

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur Untersuchung von Speiseölen.

Von Direktor H. JESSER und Dr. E. THOMAE.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart.

(Eingeg. 19. August 1936.)

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung der Speiseöle bereitet der Nachweis eines Zusatzes von Sojaöl besondere Schwierigkeiten. Sehr oft ist man vor die Frage gestellt, ob Mohnöl mit dem verhältnismäßig billigen Sojaöl verschnitten ist. Die Schwierigkeit, beide auf Grund der Kennzahlen zu unterscheiden, war für uns die Veranlassung, nach anderen Nachweismethoden zu suchen.

Wir versuchten es zunächst ohne Erfolg mit der Quarzlampe. Spektroskopisch dagegen läßt sich Rohsojaöl in Mohnöl nachweisen. Betrachtet man Rohsojaöl in 1 cm Schichtdicke mit dem Handspektroskop, so zeigt sich im Spektrum von Grün nach Blau völlige Abschattung, während die zur Verfügung stehenden Mohnöle nur einzelne dunkle Linien aufweisen. In Gemischen von Mohnöl und Rohsojaöl ist diese Verschattung bis zu einem Zusatz von 3—5% Rohsojaöl noch deutlich erkennbar.

Weiterhin befaßten wir uns eingehend mit den Farbreaktionen der Öle. Die bekannteste ist die *Baudouinsche* Reaktion auf Sesamöl. Auch für Sojaöl ist eine solche angegeben, die folgendermaßen beschrieben wird¹⁾: „Beim Schütteln einer 5%igen Chloroformlösung mit dem gleichen Volumen 2%iger Uranyl nitrat- oder Acetatlösung ergibt Sojaöl eine charakteristische citronengelbe Emulsion, während bei anderen Ölen keine Färbung auftritt.“ Die Reaktion ist aber in dieser Form — auch bei Zusatz von arabischem Gummi — nicht spezifisch und deshalb praktisch unbrauchbar.

Wir gingen nun von der Überlegung aus, daß die Unterscheidung der Öle vielleicht über ihre unverseifbaren Bestandteile gelingen würde. Soweit wir sehen, ist ein solcher Weg in der praktischen Lebensmittelchemie bisher noch nicht beschritten worden. Das Unverseifbare besteht aus²⁾ 1. Sterinen, 2. Fett- und Wachsalkoholen, 3. Kohlenwasserstoffen, 4. Ketonen und 5. Aldehyden. Zum Zweck einer diesbezüglichen Untersuchung haben wir uns Öle verschiedener Herkunft von einwandfreien Ölmüllern beschafft, u. zw. gelangten 12 Proben Mohnöl, 10 Proben Sojaöl, 8 Proben Sesamöl und eine Anzahl Proben anderer Ölsorten, wie Pfirsichkernöl, Paranaßöl, Tabaksaatöl (dieses wurde uns von Prof. König, Forchheim, liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt), Haselnußöl, Sonnenblumenöl u. a., wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zur Untersuchung.

Als Reagenzien erwiesen sich nach Vorversuchen besonders geeignet: Antimontrichlorid, Arsen-trichlorid und Essigsäureanhydrid.

Für die eintretenden Reaktionen sind die vorgebildeten Farbstoffe der verschiedenen Öle nur von geringer Bedeutung; auch die durch Extraktion mit Alkohol von ihren Farbstoffen befreiten Öle geben dieselben oder ähnliche Farbreaktionen.

Wie wir in Bestätigung unserer Arbeitshypothese feststellen konnten, ist für die charakteristischen Farbreaktionen der untersuchten Öle tatsächlich das **Unverseifbare** verantwortlich. Man darf wohl vermuten, daß es sich im wesentlichen um Reaktionen der darin vorhandenen Sterine handelt. Nach dem, was über die Bildung von organischen Molekülverbindungen mit Metallhalogeniden, z. B. Arsen-trichlorid, und den dabei auftretenden Halochromieerscheinungen

¹⁾ Analyse der Fette und Wachse, Methoden von H. Grün, Seite 293.

²⁾ Ebenda, Seite 204.

