

Lösung von freier Nitrosalicylsäure ist zwar selbst eine gelbe — und es wird erst bei reichlich überschüssiger Mineralsäure die Lösung farblos —, doch ist dies bei der Titration kohlensäurefreier alkalischer Flüssigkeiten auf Entfärbung um so weniger von Belang, als man auch in diesem Falle mit einer außerordentlich geringen Menge des Indikators (z. B. 0,05 ccm einer Lösung 1 : 1000 oder noch weniger) auskommen kann, oder auch bei kräftigerer Indikation auf ein gewisses Blaßgelb titrieren könnte.

Für die folgenden Versuche, die hinsichtlich der Theorie der Indikatoren ein gewisses Interesse beanspruchen dürften, wurde sowohl eine Lösung von freier Nitrosalicylsäure³⁾, in 90-proz. Alkohol 1 : 1000 schwach gelblich gefärbt, als Lösung a bezeichnet, sowie eine andere als Lösung b bezeichnet, benutzt, welch letztere so hergestellt worden war, daß 0,8926 g Nitrosalicylsäure in 48,8 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge — also in der zur Bildung des Monosalzes nötigen Menge — gelöst und die Lösung alsdann auf 1 Liter verdünnt wurde. Lösung b ist intensiv gelb gefärbt.

Bei Anwendung von 0,2 ccm Lösung a bis zum Eintritt der Gelbfärbung verbraucht:

Zu 10 ccm N.-Salzsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Zu 10 ccm N.-Schwefelsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Bei Anwendung von 0,2 ccm Lösung b bis zum Eintritt der Gelbfärbung verbraucht:

Zu 10,0 ccm N.-Salzsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Zu 10,0 ccm N.-Schwefelsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Bis zum völligen Farbloswerden verbraucht bei Anwendung:

von 0,5 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,3 ccm; 10,3 ccm N.-Salzsäure,

von 0,2 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,2 ccm; 10,15 ccm N.-Salzsäure,

von 0,1 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,1 ccm; 10,1 ccm N.-Salzsäure,

von 0,05 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,1 ccm; 10,05 ccm N.-Salzsäure.

Der Mehrverbrauch an N.-Salzsäure bei den letzten Bestimmungen ist, wie schon oben angedeutet, auf die Gelbfärbung der Lösung der freien Nitrosalicylsäure u. s. w. zurückzuführen.

Bei Anwendung von Nitrosalicylsäure als Indikator für direkte Titration von Natrium-

³⁾ Die nach Umkristallisieren aus mit Salzsäure angesäuertem wäßriger Lösung erhaltene farblose Nitrosalicylsäure hatte den Schmelzpunkt 226° C., sie löste sich in absolutem Alkohol fast farblos, in 90-proz. Alkohol schwach gelb gefärbt, in Wasser mit gelber Farbe.

carbonat wurden (wie oben unter C auf farblos titriert) verbraucht für 25,0 ccm N.-Natriumcarbonatlösung bei Zusatz:

von 0,1 ccm Lösung a 13,4 ccm N.-Salzsäure,
von 0,5 ccm Lösung a 24,75 ccm; 24,70 ccm

N.-Salzsäure,

von 1,0 ccm Lösung a 25,0 ccm; 25,0 ccm
N.-Salzsäure,

von 0,1 ccm Lösung b 13,8 ccm N.-Salzsäure,
von 0,5 ccm Lösung b 24,75 ccm; 24,75 ccm

N.-Salzsäure,

von 1,0 ccm Lösung b 25,0 ccm; 25,0 ccm
N.-Salzsäure.

Bei Anwendung größerer Mengen des Indikators als 1,0 ccm auf 25 ccm N.-Natriumcarbonatlösung blieb die Lösung nach Zugabe von 25 ccm Normalsäure noch merklich gelb, bei Anwendung von 2,5 ccm Indikatorlösung war die Gelbfärbung nach Zusatz von 27 ccm Normalsäure, bei Anwendung von 5,0 ccm der Indikatorlösung nach Zusatz von 28,5 ccm Normalsäure noch nicht völlig verschwunden.

Von einer eingehenderen Erklärung obiger Erscheinung möge zunächst abgesehen werden. Da aber, wie die letzten Beispiele lehren, bei Anwendung von wenig Indikatorlösung (0,1 ccm bis unter 0,5 ccm) der Normalsäureverbrauch wiederum wie beim Paratitrophenol unter 25 ccm bleibt, wird streng genommen, nicht einmal die Nitrosalicylsäure als absolut kohlensäureunempfindlicher Indikator angesprochen werden können.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß für die direkte Titration von Natriumcarbonat das Methylorange schon deswegen den Vorzug vor dem Paratitrophenol verdienen dürfte, weil nach unserer Ansicht der Übergang von gelb in rosa bei weitem besser zu beobachten ist, als der von mattgelb in farblos.

Chemisches Laboratorium der Technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Über portugiesisches Bienenwachs.

Von Dr. H. Mastbaum-Lissabon.

