

Einer oberflächlichen Betrachtung konnte einst die Welt des Stoffes als ein einfacher „Aufbau“ aus unveränderlichen „Ur-Teilchen“ (früher „Atomen“, später deren „Urbestandteilen“) erscheinen, die auch im höheren Zweckverband „unverändert“ beharren wie der Ziegelstein im Mauerwerk, so daß die „Spielregeln“ jener Urbestandteile („Naturgesetze“ genannt) unmittelbar die Ordnung des Makrokosmos ergeben. Einer tiefer dringenden Analyse erscheint eine andere Auffassung sachgemäßer: Nicht nur, daß das, was im Atom oder in der Molekel wie ruhendes Sein aussehen kann, in Wirklichkeit ein kaum zu entwirrendes Dauergeschehen ist (und zwar im Verband

jeweils ein anderes Geschehen als in der Isolierung): es gelten auch auf jeder Stufe der Stoffhierarchie neue Spielregeln, die nicht restlos aus denen der Unterglieder abgeleitet werden können. Damit verliert die mechanistische Weltformel von Laplace u. a. ihren lockenden Schein; an ihre Stelle tritt eine geordnete, geschichtete und abgestuete „Geltungskontingenz der Naturgesetze“ (Boutroux), die ein zwar schwer überschaubares, dafür aber schließlich befriedigenderes, weil der „Wirklichkeit“ näherkommendes Weltbild zu begründen vermag. „Das neue Weltbild wird dynamische Naturanschauung sein, nicht mechanische“ (Wundt). — [A. 52.]

## Über chemische Wirkungen der Ultraschallwellen<sup>1)</sup>.

Von Dipl.-Ing. H. SCHULTES und Dr. H. GOHR.

(Eingeg. 11. Juni 1936.)

Aus dem chemischen Laboratorium der Medizinischen Klinik Lindenburg, Universität Köln. Direktor: Prof. Dr. Külbs.

Nach Wood und Loomis<sup>2)</sup> und Langevin werden Fische im Ultraschallfeld getötet. Nach sorgfältiger Ausschaltung der gleichfalls schädigenden Nebenerscheinungen (Elektrisches Feld und innere Überhitzung) konnte dieser Befund bestätigt<sup>3)</sup> und auf Frösche ausgedehnt werden. Als Todesursache war eine Vergiftung des Organismus durch chemische Verbindungen in Betracht zu ziehen, die unter der Einwirkung der Ultraschallwellen sich einmal im Organismus und dann auch in dem als Koppelmedium zur Übertragung des Schalles auf den Körper notwendigen Wasser bilden konnte. Schmitt, Johnson und Olson<sup>4)</sup> hatten eine oxydierende Wirkung auf wäßrige Lösungen einiger Substanzen festgestellt. Beuthe<sup>5)</sup> stellte fest, daß die Erscheinungen abhängig sind von den in der Flüssigkeit gelösten Gasen. Nach seiner Ansicht bedingt der Ultraschall eine Dissoziation der Sauerstoffmoleküle. Die hierdurch entstehenden freien O-Atome bilden mit Wasser primär Wasserstoffsuperoxyd, das dann in seinen Versuchen sekundär auf Jodkalium, Kaliumpermanganat, Edersche Lösung und einige Farbstoffe reduzierend und oxydierend einwirkte. Es gelang ihm, das in Wasser gebildete Wasserstoffsuperoxyd mit Titanschwefelsäure nachzuweisen. Ferner weist Beuthe darauf hin, daß Stickstoff bei Gegenwart von Sauerstoff oxydiert wird, und dann salpetrige Säure und Ammoniak nachweisbar sind.

Wir konnten die Versuche Beuthes im wesentlichen bestätigen und stellten ebenfalls die oxydierende und reduzierende Wirkung des mit Luft gesättigten Wassers nach Bestrahlung durch Ultraschall fest.

Aus biologischen Gründen suchten wir die im Wasser entstehenden Substanzen, welche die erwähnten Reaktionen zeigten und für die toxische Wirkung in Betracht kamen, auch quantitativ zu erfassen. Bei dem Versuch, die  $H_2O_2$ -Bildung im bestrahlten, vorher mit Luft gesättigten Wasser zu bestimmen, zeigte die sonst sehr zuverlässige Titanreaktion einen anormalen Verlauf. Das sich bildende gelbe Titanperoxyd wurde stets in kurzer Zeit entfärbt. Es mußte also außer  $H_2O_2$  noch eine andere reduzierende Substanz vorhanden sein.

