

Für die Praxis ergibt sich bei vergleichender Betrachtung der Gleichgewichtskurven für Trichloräthylen-Äthylalkohol einerseits und Benzol-Äthylalkohol andererseits, daß die Möglichkeit der Abscheidung des Entziehungsmittels vom absoluten Äthylalkohol in beiden Fällen ungefähr gleich ist und dementsprechend dafür eine ungefähr gleiche Anzahl Böden im unteren Teil der Kolonne erforderlich ist.

Um die Ausführung der Betriebsanalysen zu erleichtern, sind die Brechungsexponenten und spezifischen Ge-

wichte einer großen Anzahl Mischungen aus Äthylalkohol-Trichloräthylen, Methylalkohol-Trichloräthylen und Äthylalkohol-Methylalkohol-Trichloräthylen bestimmt und in einem *Gibbs'schen Dreieck*<sup>8)</sup> aufgetragen worden. Sind Brechungsexponent und spezifisches Gewicht bekannt, so findet man aus dem Dreieck auf einfache und schnelle Art die Zusammensetzung des zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisches. [A. 29.]

<sup>8)</sup> Vgl. die ausführliche Arbeit im Beiheft.

## Über Fluorescenz von Olivenölen.

Von Dr. GULBRAND LUNDE und Dr. FRITZ STIEBEL

(Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger.)

(Eingeg. 11. März 1933.)

Die Technik der Raffination von Olivenölen hat sich in den letzten Jahren so weit vervollkommenet, daß heute nicht nur Preßöle, sondern auch die aus den Preßkuchen extrahierten Öle zu Genußzwecken raffiniert werden können.

Durch das Auspressen der Oliven gewinnt man Öle verschiedener Qualität. Diese sind abhängig von Provenienz, Reife und Lagerungszustand der Früchte, sowie von dem Druck und der Temperatur des Auspressens. Die minderwertigeren Öle werden raffiniert und teilweise direkt, teils als Coupagedöle verwendet. Der Preßkuchen wird zwecks Gewinnung der letzten Öreste mit Schwefelkohlenstoff oder Trichloräthylen extrahiert. Die so gewonnenen Extraktionsöle nennt man Sulphuröl (oder Triöl). Die besten dieser Sulphuröle, die 4—12% freie Fettsäure enthalten, werden raffiniert und auch zu Speisezwecken verwendet, trotzdem dies in den meisten Exportländern verboten ist. Der Nachweis geringer Mengen dieser raffinierten Sulphuröle in reinem gepreßten Olivenöl (Vierge-Öle) ist außerordentlich schwierig, da die Kennzahlen der raffinierten Öle sich von denen der Preßöle nicht unterscheiden.

Die große Bedeutung dieser Frage geht besonders daraus hervor, daß das größte Exportland von Olivenölen, Spanien, 1930 einen Preis von 50 000 Pesetas für die Auffindung eines Verfahrens aufstellte, vermittels dessen man durch eine einfache Reaktion 5% raffiniertes Sulphuröl im Preßöl nachweisen könnte. Die Lösung dieser Frage auf chemischem Wege ist aber bisher nicht gefunden.

Frühere Autoren<sup>1—12)</sup> haben darauf hingewiesen, daß die raffinierten Öle unter der Analysenquarzlampe eine andere Fluorescenz als die Jungfernöle zeigen. Einige dieser Autoren geben an, daß sie besonders durch rein qualitative Beobachtung eines Öles unter der Analysenquarzlampe 5—20% raffiniertes Öl im Jungfernöl nach-

weisen können. Wir haben diese Angaben, die sich auch vielfach widersprechen, nicht allgemein bestätigen können. Wir untersuchten unter der Analysenquarzlampe qualitativ die Fluorescenz von etwa 300 verschiedenen Ölen. Ein großer Teil davon waren Jungfernöle verschiedener Provenienz, ferner raffinierte Preßöle, raffinierte Sulphuröle und verschnittene Handelsöle.

Um einheitliche Versuchsbedingungen einzuhalten, wurden alle Öle in flachen, glasierten Porzellantiegeln, die sehr wenig Eigenfluorescenz haben, betrachtet. Man muß auch darauf achten, daß die Schichtdicke möglichst immer die gleiche bleibt und wenigstens so groß ist, daß die etwa doch vorhandene geringe Fluorescenz des Porzellans verdeckt wird.

Diese Untersuchungen ergaben, daß die Jungfernöle stets eine gelbe bis rotbraune Fluorescenz aufweisen. Die Fluorescenzfarbe ist abhängig von Provenienz, Art der Pressung und Lagerungsbedingungen der Öle, und zwar haben die hochgepreßten Öle eine mehr rötliche Fluorescenz. Die raffinierten Preßöle fluorescieren graublau, die raffinierten Sulphuröle hellblau und meistens kräftiger als die raffinierten Preßöle. Eine Unterscheidung von raffinierten Preßölen und raffinierten Sulphurölen bei qualitativer Betrachtung ist nicht möglich, da die graduellen Unterschiede zu gering sind.

