

Über Erukasäure und deren Anhydrid.

Von D. HOLDE und C. WILKE.

I. Teil.

(Eingeg. 11.2. 1922.)

1. Reine Erukasäure: Zur Herstellung des bisher noch nicht rein gewonnenen Erukasäureanhydrids ($C_{22}H_{41}O_2O^1$) bedurften wir reiner Erukasäure. Wir mußten uns aber überzeugen, daß diese in dem fetten Öl der Cruciferen in beträchtlicher Menge vorkommende Säure, die auch das Ausgangsmaterial für das Sajodin (jodbehaftenes Calcium) von E. Fischer darstellt, bisher kaum genügend rein aus diesem Öl gewonnen sein dürfte. Die benutzten Herstellungsmethoden ließen noch erhebliche Mengen der im Rüböl neben den ungesättigten Säuren und Stearinäure vorkommenden Arachinsäure $C_{20}H_{38}O_2$ (bis zu 1,4%) und anderer noch höher schmelzender gesättigter Säuren in der gereinigten Erukasäure zurück. Dies würde natürlich bei der Sajodinherstellung nicht belangreich sein, da Behensäure selbst eine der höher schmelzenden gesättigten Säuren ist, die im Rüböl wahrscheinlich vorkommen und auch kleine Beimengungen von arachinsaurem Calcium die therapeutische Wirkung des jodbehafteten Calciums kaum beeinträchtigen dürften. Außer der Behensäure dürften aber noch höher molekulare gesättigte Säuren nach den unten mitgeteilten Befunden im Rüböl vorkommen, so daß sich in der nach den bisherigen Methoden aus dem Rüböl gewonnenen Erukasäure bis gegen 5% hochmolekulare gesättigte Säuren anreichern könnten. Daß diese Verunreinigung bisher nicht genügend erkannt wurde, lag daran, daß die in Frage kommenden Autoren²⁾ sich bei der Kennzeichnung der Reinheit der dargestellten Säure mit Elementaranalyse und Schmelzpunkt begnügten, diese Kriterien aber bei der ähnlichen Elementarzusammensetzung von Eruka- und Arachinsäure und der kaum merklichen Veränderung des normalen Schmelzpunktes der Erukasäure durch jene Beimengungen zur Feststellung der letzteren nicht ausreichten.

Auch die späterhin von A. Grün und Janko³⁾ vorgenommene Darstellung der Erukasäure über die fraktioniert im Vakuum gereinigte Rübolsäuremethylester, welche gemäß der gefundenen Verseifungszahl 159 als reines Ausgangsmaterial für die aus ihnen durch Verseifung und nachheriges Umkristallisieren aus Alkohol bis zum normalen Schmelzpunkt +34° gewonnene Erukasäure dienten, dürfte, wie auch unsere Versuche zeigten, die Erzielung einer von höher schmelzenden gesättigten Säuren ganz freien Erukasäure nicht sicher gewährleisten.

Denn 352,35 g Erukasäuremethylester $C_{22}H_{41}O_2 \cdot CH_3$ und 328,35 g Arachinsäuremethylester $C_{20}H_{38}O_2 \cdot CH_3$ verbrauchten je 56,11 g KOH, entsprechend einer Verseifungszahl des ersteren von 159,24 und des letzteren von 170,88. Hieraus berechnet sich die Verseifungszahl einer Mischung des ersteren mit 5% Arachinsäureester zu 159,82.

Eine Methode zur Darstellung der reinen Säure wurde schließlich durch fraktioniertes Fällen der nach modifizierten bekannten Methoden vorgereinigten Säure mittels Lithiumacetat, das zuerst von Meyer und Beer⁴⁾ zur Abtrennung der gesättigten Säure $C_{17}H_{34}O_2$ aus den festen gesättigten Säuren des Daturaöls benutzt worden war, gefunden.

So gelang es, aus Erukasäure, welche durch kein anderes Reinigungsverfahren von etwa 5% gesättigter hochschmelzender Säuren befreit werden konnte und immer wieder die Jodzahl 70—71 zeigte, diese Säuren genügend herauszufällen und eine Erukasäure von fast völlig normaler Jodzahl 74,3 und Verseifungszahl oder Molekulargewicht zu erhalten.

