

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 689—704

Aufsatzteil

21. November 1913

## Über die Zusammensetzung eines alten von der Wikingerzeit herrührenden norwegischen Bienenwachses aus dem Osebergschiffe.

Von JOHN SEBELIEN.

(Eingeg. 11./10. 1913.)

Vor 8 Jahren wurde von Prof. Gustafson auf der Besitzung Oseberg in der Nähe der Stadt Tönsberg ein altes, ganz in die Erde vergrabenes Wikingerschiff aufgefunden. Es zeigte sich beim Ausgraben, daß es sich um das Grab einer Königin aus dem Anfang der Wikingerzeit um ca. das Jahr 800 handelte. Die vorgenommene Ausgrabung legte eine vollständige Darstellung der alten nordischen Wikingerkultur bloß; außer mehreren Fuhrwerken, sowohl Wagen wie Schlitten und nicht weniger als 14 Pferden fand man allerlei Schmucksachen und Hausgeräte, die die Aussteuer einer altnordischen Königin ausmachten. Diese hochinteressante Sammlung bildet jetzt den Hauptschatz des historischen Museums zu Kristiania. In einem Montre findet man hier neben einem alten gebräunten Zwirnknauel auch ein paar ziemlich große viereckige dunkle Stücke einer Masse, die Prof. Gustafson als Wachs bestimmte, das der begrabenen Königin im nächsten Leben zum Wachsen des Nähgarns dienen sollte.

In liebenswürdiger Weise wurden mir von Prof. Gustafson einige Fragmente dieses Wachses überlassen, da es mir wohl einer Untersuchung wert schien, ob dies ca. 1000 Jahre alte Wachs während seiner Aufbewahrung in dem Boden eine Veränderung erlitten hat, oder ob zu jener alten Zeit der Stoffwechselprozeß und die Bildungsprozesse der genannten Sekrete in den Bienen ganz ebenso vorgehen wie in unseren jetzigen Honigbienen. Das Wachs ist ja ein tierisches Sekret, und wie Ragnar Berg in seinen beachtenswerten Beiträgen zur Wachsanalyse<sup>1)</sup> mit Recht hervorhebt, ebenso schwankend in seiner Zusammensetzung und abhängig von Klima des Produktionsortes, Individualität, Rasse, Ernährung usw. des Produzenten wie Milch und Braugerste.

Die beiden Wachskuchen, die vom Osebergfunde stammen, haben ein Gesamtgewicht von 116,75 g, das größere 68,03 g, das kleinere 48,72 g. Die Stücke sind flach kuchenförmig von dunklem, erdfarbenem Äußern, die Oberfläche ist mit Furchen und Sprüngen durchsetzt. Während diese Körper in ihrem äußeren Habitus nicht sehr dem Wachs ähneln, treten aber die wachsartigen Eigenschaften sehr deutlich hervor, sobald man versucht, darin zu schneiden oder zu kratzen. Auch sitzt die dunkle Erdfarbe nur ganz in der Oberfläche in einer kaum papierdicken Schicht, darunter ist die Masse gelb wie gewöhnliches frisches ungebleichtes Wachs. Zu meiner Verfügung standen vorläufig einige kleine Bruchstücke von dem einen der genannten Stücke; das Gesamtgewicht war 4,39 g. Eine Verfälschung im heutigen Sinne mit Pflanzenwachs, Spermacet oder Mineralfett ist in diesem Falle natürlich ausgeschlossen. Die Untersuchung bezog sich auf die Bestimmung teils von einigen physikalischen, teils von einigen chemischen Konstanten.

Die Schmelzpunktsbestimmung. Von der inneren gelben Masse wurden ein paar Späne abgeschabt, auf einem Uhrglas vorsichtig zum Schmelzen gebracht und in ein Capillarrohr aufgesogen. Nach 24stündigem Liegen wurde das Rohr am zylindrischen Behälter eines in  $\frac{1}{2}^{\circ}$  geteilten genauen Thermometers befestigt und der Schmelzpunkt durch langsames Erhitzen im doppelten Wasserbade

bestimmt. Das Aufsteigen der Wachssäule im Capillarrohr geschah in 2 Versuchen bei genau  $63^{\circ}$ .