Um diese Erscheinung zu erklären und gleichzeitig tieferen Einblick in die chemischen Vorgänge bei der Be-

strahlung von luft- und sauerstoffgesättigtem Wasser zu bekommen, machten wir verschiedene Bestrahlungsversuche.

Zur Erzeugung der Ultraschallwellen bedienten wir uns der schon früher beschriebenen<sup>6)</sup> Apparatur. Ein Piezoquarz von 540 000 Hz Eigenschwingung und einer abstrahlenden Fläche von 64 mm Dmr. wurde durch einen Röhrengenerator in einem

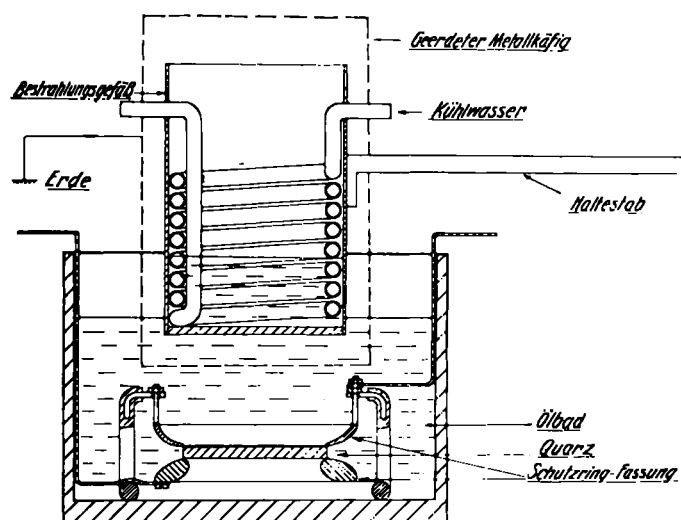


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Ölbad erregt. Aus dem Ölbad übertragen wir die Schwingungen in ein Versuchsgesäß aus Glas von 80 mm Dmr. und 100 mm Höhe. Zur möglichst verlustfreien Weiterleitung des Schalles ist der Boden des Versuchsgesäßes als plangeschliffene auf  $\lambda/2$  abgestimmte Platte ausgebildet. Das Gefäß wurde von einem Schraubstativ gehalten. Der Abstand Quarz—Bodenplatte wurde stets auf ein Vielfaches von  $\lambda/2$  eingestellt. Richtige Abstimmung ließ sich stets mit großer Schärfe durch maximale Bewegung an der Flüssigkeitsoberfläche erkennen.

Zunächst bestrahlten wir reines, doppelt destilliertes Wasser unter Luftzutritt  $1/2$  h. Daß sich  $H_2O_2$  gebildet hatte, bewies die Kaliumjodidprobe, die Kaliumpermanganatprobe und die Reaktion nach Schöne (Reduktion von Ferricyankalium und Überführung in Berlinerblau). Besser und eindeutiger als diese Reaktionen, die auch von anderen Oxydationsmitteln gegeben werden, sind die Titansulfatprobe und die Vanadinsäureprobe. Auch dieser Nachweis ist positiv. Die gelbe schwefelsaure Vanadinsäurelösung wird bei Zugabe des Wassers rötlich.

Für die quantitative Bestimmung von  $H_2O_2$  in den geringen Konzentrationen zeigten sich besonders die colorimetrischen Methoden geeignet. Wir bevorzugten die Titansäureprobe, weil uns der Farbumschlag Gelb-Farblos deut-

<sup>1)</sup> Über die Erzeugung und die Wirkungen des Ultraschalls vgl. G. Schmid, diese Ztschr. 49, 117 [1936].

<sup>2)</sup> R. W. Wood u. A. L. Loomis, Philos. Mag. J. Sci. (7) 4, 417 [1927].

<sup>3)</sup> Frenzel, Hinsberg, Schultes, Z. ges. exp. Med. 89, 1. und 2 [1933].

<sup>4)</sup> F. O. Schmitt, C. H. Johnson u. A. R. Olson, J. Amer. chem. Soc. 51, 370 [1929].