Als einzige sichere Methode, die Abwesenheit gesättigter Säuren in der dargestellten Erukasäure festzustellen, erkannten wir die Bestimmung der Halogenaufnahme, ausgedrückt als prozentige Jodaufnahme (Jodzahl) bei der Einwirkung von Bromjod nach Hanus⁵⁾, welche bei reiner Erukasäure mit genügender Annäherung (74,1 und 74,3) der theoretischen Jodzahl 75,1 entsprach, während schon 4% Beimengung gesättigter Säuren (Jodzahl 0) die Jodzahl auf 72,1 herabdrückten.

2. Erukasäureanhydrid: Aus der so genügend rein gewonnenen Erukasäure wurde alsdann mittels Essigsäureanhydrid im Druckrohr nach Albitzky unter den von D. Holde und J. Tacke⁶⁾ beschrie-

¹⁾ Reimer und Will, Ber. 19, 3320 [1886]; H. Albitzky, Z. 31, 103 [1899] sowie M. Jemeljanoff und H. Albitzky, ebenda S. 106.

²⁾ Darby, Ann. Chem. Pharm. 69, 1 [1849]; Websky, ebenda 58, 449 [1853]; Otto, ebenda 127, 182 [1863]; Hausknecht, ebenda 143, 41 [1867]. Fitz, Ber. 4, 442 [1871]; Reimer und Will, loc. cit. Fileti und Ponzio, Journ. f. prakt. Chem. 48, 329 [1893].

³⁾ Chem. Umschau 23, 15 [1916].

⁴⁾ Monatshefte f. Chem. 33, 311 [1912].

⁵⁾ Z. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1901, Nr. 20. Die lange unbeachtet gebliebene, sehr einfache und expeditive Hanus-Methode wurde vor vier Jahren von P. Bohrisch und F. Kürschner (Apoth.-Ztg. Nr. 46/51) empfohlen und von D. Holde und J. Tacke an reinem Ölsäureanhydrid usw. als theoretisch zuverlässig erkannt (Chem. Ztg. 45, 949 u. 954 [1921]).

benen Modalitäten das Erukasäureanhydrid in ziemlich guter Ausbeute (97,3% Rohprodukt, 84,5% Endprodukt) gewonnen und durch Umkristallisieren aus abs. Alkohol gereinigt. Es wurde so ein bei 46—46,5 schmelzendes, gut kristallisierendes Anhydrid vom Molekulargewicht 670,5 und 666,6 (Theorie 658,7), mit Jodzahl 76,4 und 76,2 (Theorie 77,05) und auf die Theorie stimmender Elementaranalyse erhalten, das gegen $1/10$ -n. alkoholische Lauge, aber auch gegen Pyridin und Alkohol, sowie gegen kochenden absoluten Alkohol die von den letztgenannten Autoren bei anderen höheren Anhydriden gegenüber $1/10$ -n. alkoholischer Lauge festgestellte hälfte Umsetzung zeigte und gegen wässrige $1/10$ -n. Lauge und starke Salzsäure (25%) sehr widerstandsfähig war, durch siedendes Wasser und Wasserdampf indessen völlig in Erukasäure vom Schmelzpunkt 33° umgesetzt wurde.

Die im vorstehenden kurz zusammengefaßten Arbeiten, über die wir weiterhin an dieser Stelle ausführlicher berichten werden, wurden mit Unterstützung der Wissenschaftlichen Zentrale für Öl- und Fettforschung E. V. ausgeführt, der wir hierfür zu lebhaftem Dank verpflichtet sind.

[A. 41.]

Wärmewirtschaft bei Spitzenleistungen¹⁾.

Von Baurat DE GRAHL.

(Eingeg. 15.1. 1922.)