Diese Temperatur stimmt ganz mit dem in der Literatur für gewöhnliches gelbes Wachs angegebenen Schmelzpunkt überein. In Benedikts Handbuch der Analyse der Fette und Wachsarten findet man für gelbes Wachs nach Schädler  $62-62,5^{\circ}$ , nach Lepage  $64^{\circ}$ , nach Payen  $61,5$  bis  $62^{\circ}$ , nach Allen  $63^{\circ}$ . Nach Ragnar Bergs Untersuchungen von mehreren Tausend Wachsproben (doch wohl nicht nur ungebleichte Sorten) schwankt der Schmelzpunkt zwischen  $63$  und  $65,5^{\circ}$ , ausnahmsweise sogar  $66,5^{\circ}$ . Doch waren seine Bestimmungen nicht im Capillarrohr, sondern nach der „Tropfmethode“ ausgeführt.

Wir versuchten, auch den Schmelzpunkt der äußeren dunklen Schicht zu bestimmen; indem wir die abgeschabte Oberflächensubstanz für sich in einem Uhrglas erhitzten. Hierbei zeigte sich indessen, daß diese dunkle Masse nicht aus verändertem oder verunreinigtem Wachs bestand, sondern aus ausgefallenen Humussubstanzen. Die Masse schmolz überhaupt nicht, sondern wurde beim Erhitzen nur unter Verkohlung zersetzt.

Das spezifische Gewicht bestimmten wir durch die Schwebemethode in Alkohol, — eine Methode, die gerade bei so kleinen Mengen sehr bequem ist. Die im Capillarrohr hinaufgesogene Wachsmasse wurde im geschmolzenen Zustande in ein Glas mit reinem Weingeist geblasen, wobei sie zu kleinen kugelförmigen Tropfen erstarrte, die in der Flüssigkeit zu Boden sanken. Durch sukzessiven Wasserzusatz zum Weingeist wurde dieselbe so weit verdünnt, daß die Wachstropfen gerade darin schwebten, worauf mit einer Rumannschen Senkwage das spezifische Gewicht des verdünnten Weingeists bei  $15^{\circ}$  zu  $0,962$  bestimmt wurde. Dies ist also auch das spezifische Gewicht unserer Wachsmasse. Auch dies stimmt ganz mit dem heutigen Bienenwachs überein; denn wir finden in Benedikts Buch für gelbes Wachs nach Dieterich  $0,962-0,966$ , nach Hardy  $0,962$  bis  $0,963$ , nach Schädler  $0,960-0,963$  angegeben.

Bei der chemischen Untersuchung unserer Probe wäre es natürlich von Interesse gewesen, die spezifischen Bestandteile des Bienenwachses, die Cerotinsäure und das Myricylpalmitat qualitativ zu isolieren und womöglich auch quantitativ zu bestimmen. Hierauf mußten wir indessen wegen der begrenzten Menge der zu unserer Verfügung stehenden Substanz gänzlich verzichten. Auch hat sich ja u. a. durch die Untersuchungen von Schwalb<sup>2)</sup> ergeben, daß außer den beiden genannten von Brodie<sup>3)</sup> in Liebigs Laboratorium isolierten Wachsbestandteilen noch andere vorkommen, deren Reindarstellung ebenso wie die der erstgenannten mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Und über das quantitative Verhältnis dieser Bestandteile zueinander und dessen Variation im Bienenwachs ist noch viel zu wenig bekannt, als daß solche Bestimmungen als Identifikationsbasis benutzt werden können.

Viel wichtiger schien uns der Versuch, die fragliche Wachssubstanz durch Bestimmung der gewöhnlichen wachsanalytischen Konstanten zu charakterisieren, in derselben Weise wie es bei der Untersuchung von Fetten und Harzsorten geschieht, nämlich durch Bestimmung der Säurezahl, der Esterzahl, der Verseifungszahl und der Jodzahl.

Bei der Bestimmung der Verseifungskonstanten verfahren wir möglichst genau nach der von Ragnar Berg<sup>4)</sup> besonders für die Wachsuntersuchung ausgebildeten Modifikation des Köttstorferschen Verfahrens.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. **235** (1886).

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. **67** (1848); **71** (1849).

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. **27**, 752 (1903).

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 537 (1907).

Doch konnten wir zu dieser Analyse nicht die von Berg vorgeschlagene Menge, 4,0 g, anwenden, sondern nahmen aus den schon bekannten Ursachen eine kleinere Quantität, nämlich 2,2785 g remgeschabte Substanz in Angriff. Dieselbe wurde in einem nach Bergs Anweisung speziell präparierten Erlenmeyerkolben mit 80 ccm reinem, 96%igem Äthylalkohol 5 Minuten auf elektrischen Heizplatte zum Sieden erhitzt und dann unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit  $\frac{1}{2}$  n. Kalilauge titriert. Hierbei wurden verbraucht 1,4 ccm der Kalilauge, deren Äquivalentvolumen genau 2071,8 war, also 0,0378 g KOH, woraus sich die Säurezahl des Osebergwachses zu 16,6 berechnen läßt.