Wir haben Mischungsreihen von Jungfernölen mit raffinierten Ölen in verschiedenen Verhältnissen hergestellt und konnten feststellen, daß durch die rein qualitative Beobachtung erst ein Zusatz von indestens 35% raffiniertem Öl mit aller Sicherheit nachgewiesen werden kann, falls man nicht das unverschnittene Jungfernöl zum Vergleich heranziehen kann. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit den Angaben früherer Autoren, die glauben, weit geringere Mengen nachweisen zu können.

Mehrere Autoren<sup>7, 9, 10)</sup> sind der Ansicht, daß die Fluorescenz der Jungfernöle durch das Vorhandensein der natürlichen Farbstoffe Chlorophyll und Karotin bedingt sei. Sie haben die Fluorescenz spektroskopisch untersucht und eine rote Bande im Fluoreszenzspektrum der Jungfernöle bei 6690 Å nachgewiesen, die vom Chlorophyll herrührt. Diese Bande finden wir niemals bei raffinierten Ölen. Es ist versucht worden, diese rote Bande in raffinierten Ölen durch Zusatz von Chlorophyll künstlich wieder zu erzeugen, jedoch wurden nur einige der Autoren darauf aufmerksam, daß dies nur mit frisch bereitetem Chlorophyll gelingt und nicht mit technischem Handelschlorophyll. Dies technische Chlorophyll hat zwar noch die rote Absorptionsbande, während die rote Fluoreszenzbande verlorengegangen ist. Eine Verfälschung von raffinierten Ölen durch Zusatz von technischem Chlorophyll, was ja praktisch nur in Betracht kommt, wäre also leicht zu erkennen. Der andere in dem Jungfernöl natürlich vorkommende Farbstoff, Karotin, ist

<sup>1)</sup> Frehse, Ann. Falsifications 18, 204 [1925].

<sup>2)</sup> A. Baud u. Courtois, ebenda 20, 574 [1927]. The Chemist and Druggist 110, 325 [1929].

<sup>3)</sup> R. Marcille, Ann. Falsifications 21, 189 [1928].

<sup>4)</sup> U. S. Bureau of Standards, Journ. Franklin Inst. 204, 805 [1927]. <sup>5)</sup> S. Musher, Journ. Oil Fat Ind. 5, 356 [1928].

<sup>6)</sup> I. L. Deuble u. R. E. Schoetzow, Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20, 655 [1931].

<sup>7)</sup> D. Mangrané, El Aceite de Oliva De Espana 11, nr. 17, 18 [1930]. — Daniel Mangrané, Química Analítica Y Fisiológica De Los Aceites Y Grasas, Barcelona 1929, S. 608.

<sup>8)</sup> I. A. Pierce, Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 94 [1930].

<sup>9)</sup> R. Stratta u. A. Mangini, Giorn. Chim. ind. appl. 10, 205.

<sup>10)</sup> A. Le Roy Glantz, Ind. Engin. Chem., Analytical Edition 2, 256 [1930].

<sup>11)</sup> G. E. Trease, Pharmac. Journ. 124, 264 [1930].

<sup>12)</sup> Henry Murcelet, Compt. rend. Acad. Sciences 190, 1120, 1552 [1930].

so teuer, daß er für eine Verfälschung nicht in Betracht kommt. Man kann den Ölen eine ähnliche Farbe und Fluorescenz durch Zusatz des Anatto-Farbstoffes geben<sup>10)</sup>. Dieser Farbstoff läßt sich aber chemisch leicht nachweisen.

Wir haben durch spektroskopische Untersuchungen unserer Öle die rote Fluorescenz-Bande des Chlorophylls bei allen Jungfernölen qualitativ nachweisen können, während sie bei allen unvermischten raffinierten Ölen fehlte. Die Bande ist auch bei Mischungen von raffi-

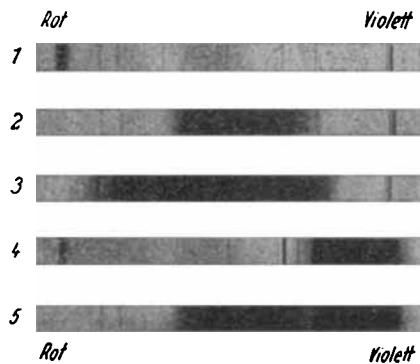


Abb. 1. Fluorescenzspektren.

1. Jungfernöl. 2. Raff. Preßöl. 3. Raff. Sulphuröl. 4. Kontrollspektrum (Küvette mit Jungfernöl). 5. Kontrollspektrum (Küvette mit raff. Preßöl).

nierten Ölen und Jungfernölen vorhanden. Wir haben mit einem Spektroskop (90° Ablenkung) mit Kamera einige Probeaufnahmen<sup>11)</sup> von Fluorescenzspektren gemacht.

