

Klasse:

80. C. 8012 **Ringofen** mit in die Aussenwandungen gelegten Ranchkanälen. Johann Fedor Czak, Budapest. 25. 1. 99.
 12. C. 8165. **Sätele**, Darstellung. Dr. Georg Cohn, Görlitz. 30. 3. 99.
 10. Sch. 14 941. **Verkokungsverfahren**, insbesondere für Koblen mit geringer Backfähigkeit. H. Schild, Bochum. 29. 6. 99.

Patentversagung.

12. Sch. 12 521. **Moschus**, Herstellung von künstlichem — ans Bernsteinkampher. 4. 4. 98.

Klasse: **Eingetragene Waarenzeichen.**

2. 41 662. **Antirhinol** für Arznei- und Heilmittel. Dr. A. Bernard, Berlin. A. 25. 9. 99. E. 8. 1. 1900.
 6. 41 691. **Graphol** für ein Kesselsteinmittel. H. Wilhelm, Leipzig-Plagwitz. A. 18. 11. 99. E. 10. 1. 1900.
 2. 41 686. **Hydragol** für ein pharmaceutisches Product. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. A. 27. 11. 99. E. 10. 1. 1900.
 2. 41 865. **Stomapedin** für ein Heilmittel für Maul- und Klaneuseuche. Ed. Büsing, Schwaigern b. Heilbronn. A. 18. 11. 99. E. 10. 1. 1900.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hamburger Bezirksverein.

Die letzte Sitzung fand am 20. December im kleinen Hörsaal des Naturhistorischen Museums in Hamburg statt. Den Vorsitz führte Herr Dr. Langfirth.

Nach Erledigung der geschäftlichen Angelegenheiten nahm Herr Hett das Wort zu dem Vortrage über

Analyse und Beurtheilung von gelbem Bienenwachs.

Die gebräuchlichsten Fälschungsmittel für Bienenwachs sind: Paraffin und Ceresin, dann sog. Wachscompositionen, d. s. Mischungen aus Japan-talg, Stearinäure und Paraffin, bez. Ceresin, oder aber Talg, Stearinäure und Paraffin oder Ceresin. Es ist leicht, diese Compositionen so herzustellen, dass sie genau die Säure-, Verseifungs- und Verhältniszahlen des reinen Bienenwachses besitzen. Selten habe ich einen Zusatz von Talg, einen solchen von Harz noch garnicht beobachtet. Dagegen verdient der Wassergehalt im Allgemeinen wohl etwas mehr die Aufmerksamkeit der Chemiker, denn derselbe bewegt sich durchaus nicht immer in den von Benedikt angegebenen bescheidenen Grenzen. Hin und wieder kommen auch Vermischungen mit Wachsen von anderen Insecten, wie Hummel- und Cicadenwachs, vor. Ohne auf eine Anzahl veralteter und überholter Prüfungsverfahren einzugehen, will ich mich zur Besprechung der jetzt wohl allgemein benutzten Methoden wenden.

Ehe man zur Analyse schreitet, schmilzt man die Probe zweckmässig in einer blanken Nickelschale zusammen. Man lässt erstarren und löst dann durch Erwärmen der Schale den Wachskuchen heraus. Wasser und Schmutz haben sich am Boden abgesetzt und man kann dann meistens das reine Wachs zur Analyse entnehmen, ohne eine Filtration desselben nöthig zu haben. Die Untersuchung beginnt mit der Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen; ferner wird das spezifische Gewicht bei 15° bestimmt und weiter eine qualitative Prüfung auf Stearinäure vorgenommen. Im Zweifelsfalle bestimmt man auch die Kohlenwasserstoffe.

Zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen übergießen wir 5 g des Wachses in einem Jenenser Kolben mit ca. 30 ccm neutralisiertem Alkohol, erwärmen, bis das Wachs geschmolzen ist und titriren die freie Säure

unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{2}$ -normal-alkoholischer Kalilauge, fügen dann noch etwa 30 ccm der Lauge hinzu, kochen etwa eine Stunde am Rückflusskühler und titriren den Überschuss des Alkalies mit Normal-säure zurück. Während des Siedens setzt man den Kolben zweckmässig auf eine mit einem kreisförmigen Ausschnitt versehene Asbestplatte, so dass die nicht mit Flüssigkeit bedeckte Kolbenwand nicht überhitzt werden kann. Der zurückfliessende Alkohol spült dann alle sich an der Kolbenwand hinaufziehenden Wachstheilchen immer wieder in die Lauge zurück. Es ist uns so nie passirt, dass eine Verseifung unvollständig geblieben wäre. Vielfach ist über schwere Verseifbarkeit des Bienenwachses geklagt worden, und Benedikt und Mangolt haben deshalb sogar vorgeschlagen, das Wachs mit ganz starker Kalilauge zu verseifen, die Seife zu zersetzen und in dem so erhaltenen „aufgeschlossenen Wachs“ die Gesamtsäure zu bestimmen. Ich kann keinen Vorzug an dieser Methode entdecken; sie ist durchaus nicht sicherer, wohl aber viel umständlicher als das directe Verfahren, welches, richtig ausgeführt, immer leicht und sicher zum Ziele führt. Henriques hat seine Methode der kalten Verseifung mit Erfolg auch auf Bienenwachs angewendet; ich habe dieses Verfahren nicht selbst probirt, glaube aber gern, dass es einfach und zuverlässig ist, man wird aber wohl nicht immer die dafür nötige lange Zeit zur Verfügung haben.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wird wohl allgemein die Schwimmprobe angewendet. Man lässt das geschmolzene Wachs in Alkohol tropfen, die so erhaltenen Wachsperlen lässt man einige Zeit bei niedriger Temperatur liegen und bringt sie dann in Alkohol von 15° , dessen Stärke man so einstellt, dass die Perlen gerade darin schweben. Man macht immer eine grössere Anzahl von Perlen und nimmt den Grad der Stärke des Alkohols als den richtigen an, bei dem keine Perle mehr am Boden des Gefässes liegen bleibt.

Bei der Prüfung auf Stearinäure kocht man 2 g des Wachses mit 20 ccm Alkohol von 80 Vol.-Proc., lässt erkalten, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit der doppelten Menge Wasser und schüttelt wiederholt stark. Bei Gegenwart von Stearinäure, welche auf Wachscomposition schliessen lassen würde, scheidet sich dieselbe als feine flimmernde Krästallchen ab. Bei dieser Probe ist aber grosse Vorsicht geboten, da auch reine Wachse in der

Regel Ausscheidungen geben, welche, z. Th. wenigstens, krystallinisch sind und leicht mit Stearinsäure verwechselt werden können. Die Gegenwart derselben kann man nur dann als erwiesen ansehen, wenn die flimmernde Ausscheidung bald und kräftig nach dem Verdünnen und starken Schütteln des alkoholischen Auszuges eintritt. Buchner hat diese Prüfung quantitativ gestaltet, indem er 5 g der Probe mit 100 ccm Alkohol von 80 Vol.-Proc. am Rückflusskühler kocht, abkühlt, filtrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates die vorhandene freie Säure titriert und den Verbrauch an Milligrammen Kalihydrat auf 1 g Wachs bezieht. Er glaubt aus der so erhaltenen Säurezahl die Menge der gegenwärtigen Composition berechnen zu können; das ist aber nicht immer zulässig, denn es giebt reine Wachse, welche an Alkohol mehr Säure abgeben, als es gewöhnlich der Fall ist, und man könnte dann ziemlich bedeutende Mengen von Composition herausrechnen, wo gar keine vorhanden ist. So würden sich z. B. in einer Probe von reinem Madagascarwachs, welche in unserm Besitz ist, nach Buchner 15 Proc. Composition berechnen.