Wo Dampf erzeugt wird und große Kohlenmengen gebraucht werden, wird der Wärmetechniker sein Hörrohr zunächst da anlegen, wo die Kohle verbrannt wird, also im Kesselhaus. Wir wissen, daß der Feuerungswirkungsgrad mit der Zunahme der Betriebsstunden wächst und sein Maximum bei Dauerbetrieb erreicht. Das dürfte allgemein erklärlich sein, aber dennoch wollen wir mit kurzen Worten drauf eingehen. Ein Kessel, der nur 12 Stunden im Betrieb ist, kommt nie in den Beharrungszustand, denn er kühl während der Ruhepausen von 12 Stunden ab, gibt also einen Teil der empfangenen und aufgenommenen Wärme ab, um sie bei erneutem Anheizen gebieterisch zurückzufordern. Dasselbe gilt von allen mit dem Kessel zusammenhängenden Rohrleitungen, Maschinen, Heizkörpern. Überall muß eine Menge Eisen, Wärmeschutzmasse, Umfassungswände auf eine für den ordnungsmäßigen Betrieb erforderliche Temperatur beim Anheizen gebracht werden. Man kann füglich den Kessel mit dem Herzen vergleichen, das den zur Arbeitsleistung bestimmten „arteriellen“ Betriebsstoff durch die Dampfleitung schickt, während die Kondensleitung den verbrauchten Betriebsstoff zur Wiederauffrischung dem Kessel zurückführt. Das Hörrohr dient also dazu, den ganzen Gang des Betriebes zu kontrollieren. Ein Kessel kann wie ein Herz überanstrengt werden und ermüden; seine Erholung bieten ihm nur die Ruhepausen, aber an seinem Kräfteverbrauch läßt sich nichts mehr ändern: er hat in der Verschlechterung des Wirkungsgrades, d. h. in einem auffallenden Mehrverbrauch an Brennstoff seinen Ausdruck gefunden.

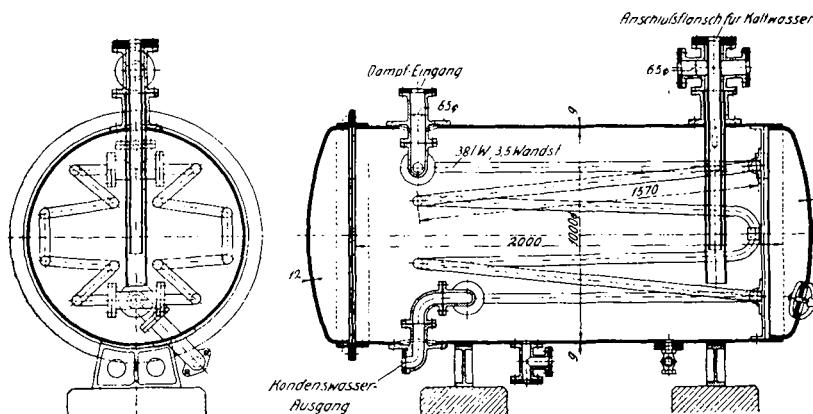
Will man also Wärmewirtschaft treiben, so muß man danach trachten, möglichst Dauerbetrieb einzuführen und Spitzenleistungen zu vermeiden. Die Dauerbeschäftigung unserer Industrie hängt mit dem Tiefstand unserer Valuta zusammen. Hier bewährt sich also das Spinozasche Wort, daß nichts auf der Welt so schlecht ist, um nicht doch noch der Menschheit zum Nutzen zu gereichen. Solange keine Aussicht besteht, die Kohlenpreise zu erniedrigen, so lange wird kaum an eine Stärkung unseres Geldwertes gedacht werden können. Und das wird wohl auch nicht durch die Kontrolle des Notendruckens eine Änderung erfahren. Wir dürfen daher mit einer weiteren Beschäftigung unserer Industrie für die Zukunft rechnen. Die Spitzenleistungen dagegen sind Störenfriede, die uns jede Kalkulation über den Haufen werfen und unsere Hoffnungen auf Ersparnisse in Zweifel stellen. Wir rechnen, entgegen den praktischen Erfahrungen, stets mit gleichmäßiger Ausnutzung der Energiequelle, sowohl bei dem Erzeuger als dem Verbraucher. Das trifft leider nur zeitweise zu. Wenn sich, wie im Winter, der Lichtbedarf fast mit dem Heizungsbedürfnis deckt, kann man eine Kraftmaschine mit einer Heizungsanlage zur Erreichung eines höchsten thermischen Wirkungsgrades kuppeln. Aber das gibt ja doch nur eine Maßregel für die Heizperiode, deren Wärmebedarf überdies nach den Witterungsverhältnissen stark schwanken kann, nicht aber für das ganze Jahr. Fängt man dagegen allen aus Dampfhammern, Kocheinrichtungen usw. sonst verlorengehenden Dampf auf, um ihn in einer Abdampfturbine zu verwerten, so ergibt sich hieraus ein Nutzen für das ganze Jahr. Bei Neuanlagen wird man im Falle einer Heizungskraftmaschine frei disponieren können, aber dabei stets so verfahren, daß man von dem Wärmebedarf für die Heizung ausgeht und danach den Maschinentyp wählt. Denn jetzt kommt es

