

Über Bienenwachs.

Ein Beitrag zur Frage der Herkunft des Bienenwachses.

Von Alfred Eckert.

Die Vorgänge bei der Wachsabscheidung der Bienen wurden wiederholt sehr sorgfältig untersucht. In seinem ausgezeichneten Buche „Leben und Wesen der Bienen“, wo die diesbezügliche Literatur in dem Kapitel „die Vorgänge bei der Wachsabscheidung“ ausführlich zusammengestellt ist, schreibt H. v. Buttel-Reepen, daß man beinahe versucht wäre, von einer Komödie der Irrungen zu sprechen, soweit es die Klarlegung dieses Gebiets betrifft.

Seit langer Zeit ist von Seite der Zoologen sicher festgestellt worden, daß die Bienen tatsächlich das Wachs in ihren Körpern erzeugen, daß sie dasselbe aber keineswegs ähnlich dem Pollen von den Pflanzen absammeln.

Es ist zwar sicher, daß im Pflanzenreich wachsartige Substanzen sehr verbreitet sind. Diese Produkte finden wir aber bei der Mehrzahl der Pflanzen in recht geringer Menge, so z. B. als dünnen Überzug auf Blättern, Früchten und Blüten¹⁾. Nun tragen aber die Bienen nur den Pollen in größerer Menge ein. Über die Zusammensetzung des Fettes der Pollenkörner verschiedener Pflanzen ist bisher recht wenig bekannt geworden. Die ausführlichsten Untersuchungen darüber stammen von Planta und Kresling.

Planta²⁾ untersuchte Hasel- und Kieferpollen, er fand in ersteren 4,2%, in letzteren 10,63% Fett.

Genauer untersuchte Kresling³⁾ die Kieferpollen. Diese enthalten 11—12% Fett, welches bei zirka 40° schmilzt. Das Fett enthält 6,16% unverseifbare Bestandteile, bestehend aus Cholesterin und Myricylalkohol. Die flüssigen Fettsäuren des Fettes bestehen hauptsächlich aus Ölsäure, die festen hauptsächlich aus Palmitinsäure. Cerotinsäure war sehr wenig vorhanden. Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Pollenfettes mit der Zusammensetzung des Bienenwachses, so sieht man, daß dieses Pollenfett ganz anders zusammengesetzt ist wie das Bienenwachs, mit dem es, da es ja ein echtes Fett ist, chemisch gar nichts zu tun hat. Es dürfte wohl auch naheliegend sein, daß die 10% Fett des

¹⁾ Siehe dazu: Czapek, Biochemie der Pflanzen, Bd. I S. 700 u. 801.

²⁾ Versuchsstationen 31, S. 92; 32, S. 215.

³⁾ Archiv der Pharmazie 229, S. 389.

Pollens gar nicht ausreichen, um die große Menge gebildeten Wachses zu erklären.

Die Frage der Fettbildung im tierischen Organismus wurde oftmals von den verschiedensten Forschern bearbeitet⁴⁾, und heute dürfte es wohl als erwiesen gelten, daß der tierische Organismus imstande ist, aus Kohlehydraten Fette zu bilden, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß die Kohlehydrate der Nahrungsmittel die einzige Quelle für das vom Organismus erzeugte Fett darstellen. Bekanntlich hat schon Liebig⁵⁾ diese Ansicht vertreten. Er sieht gerade in der Wachsabscheidung der Bienen einen prächtigen Beweis dafür und sagt darüber folgendes: „Wir kennen keinen schöneren Beweis der Fettbildung aus Zucker als den Prozeß der Wachsbildung in den Bienen.“

Noch in der Schwebe ist die Frage der Bildung der Fette aus den Eiweißstoffen.