Wenn ein Wachs ganz rein oder im Gegentheil nicht gar zu bescheiden gefälscht ist, so kommt man mit diesen Bestimmungen leicht zu einem sicheren Urtheil. Es kommen aber nicht selten Fälle vor, in denen das specifische Gewicht, Säure-, Verseifungs- und Verhältniszahlen hart an der Grenze liegen, und besonders solche, in denen die Prüfung auf Stearinsäure ein unsicheres Resultat giebt. Um in solchen Fällen sicheren Aufschluss zu erhalten, halte ich die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe für den besten Weg. A. und P. Buisine haben dafür ein Verfahren angegeben, welches darin besteht, das Wachs mit Ätzkali zu schmelzen, die erhaltene Masse zu pulverisiren, das Pulver mit Kalikalk zu mischen und die Mischung in einem Quecksilberbade auf 250° so lange zu erhitzen, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird, also aller Wachsalkohol in das Kalisalz der entsprechenden Säure verwandelt ist. Die Reactionsmasse wird dann gepulvert und derselben die Kohlenwasserstoffe durch Äther oder Benzin entzogen.

Diese Ausführungsweise ist nicht bequem. Das Verseifen einer bestimmten Menge Wachs mit Ätzkali und das Pulvern der erhaltenen Masse quantitativ durchzuführen, ist bei der harten und zähen Beschaffenheit derselben eine sehr missliche Sache. Wir haben deshalb das Verfahren etwas modifizirt und glauben so leichter zum Ziele zu kommen. Als Reactionsgefässe dienen starkwandige Probirgläser von hartem Glase, welche in einem kleinen doppelwandigen Luftbade erhitzt werden können, und zwar so, dass die obere Hälfte der Röhren aus demselben herausragt. Zur Ausführung bringen wir 1 g des Wachses in das Rohr, setzen dasselbe in das geheizte Luftbad und lassen schmelzen, dann werden 4 g entwässertes, mässig fein gepulvertes Atzkali langsam so zugegeben, dass alles Wachs von demselben aufgesaugt wird. Zur grösseren Sicherheit kann man dann noch eine dünne Schicht Kalikalk darüber geben. Das Rohr wird nun mit einem durchbohrten Gummistopfen, in dem sich ein Gasableitungsrohr befindet, welches man in Wasser eintauchen lässt, verschlossen. So zugerichtet wird

das Rohr in dem Luftbade langsam auf 250° erhitzt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis das Aufhören von Gasentwickelung die Beendigung der Zersetzung anzeigt, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Dann lässt man das Rohr erkalten, giebt 3 ccm Wasser zur Schmelze und erwärmt wieder 1 Stunde auf ca. 100°, wodurch die Schmelze erweicht und dann leicht mit Hülfe eines Metallstabes aus dem Rohr heraus und in eine Reibscheide gebracht werden kann. Das Rohr wird mit gebranntem Gyps ausgerieben, welcher dann gleichfalls in die Reibscheide zur Hauptmasse gegeben wird. Die Masse wird nun mit gebranntem Gyps innig verrieben und die Schale kurze Zeit in ein erwärmtes Luftbad gestellt. Die bald hart gewordene Masse wird nun zerrieben, das Pulver in eine Kochflasche gegeben, Rohr, Reibscheide und Pistill mit Äther in die Flasche abgespritzt, letztere an den Rückflusskühler gespannt und der Äther einige Zeit im Sieden erhalten. Dann wird die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe in ein gewogenes Kölbenchen filtrirt, mit Äther genügend nachgewaschen, der Äther abdestillirt, getrocknet und gewogen. Wenn dieses Verfahren auch nicht besonders kurz zu nennen ist, so führt es doch ohne Schwierigkeit glatt zum Ziele.

Schliesslich einige Worte über die Analysenzahlen.

In Benedikt's Analyse der Fette und Wachsarten sind folgende Zahlen für gelbes Bienenwachs angegeben:

1. Specifisches Gewicht bei 15° 0,956 bis 0,966; es finden sich noch Angaben bis zu 0,975, doch ist dabei nicht ersichtlich, ob letzteres sich nicht auf gebleichtes Wachs bezieht.

