

kunft als ein angenähertes Maß der Lagerfähigkeit. Gemische zeigten eine von ihrem Gehalt an Asphalt und festen Fremdstoffen unabhängige Lagerfähigkeit.

Die Verkokungsneigung von Gemischen läßt sich ebenso wenig wie die Gesamtverschmutzung nach der Mischungsregel errechnen; sie liegt vielmehr in fast allen Mischungen bedeutend niedriger, als dem aus dem Mischungsverhältnis errechneten Wert entspricht. Als Ursache hierfür wurde die starke Verzögerung der autokatalytisch beschleunigten Verkokungsreaktion durch nicht verkokbare Zusätze erkannt. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch das Verhalten von Mischungsreihen aus Kraftstoffen mit stark unterschiedlicher Verkokungsneigung erhärtet; denn mit steigendem Zusatz eines schwer verkokenden Kraftstoffes fällt die Verkokungsneigung eines leicht verkokenden Kraftstoffes etwa logarithmisch. Die hohe Verkokungsneigung mancher Kraftstoffe kann deshalb

bereits durch verhältnismäßig geringe Zusätze von schwer verkokenden Kraftstoffen, z. B. von *Fischer-Tropsch*-Dieselkraftstoffen, bedeutend herabgesetzt werden.

#### Schrifttum.

- (1) S. Sugden, J. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924]. —
- (2) M. Marder u. H. Hopf, Öl u. Kohle **11**, 150 [1933]. —
- (3) L. Ubbelohde: Zur Viskosimetrie, S. 12, Verlag Mineralölforschung Berlin, 1935. — (4) G. D. Boerlage u. J. J. Broeze, VDI-Forschungsheft **372**, [1934], VDI-Verlag, Berlin. — (5) R. Heinze u. M. Marder, Brennstoff-Chem. **18**, 117 [1937]. —
- (5a) A. Hagemann u. Th. Hammerich, Öl u. Kohle **12**, 371 [1936]. —
- (6) G. Egloff, Wld. Petrol. Congr. 1933, Proc. **2**, 85 [1934]. —
- (7) Siehe z. B.: C. Conrad, Öl u. Kohle **36**, 728 [1935]. —
- (8) Hunn, Fischer u. Blackwood, SAE Journal **26**, 31 [1930]. —
- (9) Thomas, Wld. Petrol. Congr. 1933, Proc. **2**, 129 [1934]. —
- (10) Woog u. Givaudon, Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 1419 [1930]; Givaudon, Rev. pétrolière **1931**, 105. [A. 91.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Beiträge zur Colorimetrie fetter Öle. VI.

Von Dr. HANS HELLER, Chem. Laboratorium Dr. H. Heller, Berlin-Schöneberg

Eingeg. 20. April 1937

In früheren Arbeiten zu diesem Thema<sup>1)</sup> habe ich zeigen können, daß allen colorimetrischen qualitativen Reaktionen auf bestimmte fette Öle derartige Unsicherheiten anhaften, daß man sich ihrer nur in ganz bestimmten Fällen bedienen darf. Die Unsicherheit von Farbreaktionen hat auch veranlaßt, daß solche in die „Einheitlichen Untersuchungsmethoden“ nicht mehr aufgenommen wurden.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von H. Jesser und E. Thomae<sup>2)</sup> scheint mit jener Auffassung in Widerspruch zu stehen, denn es werden nicht nur unverschnittene Öl-individuen colorimetrisch gekennzeichnet, sondern man soll nunmehr bis zu 10% Sojaöl in Mohnöl einwandfrei nachweisen können. Da Sojaöl in sehr großen Mengen zu Speisezwecken verwendet wird, so hat sein einwandfreier Nachweis in Mischungen erhebliches Interesse. Darüber hinaus erschien eine Nachprüfung der Befunde von Jesser und Thomae wegen des theoretischen Ausgangspunktes ihrer Untersuchungen wichtig. Denn es wird für die kennzeichnenden Farbreaktionen fetter Öle das Unverseifbare verantwortlich gemacht.

