

Fig. 7.

Silicastein von gutem Umwandlungsgrad. Dünnenschliff im polarisierten Licht bei 18facher Vergrößerung.

balits zwischen 200 und 300° zeigen. Das Ziel der Silicaterzeugung muß danach die Gewinnung eines möglichst tridymitreichen Steines sein, eine an sich außerordentlich schwer lösbarer Aufgabe, da gerade die Tridymitbildung sehr langsam verläuft. Zur Erreichung dieses Ziels hat man die verschiedenartigsten Zusatzstoffe, von denen man sich eine mineralisierende Wirkung versprach, angewandt. Vorgeschlagen wurden beispielsweise weitere Kalksalze außer dem an sich zur Bindung dienenden Kalk, nämlich Gips und Portlandzement¹⁸⁾, ferner Eisenverbindungen¹⁹⁾, die aber sicher nicht vorteilhaft sind, Kohlenstoff²⁰⁾, auch kostspieligere Stoffe, Bor- und Wolframverbindungen²¹⁾, Zirkonoxyd und Siliciumcarbid²²⁾. Viel beachtet wurde die Beobachtung von Rebuffat²³⁾, daß Phosphorsäure die Tridymitbildung fördert. Andere mehr mechanische Maßnahmen, die aber in der Wirkung auch auf Mineralisierung hinauslaufen, sind die Verwendung eines Teiles des für den Silicastein benutzten Quarzites in feingemahlener Form und die Einarbeitung alten, bereits gebrauchten und demnach wiederholt gebrannten Silicabruches. Das Vorhandensein der verschiedenen Modifikationen des Quarzes in Silicasteinen ist auch optisch zu erkennen. Als Beispiel, inwieweit in der feuerfesten Industrie die Erfahrung des mineralogischen Chemikers eine Rolle spielt, sind in Fig. 6 und 7 Mikroaufnahmen eines guten Silicaquarzites und eines einmal gebrannten Silicasteines gegeben. Es ist deutlich erkennbar, daß der Ausgangsquarz nicht nur aus einzelnen Quarzkörnchen besteht, sondern daß diese durch Kittmasse (im Bild dunkel) verbunden sind, wodurch die Quarzumwandlung beim Brennen beschleunigt wird. Im gebrannten Stein sind die Quarzkörner weitgehend umgewandelt, ist hauptsächlich glasige Grundmasse vorhanden, die Cristobalit und auch Tridymit einschließt. Beachtlich ist die mit einem Kreis umzogene Tridymitdruse, die in stärkerer Vergrößerung noch einmal in Fig. 8 dargestellt ist und deutlich die keilförmigen Tridymitkristalle erkennen läßt.

¹⁸⁾ Tonind.-Ztg. 1923, S. 411.

¹⁹⁾ D. R. P. 409 545.

²⁰⁾ D. R. P. 420 851.

²¹⁾ D. R. P. 398 578.

²²⁾ D. R. P. 363 165.

²³⁾ Trans. Cer. Soc. 1923, S. 66 u. 304; 1924, S. 14.

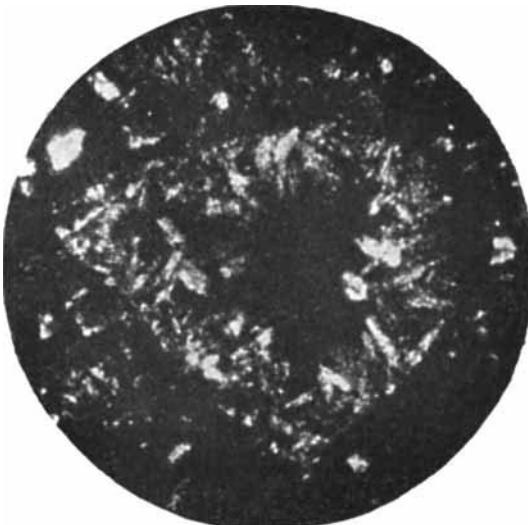


Fig. 8 (Teilbild von Fig. 7).

Silicastein im polarisierten Licht bei 53facher Vergrößerung. (Ein Quarzkorn mit typischen Tridymitkristallen.)