Beim Bienenwachs hat man sowohl die Entstehung desselben aus Zucker und Honig befürwortet als auch der Möglichkeit einer Bildung desselben aus den Eiweißkörpern des Pollens das Wort geredet. Daß Bienen bei reiner Zucker- beziehungsweise Honigfütterung Wachs produzieren, ist von verschiedenen Forschern gezeigt worden. Nach v Berlepsch⁶⁾ bauten Bienen durch 16 bis 18 Tage hindurch bei bloßer Honignahrung, sie setzten dabei auch Brut an, allerdings erkrankten bei diesem Versuch sehr viele Bienen. Voit⁷⁾ ist der Meinung, daß die Eiweißkörper des Pollens die Leerstoffe sind, aus denen die Bienen das Wachs produzieren, da Berlepsch gezeigt hatte, daß Pollen von sehr günstigem Einfluß auf die Wachsproduktion bei reiner Kohlehydratfütterung sei. Schneider⁸⁾ weist darauf hin, daß die im Pollen enthaltenen geringen Eiweißmengen bei weitem nicht hinreichen, um so große Mengen Wachs, wie es tatsächlich geschieht, produzieren zu können.

Entscheidende Versuche über die Wachsbildung aus Honig und Zucker stammen von Dumas und Milne Edwards⁹⁾. Die beiden Autoren ernährten Bienen mit Honig. Während 3 Bienenschwärme dabei keine Spur von Wachs lieferten, gab der 4. Schwarm ein günstiges Ergebnis. Es wurde festgestellt, daß eine Biene im Mittel vor Anstellung des Versuches 0,0018 g fetter Substanz enthielt, der ganze Schwarm, der für den Versuch verwendet wurde, enthielt 1788 Arbeitsbienen, die demnach eine Fettmenge von 3,218 g enthielten. Nach zwölf tägiger Dauer des Versuches und

⁴⁾ Literatur siehe z. B. bei Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 4. Auflage; Bottazzi-Boruttan, physiologische Chemie I. Band, 1902.

⁵⁾ Siehe Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, S. 1068 (1908).

⁶⁾ Bienenzeitung 1854, S. 241.

⁷⁾ Über die Fettbildung im Tierkörper.

⁸⁾ Annalen 162, S. 235 (1872).

⁹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 31, S. 5 (1844).

nach Verfütterung von 411,779 g Honig hatten die Bienen 3 Kuchen von Wachs gebildet, deren Rohgewicht etwa 17 g betrug.

Die Wachskuchen wurden entfernt und den Bienen neuerdings 423,11 g Honig zur Nahrung gegeben. Die Bienen fingen aber nicht mehr an zu bauen, sondern abtrugten Wachs ab, welches in Form einer beträchtlichen Menge von Wachslamellen vom Hinterleibe der Arbeitsbienen abfiel. Die auf den Boden des Korbes zerstreut herumliegenden Wachslamellen wurden gesammelt und im ganzen konnten 11,451 g reines Wachs gesammelt werden. Aus den angegebenen Zahlen sieht man, daß die Bienen dieses Stockes wirklich imstande waren, bei reiner Honigfütterung Wachs zu produzieren.

Auch praktischen Imkern ist bekannt, daß Bienen bei reiner Kohlehydratnahrung Wachs erzeugen. So wurde mir von befreundeter Seite mitgeteilt, daß Bienenschwärme, welche aus Ungarn und aus Krain bezogen wurden und die sich längere Zeit auf der Reise befanden, bei ausschließlicher Zuckernahrung Wachs produzierten.

Fast alle modernen Autoren nehmen an, daß der Zucker der Stoff sei, aus welchem das Wachs entsteht. Besonders ausführlich bespricht Buchner¹⁰⁾ die Wachsbildung. Er kommt zu dem Schluß, daß es sich bei der Bildung des Bienenwachses um einen anoxybiotischen Bildungsprozeß der Wachsbestandteile aus Kohlehydraten handelt.

Erscheint es auch nach den Versuchen von Dumas und Edwards als sicher, daß die Bienen aus den Kohlehydraten Wachs erzeugen können, so war doch bisher noch nicht nachgewiesen, ob dieses so erzeugte Wachs tatsächlich mit dem gewöhnlichen Bienenwachs identisch sei. Es wäre ja immerhin denkbar, daß die Bienen bei reiner Kohlehydratfütterung ein Wachs erzeugten, daß dieses Wachs aber chemisch anders zusammengesetzt wäre als das normale Bienenwachs. Um auch diese Frage einer Klärung zuzuführen, wurde der Versuch von Durhas und Edwards noch einmal wiederholt.