Unter den Landeserzeugnissen Portugals, die zur Ausfuhr gelangen, spielt auch das Wachs eine Rolle. Allerdings fallen die Werte, die dabei in Betracht kommen, im Vergleich zu denen für Wein, Kork, Salz und Mineralien nicht stark ins Gewicht, sie sind aber immerhin nicht unbedeutend. Eine beträchtliche Menge Bienenwachs wird aus den portugiesischen Kolonien, fast ausschließlich aus Angola, auf portugiesischen Schiffen nach Lissabon gebracht und von hier wieder ausgeführt; dieses Produkt wird nach dem Hauptverschiffungsplatz an der Westküste Afrikas gewöhnlich als Benguella-

wachs bezeichnet. Das im Lande erzeugte Wachs trägt einen Ausfuhrzoll von $1\frac{1}{2}$ Proz. ad valorem; das reexportierte Wachs ist hier frei, trägt aber in Angola bei der Ausfuhr nach portugiesischen Häfen 3 Proz., nach anderen Häfen 10 Proz. ad valorem; eingeführtes Bienenwachs wird zollamtlich von vegetabilischem und mineralischem Wachs nicht unterschieden, es zahlt einen Einfuhrzoll von 22 Reis per Kilo. In der nachstehenden Tabelle I habe ich die für den Zeitraum von 1890 bis zu den letzten statistischen Veröffentlichungen bekanntgegebenen Zahlen für die Ausfuhr, Durchfuhr und Einfuhr von Wachs zusammengestellt.

Rußland, wobei dasselbe gilt, was oben vom portugiesischen Landwachs gesagt wurde. In Russland sowie überhaupt in den griechisch- und römisch-katholischen Ländern werden sehr große Mengen Wachs für kirchliche Zwecke gebraucht.

Das in Portugal eingeführte Wachs kommt zum größten Teil von Hamburg und zeigt eine fast beständige, wenn auch geringe Zunahme. Während indessen das ausgeführte Wachs fast ausschließlich rohes Bienenwachs ist, muss man unter dem importierten Artikel, der in den Einfuhrlisten als „Cera animal, vegetal ou mineral, em bruto“ geführt wird, hauptsächlich Japanwachs, Carnauba-

Tabelle I.

Jahr	Ausfuhr					Durchfuhr				Einfuhr				
	Insgesamt tons à 1000 kg	Wert in Contos de Reis à 1000 Werteis	Wert per kg in Reis	Nach Deutsch- land	Nach Spanien	Insgesamt tons	Wert Contos de Reis	Aus Angola	Nach Deutsch- land	Insgesamt tons	Wert Contos de Reis	Wert per kg à 1000 kg	Aus Deutschland tons	Aus Spanien tons
1890	93,5	34,8	373	4,3	81,3	—	703,8	280,5	674,5	194	37,3	13,7	366	14,9
1891	114,9	43,9	382	18,1	89,2	—	659,7	256,2	637,7	105,6	37,3	13,5	281	13,5
1892	124,3	47,1	378	11,6	95,8	—	770,2	316,9	749,0	200,4	29,8	6,6	221	13,5
1893	80,3	27,8	346	20,4	43,9	—	553,2	280,2	543,0	193	41,2	9,1	222	31,0
1894	278,9	93,3	334	194,2	58,0	7,2	496,4	319,8	482,1	295,6	60,5	13	216	33,9
1895	241,1	85,5	354	160,4	75,8	—	544,2	360,0	517,5	300,9	69,7	14,4	206	50,2
1896	135,4	44,2	326	68,3	49,8	4,5	509,4	326,2	494,7	250,4	79,6	20,3	255	47,3
1897	194,1	112,5	580	135,2	19,2	7,6	549,0	353,2	532,9	253,4	78,0	21,0	269	49,7
1898	260,0	173,9	668	191,4	18,0	37,5	482,5	304,3	473,2	374,2	117,5	38,9	331	54,0
1899	167,0	84,6	506	80,9	34,4	51,4	503,5	305,5	481,0	278,8*	97,9	27,8	284	73,4
1900	218,6	122,3	559	91,3	34,5	91,4	436,5	285,8	435,0	285,2*	113,3	34,7	306	5,4
1901	228,2	124,8	547	101,4	22,9	93,1	637,8	397,0	602,0	341,9*	118,0	35,7	302	88,9
1902	163,9	94,8	578	—	—	—	470,1	290,1	—	—	114,6	31,9	278	18,0

Wie man sieht, schwankt die Ausfuhr von Wachs aus Portugal von einem Jahre zum anderen innerhalb der Grenzen von 80,3 bis 278,9 Tonnen, ohne daß eine bestimmte Richtung nach oben oder unten festzustellen wäre; die Produktion von Wachs ist ja so außerordentlich vom Wetter abhängig. Unter den Abnehmern steht gegenwärtig den Ausfuhrdeklarationen nach Deutschland an der Spitze, dem allerdings seit einigen Jahren von Russland der Rang streitig gemacht wird. Da indessen der größere Teil des nach deutschen Häfen verschifften Wachs von dort nach Russland weitergeht, so ist das letztere Land zweifellos der Hauptkonsument des Artikels. Bis 1893 war Spanien der Hauptabnehmer für portugiesisches Wachs.

