweifelhafte Reaktion, während der als Chiapetti bezeichnete Honig eine ausgesprochen positive Reaktion lieferte. In der Tabelle I der Arbeit v. Raumer's findet sich aber die Angabe, daß der Sinigaglia-Honig sowohl mit 38 %iger als mit 25 %iger Salzsäure eine sehr starke und bleibende Reaktion gegeben hat, das ist offenbar ein Widerspruch.“

Es ist hier insofern ein Fehler gemacht worden, als in einer Klammer auf Tab. I S. 117 hingewiesen wurde. Die Angabe in Tabelle I ist vollständig richtig, gehört aber zum Text auf S. 122, woselbst ich den Grund angab, weshalb bei den Nachprüfungen zum Teil die Reaktion nicht oder nur schwach eingetreten war.

Ich habe hier angegeben, was auch später Jägerschmid (Diese Zeitschrift 1909, 17, 671) bestätigte, nämlich, daß die die Reaktion gebenden Körper flüchtig sind und infolgedessen bei zu raschem Verdunsten des Äthers keine oder nur schwache Reaktionen eintraten.

Ich habe auf S. 122 geschrieben:

„Auch die beiden italienischen Honige nahm ich nochmals her und verjagte den Äther vorsichtig ohne zu kochen. Beide Proben gaben sowohl mit 38 %iger als mit 25 %iger Salzsäure eine starke Reaktion, welche sich stundenlang, ja bis zum nächsten Tage hielt.“

Auf S. 125 erwähnte ich:

„Diese Erscheinung (daß die die Fiehe'sche Reaktion gebenden Körper flüchtig sind) mag vielleicht auch veranlaßt haben, daß Fiehe bei erwärmten Honigen keine Reaktion erhielt und daß Juckenack bei den beiden von mir gesandten Proben die Reaktion nicht so stark beobachtete wie ich.“

Der ganze Widerspruch wäre somit geklärt. Ich hätte nur die Reaktion doppelt anführen sollen, a) nach langsamem, b) nach raschem Verdunsten des Äthers.

Was meine Angaben über die Möglichkeit einer Fälschung von Honigen im Auslande mit Invertzuckersirup anlangt, so beruhen dieselben teils auf mündlichen, teils auf schriftlichen Mitteilungen, denen ich allerdings Glauben schenken muß, da ich keine Möglichkeit habe, die Richtigkeit nachzuprüfen.

Speziell für Italien ließ ich mir schon vor Jahren eine Preis-Zusammenstellung für die Zucker- und Siruparten einerseits, andererseits für echte Bienenhonige kommen, aus der hervorging, daß sich in Italien eine Fälschung von Honig in dieser Richtung nicht lohnen würde, da die Honige dort meist billiger waren als die Zucker- und Siruparten.

Daß die ursprüngliche Fiehe'sche Reaktion zu Irrtümern führen mußte, ist nach meinen und anderer Fachgenossen Beobachtungen klar. Es war demnach unbedingt nötig, auf diese etwaigen Fehlerquellen aufmerksam zu machen und wurden eben durch die Kritik die Abänderungen der Reaktion veranlaßt.

Ich kann übrigens hier zugleich aussprechen, daß ich die abgeänderte Fiehe'sche Reaktion, wenn sie mit Vorsicht ausgeführt und gedeutet wird, als einen sehr wert-

vollen Beitrag zur Erkennung von Honigfälschungen betrachte, nur darf sie auch heute noch nicht als allein ausschlaggebend betrachtet werden.

Wenn Beanstandungen allein auf Grund der Fiehe'schen Reaktion gemacht werden, ohne daß die Honige auch noch weiter analysiert und alle Analysenresultate zur Begutachtung herangezogen werden, wie Klassert und ich beobachteten, so muß das einfach als unzulässig bezeichnet werden.

Referate.

Butter, Speisefette und Öle.

J. Kellner: Hydrolyse von Fetten und Ölen. (Chem.-Ztg. 1909, **33**, 661—662.) — Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der Theorie der beiden Fettspaltungsmethoden, nämlich der Fettspaltung mittels Twitchell's Reactiv und mit der Fettspaltung mittels des Fermentes des Ricinussamens. In dem ersteren ist als wirksames, hydrolysierend wirkendes Agens eine aromatische Sulfofettsäure, vorwiegend Naphtalin-Stearin-Sulfosäure vorhanden, im letzteren das von Connstein, Hoyer und Wartenberg entdeckte hydrolisch wirkende Ferment. Die angestellten Versuche ergaben, daß die Spaltung von Fetten und Ölen mit Twitchell's Reactiv ebenso wie die Autoklavenspaltung di- und trimolekular verläuft, wenn auch die Bildung von Mono- und Diglyceriden nicht in so großem Maße erfolgt, wie bei der letzteren. Auch bei der enzymatischen Hydrolyse findet die Bildung von Mono- und Diglyceriden, wenn auch in geringerem Maßstabe als beim Twitchell-Prozeß oder bei der Spaltung im Autoklaven statt. Marcusson, welcher sich ebenfalls mit der Theorie der Hydrolyse der Fette befaßte, extrahierte den unverseiften Anteil eines mit Alkali partiell verseiften Fettes und unterwarf diesen dann der fermentativen Fettspaltung, welcher er den mildesten Eingriff auf die Fette und daher auch die Bildung von Mono- und Diglyceriden, wenn überhaupt, dann in besonders großem Maßstabe zuschrieb. Die Fettsäuren ergaben nun in einigen Fällen Acetylzahlen, die zwar etwas höher waren als normal, doch glaubt Marcusson hieraus keine Schlüsse auf das Vorhandensein von Mono- und Diglyceriden ziehen zu dürfen und hielt es für wahrscheinlicher, daß durch Anreicherung von oxyssäurehaltigen Fettbestandteilen die höheren Acetylzahlen bedingt seien. Im Hinblick auf die Resultate der vorliegenden Mitteilung des Verf.'s kann man aber wohl diese Marcusson'schen Acetylzahlen ebenfalls als beweiskräftig ansehen. Vergleicht man die bisherigen Resultate zwischen den verschiedenen Methoden der Fettspaltung, so kann man die Anschauung vertreten, daß die Bildung von Di- und Monoglyceriden in um so größerem Maße erfolgt, je höher die Temperatur ist, bei welcher die Hydrolyse stattfindet. Zur Bestimmung des Glycerins wurde die von Steinfels abgeänderte Hehner'sche Bichromatmethode angewendet. *A. Hasterlik.*

J. Kellner: Beiträge zur Theorie der Hydrolyse von Fetten und Ölen. (Chem.-Ztg. 1909, **33**, 993.) — Die Verseifung der Fette nach Krebitz beruht auf der Herstellung einer Kalkseife und nachheriger Umsetzung dieser Kalkseife mit Soda zu Natronseife und kohlensaurem Kalk. Aus den Versuchen des Verf.'s geht hervor, daß auch diese Verseifung analog der Alkaliverseifung tetramolekular verläuft. In den durch vorzeitige Unterbrechung der Reaktion erhaltenen partiell verseiften Fetten waren aber mit Hilfe von Glycerinbestimmungen keine Mono- und Diglyceride zu finden. Die Hydrolyse der Fette mit Salzsäure erfolgt ebenfalls mono- und dimolekular. Der von anderen Forschern bei der Spaltung von Preßtalg im Autoklaven beobachtete Glycerinverlust von 9,08 % erklärt sich, wenigstens zum größten Teil, durch die Bildung von Mono- und Diglyceriden. *A. Hasterlik.*