<sup>5)</sup> H. Beuthe, Z. physik. Chem. Abt. A 163, 161 [1933].

licher schien als Gelb-Rot. Trotzdem haben wir meist noch die Titanwerte mit den Vanadinwerten verglichen; es ergab sich gute Übereinstimmung. Aus rein technischen Gründen benutzten wir an Stelle des Colorimeters Verdünnungsreihen und stellten uns Konzentrationen von 0,0001—0,01 g  $H_2O_2$  in 100 cm<sup>3</sup> Wasser her. Die Farbwerte des bestrahlten Wassers fielen dann immer in diese Skala. Es ließ sich auf diese Weise schnell und sicher die Konzentration des  $H_2O_2$  ermitteln, aber auch gleichzeitig das Abklingen des Farbtönen zeitlich feststellen. Zur Kontrolle der colorimetrischen Werte benutzten wir die jodometrische Methode.

a) In unserm ersten Versuch bestrahlten wir 400 cm<sup>3</sup> aqua redest. mit frei durchgängigem Schall. Dabei stand

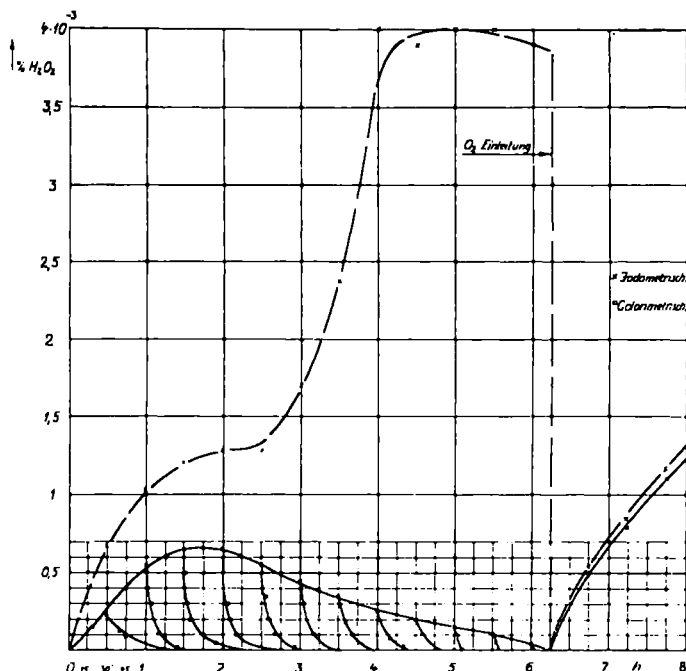


Abb. 2. Bestrahlung von luftgesättigtem aqua redest.

das Wasser mit der Luft in Verbindung. Die  $H_2O_2$ -Bildung wurde durch die drei genannten Methoden kontrolliert. Es zeigte sich nun, daß zwischen den colorimetrischen und jodometrischen Werten ein großer Unterschied bestand. Weiter trat jetzt die schon oben erwähnte Entfärbung der beiden colorimetrischen Farbtöne sehr deutlich hervor. Abb. 2 zeigt, daß die Titanwerte zunächst ansteigen und nach etwa 2 h mit 0,65 mg-% (0,00065 g in 100 cm<sup>3</sup>) ihren höchsten Wert erreichen. Dann fallen sie langsam, und nach etwa 6 h ist in dem bestrahlten Wasser keine Titan- und Vanadinreaktion mehr zu beobachten. Gleichzeitig läßt die Kurve das zeitliche Abklingen der Colorimeterwerte gut erkennen. Die Geschwindigkeit des Abklingens der Farbe ist im Anfang geringer als später. Jedenfalls verschwindet der Farbton bei allen Proben, die wir während der Bestrahlung bis zu 6 h entnehmen.

Gibt man zu einer entfärbten bestrahlten Lösung etwas  $H_2O_2$  hinzu, so tritt sofort eine Gelbfärbung ein, die nun nicht mehr verschwindet. Es mußte also das Titandioxyd noch reaktionsfähig in der entfärbten Lösung vorhanden sein. Nach 6 h, als kein  $H_2O_2$  mehr nachweisbar war, leiteten wir Sauerstoff aus der Bombe bei gleichzeitiger Fortführung der Bestrahlung in das Wasser ein. Nunmehr ergab sich rasches Ansteigen der Colorimeterwerte. Nach etwa 1½ h waren mit der Titanprobe 1,2 mg-% nachweisbar. Diesmal trat keine Entfärbung ein.

