

römischen Zeit bis über das 16. Jahrhundert hinaus bestand und ihrer Eigenart entsprechend traditionsmäßig gepflegt wurde. Die im Zusammenhang mit diesen Befunden damals begonnenen Versuche mit originalem dolomitischen Schlernkalk zeigten außerdem, daß die immer wieder auftauchenden Nachrichten über besonders harte und haltbare Wandbewürfe in Tirol, deren Mörtel mit dolomitischen Kalken hergestellt sind, mit großer Wahrscheinlichkeit zu Recht bestehen. Die Frage der Verwendung dolomitischer Kalke zur Luftpörtelherstellung — gleichgültig, ob es sich um Bau- oder Putz-(Fresko-) Mörtel handelt —, für die neben N. v. Fuchs auch Hauenschild, Kiepenheuer, Ed. Donath, O. Kallauner u. a. eingetreten sind, ist heute noch so gut wie ungeklärt; nicht zum geringsten Teil deshalb, weil die „Zwittereigenschaften“ des Magnesiakalkes, der eine Art Fettkalk mit mehr oder weniger ausgeprägten hydraulischen Eigenschaften darstellt, eine Behandlungsart verlangen (Brenntemperatur, Ablösung, Mischungsverhältnis), die von der des reinen Luftpöltalkes verschieden sein muß. Die Verfasser sind mit Untersuchungen über diese Frage beschäftigt.

C. Schließlich sei in diesem Zusammenhang auf die von H. Burchartz<sup>8)</sup> erstmals näher untersuchten Bedingungen hingewiesen, denen Luftpöltalkmörtel unterliegen, sobald sie während ihres Erhärzungsvorganges einer öfteren Wasserbenetzung ausgesetzt werden. Die Festigkeit der angefeuchteten Proben war wesentlich höher als die der nicht benetzten. Als Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens stellte Burchartz eine gesteigerte Kohlensäureaufnahme fest, die wahrscheinlich durch Ausscheidung von Kalk durch Umlösung gefördert wird.

Bei der relativ leichten Beeinflussung, der die Kalkmörtel im Gegensatz zu Zementmörteln durch wechselnde Luftfeuchtigkeit und dergl. unterliegen, könnten diese Verhältnisse erst durch Vornahme größerer Versuchsreihen und unter Einhaltung einer verlängerten Lagerungsdauer der Versuchsmörtel geklärt werden. Ein einfacher, von uns unternommener Versuch bestätigte die Burchatzschen Beobachtungen:

Tabelle 6.

Mörtel aus	56 Tage gelagert	Zugfestigkeit kg/cm <sup>2</sup>
Kalk 1 . . . . .	an der Luft	3,8
	im Exsikkator	1,4
Kalk 2 . . . . .	an der Luft	4,5
	im Exsikkator	1,6

Jeden sechsten Tag wurden alle Proben einige Minuten mit Wasser berieselten.

Für die Erhärzungstheorie der Luftpöltalkmörtel sind diese Feststellungen schon deshalb von nicht zu unterschätzender Bedeutung, weil sie die Bestätigung dafür erbringen, daß mehr der Witterung ausgesetzte

<sup>8)</sup> H. Burchartz: „Luftkalke und Luftpöltalkmörtel“, Berlin 1908, S. 88 ff.

Luftpöltel unter Umständen größere Härte und Festigkeit, besonders in ihren oberen Schichten, erlangen können als solche in geschützter Lage.

Der eigentliche Erhärzungsvorgang beim Kalkmörtel, der auf der allmählichen Umwandlung des vorhandenen Kalkhydrates in kohlensäure Kalk durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft beruht, wird hier als gegeben und allgemein bekannt vorausgesetzt.

Eine eingehende Darstellung der Untersuchungen über die Angreifbarkeit und Löslichkeit der Quarzkiesel-säure durch Kalkhydrat wird demnächst erfolgen.