Es wurden nun weiter 31 ccm der genannten Kalilauge zugesetzt, unter Berücksichtigung des von Ragnar Berg erwähnten Umstandes, daß es schwer verseifbare Wachsorten gibt, zu deren vollständiger Verseifung ganze 8 Stunden nötig sind, auf der elektrischen Heizplatte unter Rückflußkühlung 8 Stunden lang erhitzt und mit titrierter Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe zurücktitriert. Nach dem eingetretenen Farbumschlag, der schon scharf auftritt, wurde nochmals erhitzt zum Lösen der ausgeschiedenen Wachssäuren, wodurch wieder Rotfärbung auftrat, die mit 1–2 Tropfen Salzsäure wieder in Gelb verwandelt wurde. Es ergibt sich aus der Berechnung:

31 ccm Lauge Äquivalentvolumen 2071,8 = 0,8379 g KOH  
22,4 „ Säure „ 1902,2 = 0,6595 g „  
zur Verseifung verbraucht. . . . . 0,1784 g KOH  
die Esterzahl 78,76.

Man erhält nun ferner als Summe der beiden Zahlen die Verseifungszahl =  $16,6 + 78,76 = 95,36$ , und das Verhältnis Esterzahl: Säurezahl  
=  $78,76 : 16,6 = 4,75$ .

Um nun die Natur der vorliegenden Wachsprobe aus dem Osebergsschiffe auf Grundlage dieser Konstanten beurteilen zu können, nehmen wir am besten einen Vergleich mit dem von Ragnar Berg (l. c. 1903, S. 755) veröffentlichten Analysenresultate vor. Erstens sind die dortigen Werte mit den unserigen insofern einigermaßen vergleichbar, als sie nach demselben Verfahren gewonnen sind, und zweitens stand dem genannten Vf. in seiner mehrjährigen Tätigkeit als ausschließlicher Wachsanalytiker ein aus fast allen Weltgegenden stammendes Material zur Verfügung, wovon mehrere Tausend verschiedene Proben analysiert wurden, so daß wohl in der Literatur kaum wieder ein so reichhaltiges Material von Wachsanalysen vorliegt. Die meisten Proben waren natürlich deutsches Wachs (in allen 1427), während aus Skandinavien nur eine einzige vorliegt, nämlich eine schwedische. Da, wie mir bekannt, bis jetzt keine Analyse von norwegischem Bienenwachs vorliegt, habe ich ein paar solcher ausgeführt<sup>5)</sup>, und zwar von Wachs, das in jedem der drei Jahrgänge 1911, 1912 und 1913 in den Bienenkörben der landwirtschaftlichen Hochschule zu Aas produziert wurde.

Diese zeigten folgende Werte:

	Säurezahl	Esterzahl	Verhältnis	Verseifungszahl	Jodzahl
1911	18,2	75,57	4,15	93,77	8,7
1912	17,9	76,2	4,26	94,1	8,4
1913	18,75	76,33	4,07	95,08	9,3

Daneben Werte nach Ragnar Berg:

#### 1 Probe aus Schweden.

Säurezahl	Esterzahl	Verhältnis	Verseifungszahl	Jodzahl
20,09	76,72	3,82	96,81	9,35

#### 1427 Proben aus Deutschland.

	Säurezahl	Esterzahl	Verhältnis	Verseifungszahl	Jodzahl
Min.:	18,27	69,64	2,89	91,00	7,00
Max.:	21,27	79,17	4,16	101,36	8,47

<sup>5)</sup> Mir wurde bei diesen Analysen von Frl. Ingeborg Krüger-Wold gütigst geholfen.

#### Von allen Proben.

	Säurezahl	Esterzahl	Verhältnis	Verseifungszahl	Jodzahl
Min.:	6,30 <sup>7)</sup>	72,80 <sup>6)</sup>	2,29 <sup>8)</sup>	91,28 <sup>9)</sup>	5,78 <sup>10)</sup>
Max.:	23,64 <sup>6)</sup>	99,45 <sup>7)</sup>	14,95 <sup>7)</sup>	106,6 <sup>7)</sup>	13,25 <sup>11)</sup>

Das Osebergwachs hat die Konstanten:

16,6	78,74	4,74	95,3	6,02
------	-------	------	------	------

Man sieht hieraus, daß die Zusammensetzung des alten Wachses im ganzen als normal zu betrachten ist; die Konstanten liegen jedenfalls innerhalb der Grenzwerte der bis jetzt bekannten Schwankungen des echten Bienenwachses. Doch läßt sich andererseits nicht leugnen, daß einige der Konstanten etwas extrem ausfallen, wenn man nur das gewöhnliche Bienenwachs aus Nordeuropa (Skandinavien und Deutschland) in Betracht zieht. Es gilt dies namentlich von der Säurezahl, dem Verhältnis Esterzahl: Säurezahl und der Jodzahl.

