

REEL No 281-J

Start of Item

No

—
113

Abteilung 51
Dr. Wolter / Lew.
17.1.1939.
4 Nr.

Herrn Dir. Funck
Dir. Dr. Weber
~~Dr. Lange~~
Dr. Wolter

A 312

113

2618

Vierteljahresbericht Nr. 5.

1. Oktober bis 31. Dezember 1938.

Inhaltsübersicht.

- 1.) Kontinuierliche Fettsäurespaltung.
- 2.) Verfütterung von Fett aus Vorlaufettsäuren an Schweine.
- 3.) Herstellung von synthetischen Fetten.
- 4.) Entsäuerung von Fischöl durch Veresterung.
- 5.) Verschiedene Präparate.
- 6.) Patentbeispiele zur Verwendung von Amidosulfonsäure.

Versuche zur kontinuierlichen Fettspaltung nach D.R.P.

657 938 Honkel & Cie.

2619

1. Bericht.

Das Verfahren zur kontinuierlichen Fettspaltung, übernommen von Proctor & Gamble, wurde an der vorhandenen Versuchsausrüstung überprüft.

Bei Palmkernöl wurde ohne Katalysatorzusatz ein Spaltungsgrad von 78 % erreicht, bei Verwendung von 0,25 % ZnO stieg das Spaltungsergebnis bis auf 92 %.

Nach der vorgesehenen Verlängerung des Spaltautoklaven wird bei größerem Durchsatz ein noch höherer Spaltgrad zu erzielen sein.

Versuchsteil.

Für die Spaltversuche stand ein Spaltautoklav mit einem Durchmesser von 145 mm und einer Gesamtlänge von 5 350 mm zur Verfügung. Nach dem Füllen mit Wasser und Aufheizen des Autoklaven wurde zunächst Öl und dann Öl und Wasser in gleichbleibendem Verhältnis eingeführt. Das Öl trat in einer Höhe von 750 mm von Boden und Wasser 300 mm unterhalb des Deckels in den Autoklaven ein. Öl und Wasser wurden so im Gegenstrom bei erhöhter Temperatur durch den 4 300 mm langen Reaktionsraum geführt und zwar bei einem Druck, der ein Sieden des Wassers ausschloss.

Fettsäure und Glycerinwasser wurden vom Deckel und vom Boden des Spaltapparates kontinuierlich abgezogen. Zur Trennung des Fettsäure-Wasser-Gemisches war am Deckel ein Trennraum von 5 l und am Boden zur Trennung von Öl und Wasser ein solcher von 12 l vorgesehen.

Es bereitete Schwierigkeiten, die Trennhöhe Oel-Glycerin-Wasser in Autoklaven auf gleichbleibendem Niveau zu halten. Die Rotazesser sind gegen selbst geringe Druckschwankungen ausserordentlich empfindlich. Die Verwendung von Pumpen mit variabler Antriebsgeschwindigkeit würde die Speisung des Autoklaven wesentlich erleichtern. Zudem würde das Oel luftfrei in den Autoklaven gepumpt werden. Durch das jetzt angewendete Einfüllen von Oel und Wasser mittels Druckluft litt die Qualität der Spaltprodukte, ausserdem trat eine starke Korrosion an Autoklaven und an den Leitungen auf.