Öl	Refraktion bei 25°	Jodzahl (v. Hübl)	Versäufungs- zahl (nach Koettstorfer)	Antimontrichlorid in Benzol	in Chloroform	Arsen-trichlorid	Essigsäureanhydrid
Soja, roh	71/73	121/135	190/194	tiefbraun/ schwarzbraun	tiefbraun/ schwarzbraun	rosa/grün/schwarz	blau/schmutzig/ tiefgrünbraun
Soja, raff.	71/73	121/135	190/194	tiefbraun/ schwarzbraun	tiefbraun/ schwarzbraun	rotbraun/schwarz	tiefgrünbraun
Mohn, roh	71/74,5	134/158	189/198	farblos/hellgelb	rosa/leicht violett	hellgelb/rosa/braun	schmutzig/tiefbraun
Mohn, raff.	71/74,5	134/158	189/198	hellgelb/hellbraun	hellbraun/braunschwarz	rotbraun/tiefbraun	lichtgelb/grasgrün
Sesam	66,2/69,2	103/116	187/193	hellbraun/braun	hellbraun/braunschwarz	gelbbraun/rot/braun	kurz-braun/tiefgrün
Erdnuß, nat.	62,6/67,5	86/99	189/197	hellbraun/braun	hellbraun/braun	rotbraun/violett	kurz-braun/rotbraun/grün
Haselnuß, nat.	61,2/63,5	83/90	187/197	gelb/blau/blaugrün	hellbraun/lila	rosa/grün/braun (fluoresc.)	gelb/lichtgrün
Pfirsichkern, nat.	61,1/67,2	92/100	189/193	farblos/hellgelb	hellgelb/rosa	hellgelb	blau/waldmeistergrün
Paranaß, nat.	99,5/100,7	90,6/106,2	170,8/193,4	goldgelb	kirschrot	hellgelb/rotbraun	hellgelb/hellgrün
Mandel, nat.	63,0/64,8	93/102	188/195	blau/farblos/blau	lila	hellgelb	leicht blau/grün
Tabaksaatfärrnis	73	118,6/131,6	189/203	rotgelb/hellbraun	rotbraun/braun	rotbraun/blaugrün	rotbraun/blau/grün
Tabaksaat, rein	73	118,6/131,6	189/203	hellgelb/gelb	goldgelb	rotbraun/violett	braun/blau/grün
Tabaksaat, roh	73	118,6/131,6	189/203	hellgelb/gelb	rot/gelb/braun	hellgelb/blau	braun/blau/grün
Deutscher Mohn, nat.	71/74,5	134/158	189/198	hellgelb/hellbraun	rot/orange/rotbraun	rosa/tiefbraun	blau/grün
Russischer Mohn, nat.	71/74,5	134/158	189/198	hellgelb/hellbraun	orange/rotbraun	gelb/rotbraun	blau/grasgrün
Aprikosen, nat.	65,5/67	96/108	187/196	goldgelb/hellbraun	rot/violett/rotbraun	tiefgelb/rot/rotbraun	braun/waldmeistergrün
Saloniki-Mohn, nat.	71/74,5	134/158	189/198	gelb/hellbraun	orange/rotbraun	gelb/rotbraun	leicht blau/grasgrün
Bucheckern, nat.	71	104/120	191/196	tiefbraun/schwarzbraun	tiefrot/schwarzbraun	braunrot/rotbraun	tief braunrot
Oliven	59,3/63,6	79,5/88	187/196	hellgelb/hellbraun	braun/schwarzbraun	gelb/grünlichbraun	leicht blau/grün
Sonnenblumen, nat.	70,8/73,1	120/135	188/194	gelb/violett/blau	hellrot/violett	gelb/leicht rotbraun	kurz-braun/blau/grünblau
Walnuß, nat.	73/76	132/153	186/197	gelb/grün	hellgelb/grün	rosa/grün	leicht blau/grün
Senföhl	66,6/69,5	95/108	173/181	grün	grün	rosa/grün/braungrün	grün
Rübol, nat.	68/71	94/106	168/179	waldmeistergrün	grün	grün	hellgrün

nungen vorliegt, muß man nach *Schlenk* die Farbreaktionen von Antimon- und Arsenrichlorid mit Sterinen wohl auf die Bildung komplexer quaternärer Farbsalze zurückführen.