Die Menge des aus Angola stammenden, durch den Lissaboner Hafen durchgeföhrten Wachs zeigte im letzten Jahrzehnt des vergangenen Jahrhunderts einen fast beständigen Rückgang. Glücklicherweise scheint mit dem Beginn des gegenwärtigen Jahrhunderts eine Wendung zum Besseren eingetreten zu sein. Auch das Kolonialwachs wird den Ausfuhrlisten nach in erster Reihe von Deutschland gekauft, in zweiter von

wachs und Ceresin verstehen, die als Wachs-surrogate zur Vermischung mit gebleichtem Wachs dienen.

Die in Portugal gebrauchten Bienenstöcke sind in ihrer grossen Mehrzahl einfachster Konstruktion und bestehen aus einem die Form des Korkeichenstammes genau wiedergebenden rohen Korkzylinder, der oben mit einer Korkplatte zugedeckt ist und im Innern 1 oder 2 Holzkreuze enthält. Dicht über der Basis befindet sich das Flugloch. Die in den Provinzen Minho und Traz os Montes gebräuchlichen Stöcke haben nur 55—60 cm Höhe und 30 cm Durchmesser; in den südlichen Provinzen gebraucht man größere von 1 Meter Höhe bei 50—70 cm Durchmesser. Von dem Material, aus dem die Bienenstöcke hergestellt sind (cortiça, der Kork), beissen sie cortiços. Man findet sie im Frühling allenthalben ganz im Freien oder durch eine Wand geschützt in Gruppen von 5 bis 100 auf Brettern aufgestellt; 2 oder 3 sieht man häufig in der Nähe der Landhäuser. In den letzten Jahren hat dank der Propaganda her-

* Aus Angola nach Russland: 1899: 152,7; 1900: 99,3; 1901: 258,7 tons.

vorragender Bienenzüchter und Fachschriftsteller, besonders von Eduardo Sequeira und Velloso d'Araujo in Porto, die Einführung neuerer Bienenhäuser des mobilistischen Systems beträchtlich zugenommen und, zumal in den nördlicheren Provinzen, sind bereits eine grosse Anzahl Exemplare Dadant-Blatt und Gariel verbreitet.

Die Haupternte (*cresta*) findet gewöhnlich zu Johanni, Ende Juni, statt, was für hiesige Vegetationsverhältnisse eigentlich etwas spät ist. An einigen Orten wird gar erst im August gezeidelt. Das Ausnehmen der Waben wird von eigens dazu gelernten und ausgerüsteten Leuten (*abelheiros*) vorgenommen, die von Ort zu Ort ziehen und, da ihre Bezahlung in einem Prozentsatz vom gewonnenen Honig und Wachs besteht, mit der Räucherung gegen die Bienen höchst schonungslos umgehen. Wie die Stockbesitzer sich ausdrücken, gibt ihnen der Mehrertrag genug, um den Bienen das Begräbnis zu bezahlen. Sie kaufen zum Ausgleich der Verluste neue Schwärme, für deren Züchtung und Umsatz in der Provinz Alemtejo, im Distrikt von Portalegre (Assumar, Alegrete) eine besondere Industrie und eigene Messen, die im Februar stattfinden, bestehen.

Die *corticos* der kleineren Gattung liefern durchschnittlich etwa 1 Liter Honig und $\frac{1}{2}$ Kilo Wachs, den Ertrag der grösseren des Dourogebietes kann man im Durchschnitt zu 6—8 Liter Honig und 6—7 Kilo Wachs annehmen; die mobilistischen Bienenstöcke liefern noch beträchtlich mehr. Im ganzen wird die mittlere gegenwärtige Jahresproduktion von Portugal¹⁾ auf 700 Tons Honig und 1100 Tons Wachs geschätzt. Sie ist, falls man damit die Angaben der alten Statistiken vergleicht, nur ein Schatten dessen, was sie früher war, denn in dem Zeitraum von 1870 bis 1880 wurden durchschnittlich weit über 1000 Tons Wachs, im Jahre 1879 sogar mehr als 2000 Tons Bienenwachs ausgeführt. Ganz plötzlich fällt dann die Ausfuhr von 1340 Tons im Jahre 1880 auf nur 236 T. im darauf folgenden Jahre. Die Urbarmachung weiter Heidestrecken in Alemtejo, die früher ungezählten Bienenvölkern reichliche Nahrung gegeben hatten, einerseits, und die Zunahme der Wachsverfälschungen und damit hervorgerufene Beunruhigung des Handels andererseits, sollen an dem Rückgang der Bienenzucht und des Wachsexports die Hauptschuld tragen.

Die Farbe des in Portugal gewonnenen Wachses schwankt von hellgelb bis rotgelb,

¹⁾ A. A. Telles de Menezes. L'apiculture, in „Le Portugal au point de vue agricole“, 1900. S. 773.

je nach der Gegend, aus der es stammt. Wo viel *Esparsette* vorkommt, ist es nach Eduardo Sequeira²⁾ rötlich; die Cistusrosen der Heideflora erteilen ihm eine ausgesprochen gelbe Farbe; Wiesenblumen färben es dunkel. Nach dem Auslaufenlassen und Abpressen des Honigs wird das Rohwachs in Kesseln auf Wasser geschmolzen, durch Siebe oder grobes Zeug von den Verunreinigungen befreit und in sargdeckelartige Formen gegossen, in denen es zu Blöcken von 30 bis 35 Kilo Gewicht erstarrt, die *gamellas* genannt werden. Je zwei davon werden zusammen in Sackleinwand genäht und bilden einen Packen (*fardo*).