Die Küvette mit dem Öl wurde bei der Aufnahme so aufgestellt, daß die Oberflächenfluorescenz hinter der Küvettenwand photographiert wurde, um Verluste durch Absorption des Fluorescenzlichtes im Öl zu vermeiden. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß kein Licht von der Lampe durch die Küvettenwand direkt in das Spektroskop reflektiert wurde. Als Gegenprobe hierzu haben wir zwei Aufnahmen gemacht, bei denen wir die Ölküvette in 45°-Stellung zum Lichtstrahl und zur Achse

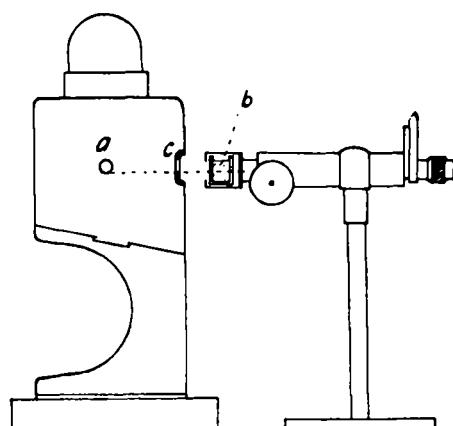


Abb. 2. Anordnung von Photometer und Lampe.

a) Quecksilberbrenner; b) Küvette mit Öl; c) Schwarzglasfilter.

des Kollimators stellten, so daß sowohl direktes Lampenlicht als auch Fluorescenzlicht zur Aufnahme kam. In Abb. 1 sind die erhaltenen Spektren wiedergegeben. Wie man sieht, zeigt das Jungfernöl eine breite rote Bande (bei 6690° Å), die bei den raffinierten Ölen vollständig fehlt. Das raffinierte Preßöl unterscheidet sich auch von raffiniertem Sulphuröl. Wir können aber auf Grund dieser beiden Probeaufnahmen hier noch nicht auf Einzel-

<sup>10)</sup> Die Aufnahmen wurden von dem einen von uns (F. Stiebel) gelegentlich eines Aufenthaltes im Zeisswerk Jena unter bereitwilliger Hilfe des dortigen Laboratoriums genommen.

heiten näher eingehen. Die Versuche sollen weitergeführt werden.

Da die Aufnahme der Fluorescenzspektren als praktische, schnelle Analysenmethode kaum in Betracht kommt und die qualitative Beobachtung der Fluorescenz zur Bestimmung geringer Mengen von raffinierten Ölen in Jungfernölen nicht genügte, sind wir dazu übergegangen, die Fluorescenz mit anderen Hilfsmitteln quantitativ zu messen.

Wir verwendeten zu diesem Zweck ein Pulfrich-Stufenphotometer in Verbindung mit der Analysenquarzlampe. Die Aufstellung erfolgte wie in Abb. 2. Die Beobachtung der Fluorescenz geschah in der Strahlungsrichtung, jedoch so, daß die optische Achse des Stufenphotometers 2 cm höher oder tiefer als der Quecksilberbrenner liegt. Man vermeidet durch diese schiefe Aufstellung, daß U.-V.-Licht direkt in den Strahlengang hineinkommt. Das U.-V.-Licht trifft nur die Küvette mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Zwischen Lichtquelle (a) und Küvette (b) sitzt ein Filter (c), das die sichtbare Strahlung des Quecksilberbrenners fast ganz absorbiert. Das Filter läßt praktisch nur die Wellen-

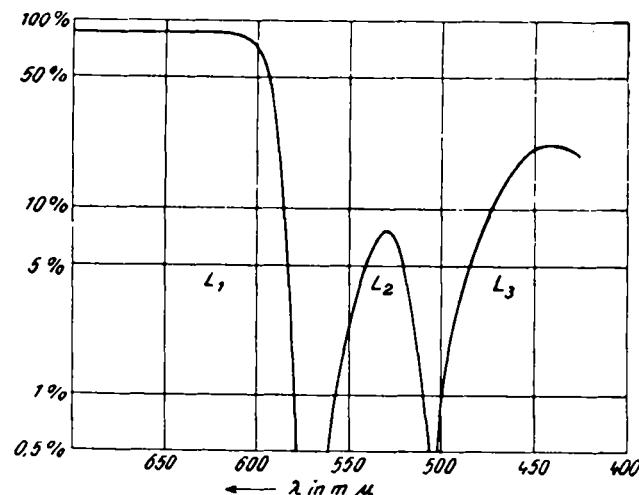


Abb. 3. Durchlässigkeitsskurven der L-Filter.

länge 3660 Å durch, so daß die Bestrahlung mit annähernd monochromatischem Licht erfolgt.

Um eine vollständige Fluorescenzkurve für das ganze Spektrum zu bekommen, müßte die Fluorescenz mit einem Satz von möglichst strengen Filtern gemessen werden, d. h. Filtern, die möglichst nur monochromatische Strahlung durchlassen. Leider läßt sich eine solche Messung nicht durchführen, da die Fluorescenz sehr schwach ist und die herstellbaren strengen Filter sehr dunkel sind. Wir haben deshalb die Fluorescenz mit den drei Filtern L<sub>1</sub> (Rot), L<sub>2</sub> (Grün), L<sub>3</sub> (Blau), die von Zeiss geliefert werden, gemessen. Die Durchlässigkeit der Filter geht aus der Abb. 3 hervor.