#### Zusammenfassung.

Durch längere Lagerung (Sumpfen) wird im allgemeinen die Dispersion der Kalke erhöht. Sumpfungszeit und effektiver Ätzkalk- bzw. Hydratgehalt der Kalke stehen zueinander im allgemeinen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnis insofern, als der länger gesumpfte Kalk meist einen höheren Ätzkalk- (Hydrat-) Gehalt aufzuweisen hat. Der Dispersionsgrad selbst ist wesentlich mitbestimmend für die Güte (Ausgiebigkeit, Mörtelfestigkeit) eines Kalkes. Nicht jeder lange gesumpfte Kalk jedoch ist unter allen Umständen besser als ein kürzer gesumpfter oder frisch gelöschter; im allgemeinen wird die Bedeutung der Sumpfzeit überschätzt.

Die Güte eines gelöschten und mehr oder weniger lange gesumpften Kalkes ist abhängig von seinem Gehalt an Ätzkalk (CaO) bzw. Kalkhydrat (Ca[OH]<sub>2</sub>). Gleiche Sandmengen derselben Korngröße vorausgesetzt, wird der aus Sumpfkalk hergestellte Kalkmörtel um so besser sein, je größer sein Gehalt an CaO bzw. Ca(OH)<sub>2</sub> ist, bzw. je niedriger sein Wassergehalt ist. Die normengemäße Prüfung der Luftpöltalkmörtel trägt diesen Verhältnissen schon seit langer Zeit insofern Rechnung, als die Mörtelmischungen aus einer Anzahl von Gewichtsteilen Sand pro Einheit der im Kalkbrei von Normalkonsistenz enthaltenen festen Substanz hergestellt werden. Man geht also dabei vom Glührückstand im Kalkbrei aus. Abgesehen davon, daß auch der Glührückstand mit der jeweils vorhandenen tatsächlich wirksamen Kalkmenge nicht identisch zu sein braucht, stellen sich in der Praxis erst recht vollkommen andere Umstände deshalb ein, weil hier fast stets vom vorhandenen Kalkbrei oder dem trockenen Kalkhydrat- (Ca[OH]<sub>2</sub>) Pulver ausgegangen wird, welche beide meist nicht nach Gewichtsteilen, sondern nach Maßteilen mit dem Zuschlag vermengt werden. Das in diesen Mörteln vorhandene Mischungsverhältnis entspricht also (bei der Verschiedenheit der wirksamen Anteile der Kalke!) in den seltensten Fällen der Absicht oder Forderung des gewünschten Mischungsverhältnisses. Ein dem Kalkbrei bei Berechnung des Mischungsverhältnisses zugrunde gelegter Gehalt von 50% Wasser ist deshalb nicht einwandfrei, weil auch die Glühverluste der Kalke bei an sich gleichbleibendem Wassergehalt verschieden sein können.

[A. 110.]

## Über die Absorptionsfähigkeit von Olivenölen im Ultravioletten.

Von Dr. GULBRAND LUNDE, cand. real. HANS KRINGSTAD und Dipl.-Ing. HARALD W. WEEDON.

(Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger.) (Eingeg. 22. Juni 1933.)

In einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, daß die reinen gepreßten Olivenöle eine ganz andere Fluoreszenz zeigen als die raffinierten gepreßten und extrahierten Olivenöle<sup>1)</sup>. Durch quantitative Messung der Blaufluoreszenz mit Hilfe eines Stufenphotometers und geeignetem Filter wurde ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem ein Zusatz von 10% von raffiniertem Sulphuröl (Extraktionsöl) in einem Jungfernöl nachgewiesen werden kann.

<sup>1)</sup> Lunde u. Stiebel, Angew. Chem. 46, 243 [1933].

Da die Fluoreszenz der verschiedenen Typen von Olivenölen so große Unterschiede aufweist, wäre zu erwarten, daß auch charakteristische Unterschiede in der Absorption des U.V.-Lichtes vorhanden sind.