Der Exporthandel mit portugiesischem Wachs befindet sich fast ausschließlich in deutschen Händen. Infolge verschiedener wirklicher und noch zahlreicherer vermeintlicher Fälschungen lassen die Lissaboner Exportfirmen fast alles ihnen angebotene Wachs vor dem Kauf chemisch untersuchen, sowie sie auch die von ihnen verschifften Partien zu gröserer Sicherheit nochmals bemustern und analysieren lassen. Um für die Beurteilung dieser Wachse eine sichere Grundlage zu erhalten, habe ich seit 1900 eine Anzahl vollkommen authentischer Bienenwachsproben untersucht, die ich zum grössten Teil durch freundliche Vermittelung von Herrn Eduardo Sequeira in Porto von den Bienenwirten direkt erhalten habe. Mit wenigen Ausnahmen habe ich das Wachs aus den mir übermittelten, vom Honig ziemlich befreiten, aber noch sehr mit toten Bienen, Brut, Pollen und hier und da auch mit den Maden der Wachsmotte verunreinigten Waben selber geschmolzen, durch Umschmelzen gereinigt und filtriert.

Die untersuchten Muster waren folgende:

No. 1. Von Carregal do Sal, Provinz Minho. Aus einem alten *cortico*; hellgelb, von angenehmem Geruch, hart im Bruch.

No. 2. Ebendaher. Wabe aus einem großen Rahmen eines modernen Bienenstandes, der einige Male Brut gehabt hatte. Die Wabe hatte drei Jahre in dem Rahmen gestanden, von dem der obere Teil zu Anfang mit künstlichen Zellen versehen worden war. Das Rohwachs war ziemlich dunkel und sehr stark verunreinigt, so daß nur eine kleine Menge filtriertes Material zur Analyse erhalten werden konnte.

No. 3. Ebendaher. Waben aus Rahmen, die 4 Monate im Stock gestanden hatten, ohne Brut. Künstliche Zellen über die ganze Fläche des Rahmens. — Ziemlich reines

²⁾ As abelhas, S. 167.

Wachs, sehr hell, aber etwas grau, sehr spröde, von unregelmässigem Bruch.

No. 4. Ebendaher. Überreste von künstlichen Zellen. Sehr helles, fast gebleichtes Wachs.

No. 5. Ebendaher. Mischwachs aus Waben alter und moderner Stöcke. Im Sonnenreiniger ausgeschmolzen und auf Wasser umgeschmolzen.

— Reines, hellgelbes Wachs.

No. 6. Aus Carvalha, Provinz Douro Waben mit einigen Mottenlarven. — Von schön gelber Farbe und angenehmem Geruch.

No. 7. Aus Anadia, unweit Coimbra. — Schön hellgelb, von angenehmem Geruch; hart.

No. 8. Aus Porto, Rohwachs ausserordentlich unrein, so daß nach dem Filtrieren nur sehr wenig dunkelgelbes, etwas gummoses Wachs von schwachem Geruch erhalten wurde.

No. 9. Aus Fundão, Provinz Beira Baixa. Das Rohwachs stellte 2 große dunkle Ballen (pães, Brote) vor, die honighaltig und sehr stark verunreinigt waren. Das filtrierte Wachs war hellgelb, hart und brüchig.

No. 10. Aus Carracedas de Ancião, Provinz Douro. Das Rohwachs war ein Ballen mit noch viel Honig, das Reinwachs hellgelb und von angenehmem Geruch.

No. 11. Aus Lordello, Provinz Douro. Das Wachs war schon 1895 im Wasserbade ausgeschmolzen und in Formen gegossen, in denen es bis 1900 gestanden hatte. Etwas graugelb, von schwachem Geruch.

No. 12. Ebendaher. Das Wachs stammt von cortiços, die auf der Bienenmesse in Sobrado, im September 1890, gekauft waren. Vermittelst des Sonnenreinigers ausgeschmolzen. Rohwachs ziemlich rein, enthält aber in der Mitte noch etwas Honig. Reinwachs sehr hell und spröde.

No. 13. Aus Serpa, Provinz Alemtejo. Rohwachsballen sehr schmutzig, dunkel und etwas brenzlich riechend. Ebenso das bräunlich gelbe, etwas weiche Reinwachs.

No. 14. Aus Urzelina de S. Jorge, Azoren. Normales Handelswachs, schön gelb, von angenehmem Geruch.

No. 15. Aus Porto. Sehr verunreinigte Ballen, die wie Nr. 2 und No. 8 beim Ausschmelzen nur wenig Material liefern. Reinwachs dunkelgelb, von angenehmem Geruch.

No. 16. Aus Ermezinde, Provinz Minho. Normales, dunkelgelbes Wachs von gutem Geruch und normaler Konsistenz.