¹⁾ Loc. cit.

¹⁾ Unter „Spitzenleistungen“ verstehen wir vorübergehende Überanstrengungen der Kesselanlage durch plötzlich einsetzenden starken Dampfverbrauch, dem die Kessel trotz Aufbietung aller zur Verfügung stehende Kräfte nicht zu folgen vermögen. Infolgedessen fällt der normale Dampfdruck sehr rasch, während die Maschinenleistungen abnehmen.

ja nicht mehr darauf an, eine Dampfmaschine mit dem geringsten Kohlenverbrauch pro PS aufzustellen, sondern eine solche Bauart zu wählen, die mit ihren Abdampfmengen bei bestimmter Kraftleistung den gewünschten Wärmebedarf deckt. Bei vorhandenen Anlagen verhält sich die Sache schon anders. Man sehe sich nur einmal unsere Fabriken an. Aus kleinen Anfängen ist ein Gebäude nach dem anderen entstanden und ein Betrieb an den anderen angereiht. Statt Niederdruckdampfheizungen findet man fast durchweg Hochdruckheizung, angeblich weil die Leitungen zu lang sind, und eine Ermäßigung des Druckes ein Versagen der Heizung nach sich ziehen würde, gleichsam als ob für die Ausnutzung der Dampfenergie lediglich der Dampfdruck und nicht der Wärmeinhalt ausschlaggebend ist. Freilich läßt sich Abdampf für Heizungszwecke praktisch nicht über 200 m weit leiten; das verlangt auch keiner. Eine Gegendruckdampfturbine mit hohem Gegendruck würde gar keinen Vorteil mit sich bringen, weil der Dampfverbrauch pro PS ungeheuer steigen würde, und keine Gewähr geboten ist, daß nicht doch noch Dampf mit Überdruck in die Kondensatschächte oder Kondenstöpfe tritt, wo über 100° heißes Wasser eine Nachverdampfung hervorruft. Man muß sich klar sein, daß unter höherem Druck angesammeltes Kondensat einem Wärmespeicher gleicht, der in freier Atmosphäre zur Dampfentwicklung Anlaß gibt. 1 qm Radiatoren-Heizfläche gibt bei Niederdruck von 0,1 Atm. (und weniger) 640 WE/st ab, während bei Hochdruckdampfheizung vielleicht 1000 oder mehr WE. gerechnet werden können. Diesem scheinbaren Vorteil stehen aber ganz außerordentlich große Nachteile gegenüber. Im letzteren Falle kondensiert der Dampf beim Durchgang durch die Elemente des Radiators und tritt als Niederschlagwasser in den Kessel zurück, im letzteren Falle herrscht am Austritt des Heizkörpers noch ein Überdruck, der durch Kondenstöpfe vernichtet oder in die Atmosphäre ausgestoßen wird. Der Hochdruckdampf verfehlt bei solcher Anlage gänzlich seinen Zweck, weil er den Heizkörper nur durch seine fühlbare Wärme und nicht, wie der Niederdruckdampf, durch seine latente Wärme erwärmt. Der Dampfverbrauch ist denn auch in beiden Fällen sehr verschieden, etwa wie 3:1. Es ist also stets vorzuziehen, den Dampf erst bis auf den erforderlichen Betriebsdruck der Heizung Arbeit leisten zu lassen und nicht abzudrosseln. Es macht doch heute dem Ingenieur keine Schwierigkeit, die Leitung für einen niedrigen Druck zu berechnen. Wo zu enge Leitungen angelegt sind, da soll man eine Nebenleitung hinzulegen. Jedenfalls empfiehlt es sich, wenn man es irgendwie ermöglichen kann, eine Zweidruckturbine mit Anzapfung für Heiz- und Kochzwecke aufzustellen, weil deren Wartung einfacher ist, und sie ohne Rücksicht auf den Heizdampfbedarf stets mit dem besten Vakuum arbeiten kann.