Bei Messung der Fluorescenz mit dem Photometer muß man gegen ein Testobjekt messen. Als Standard verwenden wir eine Uranglasplatte von Zeiss, die eine intensiv grüne Fluorescenz hat. Dieser Fluorescenz-Standard hat zwar eine wesentlich andere spektrale Energieverteilung als unsere Öle, ist aber praktisch der bequemste Standard, der heute zu haben ist. Bei der Verwendung des Standards setzen wir die Fluorescenz des Standards in den drei Farben gleich 100 und geben die Fluorescenz der Öle für jede Farbe in Prozent gegen diesen Standard an.

Da nun, wie erwähnt, die Energieverteilung des Fluorescenzlichts des Standards eine andere ist als bei den von uns gemessenen Ölen, haben wir Versuche gemacht, um die absolute Energieverteilung der Fluorescenz

des Standards durch Photographieren auf einer panchromatischen Platte zu bestimmen, um dadurch die absolute Energieverteilung der Fluorescenz der Öle schätzen zu können. Die Versuche scheitern aber vor allem daran, daß die angewandten Filter zu große Spektralgebiete durchlassen, und auch daran, daß die Platten nicht genügend panchromatisch sind.

Für die Empfindlichkeit unseres Auges ist die Verteilung so, daß die Uranglasplatte durch die Filter Rot und Grün ungefähr gleich starke Fluorescenz zu haben scheint, während die Blau-Fluorescenz viel geringer erscheint.

Die Messung der Fluorescenz mit dem Rotfilter ( $L_1$ ) gibt Werte, die für die verschiedenen Öle wenig charakteristisch sind. Die charakteristischen Unterschiede der raffinierten und unraffinierten Öle, die durch die Rot-Fluorescenz des Chlorophylls bedingt sind, kommen nämlich hier nicht zum Ausdruck, da durch das Filter das ganze Spektralgebiet von Rot bis Gelb-grün hindurchgeht. Durch die große Durchlässigkeit des Filters wird auch die Messung sehr erschwert, da die Farben in den beiden Halbfeldern des Photometers nur selten übereinstimmen.

Die Messung mit dem Grünfilter  $L_2$  kann sehr genau erfolgen, gibt aber ebenfalls Werte, die zur Unterscheidung der Öle nicht dienen können.

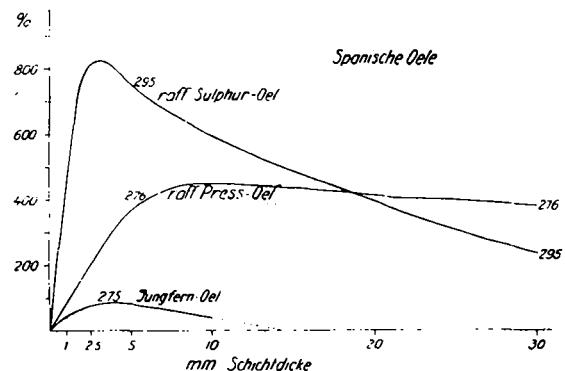


Abb. 4. Fluorescenzkurven typischer spanischer Öle.

Die Messung mit dem Blaufilter  $L_3$  zeigt die größten Unterschiede bei den verschiedenen Ölen. Die Blau-Fluorescenzen der raffinierten Öle sind bedeutend größer als die der reinen Jungfernöle.

Wir messen die Fluorescenz in Küvetten verschiedener Schichtdicke, und zwar in den von Zeiss gelieferten Küvetten von 1, 2,5, 5, 10 und evtl. 20 und 30 mm Dicke.

Es ist schwer, nur aus den Zahlen der Messung das Charakteristische herauszuholen, weshalb wir die Fluorescenz im Blau in Abhängigkeit von der Schichtdicke graphisch dargestellt haben. Abb. 4 und 5 zeigen diese Fluorescenzkurven für je ein spanisches und ein französisches Viergeöl, raffiniertes Preßöl und raffiniertes Sulphuröl.

Man sieht sofort, daß nicht nur die absolute Höhe der Fluorescenz sehr verschieden, sondern auch, daß die Kurvenform sehr charakteristisch ist. Das Maximum der Fluorescenz liegt bei raffinierten Sulphurölen bei 2,5 bis 5 mm Schichtdicke. Ungefähr an derselben Stelle finden wir das Maximum der Jungfernöle. Für raffinierte Preßöle liegt dagegen das Maximum bei etwa 10 mm. Wir haben an Hand eines reichen Materials (etwa 300 Öle) zeigen können, daß diese Gesetzmäßigkeiten auch für alle anderen Öle gelten. Wir können also an Hand einer solchen Kurve die Vorgeschichte des Öles bestimmen.