Aus dem Silicagebiet wäre noch nachzutragen, daß auch hier vielfach an ein Vermeiden des gestaltenden Brandes gedacht worden ist. Es wurde dafür Erhöhung des mit Kalk gebundenen Rohsteines im gespannten Dampf nach Art des Kalksandsteinverfahrens vorgeschlagen. Praktisch geworden ist dieser Weg aber noch nicht.

Die Erkenntnis für die Wichtigkeit der Mitarbeit des Chemikers in der feuerfesten Industrie hat sich jetzt auch allgemein durchgesetzt. So hat der Bund deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse kürzlich einen wissenschaftlichen Fachausschuß gebildet, in dem vor allem die in der Industrie tätigen Chemiker zum Wort kommen sollen.

[A. 308.]

Über die Dibromide der Öl- und Elaïdinsäure und die Reindarstellung der Ölsäure

von D. HOLDE und A. GORGAS.

Techn.-chem. Institut der Technischen Hochschule Berlin.
(Laboratorium für Öle und Fette.)

(Eingeg. 25. Sept. 1926.)

Allgemeines.

Zur Reindarstellung wurde die Ölsäure bisher meist über die Bleiseifen¹⁾ von den gesättigten Fettsäuren befreit und von den sie begleitenden stärker ungesättigten Säuren in der Regel nach Gottlieb²⁾ über die Bariumseifen getrennt. Bariumoleat löst sich in 96%igem Alkohol schwer, während sich die Salze der Linol- und Linolensäure in dem genannten Lösungsmittel leicht lösen. Diese Methoden sind jedoch mit Mängeln behaftet und sehr umständlich. Die Abtrennung der gesättigten Säuren verläuft nicht ganz quantitativ, und es gelingt oft nicht, die Ölsäure in genügender Reinheit zu erhalten³⁾.

Die Auffindung von kristallisiertem Ölsäuredibromid veranlaßte uns, reine Ölsäure, aus ölsäurereichen Rohprodukten präparativ über das Dibromid durch Reduktion des letzteren herzustellen. Das durch Anlagerung von Brom an Ölsäure hergestellte Ölsäuredibromid wurde bisher von Overbeck und

¹⁾ Varrentrapp, Ann. 35, 197 [1840]; Farnsteiner, Z. f. Nahrungs- u. Genußm. 1, 390 [1898].

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 57, 40 [1846].

³⁾ Bertram, Z. Öl- u. Fettindustr. 51, 733 [1925].

Burg⁴⁾) als ein schweres Öl beschrieben. Ersterer erhielt zwar bei der Bromierung roher Olsäure auch kristalline Produkte vom Schmelzpt. 93°, diese erwiesen sich aber nach seinen Analysen als Substitutionsprodukte der Olsäure.

Experimenteller Teil.

1. Olsäuredibromid.

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Olsäuredibromid wurde von uns zunächst eine kleine Probe bereits jahrelang im Laboratorium gelagerter, gelb gefärbter Olsäure „Kahlbaum“ von der Jodzahl 92 benutzt; welche Zahl auf Anwesenheit kleiner Mengen stärker ungesättigter Fettsäuren, wahrscheinlich Linolsäure, hindeutet:

Jodzahl (nach Hanus): 0,1804; 0,1818 g Sbst. 13,1; 13,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlös. 75%; 75% Halogenüberschüß ber. auf die insgesamt angewandte Halogenmenge.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 92,15; 92,14.

25 g dieser Olsäure ergaben nach der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff und nach Verdampfung des Lösungsmittels 38 g rohes Dibromid. (Theorie für reine Olsäure 39 g.) Dieses Rohprodukt wurde in 20 ccm Petroläther (30–50°) gelöst. (Später wurde einfacher die Olsäure direkt in Petroläther bromiert, und wie folgt, weiter verarbeitet.) Die Lösung wurde mit Wasser ausgewaschen, um etwa durch Substitutionen entstandene Bromwasserstoffsäure zu entfernen, über Natriumsulfat getrocknet und hiernach auf –21° (Eis-Viehsalz) abgekühlt. Die bei dieser Temperatur ausfallenden festen gesättigten Säuren bzw. festen Bromide der stärker ungesättigten Säuren wurden zunächst ohne weitere Auswaschung unter Absaugen abfiltriert (Filtrat A). Der bräunliche, talgartige feste Rückstand (6,7 g) enthielt noch flüssiges Dibromid neben den kristallinischen festen Säuren und schmolz bei Handwärme. Er wurde nochmals bei –21° mit Petroläther behandelt, wobei 3 g festere, bräunliche z. T. kristallinische Säuren vom Schmelzpt. 45° (% Br 28,1) und aus dem Filtrat (B) 3,2 g bei Zimmerwärme dickflüssiger Säuren resultierte, welche, wie später gezeigt wird, in der Hauptsache Dibromid waren.