An Stelle von Honig wurde reiner Rohrzucker zur Fütterung verwendet. Nach mehreren Fehlgriffen wurde ein Schwarm gefunden, der bei dieser Nahrung reichlich Wachs bildete, doch beobachtete man auch bei diesem Versuch, daß die Tiere bald sehr unruhig wurden und Anzeichen von Krankheit sich zeigten. Immerhin bauten die Bienen drei kleine Waben von einem prächtigen, fast weißen Wachs.

Zur chemischen Untersuchung standen also diese 3 Waben reinen, fast weißen Wachses und eine Probe gelben Wachses zur Verfügung, das Bienen sezerniert hatten, die sich bei reiner Kohlehydratfütterung längere Zeit auf der Reise von Krain nach Böhmen befanden. Die letztere Wachsprobe lagerte schon längere

¹⁰⁾ Chem. Ztg. 42, S. 383 (1918).

Zeit. Die ersten 3 Waben wurden über Wasser zusammengesmolzen, der entstehende Wackskuchen hatte ein Gewicht von 14,924 g. Das gelbe Wachs der zweiten Probe wog 3,882 g.

Zur näheren Charakterisierung der beiden Wachsarten wurden zunächst die gebräuchlichen Zahlen bestimmt:

Das spez. Gew. der 1. Probe ergab sich zu . 0,9596,

„ „ „ des gelben Wackses ergab sich zu 0,9692.

Die Schmelzpunkte der beiden Proben waren:

weißes Wachs 62°—64°,

gelbes Wachs 61°—63°.

Dann wurde auch die Säurezahl und die Verseifungszahl bestimmt:

	Säurezahl	Verseifungsz.	Ätherzahl	Verhältniszahl
Weißes Wachs.....	19.84	89.81	69.97	3.53
Gelbes Wachs.....	19.66	89.49	69.83	3.55

Vergleicht man die für normales Wachs erhaltenen Zahlen mit den meinen, so sieht man, daß dieselben nahezu gleich sind. Folgende Tabelle gibt die Durchschnittstabelle für Bienenwachs¹¹⁾ (I) verglichen mit den von mir erhaltenen Zahlen (weißes Wachs II, gelbes Wachs III) an:

	Säurezahl	Verseifungsz.	Ätherzahl	Verhältniszahl	Spez. Gew.	Schmelzpunkt
I.....	19 21	91—97	72—76	3.6—4.1	0.959—0.970	61—63
II.....	19.84	89.81	69.97	3.53	0.9596	62—64
III.	19.66	89.49	69.83	3.55	0.9692	61—63

Die untersuchten Wackse besitzen also die normale Säurezahl, die Verseifungszahl ist etwas niedriger als in obiger Tabelle angeführt ist und ebenso sind natürlich die Ätherzahlen niedriger. Die Differenz ist aber eine so geringe, daß wohl angenommen werden kann, daß die zur Untersuchung vorliegenden Wackspuben identisch sind mit normalem Bienenwachs.

Trotzdem wurden noch die charakteristischsten Bestandteile des Bienenwackses aus den vorliegenden Wackspuben zu isolieren versucht. Wegen der geringen Menge, in der die gelbe Wackspube zur Verfügung stand, konnte nicht daran gedacht werden, auch dieses Wachs so detailliert zu charakterisieren; es wurde deshalb nur das weiße Wachs, von dem eine größere Menge zur Verfügung stand, näher untersucht.

Aus dem Wachs sollte die Cerotinsäure und der Palmitinsäuremelissylester, das Myricin, isoliert werden. Zur Reindarstellung der Cerotinsäure wurde der von der Bestimmung der

¹¹⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der-Fette u. Wacksorten, S. 1081.

