

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 Luftmörtelherstellung — 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 „Zwitter-eigenschaften“ 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 Luftkalkes verschieden sein muß. Die Verfasser sind mit Untersuchungen über diese Frage beschäftigt.

C. Schließlich sei in diesem Zusammenhang auf die von *H. Burchartz*<sup>a)</sup> erstmals näher untersuchten Bedingungen hingewiesen, denen Luftkalkmörtel unterliegen, sobald sie während ihres Erhärtungsvorganges 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 *Burchartzschen* Beobachtungen:

Tabelle 6.

| Mörtel aus      | 56 Tage gelagert | Zugfestigkeit<br>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 berieselt.

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

<sup>a)</sup> *H. Burchartz*: „Luftkalke und Luftkalkmörtel“, Berlin 1908, S. 88 ff.

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

Der eigentliche Erhärtungsvorgang beim Kalkmörtel, der auf der allmählichen Umwandlung des vorhandenen Kalkhydrates in kohlensauen 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 Quarzkieselsäure 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 ( $\text{CaO}$ ) bzw. Kalkhydrat ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ). Gleiche Sandmengen derselben Korngröße vorausgesetzt, wird der aus Sumpfkalk hergestellte Kalkmörtel um so besser sein, je größer sein Gehalt an  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist, bzw. je niedriger sein Wassergehalt ist. Die normen-gemäße Prüfung der Luftkalkmörtel 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- ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ) 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 Ultraviolett.

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 Jungferöl 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 Ultraviolett, 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 Ultraviolett. 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 Å. 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 Å.

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 bekannt war.

Unsere Messungen wurden ausgeführt mit einem Spektrographen mit Quarzoptik und Hufnerprisma „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 Å erstreckten, war es notwendig, mit verschiedenen Küvettendicken zu arbeiten. Die von uns angewendete 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 variierendem 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 Å bestimmt, da es sich herausgestellt hatte, daß die verschiedenen Typen von Olivenölen bei dieser Wellenlänge erhebliche Unter-

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 $\lambda = \text{ca. } 2750 \text{ \AA}$ | 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  $E = \frac{1}{d} \cdot \log \left( \frac{J_0}{J} \right)$  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 Desodorierungsprozeß 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  $\frac{n}{10}$  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 Heißwassertrichter filtriert. Eine andere Probe des Öles wurde ohne chemische Behandlung stets den gleichen Temperaturen ausgesetzt wie die zu neutrali-

<sup>3)</sup> *Chevallier, Guillot u. Chabre*, Bull. Soc. Chim. biol. 15, 358 [1933].

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

<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*, l. 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. | Schichtdicke | Maximale Fluoreszenz in Blau in % nach der Beh. | Schichtdicke |
|-----|----------------------------|----------------|-----------------|--|--------------|---|--------------|
| 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 Blaufluoreszenz finden wir die größte Zunahme beim heißen Neutralisieren und eine Verschiebung des Maximums der Blaufluoreszenz 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 Blaufluoreszenz 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,

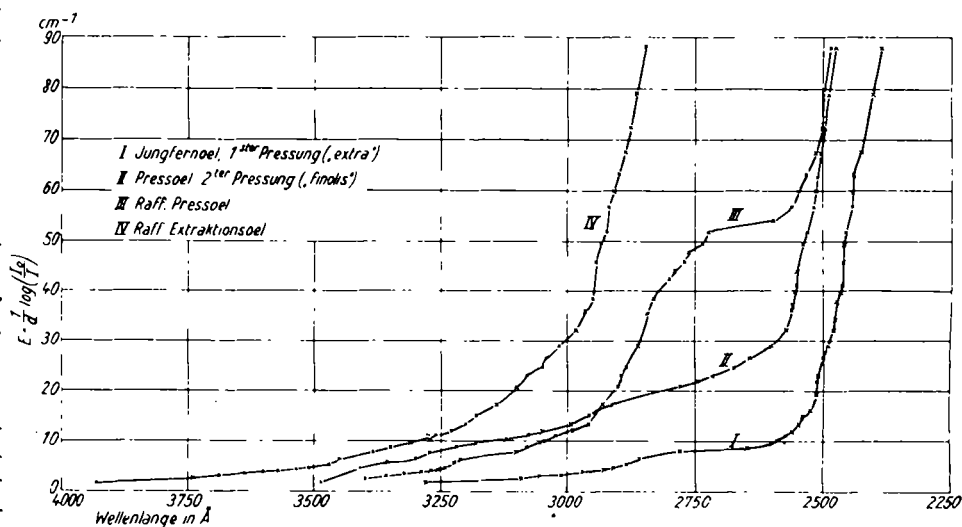
Tabelle 3. Untersuchung einiger Handelsöle mit Qualitätsangabe „Vierge Extra“.

| Öl Nr. | Herkunft  | E ( $\lambda = \text{ca. } 2750 \text{ Å}$ ) | Maximale Fluoreszenz in Blau in % | Schichtdicke | 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. Öl verschnittenes Jungfernöl |
| 416    | Marseille | 48   | 416                               | 5,0          | Reines raff. Preßöl od. mit raff. Öl verschnittenes 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 Ultraviolett 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 Sulphurölen 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 Notevarg, für wertvolle Ratschläge.

[A. 119.]