Dem ersten Filtrat A wurde soviel Petroläther zugegeben, daß 1 Vol. Dibromid in etwa 3 Vol. Petroläther gelöst war; die Lösung wurde portionsweise in Zentrifugengläschchen auf –78° (Kohleinsäureschnee-Alkohol) abgekühlt, wobei das Dibromid aus Petroläther kristallin ausfällt. Durch kurzes Zentrifugieren der Flüssigkeit wurde die noch kalte Mutterlaugeflüssigkeit von den Kristallen abgetrennt. Bei längerem Zentrifugieren steigt die Temperatur zu hoch, oder es muß eine Zentrifuge benutzt werden, welche die Aufrechterhaltung der tiefen Temperatur während des Abschleuderns gestattet. Die durch Abgießen der Mutterlauge nach dem Zentrifugieren gewonnenen Kristalle wurden erneut in Petroläther, und zwar in der Menge der abgegossenen Mutterlauge gelöst; die Lösung wurde wieder auf –78° abgekühlt und zentrifugiert. Diese Operation wurde noch ein zweites Mal wiederholt. Nach Abdampfen des dem ausfallenden Dibromid anhaftenden Petroläthers verblieben 18 g reines Dibromid (= 48% bezogen auf das rohe Dibromid, bzw. 47% bezogen auf die angewandte Olsäure als Ausgangsprodukt) zurück. Aus den Mutterlauen C dieser 18 g Dibromid konnten nach der oben beschriebenen Weise noch 8,5 g reines Dibromid (22% bezogen auf das rohe Dibromid und 21,8%, bezogen auf die angewandte Olsäure als Ausgangsmaterial) gewonnen werden. Demnach erhöht sich die Reinausbeute an Dibromid auf Olsäure als Ausgangsprodukt bezogen auf 68,8%. Die beiden Portionen reines Dibromid wurden getrennt weiter verarbeitet.

Das reine Dibromid ist ein gelbbraun gefärbtes, bei Zimmertemperatur dickflüssiges Öl, das durch Abkühlung auf –78° nicht kristallin, sondern glasig erstarrte. (Das aus reiner, über das Dibromid hergestellter Olsäure erhaltene ölige Dibromid ist nur ganz schwach gelb gefärbt.) Nach etwa achtwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur, welche zuletzt

infolge Nichtheizung der Räume stark gesunken war, erstarrte das Olsäuredibromid (erste Portion 18 g) aus Olsäure „Kahlbaum“ plötzlich kristallinisch. Bei weiteren Versuchen wurde gefunden, daß das ölige Dibromid schneller durch mehrfaches starkes Unterkühlen (–78°) und mehrtägiges Aufbewahren im Eisschrank kristallin wird.

Wurde das Olsäuredibromid aus Olsäure „Kahlbaum“ nicht in Petroläther bei –78° umgelöst, sondern nur von den bei –21° in der Petrolätherlösung ausgefallenen festen Anteilen befreit, so wird das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene ölige Dibromid auch nach mehrfacher starker Unterkühlung auf –78°, mehrwöchiger Aufbewahrung bei 0° und Impfung mit vorhandenen Kristallen nicht kristallin. Bei erneuter Verwendung von absolut reiner, über das Dibromid durch Reduktion hergestellter Olsäure als Ausgangsprodukt wird das Dibromid aber ohne jede weitere Reinigung nur durch mehrfaches starkes Unterkühlen auf –78° und mehrtägiges Aufbewahren bei 0° kristallinisch. Die Ausbeute an reinem Dibromid war in diesem Falle 100%. Die Überkühlung des geschmolzenen Dibromids wird also um so eher vermieden, je reiner das Produkt ist. Und es erklärt sich so auch, wieso bisher das Dibromid der Olsäure nur als flüssiger Körper beschrieben wurde.

