

Apparatur und die einleitenden Versuche verdanken wir der Firma *E. Müllert*, Wiesbaden; der größere Teil der Untersuchungen wurde mit Mitteln der *William G. Kerckhoff-Stiftung*, Bad Nauheim, ausgeführt. Die *Johann Hampsöhn-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.

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.]

Über die Absorptionsfähigkeit von Olivenölen im Ultraviolet.

II. Mitteilung.

Von H. KRINGSTAD.

Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger.

(Eingeg. 20. Mai 1936.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir gezeigt, daß die raffinierten Olivenöle sich von den nichtraffinierten — den sogenannten Jungfernölen — durch eine größere Absorptionsfähigkeit im Ultraviolet, 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 Entfärbung 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 Öl 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 Jungfern- 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 herührt, 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-

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 hier eine nicht geringe Rolle. Diese Unterschiede können natürlich nicht ohne weiteres völlig auf das Unverseifbare

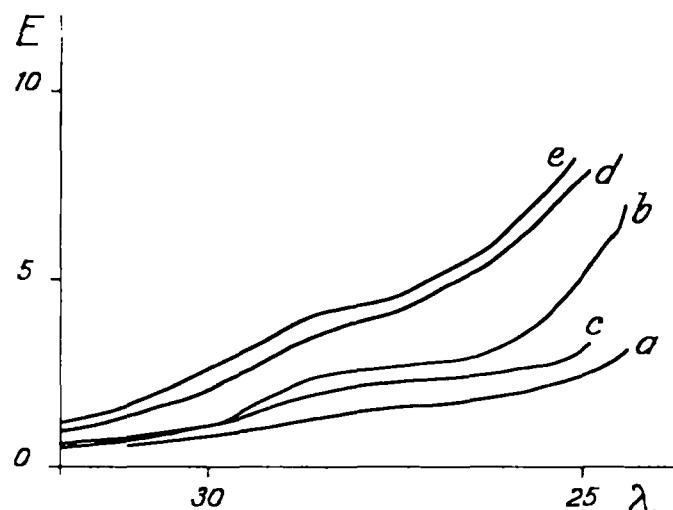


Abb. 1. Extinktionskurven von dem Unverseifbaren, 0,5% in Hexan.
a und b Jungfernöle. c raffiniertes Preßöl. d und e raffinierte Extraktionsöle.

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. Besonderswert 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 mitgespielen, läßt sich an Hand unserer Versuche bis jetzt noch nicht beurteilen.

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

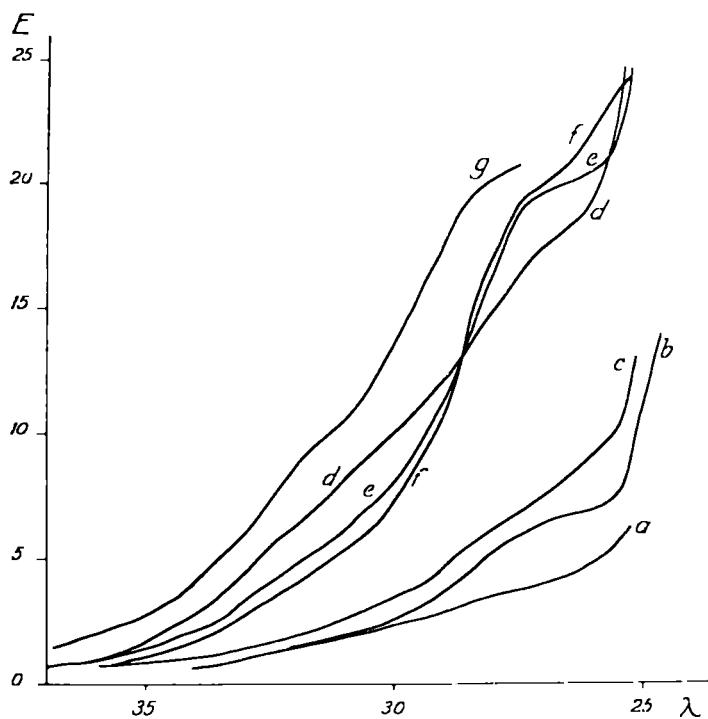


Abb. 2. Extinktionskurven von Fettsäuren, 10% in Hexan.
a, b und c aus Jungfernölen. e und f aus raffinierten Pressölen.
d und g aus raffinierten Extraktionsölen

Um festzustellen, welchen Einfluß die Erhitzung auf die Absorptionsfähigkeit der Fettsäuren ausübt, wurden die Säuren eines Jungfernöls, das 2 h auf 200° in Stickstoffatmosphäre erhitzt war, in der oben beschriebenen Weise dargestellt. Wie Abb. 3 zeigt, nimmt die Extinktion stark zu. Demnach ist zu erwarten, daß die Raffinationsprozesse Änderungen in den Fettsäuremolekülen hervorrufen. Es ist hier in erster Linie an eine Umbildung der ungesättigten Säuren zu denken, und zwar können die Entstehung von