2. Säurezahlen sind angegeben von 16,8 bis 21.

3. Verseifungszahlen von 87,8 bis 107.

4. Kohlenwasserstoffe von 5 bis 13,9 Proc.

Die Zahlen bewegen sich innerhalb recht weiter Grenzen, so dass ein Wachs schon ziemlich stark verfälscht sein kann, ehe es die äussersten Grenzen auch nur erreicht. Um uns über den Werth dieser Angaben ein Urtheil zu bilden, untersuchten Dr. C. Ahrens und ich eine Anzahl notorisch reiner Bienenwachse verschiedener Provenienz und gelangten dabei zu folgenden Werthen:

Ungebleichtes Wachs aus	Spec. Gew.	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Verhältnis- zahl	Buchner- Zahl	Kohlen- wasser- stoff- Proc.
Bayern	0,964	18,67	90,30	3,84	—	15,2
Chile	0,965	18,81	90,10	3,79	2,00	15,2
Madagaskar . . .	0,970	20,30	96,80	3,77	5,91	12,8
Domingo	0,967	20,11	93,45	3,65	2,69	14,25
West-Afrika . . .	0,967	19,71	92,40	3,69	4,90	13,65
Marocco	0,968	20,94	98,89	3,72	3,80	12,90
Portugal	0,966	18,37	91,84	4,00	4,48	15,05
Türkei	0,965	19,60	92,18	3,70	3,36	15,05
Mozambique . . .	0,967	18,80	94,90	4,05	3,80	14,1
Hessen	0,964	19,15	91,89	3,80	4,70	17,35
Holstein	0,965	20,40	93,85	3,65	4,35	15,30
Hannover	0,966	19,08	91,20	3,78	—	15,20

Ferner seien hier noch mit angeführt:

Hummelwachs . .	0,973	7,8	48,3	5,2	—	25,1
Cicadenwachs I .	0,965	7,8	95,9	11,29	—	10,6
Cicadenwachs II	0,965	7,3	97,95	12,41	—	8,2

Wir haben also in diesen Proben als Grenzzahlen gefunden:

Spec. Gew.	0,964	bis 0,970
Säurezahl	18,37	- 20,94
Verseifungszahl	90,1	- 98,89
Verhältniszahl	3,60	- 4,05
Buchner-Zahl	2,00	- 5,91
Kohlenwasserstoffe	12,8	- 17,35

Benedikt gibt an:

Spec. Gew.	0,956	bis 0,966 (0,975)
Säurezahl	16,8	- 21,0
Verseifungszahl	87,8	- 107
Verhältniszahl	3,60	- 3,80
Buchner-Zahl	3,60	- 3,90
Kohlenwasserstoffe	5,0	- 13,9

Wenn ich nun auch nicht glaube, dass unsere so erhaltenen Grenzzahlen nicht noch erweiterungsfähig sind, so glaube ich doch, dass die in dem erwähnten Werke von Benedikt angegebenen Grenzen einer Correctur bedürfen. Ein Wachs mit einem spec. Gew. von 0,956 ist ganz sicher ebenso-

wenig rein wie ein solches mit einer Verseifungszahl von wesentlich über 100. Bezuglich der Kohlenwasserstoffe existieren nur einige wenige Angaben, und glaube ich mit unserer Tabelle erst den Anfang einer Statistik geschaffen zu haben.

Bei der Beurtheilung eines Bienenwachses spielen die erhaltenen Zahlen natürlich die Hauptrolle, doch lassen sich ganz scharf umschriebene Grenzzahlen nicht ein für alle Male festsetzen; vielmehr muss man von Fall zu Fall das Gesamtbild des Analysenergebnisses in Betracht ziehen. Bei groben Verfälschungen ist es ja ganz leicht, die Verunreinigung und die Art derselben nachzuweisen; ist die Verfälschung aber sehr gering, so ist die Sache oft recht schwierig. In solchen Fällen wird der Analytiker auch aus seiner persönlichen Vertrautheit mit dem Artikel noch an anderen Eigenschaften der Probe, wie Geruch, Geschmack und Consistenz, hin und wieder einen Anhalt gewinnen können, wenngleich derartige Proben nur mit grosser Vorsicht zu verwerthen sind. V.