Die erhaltenen Dibromidkristalle hatten stets eine eisblumenartige Form und waren rein weiß. Der Schmelzpunkt wurde nach Abpressen auf Ton bei Zimmerwärme und mehrmaligem Umlösen in Petroläther bei 28,5–29° gefunden.

Halogenbestimmung nach Carius:

Mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 0,5 g Silbernitrat 5 Stunden erhitzt auf 150°.

0,1892; 0,2368 g Sbst. 0,1619; 0,1996 g AgBr

$C_{18}H_{34}O_2Br_2$ (442) Br Ber. 36,00. Gef. 36,41; 35,87.

Molekularrefraktion:

$d_4^{30} = 1,2422$; $n_D^{42} = 1,4899$; Ber. $n_D^{30} = 1,4947$; R Ber. 103,1. Gef. 103,7.

2. Vergleichung von Olsäure- und Elaïdinsäuredibromid.

Da der Schmelzpunkt des durch Anlagerung von Brom an Elaïdinsäure erhaltenen Elaïdinsäuredibromids nach der Literatur⁵⁾ ebenfalls bei 27–29° liegt, wurde von uns zum Vergleich Elaïdinsäuredibromid durch Bromierung von selbst aus Olsäure „Kahlbaum“ dargestellter Elaïdinsäure (Schmelzpt. 43–44°) in Petroläther hergestellt. Das nach der Verdampfung des Petroläthers ohne weitere Reinigung erhaltene ölige Dibromid erstarrte bereits bei Abkühlung auf 0° kristallin. Nach einigen Umkristallisationen in Äther zeigte das Produkt den konstanten etwas höheren Schmelzpunkt von 29–30° (Reinausbeute 90%). Die Kristallform des Elaïdinsäuredibromids ist von der des Olsäuredibromides deutlich verschieden, und zwar schied es sich aus der Ätherlösung in Nadeln aus, die sich miteinander verfilzten.

Molekularrefraktion:

$d_4^{30} = 1,2458$; $n_D^{42} = 1,4893$; Ber. $n_D^{30} = 1,4941$; R Ber. 103,1

Gef. R 103,5.

Um angesichts der nahe beieinander liegenden Schmelzpunkte des Olsäure- und Elaïdinsäuredibromids die Möglichkeit zu prüfen, ob etwa die Dibromide der beiden Säuren identisch wären, wurden sie durch Reduktion in der unten bei der Herstellung von reiner Olsäure über das Dibromid näher beschriebenen Weise in die Ausgangsprodukte zurückverwandelt. Aus dem Olsäuredibromid wurde Olsäure vom Schmelzpt. 14°, aus dem Elaïdinsäuredibromid Elaïdinsäure vom Schmelzpt. 43–44° erhalten. Die Bromide der beiden Säuren waren also nicht identisch.

Dieser Befund bestätigt die Angaben von Nicolet⁶⁾, wonach bei der Anlagerung von Brom an Olsäure und Elaïdinsäure und darauffolgender Reduktion keine cis-trans-Isomerisation stattfindet. Ein Mischschmelzpunkt von Elaïdinsäuredibromid und Olsäuredibromid ergab dementsprechend eine starke Depression (Schmelzpt. 20°).

⁴⁾ Overbeck, A. 140, 42 [1866]; Burg, J. pr. (1) 93, 227 [1864].

⁵⁾ Albitzky, J. pr. (2) 67, 306 [1903].

⁶⁾ J. Ind. Eng. Chem. 12, 677 [1920].

3. Darstellung reiner Ölsäure.

a) Aus Ölsäure „Kahlbaum“.