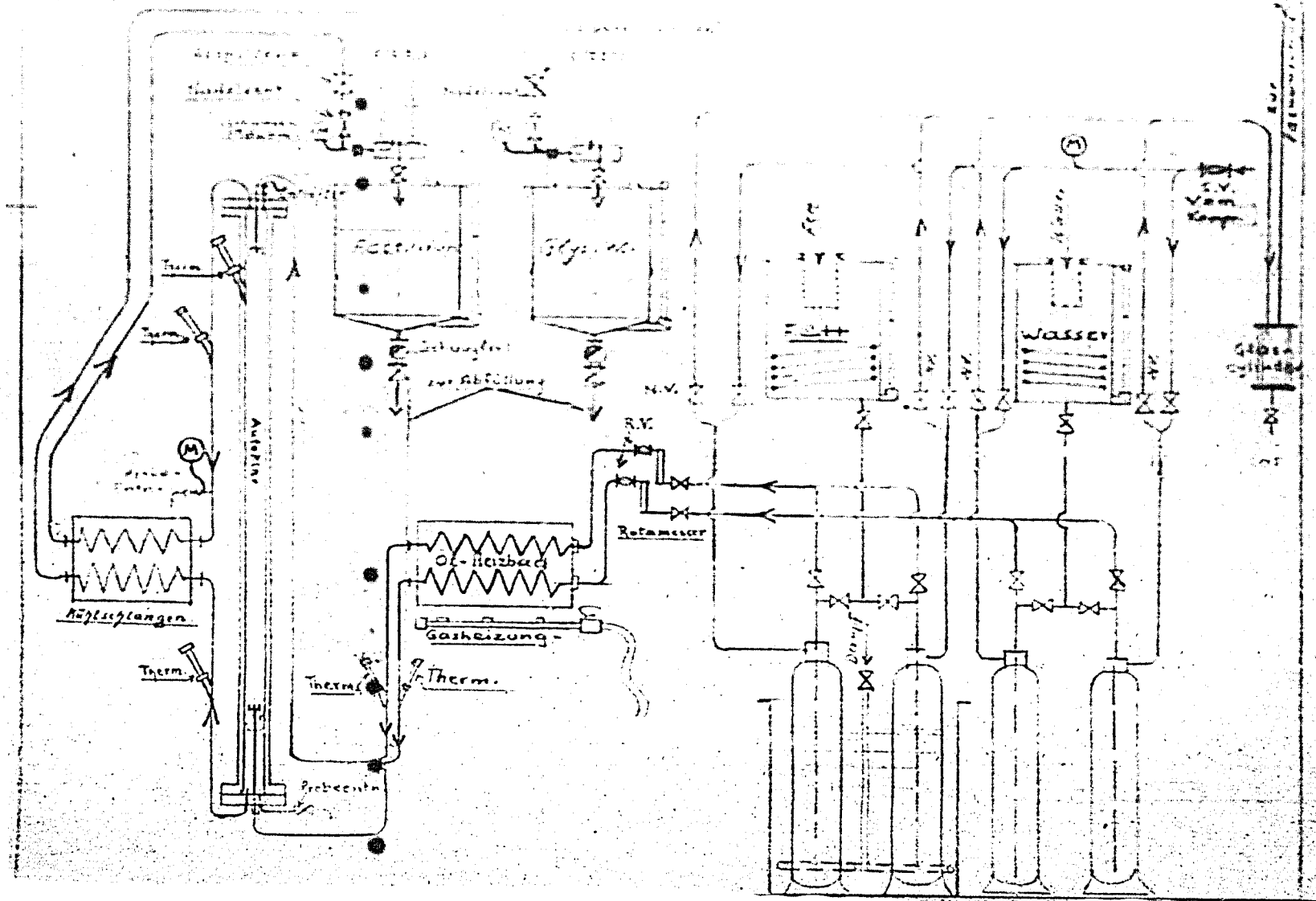
Bei den ersten Spaltversuchen zeigte es sich, dass die Heizung des Autoklaven nicht genügte. Zu einem Durchsatz von 38 l/St. Oel - Verhältnis Oel zu Wasser rund 2 : 1 - wurden 66,0 % bei einer Autoklaventemperatur von 185° unter Verwendung von ZnO als Katalysator gespalten. Die Verringerung des Durchsatzes auf 2/3 liess den Spaltgrad auf 78 % ansteigen. Nach der Verstarkung der Autoklavenheizung konnten die weiteren Versuche bei Temperaturen zwischen 240 und 250° durchgeführt werden. Der Autoklavendruck wurde auf 44 atü gehalten. Das Oel wurde dann bis zu 92 % gespalten.

Der Gehalt des Glycerinwassers konnte bis auf 25 % ohne Konzentration durch Nachverdampfen bei der Druckentspannung gesteigert werden.

Ohne Verwendung eines Katalysators sank der Spaltgrad auf 78 %.

Die Fettsäuren enthielten durchschnittlich 14 % Wasser. Auffällig war der hohe Glyceringehalt dieses Wassers, der bis zu 8,7 % betrug. Er ist auf die unzureichende Höhe des Spaltautoklaven zurückzuführen. Nach Verlängerung des Autoklaven um 3500 mm werden die Versuche fortgesetzt werden.

