

- 19 -

28. Februar 1944.Pf/Le.

1 Simon

Synthetische Futtermittel.

Die natürlichen Futtermittel, besonders die wasserreichen Grünfuttermittel enthalten vorwiegend Kohlehydrate; der Gehalt an Fett und auch Eiweiss ist meist gering. In normalen Zeiten wurden grosse Mengen eingeführter Eiweiss- und fettreicher Mastfuttermittel wie Sojaschrot, Erdausskuchen, Fischmehl von der deutschen Landwirtschaft verbraucht, die heute fehlen. Diese Auslandsprodukte sind z.T. sehr billig.

Auch die fett- und eiweisshaltigen Futtermittel, welche die deutsche Landwirtschaft selbst erzeugt, sind billig, da die hochwertigen Nährstoffe nicht isoliert werden müssen; der Tiermagen vermag diese Nährstoffe auch in grosser Verdünnung zusammen mit den Rohfasern noch gut auszunützen; eine konzentrierte Anwendung hochwertiger Nährstoffe in der Tierernährung hat sogar Nachteile.

Ein Versuch, hochwertige konzentrierte Nährstoffe auf synthetischem Wege zu schaffen, hat nur Sinn bei geringstem Kosten- und Materialaufwand. Es ist vollkommen aussichtslos, mit den z.Zt. bekannten Darstellungsmitteln etwa isolierte, den natürlichen Triglyceriden nahekommenden synthetischen Produkte als tierische Nahrungsmittel einführen zu wollen. Aussichtsvoll dagegen ist z.T. die Verwendung der bei der Kohlenwasserstoffoxydation direkt anfallenden Rohstoffgemische. Dieses Rohstoffgemisch ist im Gegensatz zu den Naturfetten kein Glycerinester, enthält aber eine beträchtliche Menge an inneren Estern zwischen Fettsäuren und Oxyfettsäuren neben freien Fettsäuren. Die Ester sind mit grösster Wahrscheinlichkeit ebenso verdaulich wie die natürlichen Triglyceride, nachdem erwiesen ist, dass auch die ungeradzahligen in der Natur sehr seltenen Fettkörper auch verdaulich sind.

Die Rohstoffbasis für solche Produkte (wie auch für etwaige synthetische Eiweisskörper) ist der aliphatische Kohlenwasserstoff; deshalb gehören diese Arbeiten zur Kohlenwasserstoff-Synthese, zum "Hochdruck". Eine erfolgreiche Einführung solcher Produkte in die Tierernährung bedeutet die Gewinnung eines neuen, ausserordentlichen Absatzgebietes für die Kohlenwasserstoff-Chemie. Die Versuche auf dem neuen Gebiete sind besonders kriegswichtig.

Ausgangspunkt für meine Überlegungen war die Tatsache, dass man wasserreiches Grünfutter unter Vermeidung des Trocknens durch Einsäuerung (Silage) in haltbare Grünfütterkonserven umwandeln kann. Ein Zusatz von Säuren, meist Ameisensäure, unterbindet die Entwicklung schädlicher Bakterien (Buttersäuregärung) und lässt bevorzugt die gutartigen Milchsäurebakterien sich entwickeln. Meine Idee war nun, die an sich mindestens unnütze Ameisensäure durch eine Fettsäure zu ersetzen, die gleichzeitig den Nährwert des Grünfutters erhöht. Ich habe daher im Frühjahr 1943 mit Landsberger Gemenge und Futterroggen auf dem elterlichen Hofe Einsäuerungsversuche in Flaschen durchgeführt unter Zusatz von 1 - 2 % Gatschoxydationsprodukten und konnte eindeutig feststellen, dass die Oxydationsprodukte ebenso wirksam waren wie die Ameisensäure. Die Schwierigkeiten bestanden zunächst in der schlechten Verteilbarkeit des Oxydationsproduktes und dem unangenehmen Geruch.