Dieser theoretischen Auffassung steht zunächst entgegen, daß eine ganze Reihe von Farbreaktionen sicherlich nicht auf „das“ Unverseifbare, sondern auf bestimmte Bestandteile desselben zurückzuführen ist. So werden alle colorimetrischen Reaktionen des Baumwollsaatöles beispielsweise vom Gossypol bedingt, das kein Sterin ist. Die Reaktionen der Cruziferenöle beruhen auf ihrem Gehalt an ätherischem Senfö, die des Sesamöles (in der Ausführung nach Boudouin oder Soltsien) auf dem „Sesamin“, das ebenfalls kein Sterin ist. Indessen sei betont, daß die Arbeitshypothese von Jesser deshalb Beachtung verdient, weil die Hauptmenge des Unverseifbaren bei der Raffination (Entsäuerung, Bleichung, Desodorisierung usw.) in den meisten Fällen nicht zerstört wird, so daß es, seine Eignung hierfür vorausgesetzt, den colorimetrischen Nachweis nicht auf das Rohöl beschränken würde.

Von den Reaktionen, die Jesser durchgeführt hat, wurden zunächst diejenigen mit Essigsäureanhydrid nachgeprüft, weil bereits ältere Verfasser dieses Reagens

anwandten. So beschrieb Mitte des vorigen Jahres J. Fitelson<sup>3)</sup> einen Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl, dessen Ausführungsform beinahe die gleiche ist wie bei Jesser, mit dem Unterschied, daß das Öl in das Reaktionsgemisch gegossen wird. Fitelson äthert die färbenden Stoffe nachher aus.

Die Ergebnisse der Nachprüfung, bei der mich H. Monssen und L. Schuh unterstützten, zeigt die Tabelle, in der des besseren Vergleiches wegen die von Jesser und Thomae beobachteten Farbenscheinungen nochmals wiedergegeben sind. Es ergibt sich in einigen Punkten Übereinstimmung. Im ganzen aber verhält es sich so, daß als Endfarbe fast nur Grün auftritt, wie dies auch ein Blick auf die Jesser-Thomae'sche Tabelle lehrt. Insbes. konnten meine Mitarbeiter und ich, und zwar unabhängig voneinander arbeitend, feststellen, daß dem Sojaöl keine Sonderstellung zukommt.

Auch bei den von uns untersuchten Sojaölproben war Grün die weitaus beherrschende Farbe, niemals aber Schwarzbraun. Ich habe dabei auf sichere und einwandfreie Kennzeichnung der Öle Wert gelegt und nur solche Sojaöle verwendet, die ich aus befreundeten Extraktions- und Raffinationswerken persönlich entnehmen konnte. Die Anzahl der hier untersuchten Proben schließt Irrtümer wohl aus. Es besteht mithin bei der Essigsäureanhydridreaktion des Sojaöles kein Unterschied gegenüber den Farbreaktionen anderer Öle. Es ist demnach nach unseren Befunden auch unmöglich, Sojaöl in Mischung mit anderen Ölen mittels der Essigsäureanhydridprobe nachweisen zu können. Nicht einmal bei den reinen Ölen besteht eine auch nur angenäherte Eindeutigkeit der Farbenscheinungen. Man vergleiche z. B. die Anfangsfarben der von uns untersuchten vier verschiedenen Sojaölarten.

Das gleiche Bild ergab sich bei einer Überprüfung der Reaktionen mit Arsentrichlorid.

Es kam ein Handelspräparat und ein besonders gereinigtes Arsentrichlorid zur Anwendung. Ein Unterschied in den Reaktionen wurde nicht beobachtet. Durchweg, mit Ausnahme der untersuchten Rübölproben, zeigten die untersuchten Öle zum Schluß eine beinahe schwarze, jedenfalls aber tiefbraunrote Farbe. Wurden 3 cm<sup>3</sup> an Stelle von 1,5 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Öles angewendet, so trat die rote, ins Veil spielende

<sup>1)</sup> Abhandlungen I bis V erschienen in der Farben-Ztg. **28**, 631 [1923] und später.