Die Form der Kurve, d. h. die gemessene Intensität der Fluorescenz bei verschiedenen Schichtdicken ist ab-

hängig von der Konzentration des fluoreszierenden Faktors, der Absorption des U.-V.-Lichts und auch von der Absorption des Fluorescenzlichtes in dem Öl.

Ist die Absorption des U.-V.-Lichtes groß, so steigen die Werte für die Fluorescenz mit wachsender Schichtdicke sehr schnell an. Ist ferner die Absorption des Fluorescenzlichtes ebenfalls groß, so erhalten wir einen steilen Abfall der Kurve. Dieser Fall ist der für raffinierte Sulphuröle charakteristische.

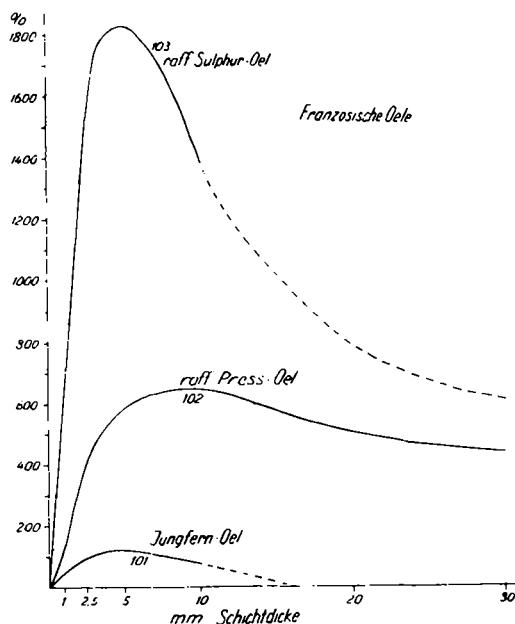


Abb. 5. Fluorescenzkurven typischer französischer Öle.

Ist die Absorption des U.-V.-Lichtes geringer und die Absorption des Fluorescenzlichtes ebenfalls gering, so erhalten wir ein langsames Ansteigen und nur geringen Abfall der Fluorescenz mit steigender Schichtdicke. Dieser Fall ist für raffinierte Preßöle charakteristisch. Die Höhe der Fluorescenz im Maximum wird durch die Konzentration des fluoreszierenden Faktors bestimmt.

Bei den Viergeölen ist die Absorption des U.-V.-Lichtes gering und die Absorption des Fluorescenzlichtes groß. Wir erhalten deshalb eine ziemlich flache Kurve, die ihr Maximum bereits bei geringer Schichtdicke er-

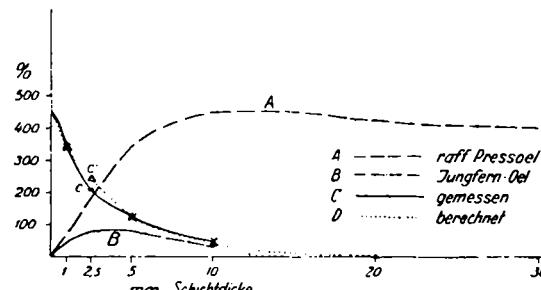


Abb. 6. Erklärung im Text.

reicht. Eine Messung bei 20 und 30 mm Schichtdicke ist deshalb nicht mehr durchführbar.

Einige Autoren sind der Ansicht gewesen, daß die Unterschiede in der Fluorescenz von raffinierten Ölen und Jungfernölen nur durch Verschiedenheiten in den Absorptionsverhältnissen bedingt sein sollten.

Selbstverständlich hat, wie erwähnt, die Absorption des Fluorescenzlichtes einen großen Einfluß auf die beobachtete Intensität der Fluorescenz in den verschiedenen Schichtdicken. Es läßt sich aber durch Messung der Absorption im sichtbaren Gebiet zeigen, daß die Absorption für die großen Unterschiede in der Fluorescenz nicht allein verantwortlich sein kann. Wir haben dies

noch durch einige Versuche bewiesen. In einem Versuch haben wir die Absorption des von einem raffinierten Preßöl ausgesandten Fluorescenzlichtes bei Durchgang durch ein dunkles Jungfernöl gemessen<sup>14)</sup>. In Abb. 6 haben wir die Fluorescenzkurve des raffinierten Preßöls (A) und die des Jungfernöles (B) im Blau eingezeichnet. Die Kurve C gibt die Abnahme der Intensität des Fluorescenzlichtes des raffinierten Preßöls beim Durchgang des Lichtes durch das Jungfernöl in steigender Schichtdicke. Diese Absorptionskurve kann auch direkt aus der gemessenen Absorption des Jungfernöles berechnet werden. Diese Kurve ist in Abb. 6 mit c' bezeichnet. Die geringen Unterschiede in dem Verlauf der beiden Kurven erklären sich dadurch, daß die beiden Messungen unter etwas verschiedenen Verhältnissen vorgenommen werden müssen. Dieser Versuch zeigt also, daß die wirklich vorhandene Fluorescenz auch bei Betrachtung durch ein besonders dunkles Öl nicht in dem Maße geschwächt wird, daß sie so geringe Werte wie bei Jungfernölen annimmt.

