

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 54 (1963)

**Heft:** 4

**Artikel:** Formolzahl von Honig : gleichzeitige Bestimmung von Formolzahl, pH, freier Säure und Lactongehalt in Honig

**Autor:** Hadorn, H. / Zürcher, K.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982736>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 02.02.2025

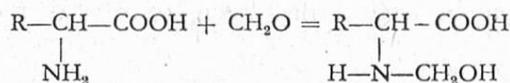
**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Formolzahl von Honig

## Gleichzeitige Bestimmung von Formolzahl, pH, freier Säure und Lactongehalt in Honig

Von *H. Hadorn* und *K. Zürcher*  
(Laboratorium VSK, Basel)

Die Formoltitration wird seit Jahrzehnten immer wieder zur Beurteilung der verschiedensten Lebensmittel herangezogen. In der Literatur findet man zahlreiche Vorschriften und Modifikationen zur Formolzahlbestimmung. Im Prinzip beruht diese Titration auf der Bestimmung der freien Aminogruppen von Aminosäuren, Polypeptiden und Proteinen. Meistens wird in einer ersten Titration die in Wasser gelöste Probe mit Lauge auf einen bestimmten Endpunkt titriert, entweder potentiometrisch oder mit Indikatoren. Zu der neutralen oder schwach alkalisch reagierenden Lösung setzt man neutralisierte Formaldehydlösung zu, worauf die freien Aminogruppen maskiert werden. Dabei bildet sich eine Methylolverbindung nach der Gleichung:



Aus der ursprünglich basischen Charakter besitzenden Aminogruppe entsteht eine neutrale Gruppe. Nach dem Formaldehydzusatz werden die Carboxylgruppen, die vorher durch die  $\text{NH}_2$ -Gruppen neutralisiert worden sind, frei und können mit Lauge titriert werden. Der zusätzliche Laugenverbrauch bei der zweiten Titration gibt ein Maß für die freien Aminogruppen.

Für reine Aminosäuren gelingt es, die Bedingungen so zu wählen, daß der Laugenverbrauch in einem stöchiometrischen Verhältnis zu den Aminogruppen steht. Für jede Aminosäure müssen die Bedingungen empirisch ausprobiert werden. Bei Naturprodukten, in denen Proteine und zahlreiche Aminosäuren vorkommen, liegen die Verhältnisse zu kompliziert und es wäre sinnlos, hier eine bestimmte Aminosäure, beispielsweise die Glutaminsäure berechnen zu wollen. Man begnügt sich besser mit der sog. «Formolzahl», die nach einer empirischen Methode bestimmt wird. Die Formolzahl wird ausgedrückt in ml n-Lauge pro 100 g Lebensmittel oder pro 100 ml bei Flüssigkeiten.

Die zahlreichen in der älteren Literatur vorgeschlagenen Varianten zur Formolzahlbestimmung führen alle zu etwas verschiedenen Resultaten, die kaum miteinander verglichen werden können. Es ist deshalb verständlich, wenn unter den Analytikern die Formoltitration während Jahren etwas in Mißkredit geraten ist.

In neuerer Zeit hat *Taylor*<sup>1</sup> die verschiedenen Modifikationen der Formoltitration systematisch überprüft. Er veröffentlichte zahlreiche potentiometrische Titrationskurven für verschiedene Aminosäuren, Peptide und Gemische von

Aminosäuren, Eiweiß und Pufferlösungen. Er legte die Bedingungen fest, unter denen die Formolzahl die stöchiometrischen Mengen an Aminosäuren liefert.

Bei Honig sowie bei den meisten Lebensmitteln genügt es, wie gesagt, wenn die Bedingungen für die Formolzahlbestimmung so festgelegt werden, daß die Methode gut reproduzierbare Werte ergibt.

Durch genaue Präzisierung der Arbeitsvorschrift und durch potentiometrische Titration lassen sich gut reproduzierbare Werte erzielen. Die Bestimmung der Formolzahl geht meistens in einem Arbeitsgang mit der pH-Messung und der Titration der Gesamtsäure.

### Formoltitrationen an Honig

*Tillmans* und *Kiesgen*<sup>2</sup> haben als erste Formoltitrationen an Honigen ausgeführt. Honiglösungen sind meistens trüb und verändern beim Titrieren mit Lauge ihre Farbe. Der Farbumschlag mit Phenolphthalein als Indikator ist schleppend und oft nur undeutlich wahrnehmbar. Die beiden Autoren geben ein sinnreiches Verfahren an, um bei der Formoltitration diese Schwierigkeiten einigermaßen zu überwinden. Die Honiglösung wird zuerst mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, dann in zwei Teile geteilt und die eine Hälfte mit Formaldehydlösung versetzt, wobei die Rotfärbung verschwindet. Nun wird mit Natronlauge erneut auf schwach rosa titriert, wobei die andere nicht mit Formaldehyd versetzte Hälfte als Vergleichslösung dient.

Die Formolzahl nach *Tillmans* und *Kiesgen* gibt an, wieviele ml 0,1-n-NaOH bei der 2. Titration (nach Zusatz von Formaldehyd) von 20 g Honig verbraucht werden.

*Tillmans* und *Kiesgen* haben die Formolzahlen von 26 vermutlich einwandfreien Honigen des Handels und von 20 authentischen und einigen verdächtigen Honigen bestimmt. Später hat *Gottfried*<sup>3</sup> die Formolzahl von 80 vermutlich einwandfreien Honigen und von 9 gefälschten oder verdächtigen Honigen nach der Methode von *Tillmans* und *Kiesgen* bestimmt. Die Grenzwerte und die Mittelwerte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die von *Tillmans* und *Kiesgen* gewählte Definition für die Formolzahl (ml 0,1-n-NaOH pro 20 g Honig) hat sich in der Literatur nicht durchgesetzt. Allgemein üblich ist bei Lebensmitteln die Angabe in ml 1-n-NaOH pro 100 g Lebensmittel oder 100 ml bei Flüssigkeiten. Zur Umrechnung auf diese allgemein übliche Einheit müssen die von *Tillmans* und *Kiesgen* angegebenen Werte halbiert werden. In der Tabelle 1 sind alle Formolzahlen bereits umgerechnet und in ml n-NaOH pro 100 g Honig ausgedrückt.

Die Formolzahlen der unverfälschten Honige variieren innerhalb weiter Grenzen. Zuckerfütterungshonige, sowie Kunsthonige fallen durch ihre niedrigen Formolzahlen auf.

*Anneliese Niethammer*<sup>4</sup> hat gefunden, daß die Formolzahl in einer Beziehung zum Pollengehalt des Honigs steht. Honige mit geringem Pollengehalt zeigen

niedrige, Honige mit großem Pollengehalt höhere Formolzahlen. Die angegebenen Formolzahlen fallen zum Teil stark aus dem normalen Rahmen (Grenzwerte 0,15–2,5) und die Befunde sind nur durch 9 Honigproben belegt.

*Schuette* und *Templin*<sup>11</sup> haben die Formolzahl an 15 amerikanischen Honigen bestimmt und fanden viel niedrigere Werte als die deutschen Forscher. Sie haben beobachtet, daß die Resultate von mehreren Faktoren abhängig und nicht sehr gut reproduzierbar sind.