Im September 1943 habe ich Herrn Dir. Strübele von der Landwirtschaft

Abteilung Mitteilungen von meinen Versuchen gemacht; er hat mir bereitwilligst Unterstützung zugesagt und mich an einen Herrn auf dem Limburgerhof verwiesen. Nachdem ich auf tel. Anfrage dort sehr wenig Entgegenkommen fand, entschloss ich mich, die Grundlagen des Problems allein und auf eigenes Risiko zu klären; ich setzte die Versuche auf dem elterlichen Hofe mit Unterstützung meines Bruders nach 3 Richtungen fort:

- 1.) Es wurden nach Verbesserung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Feinverteilung der Oxydationsprodukte die konservierenden Eigenschaften an schwer konservierbaren Runkeln und Futterrübenschnitteln fortgesetzt.
- 2.) Es wurden Fütterungsversuche durchgeführt, um die Frage der Verdaulichkeit und Verwertung durch den tierischen Organismus zu erproben.
- 3.) Es wurde versucht, gleichzeitig stickstoffhaltige Produkte mit den fetthaltigen zu einer Art Futtereiweiss zu kombinieren.

Die nötige Feinverteilung des Oxydationsproduktes mit den Grünfuttarmassen lässt sich rationell nur durch Emulgierung erzielen. Es war nun ein grosser Vorteil, dass schon durch eine teilweise Verseifung der freien Fettsäuren das Produkt leicht in emulgierte Form übergeführt werden konnte; allerdings muss zur Verdünnung das Wasser jeweils etwas über den Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes erwärmt werden.

Als Verseifungsmittel wurden Alkalien (Soda) ferner Alkali-phosphate, weiter Amine, Diamine, z.B. Hexamethyldiamin bzw. Tetramin, ferner Kondensationsprodukte von stickstoffhaltigen Verbindungen mit den Oxydationsprodukten, z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Oxyfettsäurekondensationsprodukte entsprechend einer eigenen Anwendung, weiter solche aus Fettsäuren Ammoniumverbindungen mit Aldehyden, ferner Fettsäureamide, hergestellt durch Behandeln von Oxydationsprodukten mit NH_3 unter Druck und H_2O -Abspaltung.

Diese Verbindungen, die meist ein gutes Emulgiervermögen besitzen, brachten die gewünschte Einbeziehung von stickstoffhaltigen Produkten in den Fettsäurekörper zum Zwecke der Gewinnung eiweiss-ähnlicher Futtermittel.

Diese Erweiterung des Problems würde zunächst auch eine starke Erschwerung bedeuten, wenn nicht in der tierischen Ernährung Darmbakterien die allergrösste Rolle spielen bei der Umformung der aufzunehmenden Nahrungsbestandteile in gut resorbierbare Stoffe. Die Fütterung und Unterstützung der nützlichen Darmbakterien durch geeignete Zusatzstoffe ist ein weiteres Sondergebiet dieses Problems, das noch in Verbindung mit einem Biologen besonders bearbeitet werden soll.

Versuche-Resultate.

A. Herstellung der Oxydationsprodukte.

Für die Versuche wurden aus Rohstoffgründen hydrierte Gatsche von Braunkohlen und Erdöl (Brabag, Werag, Lützkendorf) oxydiert auf ein spez. Gewicht von $d_{700} = 0,875 - 0,900$, bis möglichst alle Kohlenwasserstoffe umgesetzt waren; die S.Z. schwanken zwischen

70 - 100, die Verseifungszahlen zwischen 175-225; die Esterzahl also 100-125; d.h. mehr als 50 % der Carbonsäuren sind innere Ester der Fettsäuren, die ähnlich verdaulich sein dürften wie die Fettsäureanhydride, die bekanntlich ebensogut verdaulich sind wie die Glycerinester; die kleinere Hälfte sind freie Fettsäuren, die ebenfalls ohne Schaden vom Tiermagen ungesetzt werden. Daneben sind noch Alkohole, Aldehyde, Ketone, Dikarbonsäuren und Kondensationsprodukte dieser Körper miteinander vorhanden, über deren Eigenschaften oder Wirkung auf den Tierkörper keinerlei Material vorliegt. Das fertige Oxydationsprodukt ist ein hellgelbes wachsartiges Produkt von saurem Geruch, Schmelzpunkt ca. 38-40°.