Lewkowitsch<sup>2)</sup> untersuchte die Absorptionsspektren verschiedener fetter Öle im Ultravioletten, unter anderem auch Olivenöl, und findet beim Olivenöl Zunahme der allgemeinen Absorp-

<sup>2)</sup> Lewkowitsch, Journ. Soc. chem. Ind. 46, 195 [1927].

tion zum äußersten Ultraviolet. Bei  $\lambda = 2750 \text{ \AA}$  findet sich ein Streifen oder eine Beugung in der Fluoreszenzkurve.

*Chevallier, Guillot und Chabre*<sup>3)</sup> untersuchten ebenfalls die U.V.-Absorption von fetten Ölen. Sie verwendeten für ihre Messungen eine photoelektrische Zelle und bestimmten die Absorption zwischen 4000 und 2000  $\text{\AA}$ . Die verwendete Methode wurde von *Chevallier* und *Dubouloz*<sup>4)</sup> ausführlich beschrieben. Sie fanden den Einfluß des Unverseifbaren auf die Absorption bei 2825 bis 2625  $\text{\AA}$ .

Die genannten Autoren geben keine näheren Angaben über die Qualität und Herkunft der untersuchten Olivenöle. Wir haben bei unseren Untersuchungen besonderen Wert darauf gelegt, daß die Vorgeschichte der untersuchten Öle genau gekannt war.

Unsere Messungen wurden ausgeführt mit einem Spektrographen mit Quarzoptik und Hüfnerprisma „Spektrograph für Chemiker“, Modell I, der Firma Zeiss, Jena.

Als Lichtquelle verwendeten wir den Funken zwischen zwei Wolframelektroden, aufgestellt in dem Funkenstativ nach *de Gramont*, Betriebsspannung etwa 10 000 V, Stromstärke 2,7 Ampere. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug etwa 2 mm. Es wurden für die Aufnahmen Scheibeküvetten mit Quarzglasfenstern verwendet. Als geeignetes Plattenmaterial für die photographischen Aufnahmen der Spektren haben sich „Agfa“-Kontrastplatten mit einer Empfindlichkeit von 5° Sch. bewährt.

Die Entwicklung wurde stets gleichmäßig bei gleichbleibender Temperatur und Entwicklungsdauer ausgeführt.

Da unsere Extinktionsmessungen sich über ein großes Gebiet des Spektrums 2500 bis 4000  $\text{\AA}$  erstreckten, war es notwendig, mit verschiedenen Küvettendicken zu arbeiten. Die von uns angewandte Küvettendicke variierte von etwa 3 mm bis etwa 0,2 mm. Die Öle sind immer ohne Verdünnungsmittel untersucht worden.

Die Belichtung wurde stets derart vorgenommen, daß bei mehreren Aufnahmen mit gleichbleibender Küvettendicke und variiertem Sektorausschnitt die Intensität und damit auch der Schwärzungsgrad des Vergleichsspektrums gleich blieb. Dies erreicht man dadurch, daß das Produkt zwischen Belichtungszeit und Sektorausschnitt in Prozent gemessen stets gleich bleibt. Dies gilt natürlich nur bei gleichbleibender Blende. Bei Veränderung der Blendenöffnung ist auch die Belichtungszeit entsprechend abzuändern.

Die Spektren wurden mit relativ großer Blendenöffnung aufgenommen. Bei großer Blendenöffnung erhält man keine scharfen Linien im Spektrum. Die Spektren ließen sich bequem mit ausreichender Genauigkeit ausmessen. Der Sektorausschnitt wurde zwischen 3 und 30% variiert. Die Geschwindigkeit des Sektors war etwa 120 Umdrehungen pro Minute. Die kürzeste angewandte Belichtungszeit war 10 Sekunden.

Die Ausmessung der Spektren erfolgte in einem von unten beleuchteten Apparat mit einem Ablesemikroskop mit 30facher Vergrößerung. Das Mikroskop war in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen durch Schrauben verschiebbar. Man sucht die Stellen gleicher Schwärzung im Absorptions- und Vergleichsspektrum und berechnet die Extinktion nach folgender Gleichung:  $E = \frac{1}{d} \log \left( \frac{J_0}{J} \right)$

$J_0$  repräsentiert die Lichtschwächung in dem zu untersuchenden Öl, die an der Stelle gleicher Schwärzung in den übereinanderliegenden Doppelspektren gleich der bekannten Lichtschwächung durch den rotierenden Sektor ist. Das Intensitätsverhältnis  $\frac{J_0}{J}$  ist also gegeben durch die Sektorstellung.  $d$  ist die Schichtdicke in Zentimeter.