*Tabelle 1*  
*Formolzahlen von Honigen nach Literaturangaben und eigenen Analysen*  
(Alle Formolzahlen umgerechnet in ml n-NaOH pro 100 g Honig)

Autor und Bezeichnung der Muster	Anzahl Proben	Grenzwerte	Mittelwerte
<i>Tillmans</i> und <i>Kiesgen</i> <sup>2</sup>			
authentische deutsche Honige	20	0,45—1,55	0,94
Honige des Handels	26	0,50—1,20	0,86
verdächtige Honige	3	0,30—0,45	—
<i>Gottfried</i> <sup>3</sup>			
einwandfreie Honige	80	0,30—2,0	0,77
gefälschte oder verdächtige Honige	9	0,15—0,60	0,33
<i>Anneliese Niethammer</i> <sup>4</sup>	9	0,15—2,5	1,10
<i>Schuette</i> und <i>Templin</i> <sup>11</sup>			
amerikanische Honige	15	0,13—0,38	0,20
<i>Eigene Werte</i> (vergleiche Tabelle 2)			
Schweizer Honige	26	0,23—0,78	0,47
Zuckerfütterungshonige (Schweiz)	5	0,14—0,44	0,23
Kunsthonige (Schweiz)	2	0,28—0,29	0,29
Mexikanische Honige	25	0,51—1,53	0,94
USA-Honige	7	0,33—0,66	0,44
Europäische Honige	6	0,95—1,02	0,91

### Eigene Versuche

#### *Über Ungenauigkeiten beim Arbeiten mit Phenolphthalein als Indikator*

Beim Arbeiten mit Phenolphthalein können sich verschiedene Ungenauigkeiten und Fehler ergeben, die bei der potentiometrischen Methode ausgeschaltet sind. Durch die Eigenfärbung des Honigs und dessen Farbänderung beim Titrieren wird die Rosafärbung des Phenolphthaleins mehr oder weniger verdeckt, so daß bei dunkleren Honigen oft übertitriert wird. Der Umschlag von Phenolphthalein

in 35%iger Formaldehydlösung und in formaldehydfreier oder 10%iger Lösung erfolgt merkwürdigerweise nicht beim gleichen pH-Wert. Die konzentrierte Formaldehydlösung muß etwas alkalischer sein bis die Rosafärbung auftritt. Dies wird durch die Versuche in Tabelle 2 veranschaulicht.

Die farblose und die rote Form des Phenolphthaleins stellen tautomere Formen des Phenolphthalein-Moleküls dar, die miteinander im Gleichgewicht sind. Durch Formaldehyd scheint dieses Gleichgewicht zu Gunsten der farblosen Form verschoben zu werden. In 35%iger Formaldehydlösung muß bis  $\text{pH} = 9,1$  titriert werden, bis sich die erste schwache Rosafärbung des Phenolphthaleins bemerkbar macht, während in wässriger Lösung die gleiche Farbnuance bereits bei  $\text{pH} 8,1$  auftritt. Wird eine mit Phenolphthalein versetzte 35 %-Formaldehydlösung, die auf  $\text{pH} = 8,8$  eingestellt ist und farblos ist, mit Wasser verdünnt, färbt sie sich intensiv rot.

Die Bedingungen der Formoltitration lassen sich besser definieren und konstant halten, wenn statt mit Säure-Basen-Indikatoren potentiometrisch titriert wird. Sehr einfach und genau sind die Messungen mit der Glaselektrode. Die Methode der Formoltitration ist, wie erwähnt, empirisch. Wichtig ist, daß die einmal gewählten Bedingungen genau eingehalten werden.

*Tabelle 2*  
*Farbumschlag von Phenolphthalein in verschiedenen Lösungen*

Lösungen	erste schwache wahrnehmbare Rosafärbung	deutliche Rosafärbung bei pH:
Wasser mit Spur Phosphat	8,1—8,2	8,5
Honig in Wasser gelöst	8,0—8,1	8,2—8,4
Honig in Wasser gelöst und ca. 6 % Formaldehyd in der Endlösung	8,2—8,3	8,4—8,5
Formaldehydlösungen 35 %	9,0—9,1	9,2—9,4
Formaldehydlösungen 10 %	8,1—8,3	8,4—8,6
Formaldehydlösungen 3,5 %	8,1—8,3	8,5—8,6

### Unregelmäßigkeiten der Titrationskurven (pH-Rückgang)

Die Bestimmung der Formolzahl kann mit der Titration des Säuregehaltes im Honig kombiniert werden. Nach den konventionellen Methoden u. a. nach Lebensmittelbuch<sup>5</sup> und AOAC<sup>6</sup> wird die Säure gegen Phenolphthalein titriert. Bei der potentiometrischen Titration müßte daher ungefähr bis  $\text{pH} = 8,5$  titriert werden. Dieser Titrationsendpunkt ist theoretisch nicht ganz richtig, weil nach Untersuchungen von *Woidich*<sup>7</sup> und Mitarbeitern der Äquivalenzpunkt der Säuretitration im Honig bei  $\text{pH} = 7,0$  liegt. Eigene Titrationskurven (Figur 1) haben das bestätigt. Da jedoch bei fast allen bisherigen Analysen (Honigstatistik) die Säure

gegen Phenolphthalein titriert worden ist, beabsichtigten wir vorerst den Titrationsendpunkt bei  $\text{pH} = 8,5$  festzulegen, damit die erhaltenen Zahlen mit Literaturangaben vergleichbar sind. Während der Titration wurde eine recht lästige Störung beobachtet. Gibt man eine bestimmte Menge Lauge zu der Honiglösung, so daß beispielsweise das  $\text{pH} = 7,0$  oder  $8,0$  erreicht wird und wartet einige Zeit, so geht das  $\text{pH}$  schon nach wenigen Sekunden merklich zurück. Um den gewünschten  $\text{pH}$ -Wert erneut zu erreichen, sind meistens mehrere Tropfen 0,1-n-Lauge erforderlich. Der Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen. Der Laugenverbrauch bis zur Erreichung des Endpunktes ist je nach Titrationsgeschwindigkeit ganz verschieden.

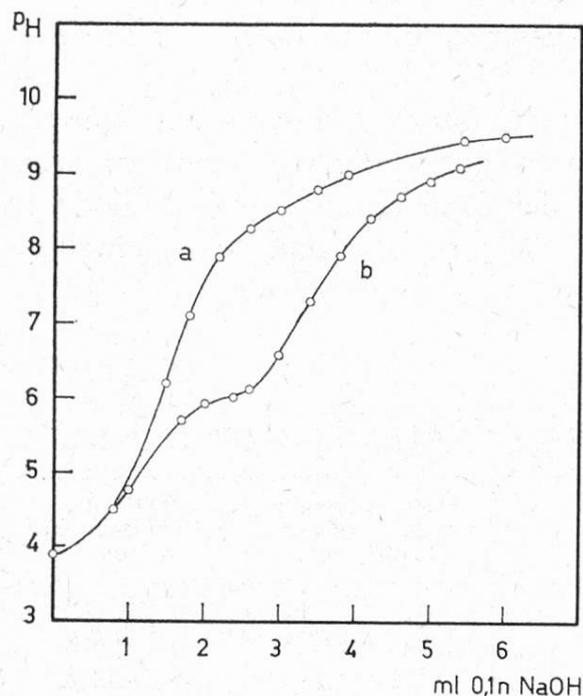


Fig. 1

Potentiometrische Titration der Säure  
in je 10 g Honig

a Rasch titriert;  
b Sehr langsam titriert.