B. Herstellung der Futteremulsion:

- 1.) N-frei. Das Produkt wird geschmolzen; 1000 Tl. des Produktes werden mit 100 g Trinatriumphosphat oder 50 g Trinatriumphosphat + 30 Soda, gelöst mit Wasser auf 200 g teilverseift.
- 2.) Auf 1000 Tl. des Produktes werden statt Soda 30 g Hexamethylentetramin neben Trinatriumphosphat oder Ammoniumphosphat verwendet.
- 3.) Auf 1000 Tl. wie oben teilverseiften Produktes kommen noch 100 - 150 Tl. eines Kondensationsproduktes aus 100 Tl. Oxygatsch 400 Harnstoff und 400 Formaldehyd. Letzteres Produkt wirkt auch als Schutzkolloid.
- 4.) Als weitere Schutzkolloide können verwendet werden Rübensäfte, Stärkelösungen, geriebener Kartoffelbrei; ferner können Presspulvermischungen aus den bekannten aromatischen Kräutern, Steinklee, Schafgarbe, Lavendel, Sellerieblättern, sowie Amide, wie para Amidobenzoessäure als bakterienförderndes Vitamin sowie Fettsäurealiphatische Amide als kationaktive saure Emulgatoren; letztere in sehr geringen Mengen zugesetzt werden.

Diese N-haltigen Zusatzstoffe lassen sich alle auf Basis Oxydationsprodukte herstellen. Diese Emulsionen sind mit heissem Wasser in beliebiger Weise zu verdünnen, emulsions sich auf dem Grünfütter schnell und haften in feiner Verteilung daran. Für die Einsäuerung von Grünfütter werden die Oxydationsprodukte unverändert, nur teilverseift angewandt, die noch darin enthaltenen niederen Fettsäuren sind nur nützlich. Für die Herstellung von Mastfüttermitteln wurden durch eine kurze Destillation im Vakuum und Wasserbad die stark riechenden wasserlöslichen Anteile abdestilliert.

Konservierungsversuche mit Runkel und Futterrübenschnitzel.

Infolge der vorgeschrittenen Jahreszeit standen nur noch Rüben für die Einsäuerungsversuche zur Verfügung. Diese sind bekanntlich sehr schwer einzusäuern, da sie beim geringsten Luftzutritt verderben. Die Rüben werden zeingehackelt, in dem ablaufenden Saft das teilverseifte Oxydationsprodukt, meist 1 %, aber auch bis zu 4 %, emulgiert und der Saft dann wieder unter die Schnitzel gemischt und die Mischung in Konservengläser eingepresst. Um Schnellresultate zu erhalten, wurde eine Versuchsreihe offenstehen lassen.

100000410

Konservierungsversuche, angesetzt am 17.10.1943.
ergab bei der Nachprüfung am 17.1. und 6.2.1944 folgenden Befund:

A. Konservengläser mit Papier zugebunden

	Zusätze	Befund 17.1.	6.2.
Blindprobe Kunkelrübensehnitz	0	durch und durch zersetzt, fauli- ger Geruch	vollkommene Zer- setzung, Fäulnis
Blindprobe	Milchsäure roh 5 %	Viel Schimmelpil- ze, Zersetzung bis zum Boden des Gefäßes	
Vers. I	1 % kond. Prod. Formaldehyd- Oxy-Gatsch 1,5% Oxy-Gatsch 0,890	keine Schimmel- bildung, keine Zersetzung.	etwa 3 Flecke mit Schimmel, sonst gut
Vers. II	1% K. kondens. Prod. 1,5% Oxyd. Messel- paraffin 0,900	keine Schim- melbildung, keine Zersetzg.	etwas Schimmel, sonst gut
Vers. III	=I, jedoch Oxygatsch. 0,930.	keine Schimmel- bildung, keine Zersetzung	keine Zersetzung, etwa 1 cm tief dunklere Färbung

3 weitere Proben, angesetzt am 31.10.1943 zeigten am 31.12. fol-
gendes Bild: Die Proben waren offenstehen gelassen.

	Zusätze	31.12.	31.1.
Blindprobe	kein Zusatz	viel Schimmel, starke Zersetzung	ganz zersetzt, riecht nach faulem Käse
Probe A	0,2% Ameisen- säure	Schimmel und fau- liger Geruch; auf 1/3 von oben her zersetzt.	bis auf 1/5 zersetzt, fauli- ger Geruch
Probe B	2% Oxy-Gatsch mit Triphosphat teilverseift.	auf der Oberflä- che mehrere Schimmelkolonien, sonst gut.	Schimmelkolonia über ganze Ober- fläche verbreit- et, ca. 1 cm tief verfärbt.