No. 17. Aus Villa Franca de Xira, unweit Lissabon. Reines, hochgelbes Wachs von angenehmem Geruch.

Zum Vergleich wurden ferner analysiert:

No. 18. Ceresin, österreichischer Provienz, rein weiß.

No. 19. Gelbes Ceresin. Herkunft unbekannt. Ich erhielt das Stück von einem Portuenser Händler als Muster eines zum Fälschen von Rohwachs verwendeten Materials.

No. 20. Stearinsäure aus einer hiesigen Fabrik, und No. 21, Japanwachs, aus Hamburg, Muster der in Portugal eingeführten Ware.

Über die zur Untersuchung angewendeten Verfahren sei das Folgende bemerkt.

Zur Schmelzpunktbestimmung wurde das Quecksilbergefäß des Thermometers in das geschmolzene Wachs getaucht und am folgenden Tage in einem als Luftbad dienenden, weiten Reagensglase, das in dem Halse eines mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkolbens befestigt war, langsam erhitzt. In dem Augenblick, da der ganze dünne Wachsmantel eben geschmolzen war, wurde die Temperatur abgelesen. Die Anwendung des Verfahrens von Kuhara und Chikashige³⁾, bei welchem das Wachs zwischen zwei am Thermometer befestigten Deckgläschen erhitzt wird, gab mir keine guten Resultate. Je nach der Schnelligkeit des Erwärmens differierte der Anfang des Schmelzens um ganze Grade; auch ist man viel mehr im Zweifel, wann die Substanz als eben vollständig geschmolzen zu betrachten ist. Die letztere Unsicherheit besteht übrigens, was Wachs betrifft, bei allen Schmelzpunktbestimmungsmethoden, wenn es auch immerhin nicht ganz so schlimm ist, wie M. C. Schuyten meint⁴⁾.

Mit ungleich größerer Genauigkeit kann man den Erstarrungspunkt des Wachses bestimmen, wenn man sich des ausgezeichneten Verfahrens von Shukoff⁵⁾ bedient. In Ermangelung eines Dewarschen Gefäßes wandte ich das vom Autor empfohlene einfache Luftbad an; das Thermometer war ein Instrument nach Wolfbauer mit Nullpunktangabe und Teilung von 30° bis 70° in Fünftelgrade. Da man nur das Ansteigen des Thermometers zu beobachten hat, ist das Ablesen leicht; die Resultate stimmen bis auf ein oder zwei Zehntel Grad überein.

Das spezifische Gewicht der Wachsproben wurde bei 100° in dem Pyknometer mit Schutzrohr bestimmt, das ich in der Zeitschrift f. angew. Chemie, 1902, S. 929, beschrieben habe. Einige Male wurde auch die Dichte bei 15° durch die Hagersche Schwimmprobe festgestellt.

Zur Bestimmung der Säurezahl dienten 3 bis 4 gr Wachs, die in etwa 25 ccm kochend heißem 96-proz. Alkohol mit wässriger

³⁾ Chem. Centralbl. 1900. I, S. 241.

⁴⁾ Unsicherheit der Schmelzpunktbestimmungen. Chem. Centralbl. 1901. II, S. 1326.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1901. S. 1111.

$\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein titriert wurden. Die Verseifungszahlen wurden in 1 bis 2 g Substanz bestimmt. Die alkoholische Kalilauge war etwa $\frac{1}{2}$ normal; die Richtigkeit der zum Rücktitrieren benutzten $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure wurde durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Chlorsilbers sowie durch Eindampfen mit einem Überschuß von Ammoniak, Trocknen bei 100° und Wägung des Chlorammoniums kontrolliert. Die letztere Methode ist sehr bequem und vollkommen genau. Die Verseifung ging bei allen Mustern auf dem lebhaft kochenden Wasserbad ohne

Proben blieben bis zum folgenden Tag, 15 bis 20 Stunden, stehen.

Zur Feststellung des in 80-proz. Alkohol löslichen Säureanteils (Buchnerzahl) wurden 5 gr Wachs mit 100 ccm Alkohol von 80 Vol-Proz. während 5 Minuten am Rückflußküller gekocht. Nach dem Abkühlen auf $20-25^{\circ}$ wurde in 50 ccm filtrierter Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge die Säure bestimmt und die abgelesenen Kubikcentimeter durch Multiplikation mit 2,24 auf Säurezahlen umgerechnet.

Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen sind in Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II.