In der Figur 1 sind 2 extreme Titrationskurven für je 10 g des gleichen Honigs wiedergegeben. Die obere Kurve (a) wurde bei rascher Titration erhalten (nach 2 Minuten war diese Titration beendet). Die untere Kurve (b) entspricht einer extrem langsamen Titration. Nach jedem Laugenzusatz stieg der  $\text{pH}$ -Wert zuerst beträchtlich an und sank dann allmählich wieder. Es wurde nun gewartet, bis das  $\text{pH}$  praktisch nicht mehr weiter sank, was bei jedem Punkt etwa 2–7 Minuten Wartezeit beanspruchte. Die ganze Titration dauerte  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Man erkennt, daß bei langsamer Titration eine beträchtliche Menge zusätzlicher Lauge verbraucht wird. Dieses Phänomen kann übrigens auch bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator beobachtet werden. Wird die Gesamtsäure in Honig nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches<sup>5</sup> titriert, bis Phenolphthalein eben deutlich rosa gefärbt ist, und wartet man 5 bis 10 Sekunden, so verschwindet die Rotfärbung wieder. Es sind hierauf weitere 2 bis 4 Tropfen 0,1-n-Natronlauge erforderlich, bis die Rotfärbung wieder erscheint. Das Spiel kann während einigen Minuten mehrmals wiederholt werden, und am Schluß ist der Laugenverbrauch ganz erheblich größer als beim ersten Umschlag auf Rosa.

Auf eine Wirkung von Enzymen kann das Phänomen des pH-Rückgangs nicht zurückgeführt werden, weil sich abgekochte Honiglösungen, in denen die Fermente inaktiviert sind, genau gleich verhalten. Läßt man dagegen eine aus-titrierte, alkalisch reagierende Honiglösung einige Zeit stehen und säuert sie mit einer äquivalenten Menge 0,1-n-Salzsäure wieder an, so wird bei erneuter Titration mit 0,1-n-Natronlauge eine ganz normale Titrationskurve erhalten. Die Lösung zeigt keinerlei pH-Rückgang während der Titration.

Im Verlauf der Titration mit Lauge muß in der Honiglösung laufend Säure nachgebildet werden. Die naheliegendste Erklärung wäre die Anwesenheit von Estern im Honig, die unter der Einwirkung der Lauge verseift werden.

*White*<sup>8</sup> und Mitarbeiter haben dieses Phänomen bei der Säuretitration in Honig bereits früher beobachtet. Sie sprechen von einer sog. «Drift» des pH-Wertes. Obige Autoren haben das Problem eingehend untersucht. Eine Honiglösung wurde zunächst mittels Ionenaustauschern vollständig entsäuert und entsalzt. Bei der anschließenden Titration der erhaltenen, neutralen Lösung mit 0,05-n-Lauge wurde wiederum der beschriebene pH-Rückgang beobachtet. Nach beendeter Titration konnte die infolge Hydrolyse entstandene Säure chromatographisch isoliert und als Gluconsäure identifiziert werden. *White* und Mitarbeiter schließen aus diesen Versuchen, daß im Honig Gluconsäurelacton enthalten ist. Sie beschreiben eine Methode zur Bestimmung des Säure- und Lactongehaltes in Honig, die im folgenden kurz wiedergegeben sei.

In einem 250 ml-Becherglas werden 10 g Honig in 75 ml kohlensäurefreiem Wasser gelöst. Mittels Magnetrührer wird gerührt, eine Glaselektrode in die Lösung getaucht und der Anfangs-pH-Wert gemessen. Aus einer Mikrobürette läßt man rasch 0,05-n-Natronlauge zufließen, bis das pH = 8,5 erreicht ist. Der Laugenverbrauch minus Blindwert (mit Wasser) entspricht der freien titrierbaren Säure. Sofort nach Erreichen des Äquivalenzpunktes (pH = 8,5) setzt man mittels Pipette 10 ml 0,05-n-Natronlauge zu. Unmittelbar hierauf wird mit 0,05-n-Salzsäure aus einer 10-ml-Bürette auf pH = 8,3 zurücktitriert. Die verbrauchte Salzsäuremenge, subtrahiert von 10 ml ist ein Maß für den Lactongehalt. Alle Werte werden in ml 0,1-n-Alkali pro 100 g Honig oder in Milli-äquivalenten pro kg angegeben.

*White* und Mitarbeiter haben gefunden, daß die Titration auf pH = 8,5 einer Titration gegen Phenolphthalein entspricht, bei der die Rotfärbung während 10 Sekunden bestehen bleibt, wie dies die AOAC-Methode<sup>6</sup> vorschreibt. Während dieser Zeit sinkt das pH auf 8,3.

Deshalb wurde bei der 2. Titration der Endpunkt bei pH = 8,3 festgelegt. Dies dürfte auf einen Überlegungsfehler von *White* zurückzuführen sein. Der beobachtete pH-Rückgang unmittelbar nach der ersten Titration von pH = 8,5 auf pH 8,3 ist zweifellos auf die Verseifung eines Teils der Lactone zurückzuführen. Nach vollständiger Verseifung der Lactone muß logischerweise wieder auf pH = 8,5 zurücktitriert werden, weil sonst nicht der gesamte Lactongehalt erfaßt wird.

#### **«Pufferwirkung» der Honiglösung im alkalischen pH-Bereich**

Bei der Titration der freien titrierbaren Säure (und der Lactone) im Honig steigt die Titrationskurve im alkalischen Bereich nicht so an, wie theoretisch zu

erwarten wäre. Der Äquivalenzpunkt liegt ungefähr bei  $\text{pH} = 7,0$ . Die Kurve steigt bis ca.  $\text{pH} 8$  noch relativ steil an und biegt dann ab. Um das  $\text{pH}$  von 8 auf 9,0 zu erhöhen, sind in der Regel mehr als 1 ml 0,1-n-Natronlauge erforderlich (siehe Figur 2, Kurve a). Theoretisch sollte bei der Titration von schwachen organischen Säuren (oder von Mineralsäuren) mit Alkalilauge die Titrationskurve bis  $\text{pH} = 10$  steil ansteigen und erst nachher abbiegen. Dies ist auch immer der Fall, wenn in wässriger Lösung, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Salzsäure titriert werden.

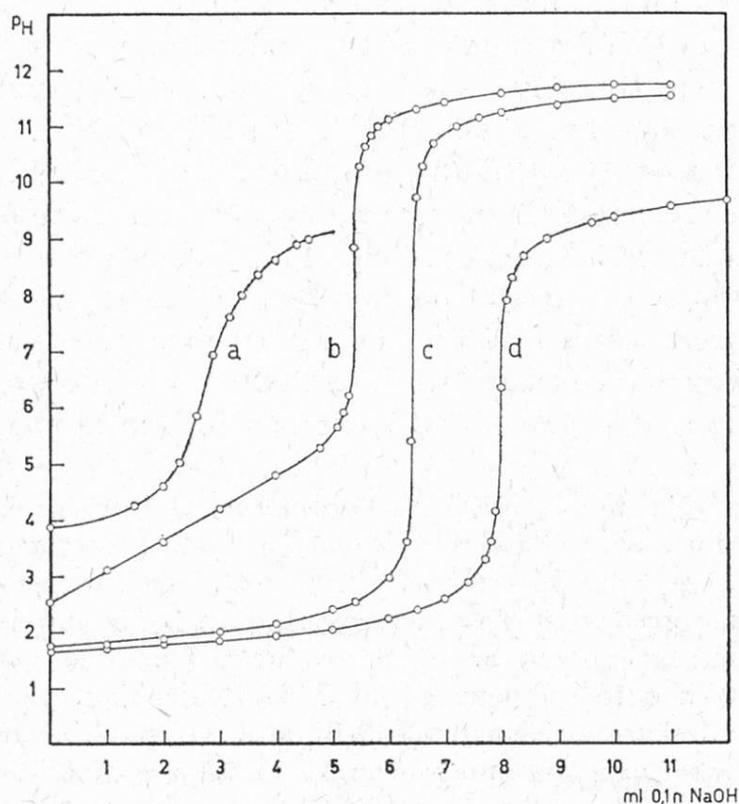


Fig. 2

*Potentiometrische Titrationskurven*

- a Honig 10,0 g in 25 ml Wasser gelöst;
- b Äpfelsäure 36,2 mg in 25 ml Wasser gelöst;
- c Salzsäure 0,64 ml n-HCl + 25 ml Wasser;
- d Invertzucker + HCl. 8 g Saccharose + 25 ml Wasser + 0,8 ml n-HCl wurden im Wasserbad während 20 Minuten invertiert, abgekühlt und titriert.