Zur Herstellung reiner Ölsäure wurde zunächst die Hauptportion (A) des aus der gelagerten Ölsäure „Kahlbaum“ in der oben beschriebenen Weise gereinigten Ölsäuredibromids vom Schmelzp. 28,5—29° verwendet. Die Reduktion des Dibromids wird ähnlich wie die des Linolsäuretetrabromids bei der Herstellung von Linolsäure⁷⁾ ausgeführt. Das Dibromid (18 g) wurde in 25 ccm Äthylalkohol gelöst, 10 g Zink hinzugegeben und 5 g Salzsäure in 20 ccm Äthylalkohol durch den Kühler allmählich zugegeben. Nach einstündigem Kochen — während dieser Zeit wurde die Luft im Kolben durch Kohlensäure verdrängt — wurde der Alkohol abdestilliert, worauf 100 ccm Wasser und 50 ccm Petroläther hinzugegeben wurden. Nach Auswaschen der Petrolätherlösung mit Wasser wurde der bei der Reduktion des Bromids entstandene Äthylester der Ölsäure unter Zugabe von 5 g Ätzkali in Alkohol 1 Stunde lang im indifferenten Gasstrom verseift. Hierauf wurde das Petroläther-Alkoholgemisch von der Seife abdestilliert und neuer Petroläther (etwa 50 ccm) zu der Seife hinzugegeben. Die Seifen wurden nun, ebenfalls in einer indifferenten Gasatmosphäre, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Petrolätherlösung der Ölsäure mit Wasser ausgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wurde die noch sehr schwach gelb gefärbte Ölsäure im Hochvakuum bei 0,6 mm und 200° destilliert. Bei der Destillation wurde weder ein Vorlauf noch ein Nachlauf erhalten, es blieb nur ein sehr geringer, dunkel gefärbter Rückstand in Kolben.

Die erhaltene reine Ölsäure (10 g = 40% der Ölsäure „Kahlbaum“, oder 91% des reinen Dibromids als Ausgangsmaterial) war völlig farblos und sehr rein, wie folgende Zahlen ergeben:

Jodzahl (nach Hanus): 0,1710; 0,1608 g Sbst. 12,1; 11,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, 74%; 73% Halogenüberschüß.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 89,80; 89,96.

Der Schmelzpunkt der Ölsäure war nach $\frac{1}{4}$ stündiger Abkühlung auf 0° in der Capillare + 13,5°, nach 3 stündiger Abkühlung + 14,0° (Literatur + 14°). Der Temperaturanstieg war bei beiden Bestimmungen 1° in 5 Minuten.

Die zweite Portion (8,5 g vom Schmelzp. 28—29°) des reinen Dibromids aus Filtrat C, die aus der Mutterlauge (Filtrat A) des aus Ölsäure „Kahlbaum“ hergestellten Dibromids gewonnen wurde, wurde in der gleichen Weise wie die Hauptportion in Ölsäure übergeführt.

Die erhaltene Ölsäure (5 g = 20% der Ölsäure „Kahlbaum“ oder 92% des reinen Dibromids als Ausgangsmaterial) war ebenfalls sehr rein. Die Ausbeute an reiner Ölsäure erhöht sich demnach auf 60%, bezogen auf Ölsäure „Kahlbaum“ als Ausgangsmaterial.

Jodzahl (nach Hanus): 0,1873; 0,1813 g Sbst. 13,3; 12,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, 72%; 70% Halogenüberschüß.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 90,11; 89,60.

Der Schmelzpunkt war nach mehrstündigem Abkühlung auf 0° in der Capillare + 14°.

Molekulargewicht durch Titration: 0,5366; 0,5100 g Sbst. 18,87; 18,0 ccm alkohol. $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge Ber. M 282,3; Gef. M 284,3; 283,3.

Die bei mehrfachem starken Unterkühlen auf — 78° und längerem Aufbewahren im Eisschrank flüssig gebliebene sehr dunkel gefärbte vom Lösungsmittel befreite letzte Mutterlauge des Dibromids aus Filtrat C und die dickflüssigen bromierten Säuren, welche bei der Behandlung der festen, bei — 21° in Petrolätherlösung ausgefallenen Säuren aus dem Filtrat B erhalten waren, wurden ebenfalls in der früher angegebenen Weise reduziert; jedoch wurde nur während der Verseifung im indifferenten Gasstrom gearbeitet. Die weiteren Operationen der Abscheidung der entbromten Säuren durch Zersetzung der Seife mit Mineralsäuren usw. wurden ohne diese Maßnahme, aber möglichst schnell ausgeführt, so daß nicht mit irgendwie erheblichem Luftzutritt zu rechnen war.

Die Menge der nach Reduktion so erhaltenen gelbbraun gefärbten Säuren betrug 2 g.