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. **49**, 846 [1936].

<sup>3)</sup> D. J. Fitelson, J. Ass. off. agric. Chemists **29**, 493 [1936], nach Chem. Ztrbl. **1936**, II, 3488.

## Farbreaktionen mit Essigsäureanhydrid.

Nach Heller.

Nach Jesser u. Thomae.

Sojaöl, roh, extrahiert (5 Proben) .....	hellgrün/smaragdgrün/rein tiefgrün bleibend	blau/schmutzig tiefgrünbraun
Sojaöl, mit Lauge entsäuert, mit 4% Montanerde gebleicht .....	hellbraun/smaragdgrün	tiefbraun/schmutzig tiefbraun
Sojaöl, durch Destillation nach Heller entsäuert .....	goldgelb/graugrün/smaragdgrün	
Sojaöl, vollständig raffiniert (6 Proben) .....	hellbraun, kräftig grün	tiefbraun/schmutzig tiefbraun
Mohnöl, roh .....	grünlichgelb/olivengrün	lichtgelb/grasgrün
Mohnöl, raffiniert .....		lichtgelb/grasgrün
Mohnöl, gebleicht .....	rehbraun/grasgrün	
Sesamöl, I. Pressung .....	blau/grünblau/flaschengrün	kurz braun/tiefgrün
Erdnußöl, roh (4 Proben) .....	smaragdgrün	kurz braun/rotbraun/grün
Erdnußöl, gebleicht .....	farblos/hellbraun/hellgrün	
Erdnußöl, raffiniert .....	hellgelb/lichtgrün	
Mandelöl, süß, aus Süditalien .....	hellbraun/olivengrün	leicht blau/grün
Mandelöl, DAB-Ware, Präparat Merck .....	rotbraun/dunkelgrün	
Olivöl, roh .....	rötlich-braun/braun/grünbraun	leicht blau/grün
Olivöl, roh, mit Montana Z gebleicht .....	blau/blaugrün/grün	
Olivöl, synthetisch .....	goldbraun/dunkelgrün, leicht fluoreszierend	
Sonnenblumenöl, roh .....	rotbraun/braun bleibend	kurz braun/blau/grünblau
Rüböl, roh .....	blauer Schimmer/smaragdgrün	hellgrün
Rüböl, gebleicht .....	dunkelrot/rotbraun/braun	

## Farbreaktionen mit Arsenrichlorid.

Nach Heller.

Nach Jesser u. Thomae.

Sojaöl, roh, extrahiert (5 Proben) .....	olivgrün/veil/tiefrot	rosa/grün/schwarz
Sojaöl, entsäuert, gebleicht .....	rötlich/veil/tiefveil	rotbraun/schwarz
Sojaöl, durch Destillation entsäuert (1932) .....	rötlichbraun/rubinrot	
Sojaöl, gepreßt, roh, 4% freie Ölsäure .....	olivgrün/veil/tiefrot	
Mohnöl, roh .....	hellbraun/rubinrot	hellgelb/rosa/braun
Mohnöl, gebleicht .....	hellbraun/rubinrot	rotbraun/tiefbraun
Mandelöl, süß, italienisch .....	rötlichgelb/veil/tiefrot	hellgelb
Aprikosenkernöl, roh .....	rubinrot/rasch tiefbraun	tiefgelb/rot/rotbraun
Rüböl, roh (deutsch) .....	hellgrün/olivgrün/grün bleibend	hellgrün
Rüböl, roh (indisch) .....	olivgrün/schwarz grünlich	

Fast alle Öle werden bei längerem Stehen rötlich-schwarz.

Tönung mehr in die Erscheinung, jedoch änderte sich am Allgemeinbild nichts. Dem Sojaöl konnte auch bei den Arsenrichloridproben eine Sonderstellung nicht zugewiesen werden. Wohl aber machten die Rüböle eine Ausnahme, da bei ihnen der grüne Farbton auch nach längerem Stehen beherrschend blieb.