In der Figur 2 sind die Titrationskurve eines Honigs (Kurve a) und daneben die Titrationskurven für Äpfelsäure (b) und Salzsäure (c) in verdünnter wässriger Lösung wiedergegeben. Von einer Pufferwirkung im Bereich von  $\text{pH} 8-10$  ist bei den reinen Säurelösungen nichts zu beobachten. Ähnlich wie Äpfelsäure verhielten sich auch Wein- und Zitronensäure. Die Vermutung lag nahe, daß die puffernde Wirkung des Honigs auf den hohen Zuckergehalt zurückzuführen ist. Im Modellversuch haben wir Invertzuckerlösung, die mit Salzsäure schwach angesäuert war, potentiometrisch titriert. Diese Kurve (d) nimmt im alkalischen Bereich zwischen  $\text{pH} 8$  und 10 einen ähnlichen Verlauf wie die Titrationskurve von Honig (vgl. Fig. 2, Kurven a und d). Invertzuckerlösung wirkt im alkalischen Bereich als Puffer. Saccharose verhält sich ähnlich. Dieser Effekt ist zweifellos auf eine Enolbildung der Zucker zurückzuführen. In alkalischem Gebiet werden Aldehyd- und Ketogruppen des Zuckermoleküls in Enole umgelagert. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein (Keto-Enol-Tautomerie). Enole wirken wie

schwache Säuren und binden Alkali. Bei der Titration wird im Bereich über  $\text{pH} = 8$  auf Alkalizusatz immer mehr Zucker in die Enolform umgelagert. Im Gebiet der Pufferwirkung ist die Erkennung des Titrationsendpunktes unscharf, weil auf Zusatz von einigen Tropfen Alkali jeweils nur ganz unbedeutende Potentialsprünge beobachtet werden. (Schleppender Umschlag mit Indikatoren).

### Bedingungen für die Formoltitration

Wegen der Pufferwirkung der Zucker muß die Formoltitration in einem  $\text{pH}$ -Bereich vorgenommen werden, bei welchem sich der Effekt der Enolbildung noch nicht störend bemerkbar macht. Aus den Titrationskurven geht hervor, daß oberhalb  $\text{pH} = 8,5$  die Störung beträchtlich ist. Bei  $\text{pH} = 8,0$  ist die Enolbildung noch kaum nachweisbar, die Formoltitration läßt sich gut ausführen.

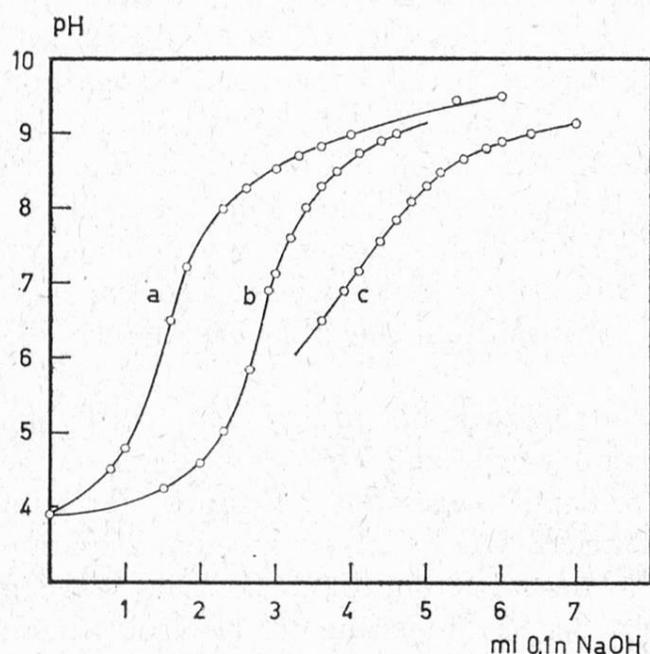


Fig. 3

#### Säure-, Lacton- und Formol-Titrationskurven

- a Direkte Titration (rasch) der freien Säure;
- b Titration nach Hydrolyse der Lactone (Säure + Lacton);
- c Formoltitration.

Wie bereits erwähnt, kann die Formoltitration im gleichen Arbeitsgang mit der Bestimmung des  $\text{pH}$ -Wertes, des Säure- und Lactongehaltes ausgeführt werden. In Figur 3 sind die entsprechenden Titrationskurven wiedergegeben. Kurve a entspricht einer möglichst raschen Titration der freien Säure im Honig. Der Äquivalenzpunkt liegt ungefähr bei  $\text{pH} = 7$ . Die austitrierte Lösung wurde nun zur Verseifung der Lactone mit einem genau gemessenen Überschuß an 0,1-n-Natronlauge versetzt. Anschließend wurde eine dem Gesamtalkalizusatz äquivalente Menge Salzsäure zugesetzt. Bei der 2. Titration mit 0,1-n-Natronlauge (Kurve b) wurde nun die Summe von freier titrierbarer Säure und die durch Verseifung der Lactone entstandene Gluconsäure erfaßt. Der horizontale Abstand zwischen Kurve a und b bei  $\text{pH} = 7$  entspricht dem Lactongehalt. Nun wurde neutralisierte Formaldehydlösung und so viel 0,1-n-Salzsäure (abgemessene Menge) zugesetzt, daß das  $\text{pH}$  unter 7 sank und erneut potentiometrisch titriert. Diese letzte Titra-

tion (Kurve c) entspricht der eigentlichen Formoltitration. Die Kurven b und c verlaufen nicht parallel, sondern konvergieren im sauren Gebiet. Die Formolzahl entspricht jeweils dem horizontalen Abstand der beiden Kurven (ml Lauge) bei einem bestimmten pH. Im neutralen Bereich findet man etwas niedrigere Formolzahlen als im alkalischen Gebiet. Bei pH 8,5 verlaufen die Kurven bereits flacher, die Methode wird hier ungenauer. Für die Formolzahlbestimmung in Honig scheint pH = 8,0 optimal zu sein.

### Bestimmung von pH, Säure, Lacton und Formolzahl in einem Arbeitsgang

Für alle weiteren Versuche haben wir nach der am Schluß dieser Arbeit mitgeteilten Vorschrift gearbeitet. Hier sollen nur die Begründung der Methodik und einige Ergänzungen mitgeteilt werden.

Je 10 g Honig wurden in 25 ml kohlensäurefreiem Wasser gelöst und das pH gemessen. Wegen der puffernden Wirkung des Honigs bleibt das pH beim Verdünnen mit Wasser annähernd konstant, worauf bereits *Stitz* und *Szonntag*<sup>10</sup> hingewiesen haben. Für 10 g Honig, gelöst in 10 ml oder 50 ml Wasser fanden wir den gleichen pH-Wert. Für die Titration der freien Säure und des Lactongehaltes haben wir als Endpunkt pH = 7,0 gewählt, weil dort der Äquivalenzpunkt für die Säuretitration liegt. Die Formolzahlbestimmung wurde dagegen bei pH = 8,0 ausgeführt, weil sich dieses pH als optimal erwiesen und von verschiedenen Autoren die Formolzahlen in Lebensmitteln ungefähr bei diesem pH ausgeführt worden sind.