Die Säurezahl des Osebergwachses ist etwas niedrig, niedriger als für das jetzige europäische bekannt. Doch zeigten unsere Analysen von norwegischem Wachs aus den letzten Jahren gerade im ganzen niedrige Werte, die nicht viel höher waren als die des Osebergwachses. Rechnen wir damit, daß die Säurezahl von der im Bienenwachs vorhandenen Cerotinsäure herrührt, so finden wir für diese Säure in reinem Zustande mit der Formel  $C_{27}H_{54}O_2$  und dem Molekulargewichte 410 die Säurezahl 136,6. Daß die Säurezahl eines Bienenwachses zwischen 23 und 18 schwankt, bedeutet also eine Schwankung des Cerotinsäuregehaltes zwischen 16,8 und 13,2%. Sinkt nun die Säurezahl auf 16,6, so bedeutet dies ein Fallen des Cerotinsäuregehaltes auf 12,2% — eine Veränderung des Gemisches, welche bei einem natürlichen Sekrete durchaus nicht unwahrscheinlich ist.

Außerdem zeigen die zahlreichen Analysen Bergs von nicht weniger als 418 Wachsproben aus Ostindien und 281 aus Tonkin, daß diese Wachssorte konstant eine sehr niedrige Säurezahl zeigt; sie schwankt zwischen 6,30 und 8,96. Auch erwähnt schon Brodie in seiner Abhandlung über Cerotinsäure<sup>12)</sup>, daß, während er bei seiner Untersuchung des gewöhnlichen Wachses darin 22% Cerotinsäure fand (was also nach den gewöhnlichen Säurezahlen zu hoch ist), diese Säure in einem Bienenwachs aus Ceylon ganz fehlte. Auch in einem Wachs von wilden Bienen, das aus Wiltshire stammte, konnte er die Cerotinsäure nicht nachweisen.

Falls die Säurezahl des Wachses als eine Rasseeigenschaft der Bienen anzusehen ist, läßt sich die etwas niedrige Säurezahl des Osebergwachses also so deuten, daß die Bienen der nordischen Wikinger durchaus nicht „wild“ waren, sondern schon zu jener Zeit den Kulturstandpunkt ihrer heutigen Kollegen so gut wie erreicht hatten.

Dasselbe, was wir von dem etwas niedrigen Wert der Säurezahl gesagt haben, gilt natürlich auch von dem etwas hohen Werte der Verhältniszahl zwischen Esterzahl und Säurezahl.

Außer der hier angeführten Erklärung von den kleinen Abnormitäten der beiden Konstanten des Osebergwachses als in einer Eigentümlichkeit der betreffenden Bienen begründet, ist jedoch noch eine andere Erklärung denkbar.

Die Gewinnung des Wachses geschieht heutzutage, jedenfalls hier in Europa wohl immer, durch Schmelzen der von Honig befreiten Waben, entweder mit Dampf im geschlossenen Kessel oder durch kochendes Wasser. Unter diesen Verhältnissen können keine Wachsbestandteile verloren gehen, denn diese sind bei den angewandten niedrigen Temperaturen weder wasserlöslich, noch flüchtig. Dagegen ist es wohl fraglich, ob nicht gewisse Wachsbestandteile, etwa gerade die freien Wachssäuren teilweise verflüchtigt werden, wenn das Ausschmelzen über freiem Feuer in offenem Kessel vorgenommen wird. Es ist mir nicht bekannt, ob ein sol-

<sup>6)</sup> Wachs aus Italien.

<sup>7)</sup> Aus Ostindien.

<sup>8)</sup> Aus Deutschland.

<sup>9)</sup> Aus Tunis.

<sup>10)</sup> Aus Polen und Galizien.

<sup>11)</sup> Aus Marokko.

<sup>12)</sup> Liebigs Ann. 57, 147 (1848).

ches Verfahren bei der Gewinnung des ostindischen und Tonkinwachses etwa üblich ist, und die extreme Zusammensetzung dieser Wachssorten hierdurch erklärt werden kann; vielleicht wird ein mit den dortigen Verhältnissen bekannter Kollege sich gütigst darüber aussprechen. Indessen scheint die Annahme wohl nicht sehr gewagt, daß die nordischen Bienenzüchter zur Wikingerzeit möglichst primitive technische Verfahren benutzten und das Wachs direkt in einem über freiem Feuer erhitzten offenen Kessel schmolzen.