Es ist selbstverständlich, daß die Umsetzungen genau in der von Jesser und Thomae angegebenen Art und Weise vorgenommen wurden. Bei größeren Verdünnungen erfolgen die Übergänge der verschiedenen Farben ineinander langsamer und sind daher deutlicher zu beobachten. An der Feststellung, daß die Reaktionen vieldeutig sind, wird durch eine solche Abänderung der Versuchsbedingungen nichts geändert. Insbes. konnten in keinem Falle für das Sojaöl kennzeichnende Farberscheinungen beobachtet werden, die analytisch brauchbar sind. Wenn auch über die Colorimetrie fetter Öle das letzte Wort sicherlich noch nicht gesprochen ist, so muß doch die Schlußfolgerung von Jesser und Thomae, daß Sojaöl colorimetrisch einwandfrei nachweisbar sei, leider zwar, aber doch entschieden abgelehnt werden.

[A. 41.].

## Erwiderung zu dem Beitrag von Dr. Heller.

Von Direktor H. Jesser u. Dr. E. Thomae.

Der vorstehende Artikel von Dr. Heller wurde uns von der Schriftleitung zur Stellungnahme übersandt.

Wir sind Herrn Dr. Heller dafür dankbar, daß seine Mitteilung uns Veranlassung gibt, einer etwaigen irrtümlichen Auffassung unserer Mitteilung entgegenzutreten zu können.

Die Labilität der Farbreaktionen auf Fette und fettähnliche Körper ist uns aus eigener, umfangreicher Erfahrung

durchaus geläufig. Wir haben daher auch nie daran gedacht, die beschriebenen Farbreaktionen als ausschließliche oder gar quantitative Bestimmungsmethoden zu empfehlen. Die Absicht unserer Mitteilung, die wir auch bereits im Titel als Beitrag zur Untersuchung kennzeichneten, war in erster Linie, dem Praktiker ein einfaches Hilfsmittel in die Hand zu geben, um unter einer Anzahl von Ölen auf Sojaölsatz verdächtige Proben herauszufinden. Insbesondere sollte unsere Bemerkung, daß sich noch etwa 10% Sojaöl in Mohnöl nachweisen lassen, keine Colorimetrierung anregen, sondern nur die ungefähre Empfindlichkeitsgrenze der qualitativen Farbreaktion angeben. Wir sind ganz allgemein mit Herrn Dr. Heller darin einig, daß die bisherigen Farbreaktionen der fetten Öle für eine colorimetrische Bestimmung nicht geeignet sind. Der spezielle Einwand von Dr. Heller, daß er in keinem Fall für das Sojaöl kennzeichnende Farberscheinungen beobachten konnte, veranlaßte uns, weitere Proben von Sojaöl und Mohnöl zu beschaffen und ihr Verhalten bei der besonders wichtigen Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit unseren alten Ölproben zu vergleichen. Das stets reproduzierbare Ergebnis der Untersuchung war: Alle sieben aus einheimischen Ölmühlen beschafften frischen Mohnöle ergaben eine nahezu gleichartige grasgrüne Endfarbe (nach 15 min). Von den 5 verschiedenen, neu besorgten Sojaölen ergaben beide Proben von raffiniertem Sojaöl in vollkommener Übereinstimmung mit unseren früheren Sojaölproben nach 15 min eine einwandfrei von der grasgrünen Farbe der Mohnölreaktion abstechende braun grüne Farbe. Zwei Sojaextraktöle (Hansa-Mühle, Stettiner Ölwerk) und ein Rohsojaöl (Hansa-Mühle) ergaben eine solche braune Tönung der grünen Grundfarbe nicht; in der zeitlichen Entwicklung der Färbung war allerdings auch hier der Unterschied gegenüber den sich nur langsam färbenden Mohnölproben unverkennbar.

Wir müssen daher daran festhalten, daß mindestens bestimmte, im Handel gelieferte Sojaöle (alle raffinierten?) mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Praxis für ihren Nachweis brauchbare Farbreaktionen geben.