In einer ersten Titration mit 0,1-n-Natronlauge bis pH = 7,0 wurde die freie titrierbare Säure bestimmt. Anschließend wurde zur Verseifung der Lactone ein gemessener Überschuß an 0,1-n-Natronlauge zugesetzt, 1 Minute gewartet und mit 0,1-n-Säure auf pH = 7,0 zurücktitriert. Die bei dieser zweiten Titration vom Honig verbrauchte Lauge entspricht dem Lactongehalt. Lactone werden erfahrungsgemäß ziemlich rasch hydrolysiert. Bei Verlängerung der Hydrolysenzeit werden allerdings etwas höhere Lactonwerte gefunden, wie nachstehendes Beispiel zeigt (Reaktion bei Zimmertemperatur und unter Ausschaltung der Luftkohlensäure).

Hydrolysenzeit	1 Minute	5 Minuten	15 Minuten
pH-Wert	3,90	3,90	3,85
Freie Säure	1,56	1,56	1,58
<b>Lacton</b>	<b>1,05</b>	<b>1,23</b>	<b>1,29</b>
Säure + Lacton	2,61	2,79	2,87
Formolzahl	0,89	0,90	0,86

Um die Lactone quantitativ zu erfassen, müßte man nach dem Alkalizusatz längere Zeit ( $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde) warten, bevor man zurücktitriert. *White* und Mitarbeiter haben jedoch sofort nach dem Laugenzusatz ohne Wartezeit zurücktitriert. Um die Methode nicht allzu sehr abzuändern, und um Zeit zu sparen,

haben wir die Reaktionszeit auf 1 Minute festgelegt. Die Resultate sind auf diese Weise gut reproduzierbar.

Unmittelbar nach beendeter Lactonbestimmung wird die Formolzahl bestimmt. Die Lösung wird zunächst auf  $\text{pH} = 8,0$  titriert, dann mit 15 ml Formaldehydlösung, die ebenfalls auf  $\text{pH} = 8,0$  eingestellt ist, versetzt und 1 Minute gewartet. Dabei sinkt das  $\text{pH}$ . Nun titriert man erneut auf  $\text{pH} = 8,0$ . Der Alkaliverbrauch bei der letzten Titration (nach dem Formaldehydzusatz) entspricht der Formolzahl. Die Formolzahl ist gut reproduzierbar. Aus 20 Formolzahlbestimmungen, die an verschiedenen Tagen innerhalb von 3 Wochen mit dem gleichen Honig durchgeführt wurden, berechnete sich ein Mittelwert  $\bar{x} = 1,28$ . Die Standardabweichung betrug  $s = \pm 0,037$ . Der Wiederholstreubereich für die statistische Sicherheit  $P = 95\%$  beträgt  $= \pm 0,078$ . Dies bedeutet, daß unter 20 Bestimmungen höchstens ein Wert vorkommt, der um mehr als  $\pm 0,08$  vom Mittelwert abweicht.

### Untersuchung von Honigen (pH, Säure, Lacton und Formolzahl)

Wir haben die  $\text{pH}$ -Werte, die Säure- und Lactongehalte, sowie die Formolzahlen von 26 Schweizer Honigen, 39 ausländischen Honigen und einigen Zuckerrübenhonigen nach der am Schluß dieser Arbeit angegebenen Methode untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 3 aufgeführt. Sehr alte Schweizer Honige, die in der Versuchsanstalt Liebefeld-Bern mehr als 20 Jahre gelagert worden waren, haben wir ebenfalls untersucht. Diese dunkel verfärbten Honige (mit hohem Hydroxymethylfurfurolgehalt) zeigten durchaus normale Werte für  $\text{pH}$ , Säure-, Lactongehalt und Formolzahl.

*White*<sup>8, 9</sup> und Mitarbeiter geben die Säure- und Lactongehalte in Milliäquivalenten pro kg Honig an. Da sich in der Lebensmittelchemie für die Formolzahl die Angabe in ml n-Lauge pro 100 g Substanz allgemein durchgesetzt hat, haben wir auch die Säure- und Lactongehalte in gleichen Maßeinheiten ausgedrückt, um vergleichbare Werte zu erhalten. Damit sie mit den von *White* veröffentlichten vergleichbar werden, müßte man unsere Resultate mit 10 multiplizieren.

Die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Kennzahlen sind in den Figuren 4 und 5 als Säulendiagramme dargestellt worden.

### pH-Wert

Die  $\text{pH}$ -Werte der Schweizer Honige schwanken innerhalb eines recht großen Bereiches ( $\text{pH} = 3,4$  bis  $5,5$ ), und bilden im Häufigkeitsdiagramm mehrere scharf ausgeprägte Maxima, was zweifellos mit den stark wechselnden klimatischen Bedingungen der verschiedenen Landesgegenden und unterschiedlichen Trachtquellen zusammenhängt.

Bei den von uns untersuchten ausländischen Honigen (vorwiegend mexikanischer Provenienz) dagegen liegen die  $\text{pH}$ -Werte im Häufigkeitsdiagramm in einem viel engeren Bereich ( $\text{pH} = 3,4$  bis  $4,0$ ).

*White*<sup>9</sup> und Mitarbeiter haben für amerikanische Honige ähnliche  $\text{pH}$ -Schwankungen beobachtet, wie wir bei den Schweizer Honigen.

Tabelle 3

Nr.			pH-Wert	Freie Säure	Lacton	Säure + Lacton	Formolzahl
	<i>Schweizer Honige</i>						
1	Wald-Blütenhonig, Reinach BL	1961	4.71	2.52	0.53	2.85	0.61
2	Berghonig	1961	3.90	1.16	0.53	1.69	0.75
3	Rotklee honig	1961	3.40	1.83	1.36	3.19	0.40
4	Berghonig	1961	3.90	1.08	0.70	1.78	0.57
5	Mischhonig	1960	3.60	1.85	0.45	2.30	0.53
6	Frühjahrshonig	1960	3.95	1.28	0.59	1.87	0.50
7	Tessiner Standardhonig		5.10	1.21	0.50	1.71	0.60
8	Waldhonig	1961	5.07	1.63	0.23	1.86	0.28
9	Berghonig	1961	3.60	0.86	0.67	1.53	0.31
10	Frühjahrshonig	1960	4.10	1.23	0.50	1.73	0.45
11	Waldhonig	1961	5.11	1.53	0.19	1.72	0.35
12	Waldhonig	1961	4.80	1.86	0.25	2.11	0.32
13	Rotklee honig + Waldeinschlag	1961	4.45	1.08	0.21	1.29	0.23
14	Berghonig	1961	3.95	1.24	0.80	2.04	0.44
15	Wald-Blütenhonig, Therwil	1961	4.60	3.10	0.63	3.73	0.78
16	Wald-Blütenmischhonig		4.70	2.50	0.35	2.85	0.29
17	Blütenhonig mit etwas Waldhonig Haslen, Kt. Appenzell		4.80	2.14	0.31	2.45	0.61
18	Edelkastanienhonig, Tessin		5.45	0.68	0.38	1.06	0.36
19	Blütenhonig		3.90	0.96	0.53	1.49	0.43
20	Waldhonig		4.65	2.34	0.38	2.72	0.29
21	Berghonig, Mürren BE	1958	4.70	1.22	0.64	1.96	0.34
22	Blütenhonig		4.45	2.46	0.82	3.28	0.68
23	«Stadt»-Honig Blütenhonig Bern-Stadt	1961	4.40	1.80	0.55	2.35	0.73
	<i>20jährige Schweizer Honige</i>						
24			4.22	2.65	0.79	3.44	0.38
25			4.35	2.80	0.75	3.55	0.38
26			4.40	3.22	0.83	4.05	0.49
	<i>Zuckerfütterungshonige</i>						
27			3.85	0.51	0.40	0.91	0.16
28			3.75	0.48	0.34	0.82	0.14
29			3.80	0.60	0.64	1.24	0.20
30			3.92	0.68	0.37	1.05	0.23
31			4.00	0.77	—	—	0.44
	<i>Kunsthonige</i>						
32	Handelsware (H)		3.60	0.93	0.23	1.16	0.28
33	Handelsware (M)		3.50	1.37	0.23	1.60	0.29