Während die vorstehenden Versuche auf dem Hofe meines Vaters durchgeführt wurden, habe ich mir zur weiteren Prüfung Runkelrüben nach hier mitgebracht und am 3. II. 43 folgende Versuche in Pulverflaschen unter Paraffinverschluss angesetzt. Auch bei diesen Versuchen wurde das Oxydationsprodukt im Saft der Runkelrübenschnitzel gelöst.

II. 1943	Zusätze	Befund 3. II. 1944
a) Blindversuch 1000 g Schnitzel		Ausserlich keine Veränderung.
b) 1000 g Schnitzel (325 Saft)	+2g Ameisensäure in Saft gelöst	kein Schimmel
c) 1000 g Schnitzel (360 Saft)	+ 2% Emulgator Oxygatsch 0,892 mit Harnst. Kond. Prod.	"
d) 1000 g Schnitzel (250 Saft)	+ 4% Emulgierter Oxygatsch wie c	"
e) 1000 g Schnitzel (297 Saft)	2% Emulgierter Oxygatsch mit Tri- phosphat + Harnstoff teilverseift	"
f) 1000 g Schnitzel (302 Saft)	2% mit Harnstoff 120° teilverseifter Oxygatsch + Harnst. Formal- dehyd-Oxygatsch-Kond. Prod.	"

Ein Öffnen der Flaschen zwecks Nachschau ist bis jetzt unterblieben, da eine solche stets zu Neuinfektionen Anlass gibt. Die Proben sollen nach 6 Monaten analysiert werden.

Die Befunde zeigen bis jetzt einwandfrei, dass den Oxydationsprodukten eine sehr gute konservierende Wirkung auf wasserreiches Grünfutter zukommt, wobei z. Zt. noch nicht entschieden werden kann, ob diese Wirkung dem Säurecharakter eigentümlich ist oder ob überhaupt desinfizierende Eigenschaft vorliegt.

Diese konservierende Wirkung der Oxydationsprodukte auf stark wasserhaltige Pflanzenmassen bekommt evt. dann eine hohe wirtschaftliche Bedeutung, wenn die Oxydationsprodukte auch als Nährstoffe ausgenützt werden können, d. h. eine bedeutende Nährwertaufbesserung der daran armen Grünfuttersmassen erzielt wird. Die seither verwendeten sauren Bestandteile für Grünfuttersilierung, vor allem Ameisensäure, sind ja für die Tierfütterung unbrauchbar, also stellen in Wahrheit einen teureren Ballast dar; wenn man bedenkt, dass 100 kg Grünfuttersmasse lediglich einen Wert von 75 - 100 Pfg. darstellt und zur Konservierung 0,2% Ameisensäure mit ca. 15 Pfg. verbraucht werden, also eine Verteuerung der Futtermittel von rund 15 - 20% bedeutet, ohne dass dafür ausser der Konservierung Gegenwerte ausgetauscht

werden, so ersieht man den grossen Fortschritt, den ein gleichzeitig zur Ernährung beitragendes Konservierungsmittel bedeutet.

Fütterungsversuche.

Ich habe daher zu Hause vorsichtig Fütterungsversuche angestellt, zunächst mit ganz geringen Mengen, da bei einem so unbekanntem Technischen Produkt das Risiko sehr gross war. Dazu wurde zunächst das in Wasser emulgierte Produkt in Haferschrot und Gerstenschrot eingemischt und dieses den Tieren angeboten. Kaninchen und Gänse nahmen das Produkt auf, frassen nur daran, wenn kein anderes Futter gleichzeitig angeboten wurde, Enten waren nicht zur Futteraufnahme zu bewegen. Bei Kühen und Kälbern frassen einzelne daran, andere rührten es nicht an, die Schweine verhielten sich ähnlich. Durch Variation der Emulgierung, Vordestillation, Zusatz von aromatischen pflanzlichen Säften wurde ein Fortschritt erzielt; vor allem konnte beobachtet werden, — dass die Tiere sich schnell an das neue Produkt gewöhnten.