Über die Flüchtigkeit der Wachsbestandteile beim Erhitzen haben wir einen kleinen Versuch derartig ausgeführt, daß wir eine gewogene Menge frisches norwegisches Bienenwachs von 1912 von bekannter Zusammensetzung im Trockenschranke auf 150–160° erhitzten. Trotz dieser nicht sehr hohen Temperatur zeigte sich doch eine stets andauernde Gewichtsabnahme, und es erwies sich, daß diese sich namentlich auf einen Verlust an freier Säure erstreckte.

7,9446 g Wachs verloren auf diese Weise in 48 Stunden 0,1374 g = 1,73 % an Gewicht. Gleichzeitig änderten sich die ursprüngliche Säurezahl 17,9 in 10,5, die Esterzahl 76,2 in 80,72, das Verhältnis dieser beiden 4,26 in 7,7 und die Verseifungszahl 94,18 in 91,22 ab.

Wir sehen hieraus, daß die Schmelzmethode des Wachses im hohen Grade seine Zusammensetzung beeinflusst, und namentlich verändern sich die Werte der Säurezahl und Verhältniszahl viel stärker als die Esterzahl und die Verseifungszahl. Während die beiden ersteren Zahlen ganz extrem wurden, blieben die beiden letzteren wesentlich noch innerhalb der Grenzen der gewöhnlichsten Schwankungen.

Wir haben ferner in unserer alten Wachsprobe die Jodzahl bestimmt. Auch diese Bestimmung führten wir in ähnlicher Weise aus wie R. Berg, d. h. nach Wijs' Verfahren.

0,8875 g Wachs wurden in einem Sändtnerschen Kolben in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 5 ccm einer Lösung von Jodtrichlorid in Essigsäure und 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung versetzt. Nach 16stündigem Verweilen unter mehrmaligem Umschütteln wurde etwas Wasser und Stärkekleister zugesetzt und mit Thiosulfatlösung titriert. Von den zugesetzten 0,16448 g Jod waren absorbiert 0,05344 g, woraus sich die Jodzahl 6,02 ergibt.

In derselben Weise bestimmten wir auch die Jodzahl in den von uns gesammelten neuen Proben von norwegischem Bienenwachs mit dem oben in der tabellarischen Zusammenstellung angeführten Resultat.

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung in bezug auf die Jodzahl, daß, wenn auch Wachsproben z. B. galizischer und polnischer Herkunft vorliegen, deren Jodzahl noch niedriger ist als die des Osebergwachses, die letztere im ganzen als ziemlich niedrig angesehen werden muß, und zwar niedriger, als in nordeuropäischem Bienenwachs üblich ist.

Versuchen wir, die extreme Lage dieser Zahl wie vorstehend durch die Gewinnungsweise des alten Wachses mittels trockener Hitze zu erklären, so trifft diese Annahme in diesem Falle nicht zu. Während nämlich das frische Wachs, das wir zu unserem Erhitzungsversuch benutzten, eine Jodzahl 8,4 zeigte, stieg dieser Wert beim Erhitzen auf 11,21.

Es erscheint dies vielleicht etwas befremdend. Denn wir sind gewohnt, bei den Fettuntersuchungen die Jodzahl als ein Maß für die vorhandenen ungesättigten Fettsäuren zu betrachten; bei höherer Temperatur werden die ungesättigten Verbindungen einer Oxydation anheimfallen, und die Jodzahl wird sinken. Unter den uns bekannten Wachsbestandteilen<sup>13)</sup> finden wir aber nur gesättigte Verbindungen, die kein Jod addieren. Wenn wir also trotzdem finden, daß das Bienenwachs tatsächlich eine nicht verschwindende Jodzahl besitzt, so muß die Jodaufnahme auf Substitutionserscheinungen anstatt wie sonst auf Additionerscheinungen beruhen, falls man nicht das Vorhandensein noch gänzlich unbekannter Wachsbestandteile annehmen will.

<sup>13)</sup> Wir finden zwar in Benedikt und Ulzers Analyse der Fette und Wachsorten eine Angabe, daß das Bienenwachs eine geringe Menge ungesättigter Fettsäuren und nach Mangold auch etwas ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten soll, doch weiß man hierüber noch sehr wenig.

Die Zunahme der Jodzahl des Wachses beim Erhitzen bedeutet also, daß diejenigen Wachsbestandteile, welche von Jod angegriffen werden, unter den weniger flüchtigen neutralen Bestandteilen zu suchen sind, deren Prozentgehalt im Wachs beim Erhitzen vergrößert wird.