Weiter sehen wir aus der Kurve, daß die titrimetrischen Werte bedeutend höher liegen als die Titanwerte. Sie steigen bis zu 4 mg-%. Trotzdem nach 6stündiger Be-

strahlung der Titanwert = 0 ist, besteht immer noch die hohe oxydative Kraft, die jetzt nicht mehr als  $H_2O_2$ -Wirkung ausgesprochen werden kann.

Nach dem Einleiten von Sauerstoff ändert sich das Bild. Nunmehr erhalten wir durch Natriumthiosulfat Werte, die mit den colorimetrischen Werten gut in Einklang zu bringen sind. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und lieferte mit kleinen Abweichungen, die durch Änderungen in der Energiezufuhr zu erklären sind, dieselben Ergebnisse.

b) Um nun die Vorgänge bei Überangebot von Sauerstoff zu erkennen, bestrahlten wir 400 cm<sup>3</sup> aqua redest. 4 h mit maximaler Energie unter gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff aus der Bombe. Es wurden wieder titrimetrische und colorimetrische Bestimmungen durchgeführt. Abb. 3 zeigt die Ergebnisse. Die colorimetrischen Werte steigen bis 1,25 mg-%. Wohl ist im Anfang, nach ½—1 h, ein Abklingen des Farbtönen festzustellen; die Farbe verschwindet aber niemals ganz. Nach etwa 3 h ändert sich der Farbton kaum noch. Die Thiosulfatwerte sind im Anfang, d. h. in den ersten 2 h, wenn noch das leichte Abklingen der Colorimeterwerte zu beobachten ist, verhältnismäßig hoch. Nach etwa 2½ h sinkt auch dieser Wert, und die drei Kurven verlaufen nunmehr ziemlich gleich.

Abb. 2 und 3 lassen erkennen, daß die Vorgänge bei der Bestrahlung von luft- und sauerstoffhaltigem Wasser verschieden sind. Offenbar entsteht im ersten Falle zunächst  $H_2O_2$ , daneben aber noch eine andere Verbindung, die

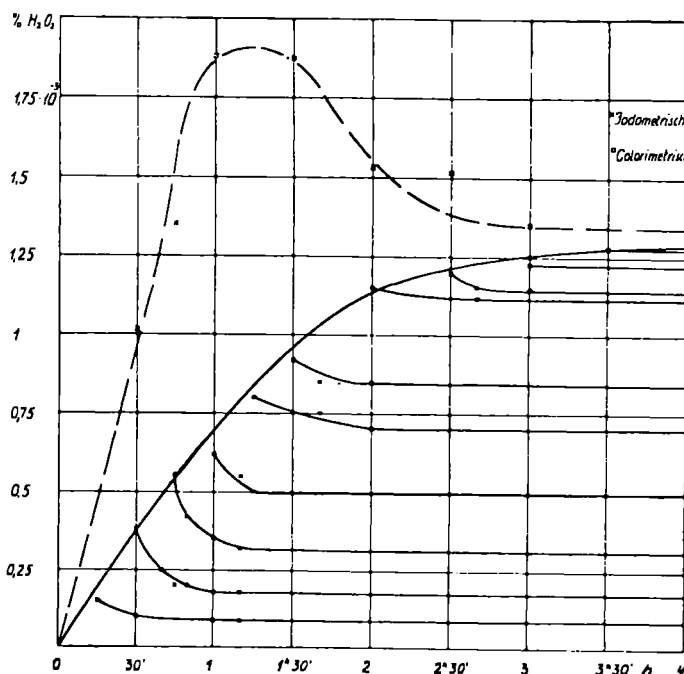


Abb. 3. Bestrahlung von luftfreiem aqua redest. unter  $O_2$ -Einleitung.

zersetzend auf  $H_2O_2$  einwirkt und gleichzeitig hohes Oxydationsvermögen gegenüber KJ besitzt.

c) Bei Einleiten von Sauerstoff kommt diese Einwirkung nicht, oder nur in sehr geringen Maße, zur Geltung. Um hier klarer zu sehen, untersuchten wir die Einwirkung von Ultraschall auf  $H_2O_2$ -Lösung.