Ich ging nun dazu über, kurz dauernde Fütterungsversuche bei Kühen mit Mengen von 100 - 200 g je Tag und Tier durchzuführen, indem das sogenannte Rübenmischfutter, bestehend aus gemahlener Runkeln, Heu und Haferstrohhäcksel mit dem Oxydationsprodukt emulgiert in Rübensaft im Verhältnis von 1 - 2 % versetzt wurde. Das Futter wurde jedes mal ausnahmslos aufgenommen; nachteilige Folgen waren nicht zu bemerken. Ebenso wurde Mastschweinen von dem Produkt in das Breifutter, bestehend aus gekochten Kartoffeln, Runkeln und Kleie zugegeben, ebenfalls 1 - 2 %; auch dabei wurde gute Aufnahme und keine nachteiligen Folgen festgestellt. Bei den Rüben wurde nur die Zusatzmenge langsam soweit erhöht, dass 100 g Oxydationsprodukt je Futterzeit, also 200 g/Tag kurzzeitig am Samstag und Sonntag, gegeben wurde; auch das wurde anstandslos verdaut und vertragen.

Nachdem so Klarheit darüber geschaffen war, dass das Oxydationsprodukt aufgenommen wurde und nicht schädlich war, versuchte ich den Nachweis zu erbringen, ob das Produkt von den Tieren auch rationell in menschliche Nahrungsmittel umgewandelt werden kann.

Bis jetzt habe ich 3 Fütterungsversuche mit je 10 kg emulgiertem Oxydationsprodukt angesetzt, bei 4 Milchkühen; ein 4. läuft soeben an. Es wurde jeweils 100 kg Oxydationsprodukt je Kuh entsprechend etwa 80 g Fett in das Tränkfutter gemischt, bestehend aus einer heissen "Suppe" aus gekochten Kartoffeln, Rüben unter Zusatz von Kleie. Die Kühe frassen das Gemisch ohne Anstand. Es wurde nun von mir jeweils Sonntags und Sonntags sowohl die Milchmenge als auch der Fettgehalt kontrolliert. Beim ersten Versuch konnte eine ins Gewicht fallende Veränderung der Milchleistung nicht festgestellt werden, allerdings fiel die Leistung auch nicht ab, obwohl sämtliche Kühe trächtig waren, also langsam in der Leistung zurückgehen müssten. Was man aber nach etwa 14 Tagen bemerkte, war die Erhöhung der Fettmenge; eine Durchschnittsprobe ergab 4,0 % Fett, das Monatsmittel vom vorvergangenen Monat lag bei 3,4 %. Im letzten Monat 3,1 %; es war also deutlich eine Erhöhung im Fettgehalt festzustellen. Es muss darauf verwiesen werden, dass sowohl Milchleistung wie Fettgehalt stark streuen in Abhängigkeit von der Jahreszeit, Trächtigkeit und Milchleistung.

Beim zweiten Versuch im Januar wurden Milchleistung und Fettgehalt kontrolliert, dabei war die tägliche Milchleistung bei zwei Kühen gegen den Monat November von 1,6 Ltr. sogar angestiegen und gegen den ersten Versuch (der auch eine geringe Verbesserung gebracht hatte), um 1,5 Ltr. Die Fettmenge betrug im Durchschnitt 3,6. Dazwischen wurden 3 Tage mit der Zufütterung ausgesetzt, wobei der Fettgehalt auf 3,5 % abfiel und im dritten Versuch im Februar wieder auf 3,27 anstieg (Durchschnitt im Februar 1943 ~ 3,3 %). Die Milchmenge war wieder konstant geblieben, obwohl inzwischen eine Kuh auf 6 Wochen ans Kalben herangekommen war. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, aber es steht schon jetzt fest, dass durch die Zufütterung der 100 g Oxydationsprodukt je Kuh eine Erhöhung des Fettgehaltes um 0,4 - 0,5 % erreicht werden; das waren bei den geprüften Kühen und einer Durchschnittsleistung von 24 Ltr. Milch rund 120 g Fett/Tag; da ausserdem eine Milchmehrleistung von vorsichtig geschätzt mindestens 1,5 Ltr. - 2 Ltr./Tag erzielt wurde, mit einem Gesamtfettgehalt von ~ 60 g, so wurden insgesamt ca. 180 g Fett mehr erzeugt. Die verwendeten 400 g Emulsionsgemisch entsprachen ca. 320 g Rohfett ~ 300 g Reinfett; daraus würde sich ein Verwertungsgrad von ~ 60 % errechnen.