Die Arbeitsweise der Spaltung ist aus beiliegender Skizze zu erschen ; die genauen Ergebnisse der Spaltversuche sind tabellenmässig aufgezeichnet.



Zeitliche Verteilung der Produktion 1913, 2. u. 3. Q.

2622

Wagen Nr.	Zug	Zeitpunkt v. bis	Wagen		Sammelwagen		Zug		Spende			Zug				
			Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	Wagen	
2.112 Rnd	Füllzeit	12 00-12 05	30/25 200/25	170	350	-	-	70	-	-	70					
2.111 Rnd	Spallung	12 05-12 10	40/30 170/70	185	390	127	125	110	485	231	120	30				
L	Leerfahrt	12 10-12 15	42/30 170/175	-	-	220	350	-	70	-	70					
2.111 Rnd	Füllzeit	12 15-12 20	46/42 170/175	200	380	-	-	70	-	-	70					
2.110 Rnd	Spallung I	12 20-12 25	42/40 170/220	104	260	23	125	915	457	201	70	30				
L	F.										5	-				
	Leerfahrt	12 25-12 30	42/40 170/175	-	-	220	350	-	70	-	70					
2.139 Rnd	Füllzeit	11 05-11 10	40/40 205/257	158	330	-	-	70	-	-	70					
2.138 Rnd	Spallung I	11 10-11 15	41/44 230/250	70	210	55	175	1120	932	121	70	26				
3.	F.										30	8				
	Leerfahrt	11 15-11 20	45/41 230/240	-	-	220	350	-	70	-	70					

Kontrollkarte Spaltung von *Enterobacteriaceae* 1925 11.12.25

Datum	Zeit	Zeit	Zellen				Sporen				Sporensäure											
			100	1000	10000	100000	100	1000	10000	100000	100	1000	10000	100000								
7.12.25	Spülzeit 9 ⁰⁰ -13 ⁰⁰	48/42/71-25	715	220	-	-	715	-	71	25	25	25				2633						
8.12.25	Spaltung I 13 ⁰⁰ -18 ⁰⁰	48/42/35-24	110	220	47	110	1115	725	26	71	15	160	2697	122	121	123	71	720	1181	2474	781	
	" I											320	2101	1110	120	127	87	910	2222	2529	823	
	Leerfahrt 10 ⁰⁰ -12 ⁰⁰	48/42/35-24	-	-	115	320	-	525	70	-	-			730	90	123	81	610	4307	2657	911	
8.12.25	Spülzeit 9 ⁴⁰ -12 ⁰⁰	48/42/21-25	120	220	-	-	745	-	79			760	71									
8.12.25	Spaltung I 12 ⁰⁰ -17 ³⁰	48/45/22-25	77	220	49	65	171	357	320	70	14	140	709	735	115	151		620	1568	2491	633	
5. 12.25	" I									60	19	200	71	645	35	56	81	640	1643	2452	671	
	Leerfahrt 17 ³⁰ -18 ³⁰	48/45/22-25	-	-	129	220	-	523	70					740	120	162		620	1335	2477	711	
9.12.25	Spülzeit 9 ⁴⁰ -13 ⁰⁰	48/45/19-25	75	220	39.4	5.0	66.0	16.5	-	75		80	6.0									
10.12.25	Spaltung I 13 ⁰⁰ -17 ⁰⁰	48/44/19-25	136	300	137	220	1200	820	136	60	20	19	140	621	90	145		531	1882	2506	793	
6. 12.25	" I									66	18	18	14.5	70.3	70	100	8.4	633	1827	2466	742	
	Leerfahrt 17 ⁰⁰ -19 ¹⁵	48/44/23624	-	-	135.4	220	-	50	75					75.9	101	133		658	1962	2564	780	

Schweine-Fütterungsversuche mit Fett aus synthetischen
Vorlauffettsäuren.

2. Bericht.

Auf Grund des Ergebnisses der Fütterungs-Vorversuche war vorgeschlagen worden - vergl. Bericht vom 5. Oktober 1938 - Schweine über eine längere Zeit mit Fett aus C₆-C₁₁-P.-C.-Säuren zu füttern.