Ausführung der Farbreaktionen:

1. 1 cm³ des zu prüfenden Öles wird mit 1,5 cm³ 30%iger Antimontrichlorid-Lösung in Chloroform oder Benzol versetzt.
2. 1,5 cm³ des zu prüfenden Öles werden mit 1 cm³ Arsenrichlorid versetzt.
3. 0,1 cm³ des zu prüfenden Öles wird mit 2 cm³ einer Mischung Essigsäureanhydrid und Chloroform (1:1) versetzt, dann werden 0,05 cm³ konz. Schwefelsäure zugefügt.

Nach dem Umschütteln treten teils sofort, teils allmählich Färbungen der Versuchsmischungen ein. Die Farben sind in der Regel nicht beständig, sondern gehen teils rascher, teils langsamer in andere Farben (bzw. Mischfarben) über. In der Tabelle sind diejenigen Farben und Farbtöne angegeben, die als charakteristisch für die jeweilige Reaktion gelten können. Die vor dem Schrägstrich angegebene Farbe tritt zuerst auf und gelbt dann in die

nach dem Schrägstrich angegebene Farbe über, die i. allg. die beständigere ist; vorübergehend auftretende Zwischenfarben sind nicht vermerkt. Um das Typische der eintretenden Farbreaktionen richtig zu erfassen, ist es notwendig, die Versuchslösungen etwa $\frac{1}{4}$ h nach Zugabe des Reagens fortlaufend zu beobachten. Später stellen sich meistens unspezifische und kaum unterscheidbare dunkle Schmutzfarben ein.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, unterscheiden sich die einzelnen Öle zum Teil ganz erheblich. Insbesondere ist das Sojaöl deutlich von allen anderen Ölartern abzugrenzen. Infolge seiner Schwarzbraunfärbung mit verschiedenen Reagenzien lassen sich noch etwa 10% Sojaöl in Mohnöl nachweisen. Zur Sicherung des Ergebnisses sind natürlich auch alle übrigen Erkennungsmerkmale der einzelnen Öle heranzuziehen. Zu beachten ist auch, daß zwischen Rohölen und raffinierten Ölen deutliche Unterschiede in den Farbreaktionen bestehen können.

Wenn auch heute bei der derzeitigen Lage des Ölmarktes der Nachweis einzelner Öle, insbes. des Sojaöles, praktisch keine sehr große Rolle spielt, da ja fast alle Öle zurzeit unter der Bezeichnung „Speisemischöl“ in den Handel kommen, so erschien uns diese Mitteilung doch nicht unwichtig. [A. 119.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zwölfter Deutscher Physiker- u. Mathematikertag. Bad Salzbrunn, vom 13.—19. September 1936.

Allgemeine Eröffnungssitzung.

Nach der offiziellen Begrüßung durch den Vorsitzenden der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Prof. Zenneck, München, wurde die Tagung eingeleitet mit einer Ehrung für *Otto von Guericke*, den Erfinder der Luftpumpe. Prof. Kossel, Danzig, gab einen Überblick über das Leben *Guerickes* und sein Wirken als Mensch und Physiker¹⁾. Besonders wurde die Erfindung der Luftpumpe, die gerade für die moderne Technik der Vakuumröhren so bedeutungsvoll geworden ist, an Hand von Abbildungen zeitgenössischer Kupferstiche ausführlicher behandelt. Mit dem bewußten Aufbauen auf gewonnenen experimentellen Erkenntnissen, einer für die damalige Zeit ganz neuen Methodik, wird *O. v. Guericke* zum Begründer der experimentellen Naturwissenschaft in Deutschland.

K. Mey, Berlin: „Neuere Lichtquellen“²⁾.

Als wichtigste Vertreter der modernen Gasentladungslampen werden die Na-Dampf-Lampe und die Hg-Dampf-Lampe eingehender besprochen. Die Na-Dampflampen haben den großen Vorteil, daß das von ihnen i. allg. besonders stark ausgestrahlte gelbe Licht zugleich das für das menschliche Auge physiologisch wirksamste ist. Sie werden heutzutage als Straßenbeleuchtung verwendet oder auch dort, wo die Einfarbigkeit des Lichtes gegenüber dem weißen Licht ein schärferes Sehen ermöglicht, z. B. zur Untersuchung feiner Fäden. Verschiedene Arten von Na-Dampf-Lampen werden im Betrieb vorgeführt. Die gelbe Farbe ist übrigens keine notwendige Eigenschaft einer Na-Lampe, bei verschiedenen Drucken ist die Farbe des Lichtes von Na-Dampf-Lampen verschieden.