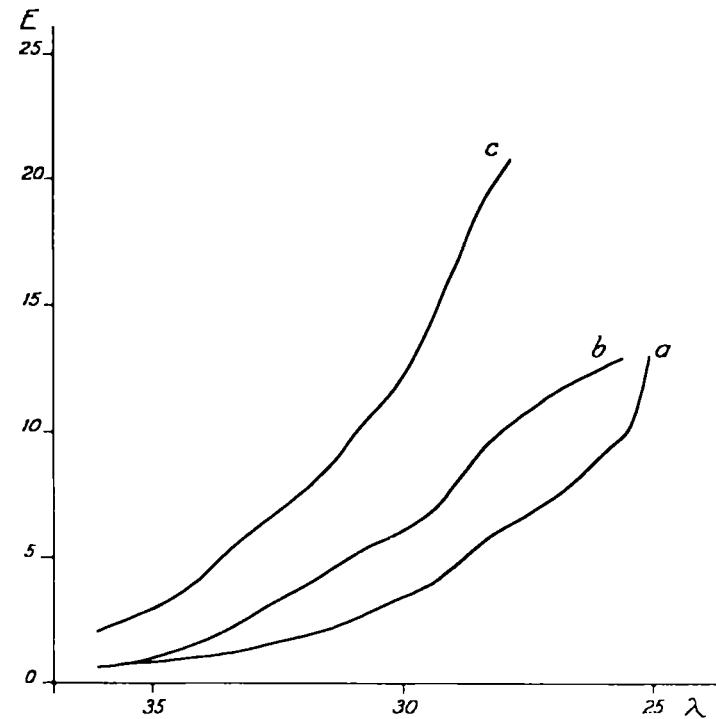


Abb. 3. Die Extinktionskurven einer 10%igen Lösung der Fettsäuren eines Jungfernöls in Hexan.
a Unbehandelt. b Nach 2stündiger Bestrahlung des Öls unter der Quecksilberlampe.
c) Nach 2stündiger Erhitzung des Öls auf 200°.

neuen Isomeren, Polymerisationserscheinungen oder eine Oxydation durch kleine Mengen im Öl labil gebundenen Sauerstoffs in Betracht kommen. Um festzustellen, welche von diesen Änderungen stattfindet und dem Öl die größere Absorptionsfähigkeit verleiht, wäre es notwendig, mit den einzelnen reinen Fettsäuren Versuche auszuführen.

Wir haben ferner den Einfluß der Autoxydation der Öle auf die Absorptionsfähigkeit im Ultraviolet untersucht, da die Extinktion mit dem Altwerden der Öle zunimmt.

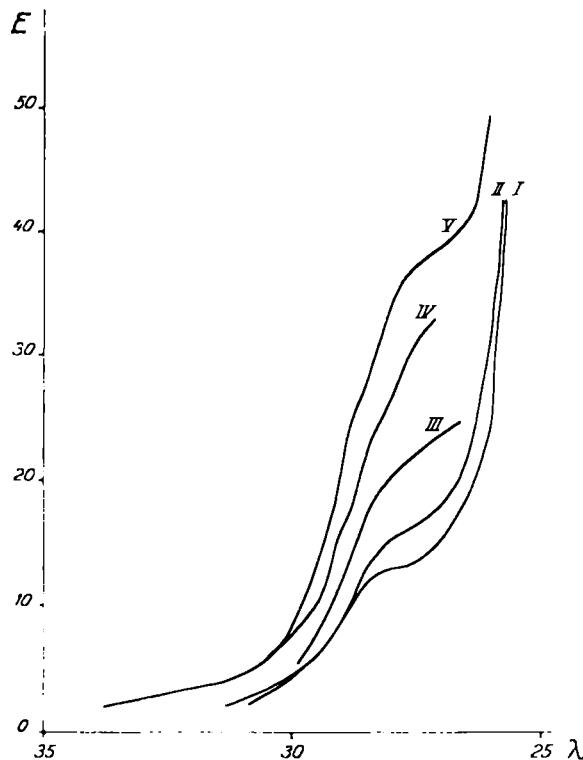


Abb. 4a.

Die Änderung der Extinktion durch die Bestrahlung unter der Quarz-Quecksilberlampe (am Öl gemessen).
Vor der Bestrahlung. II Nach 1/2 stündiger Bestrahlung. III Nach 1 stündiger Bestrahlung. IV Nach 2 stündiger Bestrahlung. V Nach 3 stündiger Bestrahlung.