Eine wäßrige Lösung von 1 mg-%  $H_2O_2$  wurde bei Luftzutritt mit maximaler Energie bestrahlt und die Veränderung durch colorimetrische und titrimetrische Analyse wie vorher bestimmt. Nach kurzer Zeit konnten wir beobachten, daß auch hier die colorimetrischen Farbtöne unbeständig waren. Abb. 4 läßt das Abnehmen der Colorimeterwerte und auch das Abklingen des Farbtönen erkennen. Die Thiosulfatkurve liegt beträchtlich höher als die colorimetrische Kurve.

Auch hier ist zur Veränderung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung durch den Ultraschall Luftzutritt notwendig. Wir machten eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung obiger Konzentration durch Evakuieren des Gefäßes luftfrei und bestrahlten sie dann unter Luftabschluß etwa 3 h. Der Analysenwert vor und nach der Bestrahlung war derselbe. Es entsteht also auch in diesem Versuch bei Vorhandensein von Luft eine Verbindung, die  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt und KJ sofort ohne Säurezusatz oxydiert.

d) Wir versuchten nun, diese Substanz festzustellen. Da die Erscheinung an das Vorhandensein von Luft geknüpft war, kamen Oxydationsprodukte des Stickstoffs ( $\text{HNO}_2$ )

Nach diesem Versuch mußte man die Reduktion des  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{TiO}_3$  auf das Vorhandensein der salpetrigen Säure zurückführen, was sich auch im Reagensglas durch Zugabe von Nitrit zu den genannten Substanzen bestätigen ließ. Es lag nahe, bei Ultraschall ähnliche Wirkungen anzunehmen. Da aber Analogieschlüsse allein nicht zwingend sind, bestrahlten wir noch einmal in Dauerversuchen aqua redest. unter Luftzutritt und versuchten durch spezifische Reaktionen die wirksamen Substanzen zu erfassen.

e) Es zeigte sich, daß Wasser nach langer Bestrahlung gegen Phenolphthalein und Methylorange ausgesprochen sauer reagierte.

Ozon konnten wir bei den aus dem Behälter entnommenen Proben auch nach 6stündiger Bestrahlung mit der Tetrabase nicht nachweisen. Die schon erwähnte direkte Oxydation von KJ ist in diesem Falle nicht unbedingt beweisend für Ozon, da die Lösung nicht neutral, sondern ausgesprochen sauer reagiert.

Die sehr empfindliche Nitritreaktion mit dem *Ilosvay*-schen Reagens (Sulfanilsäure + Naphthylamin in Essigsäure<sup>6)</sup>), war dagegen stets einwandfrei festzustellen. Bei längerer Bestrahlung zeigte sich ein Ansteigen des  $\text{HNO}_2$ -Wertes. Außerdem gab das bestrahlte Wasser eine deutliche Blaufärbung mit Diphenylaminschwefelsäure und eine gelbe Trübung mit *Nesslers* Reagens.

Nach etwa 6stündiger Bestrahlung, als der Thiosulfatwert hoch und der Titanwert praktisch gleich Null war, zeigte sich die Nitrit- und ebenso die Diphenylaminreaktion deutlich und sehr stark positiv. (Letztere wird außer von  $\text{HNO}_2$  auch durch  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  hervorgerufen.) Nach dem Einleiten von Sauerstoff unter Fortsetzung der Bestrahlung sank, wie erwartet, der Thiosulfatwert, und die Titanreaktion wurde positiv.

Merkwürdig war jetzt das Verschwinden der Nitritreaktion, während die Diphenylaminreaktion deutlich positiv blieb. Sie blieb auch während der Zerstörung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Eindampfen positiv. Zur restlosen Entfernung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde nach Zusatz von reinem NaCl (N-frei) zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es trat nunmehr keine Titanreaktion, dafür aber deutliche Diphenylaminreaktion ein.

Es hat also offenbar eine Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure stattgefunden. Nunmehr ist auch das schnelle Absinken des hohen Oxydationswertes nach Einleiten von Sauerstoff und gleichzeitiger Ultraschalleinwirkung verständlich. Es ist anzunehmen, daß auch in diesem Falle die salpetrige Säure durch das Entstehen des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Salpetersäure oxydiert wird.