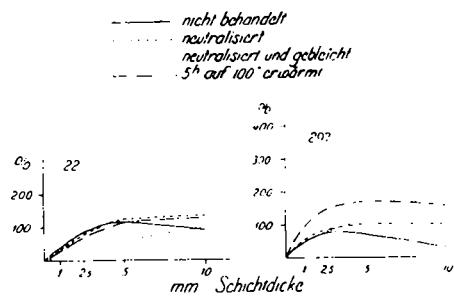


Abb. 7. Einfluß der Laboratoriumsraffination auf die Fluorescenz.

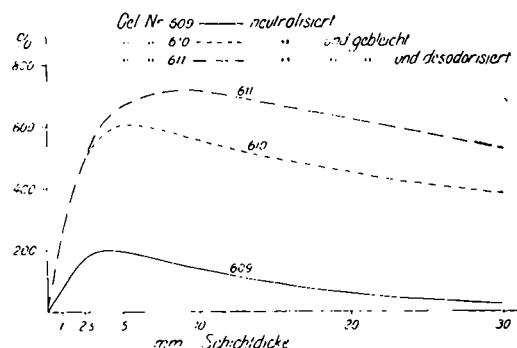


Abb. 8. Einfluß technischer Raffination auf die Fluorescenz.

Wir haben ferner ein raffiniertes Öl mit so viel technischem Handelschlorophyll versetzt, daß es ganz dunkelgrün wurde. Dieser Zusatz ist so groß, daß er praktisch für Verfälschung nie in Frage kommt, und die Blau-Absorption bei 30 mm Schichtdicke war dabei von 76 auf 99% gestiegen. Trotzdem blieb die Fluorescenz im Blau noch weit über 300% im Maximum, so daß man sofort hätte erkennen können, daß es sich um ein raffiniertes Öl handelt.

Wir haben demnach bewiesen, daß die drei wiederholt erwähnten Typen von Ölen sich durch quantitative Messung ihrer Blau-Fluorescenz voneinander unterscheiden lassen. Es interessierte uns nun, zu prüfen, in welchem Stadium der Raffination die starke Zunahme der Fluorescenz eintritt. Die Raffination der Olivenöle bezieht Entsäuerung, Entfärbung und Beseitigung schlechter Geruchs- und Geschmacksstoffe. Normalerweise geht diese Raffination in drei Stadien vor sich: 1. Neutralisation mit Lauge und darauf folgend

<sup>14)</sup> Unter dunkel verstehen wir hier ein Öl mit starkem Absorptionsvermögen im Blau.

Auswaschen der Seifen. 2. Bleichung mit Bleicherde und Tierkohle, wobei Farbe, Schleimstoffe und ein Teil der schlechten Geschmacksstoffe entfernt werden. 3. Desodorisierung mit überhitztem Dampf.

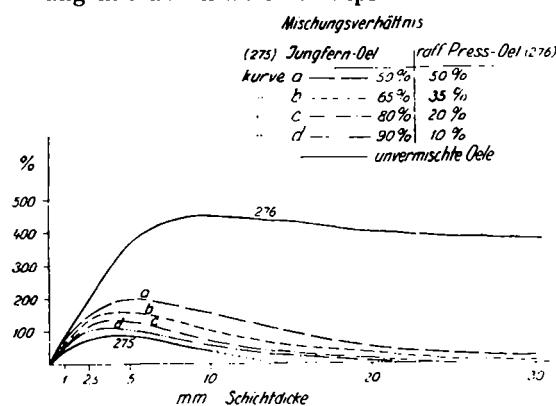


Abb. 9. Mischung von Jungfernöl und raffiniertem Preßöl.

Wir haben zuerst einige Öle im Laboratorium einer Raffination unterzogen, wobei wir allerdings nur Neutralisation und Bleichung vorgenommen haben, nicht jedoch die Desodorisierung. Wie Abb. 7 zeigt, steigt bei der Laboratoriumsraffination die Fluorescenz bei keinem der Teilprozesse so stark wie bei technischer Raffination. Das läßt sich wohl nur so erklären, daß bei technischer Raffination die Behandlung wesentlich grober vor sich geht als im Laboratoriumsversuch. Wir haben deshalb auch drei Proben desselben Öles, die von Ingenieur E. Mathiesen persönlich in einer französischen Raffinerie aus verschiedenen Stadien der Raffination entnommen waren, geniessen. Das ursprüngliche unraffinierte Öl stand uns leider zum Vergleich nicht zur Verfügung. (Abb. 8.)

Man sieht, daß schon das neutralisierte Öl eine wesentlich höhere Fluorescenz zeigt als Jungfernöle, während der stärkste Anstieg der Fluorescenz beim Bleichprozeß eintritt. Die Desodorisierung erhöht die Fluorescenz nicht mehr so wesentlich. Allerdings hat Mangran<sup>15)</sup> angegeben, daß nach seiner qualitativen Beobachtung die stärkste Steigerung der Fluorescenz bei der Desodorisierung eintritt. Bei der verschiedenartigen Führung der Raffinationsprozesse sind solche Unterschiede natürlich durchaus möglich.