Nr.		pH-Wert	Freie Säure	Lacton	Säure + Lacton	Formolzahl
	<i>Mexikanische Honige</i>					
1	«Oro de Yucatan»	3.98	1.71	1.19	2.90	1.28
2	«Oro de Yucatan»	3.72	2.07	1.38	3.45	1.04
3	«Oro de Yucatan»	3.60	1.92	1.44	3.36	1.43
4	«Oro de Yucatan»	3.60	1.96	1.32	3.28	1.53
5	«Oro de Yucatan»	3.75	1.94	1.42	3.36	1.07
6	«Oro de Yucatan»	3.61	1.82	1.44	3.23	0.82
7	«Oro de Yucatan»	3.65	2.45	1.83	4.28	0.68
8	«Oro de Yucatan»	3.70	2.44	1.54	3.98	1.06
9	«Oro de Yucatan»	3.61	2.20	1.22	3.42	0.60
10	«Oro de Yucatan»	3.80	2.36	1.58	3.94	1.17
11	«Oro de Yucatan»	3.80	2.06	1.77	3.43	1.11
12	«Oro de Yucatan»	3.80	1.95	1.25	3.20	0.93
13	«Oro de Yucatan»	3.80	2.00	1.35	3.35	1.04
14	«Oro de Yucatan»	3.80	2.26	1.34	3.60	0.57
15	«Oro de Yucatan»	3.75	2.04	1.41	3.45	0.51
16	«Oro de Yucatan»	3.80	1.60	1.06	2.66	0.94
17	«Oro de Yucatan»	3.80	1.61	1.07	2.68	0.60
18	«Oro de Yucatan»	3.84	2.01	1.03	3.04	1.06
19	«Oro de Yucatan»	3.65	2.11	1.32	3.43	0.56
20	«Oro de Yucatan»	3.80	1.70	1.24	1.94	1.28
21	«Oro de Yucatan»	3.80	1.60	1.06	2.66	0.70
22	Ohne Herkunftsangabe	3.65	2.43	1.77	4.21	0.64
23	Ohne Herkunftsangabe	3.78	2.05	1.51	3.56	0.90
24	Ohne Herkunftsangabe	3.80	2.26	0.52	3.78	1.08
25	Ohne Herkunftsangabe	3.70	2.08	1.32	3.40	0.91
	<i>Europäische Honige</i>					
26	Steirischer Waldhonig	4.75	1.90	0.45	2.35	0.47
27	Franz. Lavendelblütenhonig, unpast.	3.48	1.28	1.01	2.29	1.01
28	Franz. Lavendelblütenhonig, past.	3.48	1.29	0.99	2.28	1.02
29	Franz. Mischhonig, unpast.	3.65	1.60	0.96	2.56	0.95
30	Franz. Lavendelblütenhonig, unpast.	3.45	1.29	1.01	2.30	1.02
31	Franz. Lavendelblütenhonig, unpast.	3.50	1.35	0.97	2.32	1.00
	<i>USA-Honige</i>					
32	USA-Honig	3.90	1.09	0.67	1.76	0.50
33	USA-Honig	3.90	1.10	0.62	1.72	0.47
34	USA-Honig	3.60	1.14	0.57	1.71	0.35
35	USA-Honig	3.90	1.95	0.75	2.70	—
36	USA-Honig	3.90	1.78	0.68	2.46	0.66
37	USA-Honig	3.60	1.55	0.92	2.47	0.35
38	USA-Honig	3.62	1.39	0.73	2.12	0.44
39	USA-Honig	3.45	1.41	0.93	2.34	0.33

Abbildung 4  
Häufigkeitsverteilung

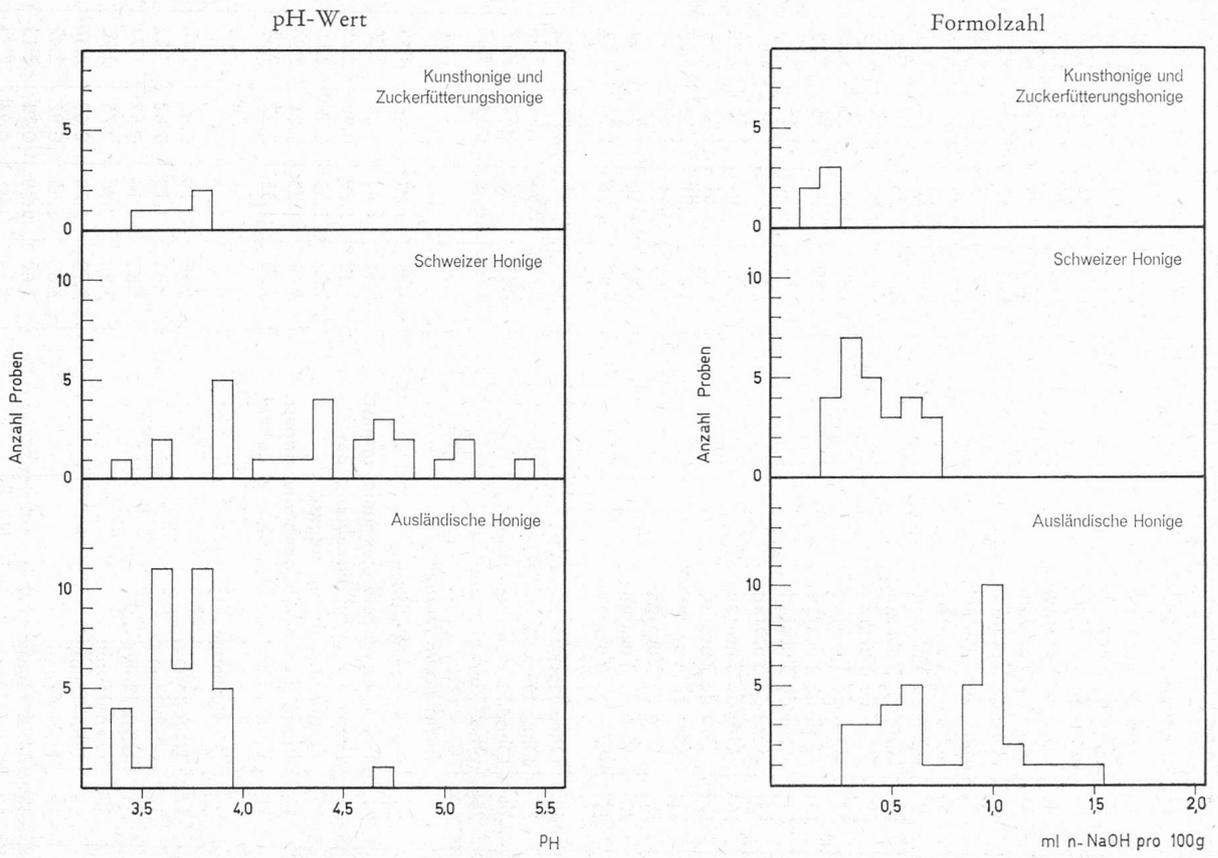
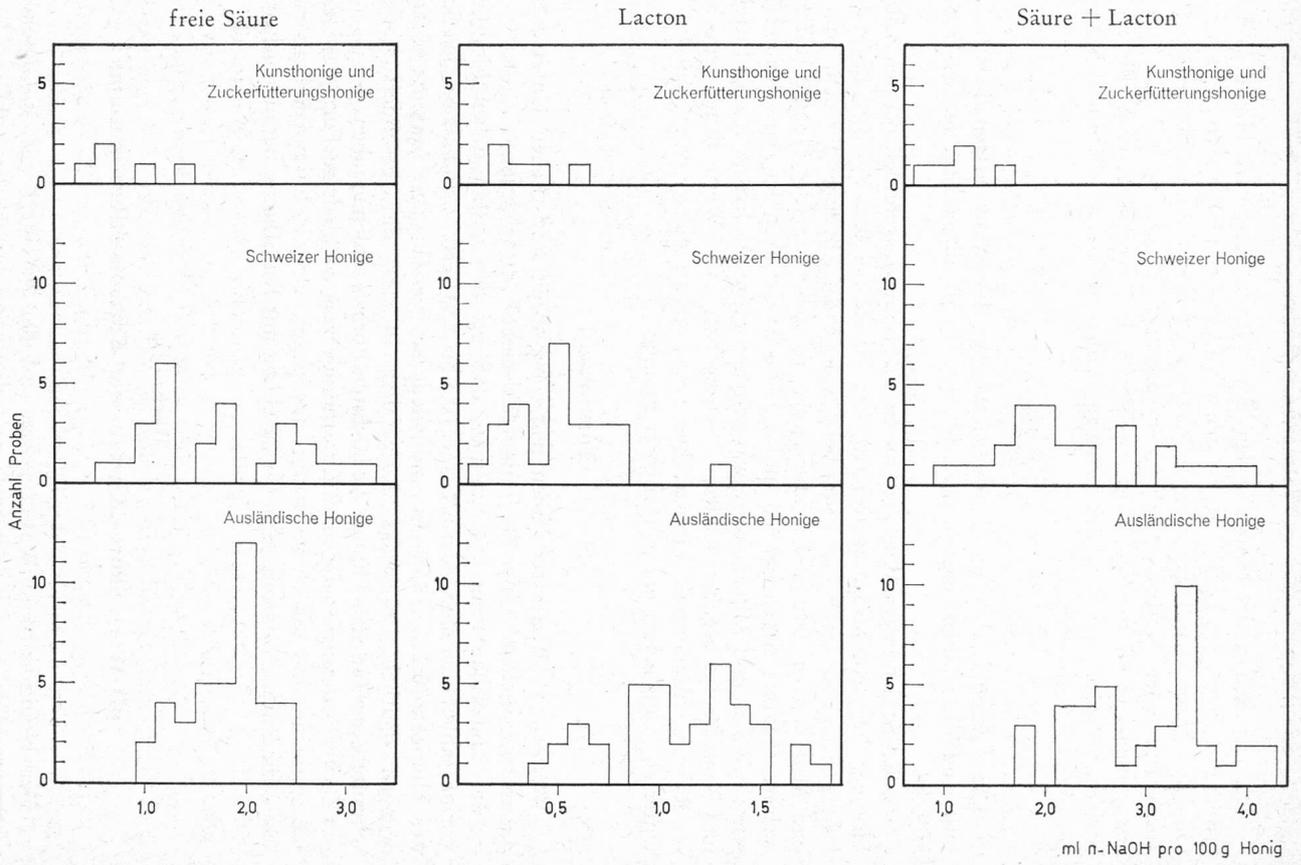