Die Differenz zwischen den colorimetrischen und den titrimetrischen Werten erklärt sich dadurch, daß die colorimetrischen Methoden für  $\text{H}_2\text{O}_2$  spezifisch sind, während die jodometrische Titration außer  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch noch die  $\text{HNO}_2$  erfaßt.

Nach diesen Versuchsergebnissen ist also für die toxische Schädigung neben  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor allen Dingen  $\text{HNO}_2$  verantwortlich. Der Tierversuch mit Guppyfischen zeigt, daß die salpetrige Säure in der durch mehrstündige Ultraschallbestrahlung erzeugten Konzentration von 1–2 mg-% schon schädigend und sogar tödlich wirkt, während 1–2 mg-%  $\text{H}_2\text{O}_2$  noch keine Wirkung hervorrufen.

Unsere hier mitgeteilten Untersuchungen wurden im Rahmen einer gemeinsamen mit *Frenzel* und *Hinsberg* durchgeführten Arbeit über biologische Wirkungen des Ultraschalles ausgeführt. Die Mittel für die Herstellung der

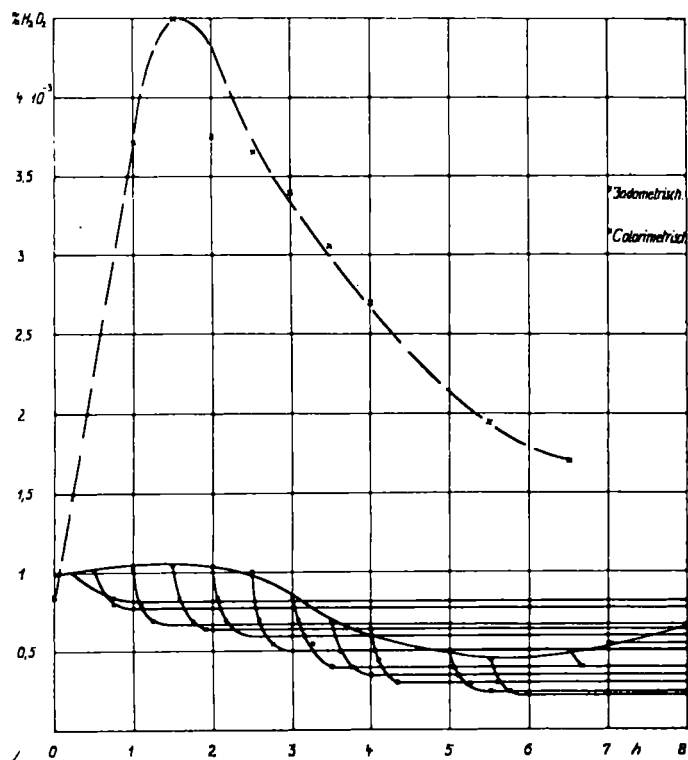


Abb. 4. Bestrahlung von 0,001%iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung unter Luftzutritt.

oder des Sauerstoffs (Ozon) in Frage. Gegen eine Ozonwirkung sprach die Tatsache, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Einleiten von reinem Sauerstoff nicht zersetzt wurde. Trotzdem erschien es uns wichtig, die Einwirkung von Ozon auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Titanperoxyd zu prüfen.

Wir stellten uns nun durch stille elektrische Entladung in einer Apparatur nach *Liebermann*<sup>6)</sup> Ozon her, und zwar 1. aus Luft, 2. aus reinem Sauerstoff. Die Reaktionen mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethylparadiaminodiphenylmethan<sup>7)</sup> zeigten, daß im Falle 2 reines Ozon (Violettärbung), und im Falle 1 außerdem noch  $\text{HNO}_2$  (gelb) entstand.

Wir beobachteten nun eine verschiedene Wirkung, je nachdem wir das reine Ozon oder das mit  $\text{HNO}_2$  verunreinigte Ozon auf eine 1 mg-%ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung einwirken ließen. Im ersten Falle ergab sich eine ähnliche Kurve wie bei der Einwirkung von Ultraschall auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung unter Luftzutritt (Abb. 4). Auch hier fallen die Colorimeterwerte ab. Das Abklingen des Farbtons und die hohe Oxydationskraft gegenüber KJ ist ähnlich der Abb. 4. Es wird tatsächlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert und auch die gelbe Titanperoxydlösung entfärbt. Im zweiten Falle konnten wir keine Reduktion und Entfärbung beobachten.