Bei den ersten orientierenden Versuchen haben wir die Extinktion bei  $\lambda =$  etwa 2750  $\text{\AA}$  bestimmt, da es sich herausgestellt hatte, daß die verschiedenen Typen von Olivenölen bei dieser Wellenlänge erhebliche Unter-

<sup>3)</sup> *Chevallier, Guillot u. Chabre*, Bull. Soc. Chim. biol. 18, 368 [1933].

<sup>4)</sup> *Chevallier u. Dubouloz*, ebenda 14, 1076 [1932].

schiede in der Absorption aufwiesen. Wir bestimmten die Extinktion sowohl bei Jungfernölen und raffinierten, gepreßten Ölen als auch bei einigen raffinierten und unraffinierten Sulphurölen bekannter Herkunft. Das Ergebnis dieser Absorptionsmessungen zeigt Tabelle 1 und gleichzeitig als Vergleich auch die maximale Blaufluoreszenz in Prozent<sup>5)</sup>.

Tabelle 1. Extinktion und Fluoreszenz von Olivenölen verschiedener Qualität.

Öl Nr.	Qualität	Herkunft	E bei $\lambda =$ ca. 2750 $\text{\AA}$	Maximale Fluoreszenz in Blau in %	Schichtdicke in mm
233	Jungfernöl	Barcelona	15	130	2,5
236	Jungfernöl	Barcelona	15	125	2,5
237	Jungfernöl	Barcelona	10	111	2,5
274	Jungfernöl	Cordoba	19	79	5,0
283	Jungfernöl	Andalusien	12	73	2,5
287	Jungfernöl	Tarragona	10	100	2,5
288	Jungfernöl	Tortosa	22	139	5,0
291	Jungfernöl	Sevilla	14,5	70	5,0
282	Jungfernöl	Provence	11,8	118	5,0
292	Raff. Preßöl	Sevilla	41	340	10
285	Raff. Preßöl	Sevilla	35	447	10
267	Raff. Preßöl	Frankreich	55	645	10
259	Raff. Sulphuröl	Marseille	54	862	10
286	Raff. Sulphuröl	Cabra	85—90	1140	5
290	Raff. Sulphuröl	Tarragona	75—80	1520	5
257	Extraktionsöl	Marseille	80	527	2,5
258	Extraktionsöl	Marseille	120		

Die Extinktion  $E = \frac{1}{d} \log \left( \frac{J_0}{J} \right)$  pr. cm war für die von uns untersuchten Jungfernöle zwischen 10 und 22, für die raffinierten gepreßten Öle  $E = 35—55$ , für die raffinierten Extraktionsöle  $E = 54—90$ . Zwei unraffinierte Extraktionsöle zeigten eine Extinktion:  $E = 80$  bzw.  $E = 120$ . Wie aus der Tabelle weiter hervorgeht, wurde bei starker Absorption des U.V.-Lichtes auch gleichzeitig eine stärkere Fluoreszenz im Blau gefunden.

Da die raffinierten Öle sich von den Jungfernölen durch stärkere Absorption und Fluoreszenz unterscheiden, wäre es von Interesse zu untersuchen, in welchem Stadium der Raffination die stärkere Absorption des U.V.-Lichtes zum Vorschein kommt. *Lunde* und *Stiebel*<sup>6)</sup> fanden für die Fluoreszenz im Blau keine wesentliche Erhöhung bei der Neutralisation, dagegen eine starke Erhöhung der Fluoreszenz beim Bleich- und Desodoriierungsprozeß der technischen Raffination.