Weitere kurzdauernde Fütterungsversuche mit höherem Gehalt bis 400 g Emulsionsgemisch je Tag und Kuh, 200 g je Tag und Schwein und 100 kg Gewicht, 20 g je Tag und Kaninchen ergaben die vollkommene Unschädlichkeit des Emulsionsgemisches für den Tierorganismus; die Fütterungsversuche laufen jetzt schon rund 5 Monate. Inzwischen wurden auch Futterformen hergestellt, die bis zu 18 % des Emulsionsgemisches enthielten, also einen Fettgehalt etwa wie die Sojabohne aufweisen und trotzdem von den Tieren gerne aufgenommen und verdaut werden. Es handelt sich um fettthaltiges Trockendauerfutter.

1.) Fettthaltige Trockenschnitzel aus Runkeln und Futterrüben.
Die Runkeln werden reingeschnitzelt, im abgelauenen Saft ca. 3 % des Emulsionsgemisches emulgiert, unter die Schnitzel gemischt und diese getrocknet. Aus 100 kg Schnitzel entstehen ca. 18-20 kg Trockenschnitzel; diese haben bei 3 % Zusatz ca. 16-18 % Fettgemisch. Die Verteilung des Produktes ist sehr gut, Farbe und Geruch ebenfalls die Tiere fressen die Trockenschnitzel trotz des hohen Gehaltes an Fettprodukt mit Vorliebe. Es ist beabsichtigt, einige 100 kg davon herzustellen für Fütterungsversuche.

2.) Dauerware aus Dörrfutter (Heu).
Klee, Heu, Wiesenheu, auch Stroharten werden fein gehäckselt, dann gemahlen oder besser zwischen Walzen zerquetscht. Aus Futterrüben oder gekochten Kartoffeln wird eine breiige Suppe heiss angerührt, das Emulsionsgemisch ca. 5 - 25 % vom Heugewicht darunter gemischt; die Mischung unter das zerkleinerte Heu gemischt; es zieht schnell auf, sodass eine fast trockene krümelige Masse entsteht, die bei geringen Zusätzen kaum nachgetrocknet werden muss. Der Fettgehalt wandelt werden. Es dürfte ein sehr guter Ersatz für die verschiedenen ausländischen Pressrückstände werden. Auch davon sollen einige 100 kg hergestellt werden.

Zusammenfassung und Ausblick.

Es wurde gezeigt, dass ein technisch und wirtschaftlich vorzuziehendes herzustellendes rohes Oxydationsgemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe als fetthaltiger Kiernährstoff eingesetzt werden kann.

- 1) Das Produkt kann als Konservierungsmittel bei der Einsäuerung (Silierung) wasserreicher Grünfüttermassen verwendet werden und erhöht gleichzeitig deren Nährwert (im Gegensatz zu allen anderen Silagezusätzen).
- 2) Das Produkt kann zur Nährwertverbesserung von nährstoffarmen Raufüttermassen Verwendung finden, wobei hochwertigere Trockenfütterdauerware entsteht mit bis zu 20 % Fettanteil.
- 3) Die neue Kombination der oxydierten Kohlenwasserstoffe mit dem gebundenen Stickstoff eröffnet die Möglichkeit, auch stickstoffhaltige Austauschprodukte für das fehlende Futtereiwiss in wirtschaftlicher Konkurrenz mit den Natureiwissprodukten herzustellen.
- 4) Es wurde durch Fütterungsversuche in elterlichen Betriebe der Nachweis erbracht, dass die Oxydationsprodukte auch in Kombination mit einer Anzahl N-haltiger Substanzen für den Tierorganismus ohne Schaden ertragen wird.
- 5) Es wurde bei Milchkuhen mit grösster Wahrscheinlichkeit eine Verwertung der verfütterten Oxydationsprodukte in Richtung erhöhter Fett- und Milchleistung festgestellt.

Abgeschlossen am 25.2.1944.

gez. Pfirrmann