Abbildung 5  
Häufigkeitsverteilung



## Titrierbare Säure

Die freie titrierbare Säure bewegt sich bei den Schweizer Honigen in einem größeren Bereich (0,6 bis 3,2) als bei den ausländischen Honigen. Für die Schweizer Honige ergeben sich 3 ausgeprägte Maxima, während die ausländischen Honige annähernd einer Normalverteilung entsprechen. Unsere Werte sind durchwegs etwas niedriger als die von *White*, weil wir als Äquivalenzpunkt für die freie, titrierbare Säure bis  $\text{pH} = 7,0$  festgelegt haben, während *White* und Mitarbeiter auf  $\text{pH} = 8,5$  titrierten.

## Lacton

Die Lactongehalte der Schweizer Honige liegen im allgemeinen niedriger und sind über einen engeren Bereich verteilt, als diejenigen der ausländischen Honige.

In den Säulendiagrammen sind mehrere Maxima ausgebildet. Bei den Schweizer Honigen liegt ein Maximum bei 0,3, das zweite bei 0,5. Bei den ausländischen Honigen liegt ein erstes Maximum bei 0,6. Es entspricht ungefähr dem von *White* und Mitarbeitern gefundenen Mittelwert für amerikanische Honige (0,7). Zwei weitere Maxima liegen bei 1,0 und 1,3, sie entsprechen lactonreichen Honigen, wie sie *White* und Mitarbeiter etwas seltener gefunden haben. Zuckerfütterungs- und Kunsthonige ergaben niedrige Lactongehalte. Die Werte liegen jedoch noch im Rahmen für normale Honige. Der Lactongehalt bietet somit kein Indiz zur Unterscheidung echter und verfälschter Honige.

## Formolzahl

*White* und Mitarbeiter haben leider bei ihren statistischen Untersuchungen der amerikanischen Honige die Formolzahl nicht berücksichtigt.

Im Säulendiagramm erkennt man, daß bei den ausländischen Honigen die Formolzahlen über ein weiteres Gebiet (0,3 bis 1,5) verteilt sind als bei den Schweizer Honigen (0,2 bis 0,7). Es sind wiederum verschiedene Maxima mehr oder weniger deutlich ausgeprägt. Aufgefallen ist uns, daß besonders stark verschmutzte ausländische Honige die höchsten Formolzahlen ergaben.

Zuckerfütterungshonige und Kunsthonige zeigten niedrige Formolzahlen. Die Unterschiede sind jedoch zu wenig ausgeprägt, um die Formolzahl als sicheres Indiz für Zuckerfütterung oder Verfälschung mit Kunsthonig heranzuziehen.

## Methodik

### pH-Wert, Säure-, Lacton- und Formolzahlbestimmung

#### Prinzip

Der Honig wird in Wasser gelöst und der *pH-Wert* mittels Glaselektrode gemessen. Mit 0,1-n-Lauge wird hierauf die *freie Säure* titriert ( $\text{pH} = 7,0$ ).

Anschließend wird mit einem Überschuß an 0,1-n-Lauge stark alkalisch gemacht, um die Lactone zu verseifen. Mit 0,1-n-Säure wird der Laugenüberschuß zurücktitriert. Die Differenz im Alkaliverbrauch entspricht dem vorhandenen *Lacton*. Die Lösung wird nun auf  $\text{pH} = 8,0$  titriert, dann neutralisierte Formaldehydlösung zugesetzt, (worauf das  $\text{pH}$  sinkt) und nochmals auf  $\text{pH} = 8,0$  titriert. Der Laugenverbrauch bei der letzten Titration entspricht der *Formolzahl*.

### *Definition*

Die Formolzahl gibt die Anzahl ml 1 n-Lauge an, die 100 g Honig bei der Formoltitration verbrauchen, wobei die Honiglösung nach Hydrolyse der Lactone auf  $\text{pH} 8,0$  eingestellt, dann mit Formaldehyd versetzt und wiederum auf  $\text{pH} = 8,0$  titriert wird.

### *Reagenzien*

- a) *Natronlauge*, 0,1 n- eingestellt;
- b) *Salzsäure* 0,1-n;
- c) *Formaldehydlösung* ca. 35 0/0. Unmittelbar vor Gebrauch wird die Lösung mit Lauge auf  $\text{pH} = 8,0$  eingestellt (Glaselektrode).

### *Geräte und Apparaturen*

- a) *Magnetrührer*;
- b) *pH-Meßgerät* mit Glaselektrode;
- c) 10- oder 20-ml-*Präzisionsbürette* eingeteilt in 0,02 ml mit fein ausgezogener Spitze. Kolbenbüretten sind besonders gut geeignet.