Wir bestimmten die U.V.-Absorption von neutralisierten Jungfernölen. Die Neutralisation geschah nach zwei verschiedenen Verfahren. Erstens auf schonendste Art und Weise, indem wir die Öle in Alkohol-Äther lösten und mit  $\text{NaOH}$  neutralisierten. Die Öle wurden dann mit kochsalzhaltigem Wasser ausgewaschen, mehrmals mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgedampft. Zweitens wurden dieselben Öle mit 8%iger Natronlauge in der Wärme behandelt, mit kochsalzhaltigem Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Heißwasserrichter filtriert. Eine andere Probe des Öles wurde ohne chemische Behandlung stets den gleichen Temperaturen ausgesetzt wie die zu neutrali-

<sup>5)</sup> Die Zahlen für die Blaufluoreszenz in dieser und in folgenden Tabellen sind einer Arbeit von *Lunde* u. *Stiebel*, Oslo Vid. Akad. Avh. M.N.Kl. 1933, Nr. 3, entnommen.

<sup>6)</sup> *Lunde* u. *Stiebel*, I. c.

Tabelle 2. Änderung der Extinktion und Fluoreszenz durch Neutralisation und Erhitzen der Jungfernöle.

Nr.	Behandlung	E vor der Beh.	E nach der Beh.	Maximale Fluoreszenz in Blau in % vor der Beh.	Schicht-dicke	Maximale Fluoreszenz in Blau in % nach der Beh.	Schicht-dicke
237	Erhitzt	10	15	111	2,5	130	10,0
237	Neutralisiert heiß		10			136	10,0
237	Neutralisiert u. gebleicht		20-30			100	10,0
274	Erhitzt	19	22	79	5,0	91	2,5
274	Neutralisiert heiß		19			111	5,0
274	Neutralisiert kalt		16			91	2,5
282	Neutralisiert kalt	11,8	9,5	118	5,0	164	10,0
283	Erhitzt	12	15	73	2,5	78	5,0
283	Neutralisiert heiß		18			161	10,0
283	Neutralisiert kalt		12			91	5,0
287	Erhitzt	9,5	13	100	2,5	98	2,5
287	Neutralisiert heiß		11			227	10
287	Neutralisiert kalt		8,2			122	5
288	Erhitzt	22	27	139	5,0	173	5
288	Neutralisiert heiß		24			250	10
288	Neutralisiert kalt		23			200	10

sierende Probe. Bei allen diesen Ölen wurde die Extinktion bei  $\lambda$  etwa 2750 Å gemessen (Tabelle 2).

Bei der Neutralisation in der Kälte finden wir meist eine geringe Abnahme der Extinktion, beim Erhitzen und beim heißen Neutralisieren meist eine geringe Zunahme. Auch für die Blauroeszenz finden wir die größte Zunahme beim heißen Neutralisieren und eine Verschiebung des Maximums der Blauroeszenz zu größerer Schichtdicke. Eine wesentliche Änderung der Extinktion ist aber weder durch Erwärmen noch durch Neutralisieren eingetreten.

Tabelle 3 zeigt die Extinktion und die Fluoreszenzbestimmungen für einige Handelsöle mit der Qualitätsangabe „Vierge extra“ (Jungfernöle).

Für sieben Öle finden wir  $E = 8 - 15$  und die maximale Fluoreszenz im Blau zwischen 72 und 120%, also Zahlen, die für Jungfernöle charakteristisch sind. Für Öl Nr. 305 finden wir  $E = 23$  und die maximale Fluoreszenz im Blau = 190%. Es handelt sich hier zweifellos um ein stark gepresstes Öl oder ein Öl zweiter Pressung. Für Öl Nr. 343 und Nr. 416 finden wir  $E =$  etwa 50 und die maximale Blauroeszenz über 400%. Es handelt sich hier um raffinierte Preßöle oder mit raffiniertem Öl verschnittene Jungfernöle.