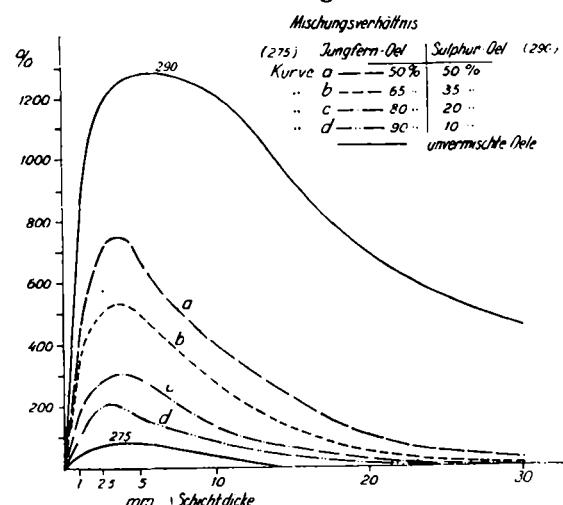


Abb. 10. Mischung von Jungfernöl und raffiniertem Sulphuröl.

Es war nun die Frage, in welchem Umfang sich die Messung der Blau-Fluorescenz zum Nachweis geringer Zusätze von raffiniertem Öl zum Jungfernöl verwenden

<sup>15)</sup> L. c. Fußnote 7.

ließ. Wir haben deshalb Mischungsreihen von Jungfernölen mit raffinierten Ölen hergestellt und die Fluorescenz

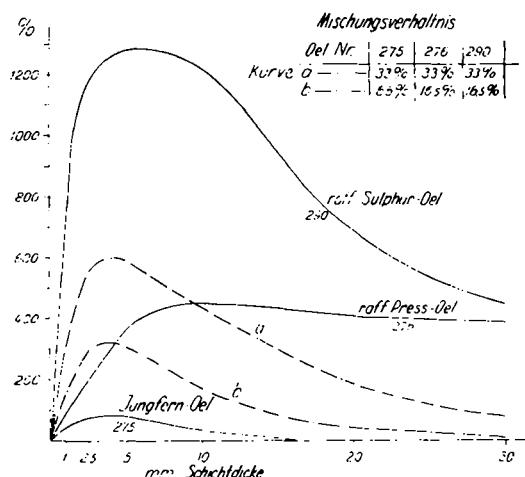


Abb. 11. Mischung von Jungfernöl, raffiniertem Preßöl und raffiniertem Sulphuröl.

dieser Mischungen im Blau gemessen. Abb. 9 zeigt die Mischungsreihe zwischen einem Jungfernöl und einem raffinierten Preßöl. Es läßt sich, wenn man das unver- schnittene Jungfernöl nicht zum Vergleich heranziehen kann, raffiniertes Preßöl erst bei einem Zusatz von 35% mit Sicherheit nachweisen.

In Abb. 10 geben wir eine Mischungsreihe zwischen demselben Jungfernöl und einem raffinierten Sulphuröl. Man sieht, daß bereits bei 10% des Sulphuröles die Höhe der Fluorescenz im Maximum außerordentlich steigt und daß die Kurve die für Sulphuröle charakteristische Form annimmt.

In Fig. 11 haben wir die Kurven der Mischungen von allen drei Typen eingezeichnet, und auch hier wird die Kurvenform durch die Anwesenheit des Sulphuröles bestimmt.

Wir meinen, daß wir berechtigt sind, aus unseren Versuchen den Schluß zu ziehen, daß ein Zusatz von 10% Sulphuröl in einem Handelsöl durch Messung der Fluorescenz nachgewiesen werden kann. [A. 24.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Institute of Metals.

Frühjahrstagung, London, 8. und 9. März 1933.

Das reichhaltige Programm der Tagung umfaßte 13 Vorträge, die größtenteils wichtige technische Probleme behandeln. Fünf Arbeiten befaßten sich mit Fragen des Gießens von Metallen und Legierungen:

N. P. Allen und A. C. Street, Birmingham University: „Eine Untersuchung über die Einflüsse von Wasserstoff und Sauerstoff auf die Undichtigkeit von (gegossenen) Kupfer-Nickel-Legierungen.“

Blasige Güsse entstehen bei allen Konzentrationen bei Anwesenheit von Wasserstoff oder von Sauerstoff. Unter Wasserstoff erschmolzene Legierungen können, bei Abwesenheit von Sauerstoff, durch Überleiten von Stickstoff über die Schmelze entgast werden. Für jede Legierung gibt es einen kritischen Sauerstoffgehalt, bei dessen Überschreitung die Güsse porig werden, wahrscheinlich infolge Wasserdampfbildung in der Schmelze; er ist relativ niedrig, nimmt mit zunehmendem Nickelgehalt etwas zu. —