Zahlen verbleibende Rest des Waxes nach der Vorschrift von T. Marie¹²⁾ verarbeitet. Das Wachs wurde dreimal anhaltend mit Alkohol (etwa 1 Liter im ganzen) ausgekocht. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden vom Ungelösten abfiltriert und das klare Filtrat eingedampft.

Der Rückstand wird mit der fünffachen Menge Natronkalk innigst gemischt und das Gemisch 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die erhaltene Masse wird mit heißem Wasser und Salzsäure zersetzt. Man kocht so lange, bis die in Freiheit gesetzte Säure als klare Fettschicht auf der Flüssigkeit schwimmt. Die so erhaltene rohe Säure wird abermals in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Das Filtrat wird nun mit einem Überschuß an alkoholischer Lauge versetzt und zur Verseifung etwa gebildeten Esters eine Stunde rückfließend gekocht. Die nun erhaltene Flüssigkeit wurde heiß mit alkoholischer Chlorkalziumlösung versetzt und zur vollständigen Ausscheidung der schon in der Hitze ausfallenden Kalksalze getrocknet und nun mit Benzin erschöpfend extrahiert. (Man nimmt Benzin vom Siedepunkt 80°—100°.) Nach dieser Behandlung wird die Säure abermals mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und die so erhaltene rohe Säure aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält die Säure als undeutlich kristallinische Masse, die bei 75° schmilzt.

Zur völligen Reinigung wurde die Säure in den Äthylester umgewandelt. Zu dem Behufe wird dieselbe in der gerade notwendigen Menge Alkohol in der Hitze gelöst und in die heiße Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Man erhitzt etwa eine Stunde rückfließend zum Sieden, entfärbt die schwach gelb gefärbte Lösung neuerdings durch Kochen mit Tierkohle und filtriert ab. Der Ester fällt beim Erkalten in Form von ganz kleinen Blättchen, die die Flüssigkeit nahezu vollständig erfüllen. Man saugt nach dem Erkalten scharf ab und wiederholt das Umkristallisieren aus Alkohol noch zwei- bis dreimal. Dann erhält man den Ester in Form von schönen Blättchen, besonders wenn man ihn aus sehr verdünnter Lösung ganz langsam kristallisieren läßt. Der so hergestellte Ester schmilzt bei 60°. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von Brody¹³⁾ überein.

Um die Säure aus dem Ester zu isolieren, wurde der Ester in Eisessig gelöst und dieser Eisessiglösung in der Hitze wässrige Salzsäure zugesetzt, bis sich die Lösung gerade trübt. Die saure Verseifung wurde der alkalischen vorgezogen, da es ja hinlänglich bekannt ist, daß die höheren Fettsäuren sich beim Kochen mit Alkohol ungemein leicht verestern. Bei der sauren Verseifung wird diese Gefahr natürlich vollständig ver-

¹²⁾ Beilstein, 4. Auflage, 2. Band, S. 394.

¹³⁾ Annalen 67, S. 189.

mieden. Man kocht mit dem Eisessigsalzsäuregemisch etwa fünf Stunden, destilliert dann die Hauptmenge der Flüssigkeit ab und läßt erkalten. Beim Erkalten kristallisiert dann die Cerotinsäure in Form von weißen Kristallen, die nochmals aus Eisessig umkristallisiert werden. Die so gereinigte Säure schmilzt dann bei 78° .

In der Literatur sind für Cerotinsäure verschiedene Schmelzpunkte angegeben. So findet Marie¹⁴⁾ 75.5 , Brody¹⁵⁾ 78.5 , Henriques¹⁶⁾ 78° — 79° , Darmstädter und Lüftschütz¹⁷⁾ 78° — 79° . Einen höheren Schmelzpunkt als den oben angegebenen vermochte ich trotz wiederholtem Umkristallisieren nicht zu erzielen und trotz der großen Mühe, die auf die Reinigung dieser Säure verwendet wurde.

Durch die vielen Reinigungsoperationen war der zur Verfügung stehende Teil der Säure so zusammengeschrumpft, daß nur noch eine Titration mit der Säure vorgenommen werden konnte und von der Herstellung weiterer Derivate Abstand genommen werden mußte.