⁷⁾ Rollet, Z. physiol. Ch. 62, 416 [1909]; Grün u. Schönfeld, Z. ang. Ch. 29, 34, 46 [1916].

Jodzahl (nach Hanus): 0,2068; 0,2522 g Sbst. 11,9; 14,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, 72%; 79% Halogenüberschüß.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 73,02; 72,96.

Die Säuren waren also nicht mehr genügend reine Ölsäure.

Aus dem Filtrat B wurden nach der Reduktion 1,5 g flüssige gelbbraun gefärbte Säuren erhalten.

Jodzahl (nach Hanus): 0,1965; 0,1926 g Sbst. 13,6; 13,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, 70%; 70% Halogenüberschüß.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 87,83; 88,29.

Diese Säuren waren also fast reine Ölsäure.

Der Gesamtverlust bei allen Operationen an nicht wiedergewonnener Fettsäure betrug etwa 15%.

b) Aus Ölsäure D. Ap. V. von Kahlbaum.

Diese Säure war braungelb gefärbt und enthielt, wie die Esterzahlen ergaben, noch kleine Mengen Neutralfett. (Der Katalogpreis 1926 für Ölsäure D. Ap. V. beträgt pro Kilogramm 3,70 M., für Ölsäure „Kahlbaum“ 100 g 5,90 M., 1 kg also mindestens etwa 50,— M.)

Säurezahl (S.-Z.): 5,56; 5,30 g Sbst. verbrauchten bei der Kalititration 39,3; 37,3 ccm $\frac{1}{2}$ n alkohol. Kalilauge. S.-Z. 198; 197 entsprechend 93,1%; 92,6% freie Fettsäuren, ber. als Ölsäure.

Esterzahl (E.-Z.): Laugenverbrauch bei der warmen Verseifung mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge, entspr. 1,1; 0,9 ccm $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure, E.-Z. 5,69; 4,88; entsprechend 3,2; 2,8% Ester ber. als Olein.

500 g Ölsäure wurden, um die vorhandenen Ester zu verseifen, mit 500 ccm 20%iger wässriger Kalilauge verseift, die Seifen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Säuren mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet (Ausbeute 97%).

Diese Säure ergab Jodzahl (nach Hanus): 0,2452; 0,2100 g Sbst. 17,0; 14,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung 67%; 70% Halogenüberschüß.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 87,98; 87,62.

20 g der so vorgereinigten Ölsäure wurden in Petrolätherlösung (16 ccm) bromiert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und auf — 21° abgekühlt. Bei dieser Temperatur fielen geringe Mengen einer dünnen vaselinartigen Masse aus, die nach nochmaliger Umlösung bei — 21° nur minimale Mengen fester Säuren ergaben. Diese wurden wegen der geringen Menge nicht weiter geprüft. Das Hauptfiltrat wurde in derselben Weise, wie bei der Herstellung reiner Ölsäure aus Ölsäure „Kahlbaum“ beschrieben, weiter verarbeitet. Es konnten so 24 g (= 72% auf Ölsäure D. Ap. V. bezogen) reines Dibromid vom Schmelzp. 28—29° gewonnen werden. Nach der Reduktion des Dibromids wurden 14 g (= 67% der Ölsäure D. Ap. V. oder 93% des reinen Dibromids als Ausgangsmaterial) reine Ölsäure erhalten.

Jodzahl (nach Hanus): 0,1808; 0,1906 g Sbst. 12,75; 13,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, 71%; 69% Halogenüberschüß.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 89,49; 89,22.

Schmelzp. (nach mehrstündigem Abkühlung auf 0°) + 14°. Molekulargewicht durch Titration: 0,4741; 0,4802 g Sbst. 16,7; 17,0 ccm alkohol. $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

$C_{18}H_{34}O_2$ Ber. M 282,3. Gef. M 283,8; 282,4.

Die vom Lösungsmittel befreite Mutterlauge (6 g) des Dibromids blieb nach mehrmaligem starken Unterkühlen (— 78°) und längerem Aufbewahren im Eisschrank flüssig. Durch Reduktion wurden 3,5 g flüssige gelb gefärbte Säuren erhalten. Die Reduktion wurde wie üblich ausgeführt, jedoch wurde nur bei der Verseifung im indifferenten Gasstrom gearbeitet.