N. P. Allen und T. Hewitt, Birmingham University: „Das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und geschmolzenen Kupfer.“

Der Wasserstoffgehalt einer Kupferschmelze ist in einfacher Weise abhängig vom Wasserdampf-Partialdruck der Atmosphäre und vom Sauerstoffgehalt der Schmelze. Er nimmt mit steigender Temperatur zu. Das Massenwirkungsgesetz scheint im untersuchten Bereich gültig zu sein. Die Porosität von Gußproben, die unter Wasserdampf erschmolzen sind, wird in erster Linie durch den Wasserstoffgehalt bedingt. Man erzielt also nur dann gesunden Kupferguß, wenn die Gießtemperatur möglichst niedrig ist und Wasserstoff wie Wasserdampf ferngehalten werden. —

N. P. Allen, Birmingham University: „Die Verteilung der Poren in Kupfergußblöcken.“ —

J. D. Grogan und T. H. Schofield, National Physical Laboratory, Teddington: „Über die Wirkung flüchtiger Chloride auf Magnesium und Kupfer.“

Magnesiuß wird völlig dicht, wenn vor dem Gießen  $CCl_4$ - oder  $TiCl_4$ -Dämpfe durch die Schmelze geleitet werden. Wesentliche Titanmengen dabei im Magnesium zu lösen, gelang nicht. Dichte Kupferblöcke erzielten die Verf. nur dann, wenn die Schmelze mit Borax bedeckt und mit  $CCl_4$  entgast wurde. Bei Verwendung einer Holzkohlenschicht statt des Borax oder von  $TiCl_4$  statt  $CCl_4$  gelang die Entgasung nicht. —

F. D. Weaver, The Monotype Corporation, Ltd.: „Versuche über den Einfluß verschiedener Kokillen- und Gießtemperaturen auf das Makro- und Mikrogefüge einiger niedrigschmelzender Metalle und Legierungen.“ —

Drei Vorträge behandelten technisch wichtige Eigenschaften von Leichtmetallen:

A. J. Field und J. H. Dickin, British Aluminium Company, Ltd., New York und Milton: „Die elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumdrähten.“

Der hauptsächlich durch Beimengungen bedingte Einfluß einer Warm- und Kaltbehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit technischer Aluminiumdrähte wurde eingehend untersucht. —

L. H. Callendar, British Aluminium Company, Ltd., Warrington: „Graphitisches Silicium, Wärmebehandlung und elektrische Leitfähigkeit von Aluminium.“

Ausgeschiedenes „graphitisches“ Silicium kann bei der Analyse von Aluminium gesondert bestimmt und so die Abhängigkeit der ausgeschiedenen Siliciummenge von der Glühbehandlung unmittelbar verfolgt werden. Der elektrische Widerstand siliciumhaltigen Aluminiums nimmt mit zunehmender Menge der Ausscheidungen stetig ab. —

J. W. Cuthbertson, Manchester University: „Die Dauerfestigkeit von Aluminiumlegierungen bei höheren Temperaturen.“

Orientierende Kurzversuche geben zwar höhere kritische Belastungen als Dauerversuche, lassen aber die Temperaturabhängigkeit der Dauerfestigkeit gut erkennen. Diese sinkt durchweg mit steigender Temperatur zunächst langsam, oberhalb 300° schneller. —

R. Chadwick, Birmingham: „Die physikalischen Eigenschaften von verschiedenen stark kaltgewalztem Zink.“

Verf. studierte die Verfestigung, Erweichung, Rekristallisation und Gefügeausbildung in reinen und schwach legierten Elektrolytzinkblechen. —

B. P. Haigh und B. Jones, Greenwich und Brimsdown: „Zur Deutung des Zugversuches (mit besonderer Berücksichtigung von Bleilegierungen).“ —

M. Cook und E. C. Lark, Birmingham: „Die Anwendung der Diamantkegel-Eindruckprüfung bei dünnen Blechen aus Kupfer und kupferreichen Legierungen.“ —

A. J. Bradley und P. Jones, Manchester University: „Röntgenuntersuchungen an Cu-Al-Legierungen.“

Diese Arbeit brachte bemerkenswerte Aufschlüsse, besonders über die Verteilung der Cu- und Al-Atome in der komplizierten  $\delta$ -Phase vom Typ des  $\gamma$ -Messings. Bei Legierungen nahe der Zusammensetzung  $Cu_2Al_3$ , entsprechend 21 Valenzelektronen auf 13 Atome, entfallen auf eine 52atomige kubische Elementarzelle zwei geometrisch gleichartige Gruppen von je 26 Atomen. Die eine enthält jedesmal 12 Al- und 14 Cu-Atome, die andere 4 Al- und 22 Cu-Atome in gesetzmäßiger Verteilung auf die Gitterplätze. Es scheint, daß die geometrisch analogen Gitterstrukturen vom  $\gamma$ -Typ je nach den beteiligten Atomen auch bei gleichartiger Zusammensetzung mannigfache feinere Unter-