Wenn wir aber die geringe Jodzahl des Osebergwachses nicht durch die technische Gewinnungsweise erklären können, läßt sie sich auch nicht dadurch erklären, daß das Wachs im Laufe der Zeit beim Liegen in der Erde sich verändert hat. Denn erstens ist eine Oxydation unter dem so gut wie vollständigen Luftabschluß sehr unwahrscheinlich, und zweitens kommen ja im Bienenwachs überhaupt keine leicht veränderlichen Bestandteile vor.

Es bleibt uns dann nur übrig, die gefundene niedrige Jodzahl als eine ursprüngliche Eigenschaft des alten Wachses anzusehen, die jedoch nur in geringem Grade außerhalb der Grenzen unserer jetzigen europäischen Wachsorten liegt.

Wir werden endlich noch die mir gestellte Frage zu beantworten suchen, ob das vorliegende Osebergwachs überhaupt ein wirkliches von der Honigbiene *Apis mellifica* herrührendes Produkt und nicht eher ein von den *Bombus* arten herrührendes Hummelwachs ist. An und für sich läßt sich die letztere Annahme gleich als weniger wahrscheinlich bezeichnen; denn die Zucht von Honigbienen war den alten honig- und metgenießenden Skandinaviern wohl bekannt, während das Hummelwachs in großen Mengen gar nicht leicht gewinnbar ist. Jedenfalls ist es mir nicht gelungen, aus mehreren Hummelwaben, die mir von verschiedenen Personen gütigst überlassen wurden, so viel Wachs auszukochen, daß davon eine Analyse angestellt werden konnte. Nur einige Tropfen schmolzen auf dem Wasser, und diese bestätigten die Angabe von R. Berg, daß das Hummelwachs von dunkler, fast schwarzer Farbe ist. Das Osebergwachs zeigt aber wie gesagt, die gelbe Farbe des gewöhnlichen ungebleichten Bienenwachses.

Indessen gibt R. Berg in seiner Arbeit die Zusammensetzung einer ganz großen Anzahl (19) Proben von Hummelwachs an. Wir geben diese hier wieder in Zusammenstellung mit den Resultaten unserer Analyse des Osebergwachses

Hummel:	Säurezahl	Esterzahl	Verhältnis	Verseifungszahl	Jodzahl
Min.:	18,41	73,71	3,93	92,12	15,76
Max.:	19,39	76,65	4,00	95,90	16,10
Oseberg:	16,6	78,74	4,74	95,3	6,02

Wir sehen hieraus, daß die Übereinstimmung des Osebergwachses mit den Hummelwachsen durchaus nicht besser ist als mit dem gewöhnlichen Bienenwachs — ganz im Gegenteil. Die Jodzahl des Hummelwachses ist viel größer als die des gewöhnlichen Bienenwachses, so daß sie wesentlich hindert, das Osebergwachs als Hummelwachs zu erklären.

Es gibt zwar noch eine analytische Konstante, die von besonderer Bedeutung für die Identifizierung des Bienenwachses angesehen wird. Es ist dies die Buchnerzahl. Diese liegt gewöhnlich zwischen 2,02 und 3,42, kann aber besonders in europäischen Wachsorten auf 6,72, in Marokkowachs auf 7,39 steigen. Auch für Hummelwachs ist die Buchnerzahl hoch und liegt zwischen 4,9 und 9,2.

Eine Steigerung dieser Zahl bedeutet, daß im Wachs nicht nur freie Cerotinsäure vorkommt, sondern auch eine steigende Menge von anderen, in kaltem Weingeist leichter löslichen Säuren, die sonst in normalem Wachs nur ganz verschwindend auftreten oder gänzlich fehlen.

Leider reichte die mir vorläufig zu Gebote stehende Substanz nicht aus, um eine Bestimmung der Buchnerschen Zahl im Osebergwachs vorzunehmen, und da ich die Natur der betreffenden Substanz als ein im ganzen ziemlich normales Bienenwachs durch die vorgenommene Untersuchung für hinlänglich bewiesen ansehe, habe ich es vorläufig nicht für notwendig gehalten, von der seltenen Substanz mehr durch analytische Operationen zu zerstören.

Da es ein besonderes Interesse haben wird, näheres über die Flora zu erfahren, welche den Honigbienen der alten Zeit zu Gebote stand, hat Prof. Bille-Gram in Kopenhagen die besondere Güte gehabt, einige von verschiedenen Stellen der Wachsstücke vom Osebergsschiffe

herausgebohrten Spänen einer mikroskopischen Untersuchung mit besonderer Rücksicht auf die eventuell darin vorkommenden Pollenkörner zu unterziehen.