No.	Muster von	Spez. Gew. $100/15$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt (Shukoff)	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Verhältniszahl	Jodzahl	Buchnerzahl
Analysen portugiesischer Bienenwachse.										
1	Bienenwachs	814,6	64,2	62,2	18,13	95,91	77,78	4,29	6,7	1,8
2	-	-	64,4	62,8	18,09	88,58	70,49	3,89	-	-
3	-	814,6	65,0	63,0	18,13	90,98	72,85	4,02	9,5	1,1
4*)	-	(821,6	64,4	62,0	20,85	94,46	73,61	3,53	6,9	5,0
5	-	814,9	65,5	63,2	17,82	90,27	72,45	4,07	8,9	2,6
6	-	814,5	65,0	62,75	17,78	90,17	72,44	4,08	8,3	2,1
7	-	817,3	65,0	63,4	18,01	93,79	75,78	4,21	8,1	-
8	-	-	64,8	63,0	18,41	88,54	70,13	3,81	-	-
9	-	815,6	65,0	63,3	19,25	92,78	73,53	3,82	7,7	1,2
10	-	813,0	64,2	62,7	17,21	89,29	72,08	4,19	8,8	1,9
11	-	815,9	64,0	62,4	19,34	92,04	72,70	3,76	12,7	1,6
12	-	815,1	64,0	62,1	19,01	91,77	72,76	3,82	8,9	1,5
13	-	819,1	65,0	63,2	17,59	92,81	74,22	4,22	11,0	2,6
14	-	812,6	64,2	63,0	18,21	89,05	70,84	3,89	12,1	2,7
15	-	813,5	64,5	62,9	16,71	88,62	71,91	4,30	13,4	1,5
16	-	815,3	64,0	61,9	19,63	90,58	70,95	3,61	14,0	2,4
17	-	816,8	64,2	62,9	20,53	95,26	74,73	3,64	11,4	3,7
	Mittel	815,2	64,5	62,8	18,35	91,28	72,85	3,96	10,1	2,05
	Maximum	819,1	65,5	63,4	20,53	95,91	77,78	4,30	14,0	3,7
	Minimum	812,6	64,0	61,9	16,71	88,54	70,49	3,61	6,7	1,1
Analysen von Verfälschungsmitteln.										
18	Ceresin, weiß	764,2	64,5	59,1	0,57	-	-	-	-	-
19	- gelb	777,7	74,0	71,4	0,44	-	-	-	-	-
20	Stearinsäure	829,6	58,5	56,8	197,1	198,1	-	-	-	-
21	Japantalg	873,9	52,0	45,6	20,66	217,7	197,04	9,54	11,4	11,4

Schwierigkeit vor sich; die regelmäßig ausgeführten zwei Bestimmungen mit innerhalb der angegebenen Grenzen möglichst auseinanderliegenden Materialmengen lieferten gut übereinstimmende Zahlen^{6).}

Die Jodzahl wurde mit Hilfe der Jodmonochloridlösung in Eisessig, nach Wijs, bestimmt, die übrigens für die Ölanalyse in Portugal offiziell vorgeschrieben ist. Um das Wachs in dem Chloroform schneller zu lösen, wurden die Flaschen gelinde erwärmt; die

Das spezifische Gewicht bei 100° schwankt von 813,0 bis 821,6. Gegen die letztere Zahl, welche sich von der nächstniedrigen (819,1) beträchtlich entfernt, habe ich einige Bedenken. Das betreffende Wachs bestand aus Resten künstlicher Zellen, wie sie in die Rahmen der modernen Bienenhäuser eingesetzt werden. Einige hiesige Bienenzüchter haben mir versichert, daß die Bienen nur dann an diesen künstlichen Zellen weiterbauen, wenn die letzteren aus reinem Wachs

⁶⁾ In vielen Laboratorien wird die alkoholische Kalilauge zur Vermeidung des Dunkelwerdens in gefärbten Flaschen unter möglichstem Lichtabschluß aufbewahrt. Sie hält sich aber gerade in farblosen Flaschen, dem Tageslicht ausgesetzt, bedeutend besser; ja, man kann sogar dunkel gewordene alkoholische

Lauge dadurch, dass man sie in die Sonne stellt, fast vollständig entfärbt. Der Alkohol braucht nur durch Destillation mit etwas Natronhydrat gereinigt zu werden.

*) Analyse No. 4 blieb bei der Berechnung außer Betracht.

hergestellt sind; andere dagegen bestreiten die Richtigkeit dieser Angabe aus eigener Erfahrung, da sie selber dem zu formenden Wachs ein wenig Mandelöl zusetzen, um es geschmeidiger zu machen; die kleine Verfälschung hindere die Bienen durchaus nicht, weiterzubauen. Muster No. 4 stammt nach Angabe des Lieferanten nicht von derartigem Material, was mit der normalen Verseifungszahl und der niedrigen Verhältniszahl im Einklang steht; jedenfalls war es aber bei nahe so weiß wie gebleichtes Wachs, und die bei der Analyse gewonnenen Zahlen — in Dichte- und Säurezahl die höchsten Werte, in Verhältniszahl der niedrigste — können für die Beurteilung von portugiesischen Rohwachsen nicht herangezogen werden⁷⁾.

Der Schmelzpunkt der Wachsmuster bewegt sich innerhalb der engen Grenzen von 64,0° bis 65,5°, der Erstarrungspunkt von 61,9° bis 63,4°. Das Ansteigen des Thermometers vom Beginn des Erstarrens bis zur Erreichung der Maximaltemperatur betrug gewöhnlich 0,3° bis 0,5°; bei No. 10 war es aber nur 0,1° und bei No. 1 war gar kein Ansteigen zu bemerken; das Thermometer blieb nur längere Zeit bei 62,2° stehen.