Zum Mitgliederverzeichniss.

I. Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:

- Dr. Felix Bauer**, Chemiker, Berlin S., Adalbertstrasse 41 (durch Dr. H. Alexander). B.
Dr. G. A. Burkhardt, Chemiker der Liebig's Extract of Meat Company, Antwerpen (durch Dr. Foth). Be.
B. B. Goldsmith, President, American Lead Pencil Co., 19 E. 74th Street, New York City (durch Dr. C. Duisberg). Rh.
Dr. Arnold Heintz, Generaldirektor, Breslau, Kaiser-Wilhelmstr. 26 (durch Prof. Dr. Ahrens).
Dr. Gust. Langhans, Chemische Fabrik Rhenania, Stolberg II Rhld. (durch Dr. C. Uebel). Aa.
Geh. Medicinalrath Professor Dr. Oscar Liebreich, Berlin NW., Neustädtische Kirchstr. 9 (durch Dr. H. Alexander). B.
Leopold Müller, Chemische Producte, Berlin N., Pappel-Allee 12/13 (durch W. Heffter). B.
Dr. Nissel, Apothekenbesitzer, Miechowitz, O.S. (durch P. Maiwald). O.S.
T. J. Parker, Adresse General Chemical Co., 32 Liberty Street, New York City (durch Dr. C. Duisberg). Rh.
Prof. Dr. F. Röhmann, Breslau, Ohlaufer 36 (durch Prof. Dr. Ahrens).
Dr. phil. Paul Schottländer, Rittergutsbesitzer, Schloss Hartlieb bei Breslau (durch Prof. Dr. Ahrens).
H. Schulz, Fabrikdirektor, Kosel bei Breslau (durch Prof. Dr. Ahrens).

II. Wohnungsänderungen:

- Grahl**, Dr., Zabrze, Redenhütte, altes Werk.
Hartwig, Dr. Fritz, Fabrikdirektor, Cernik (Slavonien), Ungarn.
Hoffmann, W. A., Wiesbaden, Emserstr.
Immel, Dr. Friedr., Chemiker der Firma E. Merck, Darmstadt.
Jenkel, Dr., Adr. Anton & Alfred Lehmann, Niederschöneweide bei Berlin.
Jürgensen, Dr. und Bauschlicher, Prag - Zížkov, Karlsgasse 5.
Just, J., Chemiker, Liebschütz a. d. Moldau, Böhmen.
Kulisch, Prof. Dr., Colmar i. E.

Kitzing, H. J., vereidigter Handelschemiker und chemisch-technischer Sachverständiger, Halle, Magdeburgerstr. 34 I.

Liebrich, Dr., Weidenau a. d. Sieg.

Maiwald, P., dipl. Ing.-Chemiker, Betriebsleiter der Benzolfabrik Rud. Rüters, Zabrze, Stellinstr. 1.

Rosenlecher, R., Marxloh bei Ruhrort, Provincialstrasse 14.

Schneider, G., Königl. Schiedswardein, Friedeburg bei Freiberg i. Sa.

Seilheimer, Carl Mich., Berlin S.W., Halleschestr. 15 I

Simmich, Dr., Berlin N.W., Am Circus 10 II.

III. Verstorben:

- Dr. H. Hassenpflug**, Marburg a. d. Lahn, Universitätsstr. 29, am 10. Januar 1900.
Dr. C. Seippel, Inhaber eines chem. Laboratoriums, Unter-Barmen, Friedrich Wilhelmstr. 8, am 14. Januar 1900.

Gesammt-Mitgliederzahl: 2140.

Der Vorstand.