Zur Verfügung standen für diese Versuche 12 Schweine von ungefähr gleicher Größe. Die 6 schwächsten wurden als Versuchstiere genommen, während die anderen 6 als Kontrolltiere dienten. Das Futter war in Menge und Zusammensetzung genau gleich. Die Versuchstiere erhielten zusätzlich Öl unter das Futter gemischt.

Auszug aus dem Versuchsprotokoll.

5.10.1938. Wiegen der Schweine.

12.10.1938. Beginn der Fütterungsversuche. Zugabe von 333 ccm Öl = 320 g je Schwein und Tag verteilt auf 2 Mahlzeiten. Die Schweine gewöhnen sich langsam an den Fettzusatz. Im Befinden der Versuchstiere ist keine Veränderung festzustellen.

19.10.1938. Die tägliche Fettmenge wird auf 250 ccm je Schwein herabgesetzt. Die Schweine werden jetzt 3 mal täglich gefüttert. Die Fresslust der Tiere war daraufhin sehr gut.

28.10.1938. 2. Wägung.

31.10.1938. Der Fettzusatz wird wieder auf 333 ccm gesteigert.

5.11.1938. Der Zusatz wird auf 250 ccm verringert, da die Schweine auf einen größeren Zusatz hin schlecht frassen.

8.11.1938. Die Ölmenge wurde auf 325 ccm je Schwein gesteigert.

11.11.1938, 3. Wägung.

13. u. 14.11.1938, Mit der Oelfütterung wird ausgesetzt.

15.11.1938, Der tägliche Oelzusatz pro Schwein beträgt 325 ccm.

25.11.1938, 4. Wägung.

9.12.1938, 5. Wägung.

10.12.1938, Die Oelmenge wird auf 350 ccm gesteigert.

23.12.1938, 6. Wägung.

Gewichte der Schweine.

Versuchstiere Nr.	5.10.38	28.10.38	11.11.38	25.11.38	9.12.38	23.12.38
81	67,6	77,0	88,8	96,7	107,1	114,3
82	64,4	77,0	91,9	97,7	111,1	118,7
83	69,6	79,5	94,0	102,0	113,0	114,3
84	62,2	71,0	81,0	85,0	95,1	102,4
85	72,6	87,0	102,4	112,0	126,4	137,3
86	63,5	76,0	86,2	90,5	99,6	105,0
in Durchschnitt	66,65	77,91	90,81	97,31	108,71	115,33
Kontrolltiere Nr.	5.10.38	28.10.38	11.11.38	25.11.38	9.12.38	23.12.38
87	77,0	89,0	101,5	112,7	125,6	127,7
88	75,4	88,5	104,5	111,0	122,6	127,5
89	74,7	86,5	101,0	106,8	119,1	124,4
90	77,4	87,5	102,8	107,5	118,5	129,7
91	69,8	78,5	92,6	97,5	110,1	118,2
92	68,5	78,0	92,7	95,5	111,1	114,1
in Durchschnitt	73,8	84,66	99,18	105,16	117,83	123,51

Die durchschnittliche Gewichtszunahme eines Versuchstieres betrug in 11 Wochen 48,68 kg, eines Kontrolltieres 49,71 kg. Günstiger ist das Bild, wenn man die Gewichtszunahme in Prozenten zu dem Ausgangsgewicht ausdrückt. Die Gewichtszu-

nahme der Versuchsschweine beträgt 73 %, die der Kontrolltiere dann nur 67 %. Nach längerer Fütterung scheint sich bei den Schweinen ein Widerwillen gegen das Oel einzustellen, sie lassen gern das Oel im Futtertrog zurück. Dieser Widerwillen ist vermutlich auf den bitteren Nachgeschmack des Triglycerids der Capronsäure zurückzuführen. Es wird vielleicht zweckmässig sein, statt C_6-C_{11} -Vorlaufettsäuren nur C_8-C_{11} zur Veresterung zu verwenden. Vorläufig werden aber die Fütterungsversuche fortgesetzt bis sichere Ergebnisse vorliegen.

Herstellung von synthetischen Fetten.

Die Arbeiten über synthetische Fette wurden fortgesetzt. Die Veresterung selbst kann als gelöst betrachtet werden, die Raffination bereitet weiterhin Schwierigkeiten. Die Säurezahl der Fette liegt jetzt meist unter 0,2 - vergleichsweise hatte ein käufliches Speiseöl eine SZ von 0,3.