Unter den Verfälschungsmittelndes Wachses erstarrten ohne Ansteigen die Ceresine⁸⁾, während das Japanwachs ein sehr starkes Ansteigen, von 41,8 bis 45,0° zeigte. Bei der Stearinsäure betrug das Ansteigen 0,7°.

In Säurezahl, Verseifungszahl und Ätherzahl sind die portugiesischen Bienenwachse im Durchschnitt etwas niedriger als die meisten europäischen Wachssorten. Die nach meinen Analysen berechneten Mittelzahlen fallen fast mit den Werten zusammen, die Ahrens und Hett für ein einzelnes von ihnen untersuchtes Muster von portugiesischem Wachs angeben⁹⁾). Was die Grenzen anbetrifft, so stimmen sie ziemlich gut mit den von Dietrich beobachteten überein, der für die Säurezahlen 16,8—20,6, für die Verseifungszahlen 87,8—96,2, für die Ätherzahlen 71,8—75,6 gefunden hat.

Die niedrigen Säure- und Verseifungszahlen, bei normaler Verhältniszahl, haben einige Male in Rußland und Deutschland Wachspartien in den Verdacht gebracht, mit Ceresin gefälscht zu sein. In solchen Fällen gibt die sehr gute Methode von Weinwurm¹⁰⁾ eine

⁷⁾ Allen gibt für gelbes Wachs bei 98° C. die Dichte 0,8221 und als Ausdehnungskoeffizient 0,00075; sein Muster würde also bei 100° 0,8206 gehabt haben; für luftgebleichte Wachse gibt derselbe Autor 0,818 bei 98°—99°. Benedikt-Ulzer, IV. Aufl. S. 902.

⁸⁾ Vergl. Benedikt-Ulzer. IV. Aufl. S. 129.

⁹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie. 1900. S. 152.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1897. S. 519.

sichere Entscheidung. Ich habe sie bei den Proben 8, 10 und 15 in Anwendung gebracht und einen Zusatz von nur 2 Proz. Ceresin Nr. 19 zu denselben deutlich nachweisen können. Es sei darauf hingewiesen, daß die Muster 2, 8 und 15, die recht niedrige Säurezahlen haben, von besonders stark verunreinigtem Rohwachs herstammten, das zur Reinigung mehrere Male auf Wasser umgeschmolzen werden mußte. Die Säuren des Wachses sind ja in Wasser kaum löslich, aber, da zum Umschmelzen nicht destilliertes, sondern gewöhnliches, ziemlich kalkhaltiges Leitungswasser verwendet wurde, so hätte möglicherweise eine partielle Absättigung der Säuren durch den Kalk stattgefunden haben können. Ich machte deshalb eine Aschenbestimmung in No. 15, fand aber nur 0,06 Proz. Die Verhältniszahl liegt im Durchschnitt etwas hoch, und die Grenzen sind beträchtlich weiter, als sie ursprünglich von v. Hübl festgestellt worden waren. Es geht in letzterer Beziehung mit dem Wachs ähnlich wie mit der Butter; je mehr Untersuchungen wirklich authentischer Muster bekannt werden, desto unsicherer werden die kritischen Zahlen. Wachs und Butter bieten ja übrigens als Produkte, die aus Rohstoffen animalischen Ursprungs durch einfache technische Verfahren abgeschieden werden, mehrfache Vergleichspunkte. Die Grenzen der Verhältniszahlen reichen nicht ganz so weit, wie die von Berainchand für 33 tunesische Bienenwachse gefundenen (3,43 bis 4,50)¹¹⁾.

Sehr stark schwanken die Jodzahlen: von 6,7 bis 14,0. Diese Grenzen sind sehr viel weiter, als sie von Busine, Clode Guyer, Dieterich, Lewkowitsch für französische, englische und deutsche Bienenwachse angegeben werden¹²⁾; dagegen ist die niedrigste von mir gefundene Zahl dieselbe, die Berainchand in tunesischen Wachsen gefunden hat, während allerdings die höchste von demselben Autor angetroffene Zahl (17,12) nicht erreicht wurde. Im allgemeinen geht eine hohe Jodzahl mit einer niedrigen Verseifungs- und Ätherzahl Hand in Hand, was dazu stimmt, daß es in den Wachsen die Kohlenwasserstoffe sind, die das Jod absorbieren. Bei dem starken Schwanken der Jodzahlen kann man ihnen keine große analytische Bedeutung zumessen.

Die Buchnerzahlen der portugiesischen Wachse sind durchschnittlich etwas niedrig.

Seit der Durchführung der strengen analytischen Kontrolle im Erzeugungslande haben

¹¹⁾ Note sur la cire d'abeilles en Tunisie. Extrait du Bulletin de la Direction de l'Agriculture et du Commerce. Tunis, 1898.

¹²⁾ Benedikt-Ulzer. S. 902.

die Fälschungen von portugiesischem Rohwachs beinahe vollständig aufgehört. Wie schlimm es in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts in dieser Beziehung stand, zeigt die Mitteilung einiger Exporteure, daß es gerade wegen der Fälschungen bisweilen überhaupt schwierig war, Käufer für portugiesisches Wachs zu irgend welchem Preise zu erlangen. Glücklicherweise ist das Vertrauen jetzt vollständig wieder zurückgekehrt, und da der Markt trotz der anscheinend nicht sehr umfangreichen Verwendungen des Wachses noch hinlänglich aufnahmefähig ist, so wäre nur zu wünschen, daß die Produktion der Nachfrage Genüge tun könne.