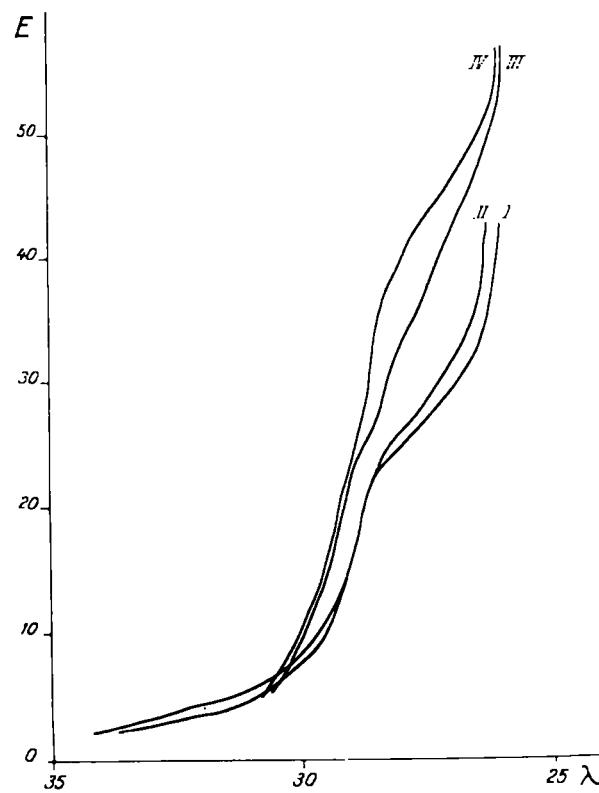


Abb. 4b.

Die Erhöhung der Extinktion mit der Oxydation und dem Ranzigwerden wurde durch Bestrahlung unter der Quarzlampe an zwei Proben studiert (Abb. 4). Die Öle zeigten schon vor der Bestrahlung hohe Extinktionswerte, weil sie während längerer Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt waren. Wie die Kurven zeigen, steigt die Absorption mit der Bestrahlungszeit an. Auch die Fettsäuren, die aus bestrahlten Ölen dargestellt wurden, zeigten eine erhöhte Absorptionsfähigkeit gegenüber denen des unbestrahlten Öls (vgl. Abb. 3). Die Oxydationsprodukte, die durch die Autoxydation entstehen, können somit, wenn auch in kleinen Mengen anwesend, einen merkbaren Einfluß ausüben.

Qualitätskontrolle der Olivenöle durch Absorptionsmessungen.

Es ist seit langem nach einer zuverlässigen Methode gesucht worden, die die Menge und Art von raffiniertem Öl in verschnittenen Olivenölen quantitativ zu erfassen erlaubt. Gute Dienste hat die im hiesigen Institut ausgearbeitete Methode geleistet, die auf einer quantitativen Bestimmung der Fluoreszenz beruht^{2).}

Auf Grund der Absorptionsmessungen können keine quantitativen Angaben gemacht werden, denn es kann ein verschnittenes Öl, das z. B. 10% Extraktionsöl enthält, dieselbe Extinktionskurve aufweisen wie ein Öl, das 20% raffiniertes Preßöl enthält.

Es ist aber festgestellt worden, daß Olivenöle, die nur durch kalte Pressung und Reinigung durch Zentrifugieren oder Filtrieren gewonnen werden — also echte Jungfernöle — die auch nicht einer Oxydation ausgesetzt wurden, die

²⁾ G. Lunde u. F. Stiebel, ebenda 46, 243 [1933]; G. Lunde u. F. Stiebel, Det Norske Vid. Akad. i Oslo. Avh. I Met.-Nat. Kl. 1933, Nr. 3.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institute of Metals

vom 10. bis 12. März 1936 in London.

Im Rahmen der Frühjahrstagung hielt H. W. Brownson, Birmingham, einen einleitenden Vortrag über „Metallabnutzung“.

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, das Problem der Abnutzung von Düsen beim Ziehen von hohlen Metallgegenständen aus verschiedenen Nichteisenmetall-Legierungen zu untersuchen, da bei diesem Verfahren große Drucke und hohe Geschwindigkeiten angewendet werden. Mit einer besonderen Apparaturanordnung wird die Abnutzung zwischen Stahl einerseits und zahlreichen Legierungen andererseits ermittelt, wobei der Einfluß von Belastung, Geschwindigkeit, Schmierung, Temperatur und der Zusammensetzung der Legierungen im einzelnen untersucht wird. Hinsichtlich der Auswertung der Ergebnisse wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Metallabnutzung von soviel verschiedenen Faktoren abhängig ist, daß die Ergebnisse nur für die untersuchten Bedingungen gelten und keine allgemeingültigen Schlüsse mit Sicherheit zulassen.