Herr Bille-Gram war so freundlich, in folgender Weise sich hierüber zu äußern (in Übersetzung):

„Die Untersuchung wurde in der Weise vorgenommen, daß das Wachs in Xylol bei schwacher Wärme gelöst wurde (das Glas wurde auf einem mit Asbest bekleideten Heizschrank gestellt). Die aufgeschlämmten Substanzen wurden mittels Zentrifugierens herausgeschleudert und durch eine wiederholte Behandlung gereinigt. In dieser Weise wurde ein kleiner Bodensatz erhalten, worin durch mikroskopische Untersuchung folgende Körper nachgewiesen wurden:

Ganz zerstreut vorkommende Pollenkörner (die Gesamtzahl hiervon überstieg wohl kaum 10 Stück); unter diesen fand sich eine Tetrade, die wahrscheinlich von *Vaccinium vitis idaea* herrührte; denn es kamen im Präparate solche cuticularisierte Deckhaare vor, die man auf den Staubfäden der genannten Pflanze findet, und wodurch diese sich vom Heidekraut unterscheidet; ca. 3–4 Pollenkörner, die von einer *Crucifera* stammten, ein einzelnes, das den ziemlich dickwandigen Pollenkörnern der *Caryophyllaceen* ähnlich war, ein paar von so häufig auftretendem Typus (mittelgroß, dünnwandig, mit 3 Keimporen), daß die Abstammung nicht zu bestimmen ist, und endlich ein einziges Pollenkorn, das vielleicht von Lindenblüten stammt. Das Korn selbst war zusammengefallen, und die Wand gesprengt, aber das Vorhandensein von einem Paar Haarbüscheln, wie diese in den Lindenblüten auftreten, stützt die genannte Annahme. Außer den genannten Pollenkörnern wurden vorgefunden Teilchen von Holzkohle, Borstenhaare vom Körper (oder den Hinterbeinen) der Honigbiene, Spreuepidermis von Gerste, einige Gerstenstärkekörner, ein einziges zusammengesetztes Stärkekorn, das mit denen des Hafers übereinstimmt, einige Teilchen von Coniferenholz und einige Steinzellen. Die letzteren stammen von dem Korkstopfen, womit das Versandglas verschlossen war. Ich nenne das Vorhandensein dieser Zellen, um die Wirkung des Zentrifugierens zu beweisen. Übrigens zeigte auch eine direkte Untersuchung, daß das Wachs nur sehr wenig Pollen enthielt.“

Die geringe Anzahl der Pollenkörner läßt sich möglicherweise übereinstimmend mit der oben ausgeführten Annahme so erklären, daß das Wachs durch trockene Hitze über freiem Feuer ausgeschmolzen ist, wodurch viele der Pollenkörner zerstört sein können. Die gefundenen Pollenkörner gehören ja denselben Pflanzenfamilien an, die heutzutage von unseren Honigbienen besucht werden, unter dem nicht bestimmbar Körper von gewöhnlichem Typus finden sich wohl solche von Klee oder Obst- und Beerenblüten, die auch heute zu unseren gewöhnlichen Honiglieferranten gehören.

Eine andere ebenfalls von der nordischen Wikingerzeit herrührende Wachsprobe wurde gefunden in einem kapselförmigen Silberbrakteat aus der Mitte des 10. Jahrhunderts, der sich in dem 1911 zu Terslev auf Seeland in Dänemark gefundenen großen Silberschatz befand<sup>14)</sup>. Diese Wachsprobe wurde nicht weiter auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Dagegen wurde auch die von Prof. Bille-Gram<sup>15)</sup> mikroskopisch untersucht. Er fand hierbei außer mehreren Leinenfasern, die darauf deuten, daß das dänische Wachs bei seiner Gewinnung durch ein Leinentuch gesiebt wurde, mehrere Pollenkörner, darunter solche von Heidekraut, Linden, *Convolvulus* und *Crucifera*, ferner solche von gewöhnlichem Typus, die wohl von Obst- und Stachelbeerblüten herrühren können. Außerdem fand sich in der dänischen Wachsprobe die Frucht einer Graminee, die jedoch nicht genau näher zu bestimmen war.

Chemisches Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule  
Aas in Norwegen, Oktober 1913.

[A. 223.]

<sup>14)</sup> Aarbøger for nordisk Oldkyndighed og Historie. III. R. 2, 203. Kjöbenhavn 1912.

<sup>15)</sup> l. c. S. 262–263.

## Über Holzcellulose.

Von Generaldirektor Dr. ARTHUR KLEIN, Budapest.