Lissabon, Mai 1903.

Über die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat.

Von Wolf Johannes Müller.

In Heft 26 dieser Zeitschrift hat Herr Dr. F. Raschig eine Abänderung der von mir a. a. O.¹⁾ angegebenen Titration der Schwefelsäure mittels Benzidinchlorhydrat vorgeschlagen. Herr Raschig war so freundlich gewesen, mir diese Abänderung schon vor seiner Publikation mitzuteilen, und ich hatte dadurch Gelegenheit, das von ihm vorgeschlagene Verfahren mit demjenigen, das ich in Gemeinschaft mit den Herren Karl Dürkes und Hobrecker für die verschiedensten Fälle ausgearbeitet hatte, zu vergleichen. Unsere diesbezüglichen Arbeiten sind schon beendet, eine erste größere Abhandlung über diesen Gegenstand befindet sich im Druck²⁾. Unser Verfahren war mit geringen Abänderungen das in meiner ersten Publikation angegebene; wo eine direkte Bestimmung der Schwefelsäure störender Stoffe halber nicht angängig war, benutzten wir bez. arbeiteten aus einfache Ausfällungsverfahren, so bei Anwesenheit von Zink, Aluminium, Eisen, Mangan, ferner von Phosphorsäure, Weinsäure u. a. In Bezug auf Einzelheiten des Verfahrens muß ich auf die Publikationen in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ verweisen, ich möchte nur mitteilen, daß es uns gelungen ist, durch Verwendung geeigneter (kleiner) Reaktionsvolumina noch 0,01 g H₂SO₄ auf etwa 0,3 Proz., also auf 0,00003 g genau zu bestimmen. Wir haben dabei weiter die Erfahrung gemacht, daß bei einiger

Übung und Einteilung der Zeit das Ausfällen der störenden Stoffe, das Kochen und das Fällen in der Hitze keine lange Zeit in Anspruch nimmt, weil diese Operationen keine große Beaufsichtigung brauchen und weil vor allem jedes quantitative Auswaschen wegfällt, das ja bei allen Analysen den größten Teil der Zeit in Anspruch nimmt. Gerade das war es, was uns von einer Titration des Niederschlags, dessen Titrierbarkeit uns von Anfang an bekannt war, abhielt, ganz abgesehen davon, daß dieser manchmal (z. B. bei Weinanalysen) eine große Menge Farbstoff mit niederreißt. Außer dem Zeitverlust beim Auswaschen ist es aber die verhältnismäßig große Löslichkeit (0,1—0,2 Proz. nach ungefähren Bestimmungen bei 25°), die ein solches Verfahren bedenklich erscheinen läßt. Während bei der Fällung der immer vorhandene Überschuß von Benzidinsalz die Löslichkeit des Sulfats herabsetzt, kommt diese beim Auswaschen mit Wasser vollkommen zur Geltung. Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit den Herren G. Imbert und V. Schwartz im hiesigen Laboratorium einige vergleichende Versuche über den Einfluß der Quantität des Waschwassers auf das Resultat angestellt, ich will zunächst diese analytischen Daten geben und dann zur Diskussion der Resultate übergehen. Ich setze die Einzelheiten der Ausführung als bekannt voraus. Um vollständig vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir sowohl in der Hitze wie in der Kälte gefällt, in jedem Fall wurde die Flüssigkeit nach meinem Verfahren und der Niederschlag nach dem von Raschig angegebenen titriert. Jeder der beiden Herren stellte seine Versuchsreihe unabhängig an, die benutzte Natronlauge war verschieden, dagegen wurde dieselbe Benzidinlösung, sowie dieselbe Sulfatlösung benutzt. Diese letztere war eine genaue $\frac{1}{10}$ N-Natriumsulfatlösung, hergestellt durch Auflösen der berechneten Menge entwässerten Glaubersalzes in einem bestimmten Volumen Wasser. 50 ccm entsprachen 0,3554 g Na₂SO₄. Die Benzidinlösung war hergestellt durch Auflösen von 5 g Benzidinchlorhydrat zu 1 Liter Lösung, die Natronlauge (mit CO₂ freiem Wasser hergestellt) des Herrn Imbert (NaOH J) war 0,0585, die des Herrn Schwartz (NaOHS) 0,07356 n. 50 ccm Benzidinlösung waren = 37,4 ccm NaOH J = 30 ccm NaOHS. Zunächst wurde in der Hitze mit 150 ccm Benzidin im 250 ccm-Kolben gefällt, das Resultat war

¹⁾ B. B. 35, S. 1587, referiert in dieser Zeitschrift 1902, S. 733.

²⁾ Der Einlauf der Abhandlung am 20. III. 1903 ist im letzten Heft der Zeitschrift für analytische Chemie vermerkt.

J	
Titer 150 ccm Benzidin	111,05
Versuchstiter . . .	26,675
	88,375 = 0,3554 g Na ₂ SO ₄ .