Die Titration ergab:

Säurezahl gefunden	141,9,
für Cerotinsäure = $C_{26}H_{52}O_2$ Säurezahl berechnet =	141,5.

Rechnet man die Säurezahl auf das Mol. Gew. um, so ergibt sich für $C_{26}H_{52}O_2$:

Mol. Gew berechnet = 396,5,

Mol. Gew. gefunden = 395,4.

Bezüglich des zweiten Hauptanteiles des Bienenwaxes, dem Myricin wurde der in Alkohol unlösliche Rückstand von der Cerotinsäure zur Reindarstellung verwendet. Dieser Rückstand wurde wiederholt aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkristallisiert, am besten eignen sich Benzol und Chloroform. Man erhält schließlich undeutliche Kriställchen, die unscharf bei 72° nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

Da die Substanz noch schwach gelb gefärbt war, so wurde sie abermals in Benzol gelöst, die Benzollösung mit Tierkohle gekocht und kristallisieren gelassen. Durch häufige Wiederholung der Kristallisation aus Benzol und Chloroform erhält man schließlich das Myricin als weiße undeutlich kristallisierende Masse, die bei $71,5^{\circ}$ — 72° schmilzt. Brody sagt vom Myricin, daß es federförmige Kristalle bildet, die bei 72° schmelzen. Eine so weitgehende Reinigung gelang mir nicht, meine Substanz war stets nur undeutlich kristallinisch.

Zur näheren Charakterisierung wurde die Verseifungszahl des Esters bestimmt. Da der Ester in Alkohol unlöslich ist, so wurde bei der Verseifung so verfahren, daß derselbe zunächst in Benzol

¹⁴⁾ Siehe Beilstein, 4. Auflage, 2. Band, S. 394.

¹⁵⁾ B. 30, S. 1418.

¹⁶⁾ B. 31, S. 103.

¹⁷⁾ Annalen 71, S. 195.

gelöst wurde, hierauf mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge versetzt und nun drei Stunden im Kochen erhalten wurde. Auf diese Weise gelingt die Verseifung des Esters vollständig und der Überschuß der Lauge läßt sich bequem zurücktitrieren.

Verseifungszahl gefunden 81,4,

für Myricin = $C_{46}H_{92}O_2$ Verseifungszahl berechnet = 82,9.

Auch aus dieser Zahl ersieht man, daß das Myricin wohl noch nicht ganz rein war, für was ja auch das Aussehen der Kristalle deutlich spricht.

Trotzdem dürfte durch die vorliegende Arbeit gezeigt worden sein, daß das von Bienen, die mit reinem Zucker gefüttert wurden, produzierte Wachs identisch ist mit dem normalen Bienenwachs, da es ja dieselben physikalischen Konstanten zeigt wie das natürliche Bienenwachs, außerdem in seinen Zahlen voll übereinstimmt mit dem natürlichen Bienenwachs und schließlich auch die charakteristischsten Bestandteile, von denen namentlich die Cerotinsäure völlig rein erhalten werden konnte, enthält. Es unterscheidet sich also in nichts von dem Wachs, das die Bienen bei normalen Lebensbedingungen sezernieren.

Wir dürfen daraus wohl schließen, daß die Bienen normalerweise das Wachs auch aus Kohlehydraten bilden. Wenn der Einwand gemacht wird, daß Bienen bei reiner Kohlehydratfütterung unruhig werden und bald Anzeichen von Krankheit zeigen, so darf uns das gar nicht wundernehmen, denn auf die Dauer wird die Biene ihr Leben nicht aufrechterhalten können, wenn ihr nur Kohlehydrate als Futter gereicht werden, sie benötigt ja sicher auch stickstoffhaltige Stoffe und Fette zum normalen Ablauf ihres Lebensvorganges.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1922

Band/Volume: [70](#)

Autor(en)/Author(s): Eckert Alfred

Artikel/Article: [Über Bienenwachs 293-299](#)