Was von den Heizungsanlagen gilt, hat auch auf die Kocheinrichtungen Bezug. Was wird nicht an Kochdampf verschwendet! Ist es denn unbedingt erforderlich, mit Dampf zu kochen? Kann man nicht heißes Wasser durch Dampfrohre erzeugen, um das Entweichen von Dampf in die Atmosphäre nach Möglichkeit zu vermeiden? Ein Boiler nach Fig. 1 genügt für 100 000 WE. Ist die er-



stärke könnten wir im vorliegenden Falle die Abkühlung des Raumes

Lichtstärke in Kerzen	16	25	50
KW.	0,016	0,025	0,05
bei Kohlenfadenlampen	WE/st	41	64

bei Metallfadenlampen " 13,8 21,5 43

schon hinhalten. Denn 1300 WE würden sich bei der geringen Wärmetransmission für die Raumlufterwärmung schon bemerkbar machen.

Die Wärmespeicher haben neuerdings größere Aufmerksamkeit auf sich gezogen, nachdem der in Schweden praktisch erprobte Ruths-Dampfspeicher in Deutschland eingeführt worden ist. Dieser Speicher dient ähnlich einem großen Schwungrad im Kraftbetriebe zum Ausgleich von Schwankungen in der Zufuhr wie im Verbrauch von Wärme. Ebenso wie seinerzeit Karl Ilgner das Schwungrad von der Kraftmaschine loslöste, trennt auch Dr.-Ing. Ruths seinen hauptsächlich aus einem großen Wasserbehälter bestehenden Speicher von der Kesselanlage. 1 cbm Wasser im Siedezustand gibt bei einem Druckabfall von 21 auf 20 Atm. absolut nur etwa 5 kg Dampf, bei einem Druckabfall von 4 auf 3 Atm. dagegen 21 kg ab. Man ersieht daraus, daß ein solcher Speicher für geringere Dampfdrucke vorteilhafter ist. Da die Dampfspeicher nur bei sehr großen Abmessungen ihren Zweck erfüllen können, sind die schwedischen Ruths-Speicher je nach Bedarf in Abmessungen bis zu 345 cbm in einer Form ähnlich unseren Zeppelin-Luftschiffen gebaut worden. Schwankt in einem Sonderfall der Dampfverbrauch zwischen 4000 und 14000 kg/st, i. M. vielleicht um 8800 kg, so erhält der Speicher ein Ladungsvermögen von 16000 kg Dampf.

Der große wirtschaftliche Wert des Ruths-Speichers rechtfertigt es, auf seine Wirkungsweise näher einzugehen. Wir werden erkennen, daß ähnliche Ideen bereits Deinlein vorschwebten, indes sehe ich das Wesentliche in dem Ruthsschen Reglerventil X. Fig. 3 zeigt