Die Dämpfung mit überhitztem Wasserdampf wurde erheblich verlängert, bis zu 24 Std. Die Fette sind dann von gutem Geschmack, aber nicht geruchfrei. Wäscht man sie nochmals mit Natronlauge, so verbessert sich der Geruch, dafür fehlt aber der spezifische Fettgeschmack, die Fette schmecken alt, es tritt Kratzen in Hals auf.

Durch längeres Erhitzen des Fetten unter Luftausschluss und weitere entsprechende Raffination war bisher keine Verbesserung zu erzielen.

Die Behandlung mit chemischen Mitteln führte vorläufig auch noch nicht zu besseren Fetten.

Schwierig war die Beurteilung der Fette, die Angaben über Geruch und Geschmack schwanken ausserordentlich. Merkwürdig sind auch die verschiedenen Angaben der Prüfer über die Haltbarkeit der Fette.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Alle Einzelheiten der hergestellten Fette sind aus der anliegenden Zusammenstellung zu ersehen.

Fell 13710

13710

Fell

Description	Fall	Sp.	S-2	O-2	I-2	CO-2	O-2	S-2	Average S-2				Average S-2				S-2	O-2	I-2	CO-2	O-2	S-2								
									5'	10'	15'	20'	5'	10'	15'	20'														
F31	6-4	40-40	3812	4000	1.4	737	00	110	3226	4000	32510	7000	4230	4155	230	4211	12500	241	3610	172	3621	205	267	464	1					
F32	4120	295	4700	22000	760	22500	013	3628	97	406	46	-9					
F33	3600	300	3305	12000	40	32000	04	3652	91	59	46	-7.5					
F34	4160	299	4210	24000	11	22200	033	3651	47	522	42	-2					
F35	4130	292	4130	31000	075	22600	015	3610	87	44	65	-9					
F36	4110	280	4910	30000	13	28300	020	3601	141	52	455	-9					
F37	4060	295	9285	26000	07	24000	021	3640	33	45	65	-8					
F38	3360	1510	3510	7371	4250	4000	212	5750	31000	12	28000	025	360	0.5	5.9	7.0	-8
F39	3200	1500	3550	7030	4250	420	290	2131	26000	08	26000	020	3586	17	442	6.5	-7
F40	4120	300	340	52000	14	29000	025	3625	125	5.0	6.7	-7					
F41	31600	632	32232	7030	.	4100	295	5832	31000	051	29000	018	3613	172	0.0	6.2	-8
W30R42	.	.	3956	4049	8.3	4.6	23.2	141	2890	200	3000	628	380	410	225	770	2350	17	2000	042	3597	245	42	6.2	-6					
30R43	.	.	5381	5485	8.4	6.7	0.0	165	4000	285	4285	8200	482	(Firm)	475	210	820	3650	43+10	3080	038	3491	29.5	111	69	-7				
316R44	8-9	41-42	3010	3027	145	228	0.0	185	290	10	300	4890	2930	2.650	275	3150	230	12	185	0.04	2853	24	4.2	8.4	-10					
312R45	6-9	48-50	2525	2532	119	223	0.0	222	3564	366	393	53	51.2	242	4.8	310	44	202	0.15	2347	0.15	3.2	10.1	-8						

2628

Entsäuerung von Fischöl durch Veresterung.

Die Hartung von Fischöl bereitete Schwierigkeiten. Es war zu rund $1/3$ gespalten und enthielt neben Schleimstoffen auch Fleischabbauprodukte und andere Verunreinigungen. Die Entfernung dieser einen grossen Katalysatorverbrauch bedingenden Begleitstoffe gelang nicht nach den üblichen Verfahren.

Durch Veresterung mit anschliessender Raffination des Oeles hoffte man zu einem leichter härtbaren Oel bei geringerem Katalysatorverbrauch zu kommen.

Eine grössere Reihe von Fischölproben wurden deshalb mittels Veresterung entsäuert und bis zu den verschiedensten Reinheitsgraden raffiniert und an Abteilung 41 gegeben.

No 304 Fischöl (vorbehandelt) SZ 133,4, VZ 186,8, JZ 123,5. Unter Normaldruck bis 246° verestert. SZ 7,7. Neutralisiert, gebleicht und gedämpft : SZ 11,0, VZ 187,5, JZ 103,2, OHZ 19,0.