Jodzahl (nach Hanus): 0,2046; 0,2366 g Sbst. 10,9; 12,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, 70%; 68% Halogenüberschüß.

$C_{18}H_{34}O_2$ (282) J.-Z. Ber. 89,96. Gef. 67,60; 67,05.

Die Säuren waren also nicht mehr genügend reine Ölsäure. Der Gesamtverlust an nicht wiedergewonnener Fettsäure betrug 12 $\frac{1}{2}$ %.

Da die Preisspanne zwischen Ölsäure D. Ap. V. von Kahlbaum und reiner Ölsäure „Kahlbaum“ eine sehr

hohe (3,70—50 M.) und die Ausbeute allein bei obiger Arbeitsweise in kleinem Maßstab nahezu 70% beträgt, so dürfte das Verfahren zur präparativen Herstellung absolut reiner Ölsäure geeignet sein, zumal ja auch für die abfallenden Säuren Verwendung zu billigeren Preisen vorliegt.

Auch aus Olivenöl „Nizza“ von Kahlbaum wurde noch reine Ölsäure mit allerdings weniger befriedigender Ausbeute gewonnen, weil scheinbar die festen gesättigten Säuren Ölsäuredibromid stark adsorbierten. Es soll daher versucht werden, das Verfahren durch Entfernung der festen Säuren⁸⁾ vor der Bromierung zu verbessern.

[A. 266.]

Über das Vorkommen von Arsen im Frischen Haff

von GEORG LOCKEMANN.

Chemische Abteilung des Instituts Robert Koch in Berlin und Staatliches Haff-Laboratorium in Pillau.

(Eingeg. 24. Aug. 1926)

Im Jahre 1924 brach unter der Fischerbevölkerung im Gebiet des Frischen Haffs eine eigenartige Krankheit aus, deren Symptome auf eine Vergiftung hindeuteten. Die von verschiedenen Sachverständigen abgegebenen Gutachten führten zu der Annahme, daß diese „Haffkrankheit“ durch das Einatmen arsenhaltiger Gase hervorgerufen werde, die in den frühen Morgenstunden als „Dunst“ auf dem Wasser lagern und durch Winde auch auf größere Strecken landeinwärts getrieben werden sollten. Ein widerlicher Geruch, besonders aus der Gegend von Neplecken, wo der von Königsberg kommende, etwa 25 km lange Abwassergraben in die Fischhäuser Wiek, den nördlichsten Teil des Frischen Haffs, mündet, zeigte die reichliche Bildung von Fäulnisgasen an, von denen man glaubte, daß sie auch das giftige Arsengas mit enthielten.

Die beiden im Weichbilde der Stadt Königsberg gelegenen, der Koholtygesellschaft gehörigen Zellstoff-Fabriken Cosse und Liep führten in ihren Abläufen nicht unerhebliche Arsenmengen den städtischen Abwässern und damit auch dem Frischen Haff zu, denn der von den Fabriken in den Vorkriegsjahren dauernd und seit 1920 wieder teilweise, seit 1923 wieder ausschließlich für die Darstellung der Sulfitlaugen verarbeitete spanische Riotinto-Kies hatte einen Arsengehalt von etwa 0,35%. Die Mengen des aus dieser Quelle stammenden im Laufe der Jahre mit den Fabrikabwässern abgegebenen Arsens berechnen sich auf Hunderte von Doppelzetteln, die allerdings nicht alle ins Haff gelangt, sondern zum großen Teil mit dem sich absetzenden Schlamm in den Klärbecken, sowie auf den Rieselfeldern zurückgehalten sein werden. Auf behördliche Anordnung hin wurde dann ein arsenärmerer Schwefelkies (aus Cypern) mit einem Gehalt von nur 0,03% verwendet, und die Fabrikablaugen (täglich etwa 2300 cbm) durften einen Höchstgehalt von 2 mg Arsen im Liter nicht überschreiten.