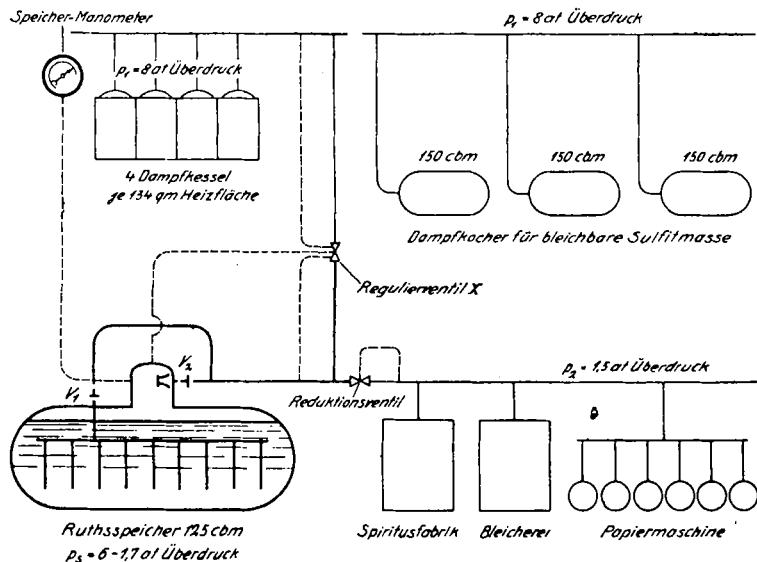


Fig. 3. Schaltungsschema für einen Ruthsspeicher in einer Zellstofffabrik.

das Schaltungsschema für die Benutzung des Speichers in der schwedischen Zellstofffabrik A. B. Edsvalla, Bruk. Eine Kesselanlage von 8 Atm. Überdruck steht mit Dampfkochern für Sulfitmasse unmittelbar in Verbindung. Eine Spiritusfabrik, Bleicherei und Papiermaschine wird mit Dampf von 1,5 Atm. Überdruck versorgt. Der Speicher hat einen Höchstdruck von 6 Atm. und einen Niedrigstdruck von 1,5 Atm. Was soll bei diesem Schema verhütet werden?

1. Daß der Dampfkesseldruck p_1 nicht über 8 Atm. steigt,
2. daß der Dampfkesseldruck p_2 für die Spiritusfabrik, die Bleicherei und Papiermaschine nicht unter 1,5 Atm. sinkt,
3. daß der Speicherdruck p_s nicht über 6 Atm. steigt.

Diese Betriebsverhältnisse regelt das Spezialventil X. Der Speicher kann nur bei offenem Ventil V_1 geladen werden, wenn p_s unter 6 Atm. sinkt und $p_1 > 8$ Atm. ist. Er entlädt sich für $p_2 < 1,5$ Atm. bei geöffnetem Ventil V_2 . Damit ist eigentlich die ganze Wirkungsweise erklärt. Die beobachteten Schwankungen im Dampfverbrauch der Kocher zeigt in Fig. 4 Bild a, während Bild b jene der Spiritusfabrik usw. schematisch vor Augen führt. Kurve c ist durch Addition der Ordinaten von a und b entstanden. Diesen Spitzenleistungen entsprechend verlief die Belastung der Kesselanlage, solange der Speicher nicht vorhanden war. Mit Speicher dagegen bleibt die Inanspruchnahme der Kessel der mittleren geraden Linie entsprechend konstant, so daß ein Umstellen des Rauchschiebers unnötig wird. Wegen Deckung der Spitzenleistungen schwankt der Speicherdruck nach Bild d. Das Speicheranometer hat der Heizer vor Augen. Die Beanspruchung der Kesselanlage ist nach dem Bilde c zwischen der 7. und 9 Stunde am geringsten. In diesen zwei Stunden ladet sich der Speicher bis zum Höchstdruck von 6 Atm. Der Heizer wird demnach zweckmäßig das Schlacken auf diese oder eine ähnliche Zeit verlegen, wo der Speicherdruck ein Maximum zeigt.