A. G. C. Gwyer, P. C. Varley, Warrington: „Ein Tiefzieh-Prüfverfahren für Aluminium.“

Das Verfahren besteht darin, die Herstellung einer Kuppe nach der bekannten Erichsen-Methode zur Beurteilung der Tiefziehfähigkeit noch zu ergänzen durch eine nachträgliche, dem Tiefziehen angeglichene Verformung. Das Verfahren, das an einer Al-Legierung mit 0,16% Si, 0,41% Fe und Spuren Cu und Mn nach verschiedenen Wärmebehandlungen und mithin von verschiedener Härte ausgeprobt wurde, ermöglicht die Ermittlung sehr kleiner Unterschiede in den Tiefzieheigenschaften, Unterschiede, die sonst bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften nicht auftreten. Ferner zeigt sich,

kleinste Absorptionsfähigkeit für das ultraviolette Licht (bis etwa 250 Å) besitzen. Absorptionsmessungen erlauben somit sichere Aussagen über die Qualität.

Zusammenfassung.

Die früher veröffentlichten Untersuchungen über die Absorptionsfähigkeit der Olivenöle im Ultravioletten werden weitergeführt durch Bestimmung der Extinktion des Unverseifbaren und der Fettsäuren von Extraktions-, raffinierten Preß- und Jungfernölen.

Der unverseifbare Anteil der Extraktionsöle zeigt eine bedeutend größere Absorption als bei den raffinierten Preß- und Jungfernölen.

Die Fettsäuren der raffinierten Öle besitzen eine weit größere Absorptionsfähigkeit im Gebiete 280—270 Å als die der Jungfernöle, und es wird gezeigt, daß die Raffinationsprozesse, die bei höherer Temperatur ausgeführt werden, diese Änderungen hervorbringen können.

Die Oxydation der Öle (Ranzigwerden) führt ebenso zu einer Erhöhung der Absorption. [A. 53.]

Berichtigung.

Neuere analytische Verfahren im Eisenhüttenlaboratorium.

(Fortschritte seit 1932.)

Von Ing.-Chem. G. Thanheiser^{1).}

In meinem Bericht über neuere analytische Verfahren im Eisenhüttenlaboratorium ist zu der Besprechung einer Arbeit von W. Gerlach (Arch. Eisenhüttenwes. 7, 353—354 [1933/34]) zu bemerken, daß Klinger, Schließmann und Zänker nach einem Arbeitsverfahren von G. Scheibe gearbeitet haben, das durch sie auf seine betriebsmäßige Verwendbarkeit überprüft worden war.

¹⁾ Diese Ztschr. 49, 291 [1936].

daß handelsübliches Aluminium mittlerer Härte sich ganz ausgezeichnet tiefziehen läßt und sehr gut für diesen Produktionszweig verwendet werden kann.

P. I. Teed, Weybridge, Surrey: „Plastische Verformung und Alterung von Duralumin.“

An einem Duralumin mit 4,08% Cu, 0,58% Mn, 0,56% Mg, 0,22% Si und 0,49% Fe wird die Härte ermittelt einerseits sofort nach $\frac{1}{2}$ stdg. Normalisieren bei 490° und anschließendem Abschrecken, andererseits nach verschieden großer plastischer Verformung in der Zerreißmaschine nach dem Normalisieren und Abschrecken, wobei die Härte teils sofort nach dem Verformen, teils nach verschieden langer Lagerung nach der Verformung ermittelt wurde. Die plastische Verformung hatte eine sofortige Härtesteigerung proportional dem Reckgrad zur Folge, ferner eine Beschleunigung des Alterungseffektes bei Raumtemperatur im Vergleich zu den ungerockten und gealterten Proben, schließlich eine bedeutende Erhöhung der Dehngrenzen, eine geringe Abnahme der Zerreißfestigkeit und eine etwas größere Abnahme der Scherfestigkeit und der Dehnung. Findet die plastische Verformung nach 8tägiger Alterung bei Raumtemperatur nach dem Normalisieren und Abschrecken statt, so werden erheblich bessere mechanische Eigenschaften erzielt. Bei der Verarbeitung von Duralumin als Baustoff ist mithin die Durchführung des Alterungsprozesses vor der plastischen Verformung vorzuziehen, da die endgültigen mechanischen Eigenschaften erheblich besser sind, als wenn die Verformung vor dem Altern stattfindet.

H. J. Gough, G. Forrest, Teddington: „Eine Untersuchung der Dauerfestigkeitseigenschaften von 3 Aluminiumproben, die aus 4 bis 6 großen Kristallen bestehen.“

An Hand von Dauerverdrehungs-Ermüdungsversuchen an Al-Proben, die nur aus einigen großen Kristallen bestehen, wird der Einfluß der Korngrenzen auf den Verformungsvorgang und die Dauerfestigkeit untersucht. Es wird nachgewiesen,