Um die Absorption der Olivenöle auch bei anderen Wellenlängen zu studieren, sind wir dazu übergegangen,

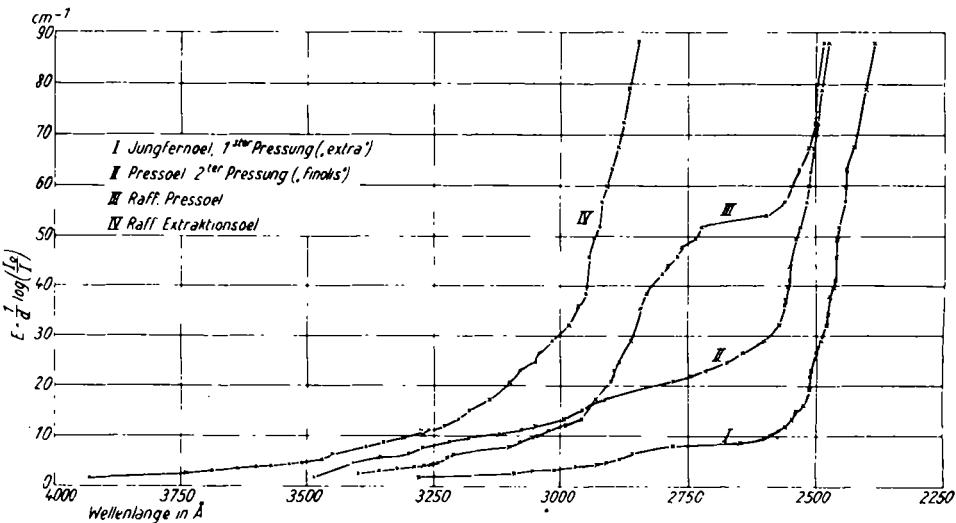
Tabelle 3. Untersuchung einiger Handelsöle mit Qualitätsangabe „Vierge Extra“.

Öl Nr.	Herkunft	E ( $\lambda =$ ca. 2750 Å)	Maximale Fluoreszenz in Blau in %	Schicht-dicke	Konklusion
299	Tortosa	11	70	2,5	Jungfernöl
313	Malaga	15	120	2,5	Jungfernöl
315	Barcelona	11	100	5,0	Jungfernöl
316	Barcelona	12	84	2,5	Jungfernöl
317	Barcelona	12	72	2,5	Jungfernöl
318	Malaga	9	104	2,5	Jungfernöl
338	Borjas	8-9	109	5,0	Jungfernöl
305	Nizza	23	190	5,0	Öl 2. Pressung oder stark gepresstes Öl
343	Nizza	50-52	444	5,0	Reines raff. Preßöl od. mit raff. Olverschneidetem Jungfernöl
416	Marseille	48	416	5,0	Reines raff. Preßöl od. mit raff. Olverschneidetem Jungfernöl

die vollständigen Absorptionsspektren von verschiedenen typischen Ölen aufzunehmen. Aus unseren Untersuchungen haben wir vier charakteristische Öle herausgegriffen, deren Absorptionskurven wir in folgender Abbildung eingezeichnet haben.

Die Absorptionskurven der Öle sind außerordentlich charakteristisch, insbesondere zeichnet sich die Absorptionskurve des raffinierten Preßöls durch eine flache Stelle bei etwa 2600-2700 Å aus. Wir haben bei einer Reihe von raffinierten Preßölen dasselbe Verhalten gefunden.

Die Absorption der Olivenöle im Ultraviolet ist sehr charakteristisch und neben der Messung der Fluoreszenz zur Qualitätsbestimmung der Olivenöle ge-



eignet. Unsere Untersuchungen, die jetzt auch Mischungen von reinen Preßölen mit raffinierten Sulfurölen umfassen, werden fortgesetzt.

Die ersten orientierenden Aufnahmen von Absorptionsspektren wurden im Geophysikalischen Institut, Bergens Museum, aufgenommen. Wir danken dem Direktor dieses Instituts, Herrn Professor Dr. Helland Hansen, der den Spektrographen des Instituts für unsere Versuche zur Verfügung stellte. Wir danken ferner dem Direktor der Norwegischen Fischereiversuchsstation in Bergen, Herrn Dipl.-Ing. Olav Notevarp, für wertvolle Ratschläge.