Der zweite Vertreter dieser Lampentypen, die Hg-Dampf-Lampe, zeigt besonders bei hohen Dampfdrucken (einige Atmosphären) gute Lichtausbeute mit gleichzeitiger Verschiebung der Farbe ins sichtbare Gebiet hinein, während die Hg-Dampf-Lampe bei kleineren Drucken hauptsächlich ultraviolettes Licht aussendet. Für Autostraßenbeleuchtung hat sich die bläuliche Farbe der Hg-Lampen gut bewährt,

¹⁾ Vgl. Naturwiss. 24, 306 [1936].

²⁾ Vgl. hierzu *Pirani*, Neue Forschungen über Lichterzeugung, diese Ztschr. 45, 309 [1932]; Neue Wege zur Lichterzeugung, ebenda 45, 665 [1932]; *Krefft*, Die neuen Metaldampflampen, ebenda 47, 154 [1934].

für sonstige Zwecke mußte aber doch eine Angleichung an die spektrale Verteilung des Sonnenlichtes (weißes Licht) angestrebt werden.

Die Lösung dieses Problems ist in mehrfacher Weise gelungen:

1. Durch Einbringen von Alkali in die Hg-Lampe. Beim Zünden einer solchen Lampe wird zunächst reines Hg-Licht ausgesandt; bei allmählicher Erwärmung kommt dann nach und nach das Licht des Alkalidampfes (z. B. Cs-Dampf) hinzu, bis letzteres schließlich trotz des viel kleineren Alkalidampfdruckes ($\frac{1}{20}$ des Hg-Druckes!) die Farbe des ausgesandten Lichtes völlig bestimmt (Demonstration!).

2. Durch Einschließen der Hg-Entladung in phosphoreszierende Gläser. Solche phosphoreszierenden Substanzen werden in den meisten Fällen besonders günstig im Ultraviolett angeregt und leuchten trotz Anregung mit Licht verschiedener Wellenlänge nur in einer bestimmten, für jedes dieser Phosphorgläser charakteristischen Farbe. Es werden verschiedene solcher technischen Phosphorgläser vorgeführt und der Bereich des Ultraviolett-Lichtes gezeigt, durch welchen sie angeregt werden; eine dieser Substanzen wird im Gegensatz zu den übrigen auch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht zum Leuchten angeregt. Mischt man in verschiedenen Farben leuchtende Phosphorgläser, so läßt sich auch Aussendung weißen Lichtes erreichen: Durch Vergleich einer solchen Phosphor-Hg-Lampe mit einer Wolfram-Glühlampe wird gezeigt, was auf diesem Wege bereits erreicht ist. Ein wesentlicher Nachteil der Hg-Lampen ist aber die Abhängigkeit des Hg-Dampfdruckes und damit auch mittelbar ihrer Leuchtfarbe von der Temperatur. Dies ist bei edelgasgefüllten Entladungslampen nicht der Fall; man hat deshalb auch Ne-Lampen mit phosphoreszierenden Gläsern ausgestattet; diese Lampen werden in mehreren Exemplaren vorgeführt.

3. Eine weitere Lösung des Problems der Herstellung weißen Lichtes stellt die neuerdings gebaute Tellurdampf-Lampe dar. Da Tellurdampf nicht einatomig, sondern zweiatomig ist, sendet der Tellurdampf hauptsächlich im sichtbaren Spektralgebiet gelegene Bandenspektren als Licht aus, so daß eine solche Tellurlampe von vornherein ohne sonstige Hilfsmittel weißes Licht liefert.

Will man Beleuchtungstechnik auf lange Sicht betreiben, so darf keine Möglichkeit zur Lichterzeugung ganz außer acht gelassen werden, wenn sie im Augenblick auch noch so kompliziert und unwirtschaftlich erscheinen mag. Es wurde daher die Erscheinung der sog. Chemilumineszenz bereits genauer untersucht. Da diese Untersuchungen erst im Anfangsstadium stehen, ist der Phantasie noch breiter Spielraum gelassen, z. B. in bezug auf evtl. zukünftige Lichtanlagen,