<sup>6)</sup> L. Vanino: Handbuch d. Präp. Chemie, I. Bd., S. 18.

<sup>7)</sup> König: Chemie der Nahrungs- u. Genußmittel III, 3, S. 742.

<sup>8)</sup> Treadwell: Analyt. Chemie, 13. Aufl., Bd. 2, S. 296.

Apparatur und die einleitenden Versuche verdanken wir der Firma *E. Mülwert*, Wiesbaden; der größere Teil der Untersuchungen wurde mit Mitteln der *William G. Kerckhoff-Stiftung*, Bad Nauheim, ausgeführt. Die *Johann Hamspohn-Stiftung*, Köln, ermöglichte uns durch ein Zwischenstipendium die ununterbrochene Fortführung unserer Arbeit.

Bei den vorliegenden Untersuchungen hatten wir uns des stets hilfsbereiten Interesses von Oberarzt Dr. *Wedekind* zu erfreuen, dem wir auch an dieser Stelle dafür danken.

## Über die Absorptionsfähigkeit von Olivenölen im Ultraviolett.

### II. Mitteilung.

Von H. KRINGSTAD.

(Eingeg. 20. Mai 1936.)

Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß die raffinierten Olivenöle sich von den nichtraffinierten — den sogenannten Jungfernölen — durch eine größere Absorptionsfähigkeit im Ultraviolett, besonders im Gebiete 280—270 Å, unterscheiden. Während die Jungfernöle in diesem Gebiet eine Extinktion von  $E = 10-17$  aufweisen, liegt sie bei den raffinierten Preßölen bei  $E = 35-60$  und bei den Extraktionsölen bei  $E = 80-120$ .

Die Ursache dieser größeren Absorptionsfähigkeit der raffinierten Öle kann in einer anderen chemischen Zusammensetzung der durch starke Pressung oder durch Extraktion gewonnenen Öle gesucht werden — sei es in den Glyceriden oder in dem Unverseifbaren Teil des Öls — und also bereits vor der Raffination vorliegen. Die Möglichkeit liegt aber auch vor, daß die Änderungen durch die Raffinationsprozesse hervorgerufen werden. Wir konnten feststellen, daß die Prozesse, die bei erhöhter Temperatur stattfinden — wie Entfärben durch Erhitzen mit Bleicherde und Desodorisierung — von einer Zunahme der Extinktion zwischen 280 und 270 Å begleitet sind. Ebenso zeigten Öle, die bei höherer Temperatur ohne nachherige Raffination gewonnen werden, eine größere Absorptionsfähigkeit. Nach Erhitzen eines Jungfernöls auf etwa 200° während 2 h zeigte die Extinktionskurve den Verlauf eines raffinierten Preßöls.

Es ist darum anzunehmen, daß die Behandlung der Öle bei höherer Temperatur, wenn auch nicht die einzige, so doch die Hauptursache der Änderung der Extinktion darstellt. Die Möglichkeit, daß die durch starke Pressung oder Extraktion gewonnenen Öle zum Teil andere Fettsäuren in ihren Glyceriden enthalten, die dem Öle eine höhere Absorptionsfähigkeit verleihen, ist natürlich nicht ausgeschlossen. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wäre es nötig, das Fett aus den Früchten auf schonendste Weise quantitativ zu gewinnen. Leider hatten wir keine Gelegenheit, solche Versuche auszuführen.

Wir haben zuerst den unverseifbaren Anteil der Öle untersucht. Der Gehalt an Unverseifbarem in den Jungfer- und raffinierten Preßölen liegt meistens zwischen 0,5 und 1%, während die Extraktionsöle bis über 2% enthalten können. Um den Anteil der Absorption, die von dem Unverseifbaren herrührt, zu bestimmen, wurden die Öle mit alkoholischer Kalilauge bei 50—60° unter Stickstoffatmosphäre verseift und das Unverseifbare durch wiederholte Extraktion mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte wurden gewaschen, der größte Teil des Extraktionsmittels abdestilliert und zum Schluß im Vakuum eingedampft und getrocknet.