Als dann im Herbst 1924 die Haffkrankheit erloschen war, brach sie, nach vereinzelten Fällen während des Winters, im Frühjahr 1925 von neuem aus, so daß sich das Preußische Ministerium für Volkswirtschaft veranlaßt sah, ein besonderes Untersuchungslaboratorium in Pillau einzurichten, mit dessen Leitung ich beauftragt wurde. Außer mir waren noch folgende Herren

⁸⁾ S. a. Fachini u. Dotta, L'industria degli olii e dei grassi 1924, S. 33.

aus dem Institut Robert Koch längere oder kürzere Zeit in dem „Staatlichen Haff-Laboratorium“ in Pillau tätig: die Mediziner Prof. Dr. med. Boecker, Dr. med. vet. Fortner und die Chemiker Dr. phil. Ulrich, cand. chem. B. F. v. Bülow und cand. chem. K. Otto.

Unsere Hauptaufgabe in chemischer Beziehung bestand zunächst in der genauen Erforschung der Arsenverhältnisse im Haff, und lediglich über diesen Teil der im Haff-Laboratorium ausgeführten Untersuchungen möchte ich hier kurz berichten. Es war der Arsengehalt von Schlamm, Grundproben, Wasser, Wasserpflanzen und -tieren festzustellen und aufs neue zu prüfen, ob die entwickelten Fäulnisgase und die auf der Wasseroberfläche lagernden Luftsichten tatsächlich arsenhaltig seien. Für unsere Wasserfahrten zum Einholen der Untersuchungsproben oder auch zur Vornahme von Untersuchungen an Ort und Stelle standen uns die Fahrzeuge des Reichswasserschutz-Kommandos Pillau zur Verfügung. An den flachen Uferstellen mußten wir uns des Ruderboots bedienen.

1. Schlamm und Grundproben.

Der durch den Königsberger Abwassergraben in die Fischhäuser Wiek gespülte Schlamm bleibt nicht vor der Grabenmündung bei Neplecken liegen. Durch den Sog der ausgehenden Strömung wird er allmählich in südwestlicher Richtung weiter geschleppt, bis er dann, von dem durch das Pillauer Tief eingehenden Strom ergriffen, in den südlichen und östlichen Teil des Haffs getrieben wird. Wie die Untersuchung der eigenartigen Strömungsverhältnisse des Frischen Haffs ergab¹⁾, fließt der eingehende Strom hauptsächlich in die flachen Buchten des Südostufers, die, mit Schilf oder Binsen dicht bewachsen, als „Holme“ bezeichnet werden. Diese Holme werden nun zu rechten Sammelstellen für den auf dem Boden des Haffs herumtreibenden Schlamm, der von dem dichten Pflanzengestrüpp festgehalten wird, zumal der ausgehende Strom nicht durch die Uferbuchten, sondern mehr durch die Mitte des Haffs geht.

Der Boden des Haffs besteht im übrigen größtenteils aus grauem Sand, der in dünnerer oder dickerer Schicht von grauem Schlick bedeckt ist. Nur vereinzelt findet man auch den von Schwefeleisen schwarz gefärbten fauligen Schlamm, der sich auf der Reise von der Grabenmündung bei Neplecken in die Holme befindet und dem sich vielleicht auch andere aus der absterbenden Pflanzen- und Tierwelt des Haffs stammende Schlammfetzen angeschlossen haben. Auf dem Boden der Fischhäuser Wiek und in vereinzelten Gegenden des Königsberger Haffs werden auch durch die dort stellenweise in großen Mengen abgelagerten Muschelschalen erhebliche Schlammassen zurückgehalten.

Etwa 60 aus den verschiedensten Gegenden des Haffs gewonnene Schlamm- und Grundproben wurden nun auf ihren Arsengehalt untersucht. Da sie meistens große Mengen organischer Stoffe enthielten, behandelten wir sie nach dem von mir früher²⁾ für den Nachweis kleiner Arsenmengen in Harn, Blut und anderen organischen Substanzen angegebenen Zerstörungsverfahren (Behandeln mit einem Gemisch von 9 Teilen rauchender Salpetersäure und 1 Teil Schwefelsäure, Abdampfen mit Salpetersäure und Schmelzen mit Salpeter). Für die einzelnen Untersuchungen wurden etwa 25 g verwendet. In Parallelproben wurde durch Fest-

¹⁾ Um die Aufklärung der Strömungsverhältnisse im Frischen Haff haben sich besonders die Herren v. Bülow und K. Otto verdient gemacht.

²⁾ Biochem. Zeitschr. 35, 478 [1911].