Vortrag, gehalten in der Abteilung für ang. Chemie auf der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Wien.

(Eingeg. 13./10. 1913.)

Im Verhältnisse zur Bedeutung der Industrie betätigen sich auf dem Gebiete der Zellstoff- und Papierfabrikation die wenigsten Chemiker. Diese Industrie ist eines der Stiefkinder der angewandten chemischen Wissenschaft. Eine der Hauptursachen ist, daß sie auch heute noch auf nur empirisch erforschten Grundlagen ruht, und die reinen Praktiker vom Anfange an vorherrschten. Wegen der großzügigen Entwicklung hat jedoch die chemische Forschung in den letzten Jahren auch an dieser Industrie gesteigertes Interesse gezeigt. Die Papierindustrie ist heute eine Großindustrie. Wie Houston Stewart Chamberlain sagt, ist unsere Zivilisation eine papierene, und nur durch die Buchdruckerkunst und mit Hilfe des billigen Papiers ist das Denken eine Weltmacht geworden. Humboldt hat als Kulturmesser den Verbrauch an Seife angesehen. Heute kann man aus dem Verbräuche an Papier das Bildungsniveau der verschiedenen Länder beurteilen. Chamberlain hat die Erfindung des Hadernpapiers als die folgenschwerste Entdeckung bis zur Erfindung der Lokomotive genannt. Aber die Druckpapiererzeugung in ihrem heutigen Umfange wäre ohne Einführung von Hadernersatzmitteln schon deshalb unmöglich gewesen, weil die Menge des Rohstoffes, der zur Verfügung stand, durchaus nicht genügt. Zu verschiedenen Zeiten herrschte Not an Lumpen. Die verschiedenen Surrogate, die empfohlen wurden, brachten keine Besserung. Erst die Verwertung des Holzes hat billige und genügende Rohstoffe der Papierindustrie gesichert. Für 1907 hat Krawany den Verbrauch an Holz in der Papierindustrie auf 29 Millionen Festmeter geschätzt, während ich für 1913 allein den Verbrauch für Holzcelluloseerzeugung auf 20 Mill. Festmeter schätze, und Snellman ungefähr den Bedarf für Holzschliff auf 13 Mill. und für Karton und Pappen auf weitere 5 Mill. geschätzt hat. Die Papierindustrie verbraucht also rund heuer 38 Mill. Festmeter Holz im Werte von mindestens 600 Mill. K. Für die 6 Jahre 1907/13 ergibt sich eine 30%ige Steigerung und eine durchschnittlich jährliche Steigerung von etwa 5%, während andere Großindustrien im mehrjährigen Durchschnitte nur 2–3% Erzeugungssteigerungen aufweisen. Holz wurde als Baumaterial und für andere Zwecke schon im Altertume verwendet. Aus dieser Zeit stammen auch die Runenstäbe aus dem Norden und von Stein in Mittelasien gefundene über 2000 Jahre alte Anwendungen des Holzes als Zeichenträger. Später sind dünn gehobelte Holzstückchen mit Leim zu Bändern geklebt, geglätteter Baumbast und Palmblätter, Olivenblätter u. a. auch vorübergehend verwendet worden, aber Holz hat als solches oder in mechanisch und chemisch veränderter Form niemals recht zur Geltung kommen können. 1843 hat Keller Papierstoff auf mechanischem Wege aus dem Holze hergestellt. Dieser mechanische Holzstoff oder Holzschliff war ein willkommenes und billiges Rohmaterial der Papierindustrie. Allein damit war auch noch nicht die Möglichkeit für die rasche Entwicklung der Papierindustrie gegeben. Papier ist ein Faserfilz, dessen Eigenschaften nach der Verwendungsart verschiedene sein müssen. Die Verarbeitung zu solch verschiedenen Zwecken von Holzschliff mit Lumpenfasern allein bietet große technische Schwierigkeiten. Eine Vereinfachung und Verbilligung des Betriebes hat erst die Einführung des chemischen Holzstoffes, der Holzcellulose oder auch kurz nur Zellstoff genannt, ermöglicht. 1853 haben Watt und Burgess und 1857 Houghton die erste Holzcellulose durch Aufschließen von Holz mit wässerigen Alkalilösungen erzeugt.

1866 hat Tilghman doppeltchweflige Kalk- oder Magnesialösungen oder Gemische beider zum Aufschließen verwendet, aber für das Fabrikationsverfahren grundlegend waren 1874 Mitscherlichs und später seiner ersten deutschen Konzessionäre Erfahrungen. Wichtige Änderungen des älteren alkalischen, sogenannten Sodaverfahrens hat