Die Extinktion wurde in einer 0,5%igen Hexanlösung des Unverseifbaren bestimmt. Abb. 1 zeigt die Extinktionskurven des Unverseifbaren von 2 Jungfernölen, einem raffi-

### Zusammenfassung.

Es wird nachgewiesen, daß durch Ultraschallwellen von 540000 Hz in sauerstoffgesättigtem Wasser Wasserstoffsuperoxyd von etwa 1 mg-% Konzentration erzeugt wird. Bei Luftsättigung bildet sich neben  $H_2O_2$  salpetrige Säure. Die Gelbfärbung der Titanreaktion auf  $H_2O_2$  ist dann unbeständig. Die salpetrige Säure wird bei genügendem Sauerstoffangebot unter Einwirkung des Ultraschalles zu Salpetersäure oxydiert. [A. 63.]

nierten Preßöl und 2 Extraktionsölen. Die Kurven des Unverseifbaren der Jungfernöle verschiedener Herkunft zeigen bereits bedeutende Abweichungen, die der Extraktionsöle aber eine durchaus höhere Absorptionsfähigkeit als die der anderen Öle, da außerdem der Gehalt an Unverseifbarem in den Extraktionsölen ein größerer ist, spielt er hier eine nicht geringe Rolle. Diese Unterschiede können natürlich nicht ohne weiteres völlig auf das Unverseifbare

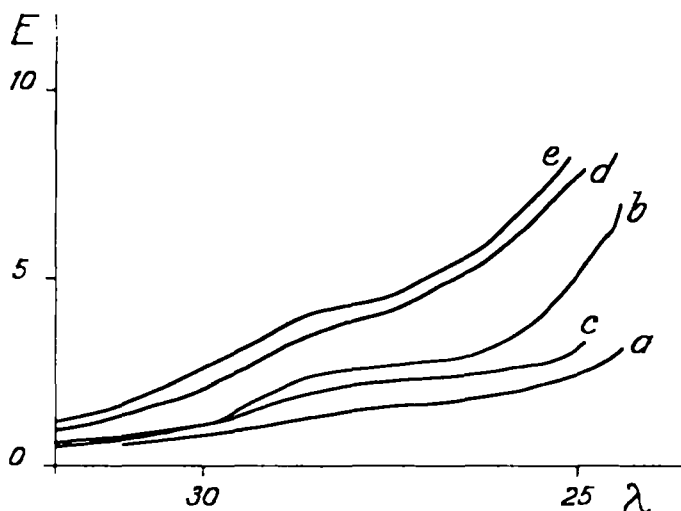


Abb. 1. Extinktionskurven von dem Unverseifbaren, 0,5% in Hexan. a und b Jungfernöle. c raffiniertes Preßöl. d und e raffinierte Extraktionsöle.

im Öl übertragen werden, denn die höheren Alkohole können da teilweise als Fettsäureester auftreten.

Wenn nach diesen Untersuchungen der unverseifbare Teil mit in Betracht zu ziehen ist, so muß die Hauptursache der Unterschiede der Extinktionskurven in den Fettsäureglyceriden gesucht werden, und zwar liegt es nahe, an eine Änderung der Fettsäuren zu denken. Um dies zu prüfen, haben wir die Fettsäuren isoliert. Nach Extraktion des Unverseifbaren, Vertreiben des Alkohols und Ansäuern der Seifenlösung mit Schwefelsäure wurden die Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Die Extinktion wurde in 10%igen Lösungen der Fettsäuren in Hexan oder Chloroform bestimmt. Abb. 2 zeigt die Extinktionskurven der Fettsäuren aus verschiedenen Ölen. Die Fettsäuren der raffinierten Öle haben alle eine weit größere Absorption als die der Jungfernöle. Bemerkenswert ist auch, daß der große Unterschied zwischen den unverseiften raffinierten Preß- und Extraktionsölen bei deren Fettsäuren nicht wiedergefunden wurde. Welche anderen Faktoren als das Unverseifbare hier mitspielen, läßt sich an Hand unserer Versuche bis jetzt noch nicht beurteilen.

<sup>1)</sup> G. Lunde, H. Kringstad u. H. W. Weedon, diese Ztschr. 46, 796 [1933].