Um dem Thema einen gewissen Abschluß zu geben, muß ich selbstverständlich noch der Wärmespeicher Erwähnung tun, die wir in den Brennstoffen selbst besitzen. Die Hüttenwerke gewinnen aus der Kohle nicht nur Koks, sondern auch Gas und Teer, vielfach widmen sie sich auch der Urteergewinnung. Wo solche Betriebsverhältnisse vorliegen, lassen sich Spitzenleistungen durch Heranziehen von Gas- und Dieselmotoren leicht bewältigen. Betrachten wir z. B. eine großstädtische Elektrizitätszentrale (Fig. 5). Sie zeigt ihre größte Anstrengung in der Zeit von 7 Uhr morgens bis 8 Uhr abends. In den übrigen 11 Stunden sinkt der Bedarf an Strom auf etwa ein Zehntel. Die Betriebsleitung muß deshalb ihre Maschineneinheiten nacheinander in oder außer Betrieb setzen. Daß solch ein Wechsel mit großen Wärmeverlusten verbunden ist, braucht nach dem vorangegangenen nicht erst begründet zu werden. Dasselbe gilt auch dann, wenn durch Abdecken der Feuer die für besondere Witterungsverhältnisse nötige Bereitschaft des Werkes gesichert werden muß. Ist eine Dieselanlage vorhanden, könnte diese ohne vorangegangenes Anwärmen die Spitzenleistung sofort aufnehmen, wie dies in der Fig. 5 angedeutet ist. Das gleiche wäre bei einer Groß-Gasmaschine der Fall, die mit Hochofen- oder anderem Gas betrieben wird. Wo aber bleibt das Gas der Hochofenwerke am Sonntag? Während in der Woche infolge des großen Kraftbedarfs

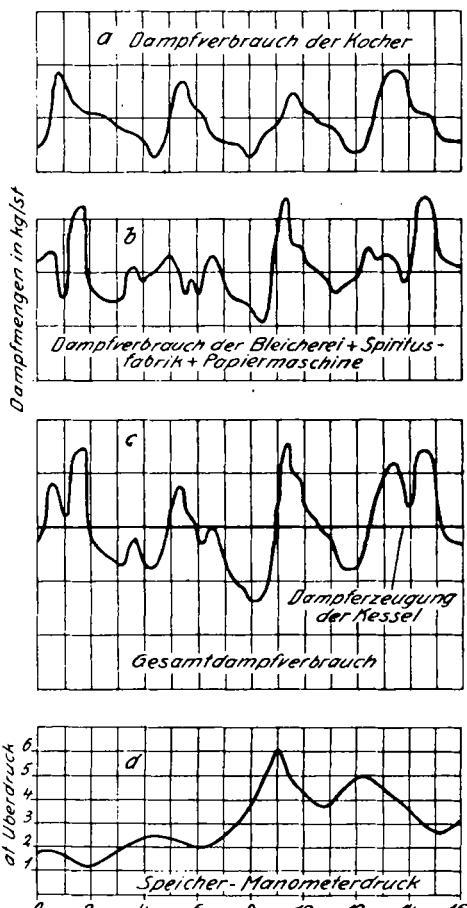


Fig. 4. Ausgleich der Spitzenleistungen in einer Zellstofffabrik durch einen Ruthsspeicher.

aber bleibt das Gas der Hochofenwerke am Sonntag? Während in der Woche infolge des großen Kraftbedarfs der Nebenbetrieb mit 1 KW einem Gasmangel zu 33000 rechnen ist, ist am Sonntag ein großer Überschuß vorhanden. Hier und da haben sich Arbeiterausschuß und Gewerbeaufsicht damit einverstanden erklärt, am Sonntag z. B. eine Zementmühle arbeiten zu lassen, die zur Verringerung der Spitzenleistung wochentags ausgeschaltet werden kann. Ein Reiz für Nacht- und Sonntagsarbeit wäre die Gewährung eines billigeren Tarifes für Kraftabgabe. Man könnte dann z. B. Wasser in ein hochgelegenes Becken pumpen, um es hier für Spitzenleistungen zur Verfügung zu halten. Ein Versuch der Landeskohlenstelle Berlin, einzelne Tagesbetriebe zur Nacharbeit zu zwingen, scheiterte an der Unmöglichkeit der Güterbeförderung, der Beförderung der Beamten und Arbeiter von und zur Arbeitsstätte, der fehlenden telefonischen Verständigung während der Nacht und anderen Hindernissen dieser Art.

[A. 25.]

Rundschau.

Ein Seminar für Industrierecht ist an der Hamburgischen Universität errichtet worden. Es bezweckt, den Studenten Gelehrtheit zu bieten, sich eingehend über Fragen aus dem Gebiete des Patent- und Musterrechts, des Warenzeichen- und Ausstattungsrechts, des Wettbewerbsrechts, des literarischen, musikalischen und künstlerischen Urheberrechts zu unterrichten. Die Hambur-