### *Ausführung der Bestimmung*

a) *pH Messung*. 10,00 g Honig werden in einem 50- oder 100-ml-Becherglas abgewogen, mit 25 ml Wasser versetzt und mittels Glasstab oder Magnetrührer gerührt, bis der Honig gleichmäßig gelöst ist. Die Glaselektrode wird eingetaucht und unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer sofort das  $\text{pH}$  gemessen.

*Bemerkung 1.* Die verschiedenen Bestimmungen sind unmittelbar nacheinander auszuführen. Der Honig ist erst unmittelbar vor der Bestimmung in Wasser aufzulösen. Läßt man die Honiglösungen längere Zeit stehen, verändert sich der Lacton- und Säuregehalt.

b) *Titrierbare Säure*. Aus einer Bürette läßt man unter ständigem Rühren in rascher Tropfenfolge 0,1-n-Natronlauge zufließen, bis das  $\text{pH} = 7,0$  erreicht ist. Die Titration ist so zu leiten, daß der Endpunkt nach 40–60 Sekunden erreicht ist. Der Laugenverbrauch nach 60 Sekunden wird notiert. = a ml.

*Bemerkung 2.* Wegen der Hydrolyse der Lactone sinkt das  $\text{pH}$  nach einiger Zeit. Die Titration gilt aber nach 1 Minute als beendet.

c) *Lactongehalt*. Nachdem der Endpunkt ( $\text{pH} = 7,0$ ) erreicht und der Laugenverbrauch a notiert ist gibt man aus der gleichen Bürette weitere 4,5 bis 5 ml 0,1-n-Lauge zu, worauf das  $\text{pH}$  auf 9,8 ansteigt, wartet 1 Minute und gibt mittels Vollpipette 5,00 ml 0,1-n-Salzsäure zu. (Bürette weder auffüllen noch Bürettenstand

verändern). Das pH sinkt wieder unter 7. Nun wird aus der gleichen Bürette mit 0,1-n-Natronlauge langsam erneut auf  $\text{pH} = 7,0$  titriert. Das pH bleibt konstant (kein Rückgang). Der Laugenverbrauch (b) nach der 2. Titration wird notiert. In einem späteren Versuch (nach Beendigung der Formoltitration) ist der Laugenverbrauch (d) für die Neutralisation von 5,00 ml 0,1-n-Salzsäure (gleiche Vollpipette benutzen) zu ermitteln (Verbrauch e). Die nach der Hydrolyse der Lactone zur Neutralisation der entstandenen Säure verbrauchte Lauge entspricht dem Lactongehalt.

d) *Formoltitration*. Nach der Lactonbestimmung wird die austitrierte Lösung zunächst mit 0,1-n-NaOH auf  $\text{pH} = 8,0$  titriert (Bürettenstand [c] notieren) und mit 15 ml neutralisierter Formaldehydlösung versetzt, worauf das pH sinkt. Man wartet 1 Minute und titriert aus der gleichen Bürette mit 0,1-n-Natronlauge langsam bis  $\text{pH} = 8,0$ . Der Laugenverbrauch (d) nach dieser letzten Titration wird notiert.

### Berechnung

- a) *Freie titrierbare Säure*, in ml n-NaOH pro 100 g Honig = a;  
*Ber. als Äpfelsäure* in % =  $0,067 \cdot a$ ;  
 b) *Lactone* ber. in ml n-NaOH pro 100 g Honig =  $b - a - e$  oder  $b - (a + e)$ ;  
 c) *Formolzahl* in ml n-NaOH pro 100 g Honig =  $d - c$ .

Es bedeuten

- a = ml 0,1-n-NaOH-Verbrauch nach der 1. Titration (für die freie titrierbare Säure  $\text{pH} = 7,0$ );  
 b = ml 0,1-n-NaOH nach der Verseifung der Lactone. (2. Titration auf  $\text{pH} = 7,0$ );  
 c = ml 0,1-n-NaOH nach der 3. Titration ( $\text{pH} = 8,0$ );  
 d = ml 0,1-n-NaOH nach Formaldehydzusatz ( $\text{pH} = 8,0$ );  
 e = ml 0,1-n-NaOH verbraucht für die Neutralisation von 5 ml 0,1-n-Salzsäure.

### Zusammenfassung

1. Es wird kurz das Prinzip der Formoltitration erläutert und die bisher in der Literatur mitgeteilten Formolzahlen von Honig werden diskutiert.
2. Die Formoltitration mit Phenolphthalein als Indikator ist wegen des oft unscharfen Umschlages nicht sehr genau. Die potentiometrische Titration mittels Glaselektrode ist einfacher und genauer.
3. Die bei der potentiometrischen Titration von Honig mit Alkalilauge erhaltenen Titrationskurven weisen gewisse Unregelmäßigkeiten auf. Diese sind einerseits auf die Verseifung des im Honig enthaltenen Gluconsäurelactons, andererseits auf die Pufferwirkung des Zuckers im alkalischen Bereich zurückzuführen (Enolbildung).
4. Die von *White* und Mitarbeitern angegebene Methode zur Säure- und Lactonbestimmung im Honig wurde etwas verbessert und im gleichen Arbeitsgang noch die Formolzahl bestimmt.
5. 39 ausländische und 26 Schweizer Honige, sowie einige Zuckerfütterungs- und Kunsthonige wurden untersucht und die Resultate diskutiert.

## Résumé

1. Examen de la détermination de l'indice de formol du miel (39 miels étrangers, 26 miels suisse et quelques miels artificiels). Le titrage en présence de phénolphtaléine n'est pas très exact, par suite de l'imprécision fréquente du virage; le titrage potentiométrique (électrode de verre) est plus simple et plus exact.
2. Certaines irrégularités ont été constatées dans les courbes de titrage potentiométrique du miel (titrage avec un alcali). Ces irrégularités sont causées d'une part par l'hydrolyse de la gluconolactone présente dans le miel et, d'autre part, par l'effet tampon du sucre en milieu alcalin.
3. La méthode de *White* et collaborateurs pour le dosage de l'acidité et de la teneur en lactone du miel a été améliorée et on y a incorporé la détermination de l'indice de formol.

## Summary

Determination of the formol number in various samples of honey. The potentiometric determination (glass electrode) of this number is easier and more accurate than the titration in presence of phenolphthaleine. Certain irregularities have been observed in the potentiometric titration: they were caused by the hydrolysis of the gluconolactone present in honey and by the buffering power of sugar in alkaline medium.

## Literatur

- 1 *Taylor W. H.*: The Analyst Journ. of the Soc. Anal. Chemistry **82**, 488—498 (1957).
- 2 *Tillmans und Kiesgen*: ZUL **53**, 131 (1927).
- 3 *Gottfried A.*: ZUL **57**, 559 (1929).
- 4 *Niethammer Anneliese*: ZUL **58**, 530 (1929).
- 5 Schweiz Lebensmittelbuch, 4. Aufl., S. 158 (1937).
- 6 A. O. A. C. Offic. Methods of Analysis of the Assoc. off. Agric. Chemists, 7. Edition Washington, S. 520 (1950).
- 7 *Woidich K., Schmid L. und Gnauer H.*: ZUL **104**, 101 (1956).
- 8 *White J. W., Petty Jeanne und Hager R. B.*: Journ. Assoc. Off. Agric. Chemists **41**, 194—197 (1958).
- 9 *Whithe J. W., Riethof Mary L., Subers Mary H. und Kushnir Irene*: «Compositions of American Honeys» Technical Bulletin 1961 Agricultural Research Services, United States, Departement of Agriculture, Washington (1962).
- 10 *Stitz J. und Szonntag J.*: ZUL **63**, 215 (1931).
- 11 *Schuette H. A. und Templin V.*: Journ. Assoc. Off. Agric. Chem. **13**, 142 (1930) Referat in ZUL **68**, 654 (1934).