No 305 Fischöl (roh) SZ 92,2, VZ 133,8, JZ 98,3. Enthielt 36 % Wasser. Bis 280° unter Normaldruck verestert. SZ 14,0. Nicht weiter raffiniert SZ 17,7, VZ 185,1, JZ 88,6.

No 303 Fischöl (vorbehandelt) SZ 140,2, VZ 188,9, JZ 127,6. Im Vacuum verestert, ohne Entsäuerung gebleicht und gedämpft. SZ 18,5, VZ 193,6, JZ 120,4, OH-Z 14,2.

No 302 Fischöl (roh) SZ 125,2, VZ 175,2, JZ 119,5. Verestert bis zu einer Temperatur von $225^{\circ}/5$ mm. SZ 15,0, OH-Z 35,5.

No 306 Fischöl (vorbehandelt) SZ 142,7, VZ 193,2, JZ 127,8, OH-Z 5,5. Verestert bei $252^{\circ}/5$ mm. SZ 4,0. Entsäuert, gebleicht und gedämpft. SZ 2,4, VZ 188,5, JZ 102,1, OH-Z 1,3.

No 312 Fischöl (vorbehandelt) SZ 142, VZ 193,5, JZ 126,9, OH-Z 10,0. Mit Glycerin im Ueberschuss (5%) verestert. Tem-

temperatur bis $286^{\circ}/12$ mm. SZ 6,0, VZ 183,5, JZ 90,6, OH-Z 4,9.

No 311 Fischöl (vorbehandelt) SZ 141,4, VZ 191,2, JZ 124,8, OH-Z 13,8. Glycerin wurde im Ueberschuss (5%) angewendet.

Nach Beendigung der Veresterung konnte bei $280^{\circ}/8$ mm freie Fischölsäure abdestilliert werden. SZ 1,7, VZ 187,2, JZ 93,7.

OH-Z 3,4. Nach der Neutralisation SZ 1,0, VZ 184,6, JZ 91,1.

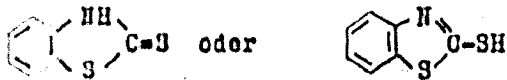
OH-Z 5,4. Nach der Bleichung SZ 4,0, VZ 184,8, JZ 91,0.

OH-Z 5,2.

Bei der Veresterung trat oft ein Schäumen auf. Bei der Entsäuerung konnten Emulsionen nicht immer vermieden werden. Auch die völlig veresterten Fischöle liessen sich nach dem Bleichen nur sehr schwer filtrieren. Durch Waschen der Oele mit konz. Schwefelsäure lässt sich die Filtrationsdauer wesentlich herabsetzen, aber nach Angaben von Herrn Dr. Umbach soll dann die Härtung schwieriger sein.

Soweit bisher Härtungsversuche mit den an Abteilung 41 gegebenen Proben durchgeführt worden sind, lässt sich an diesen ein wesentlicher Fortschritt gegenüber dem Ausgangsfischöl nicht feststellen.

Über die Härtungsergebnisse wird Herr Dr. Umbach berichten.

Versuche zur Löslichmachung von Mercaptobenzothiazol.

Gedacht war an eine Verwendung als Korrosionsschutzmittel. Die Löslichmachung sollte durch Anlagerung von Aethylenoxyd erfolgen. Versucht wurde die Anlagerung durch direktes Einwirken von Aethylenoxyd auf Mercaptobenzothiazol und auch in Gegenwart von Natriummethylat oder -äthylat. Die Umsetzungen wurden mit und ohne Lösungsmittel (Dekalin) vorgenommen. Eine Löslichmachung gelang nicht, selbst wenn man die Aethylenoxydmenge bis auf 24 Mol steigerte.

Perhydriertes Benzyl-β-naphthol.

Benzyl-naphthol : Aus Naphthol, Benzylchlorid und Zinkspänen in Benzol. Mit Alkali ausgezogen. Fraktioniert Kp₂ 192-210° OH-Z 222 ber. 239. Hydriert bei 245°.

Das perhydrierte Benzyl-naphthol ist stark viskos, es war schwach gefärbt.

Analyse Molgew.	235	OH-Z 186	C 83,83	H 10,2
ber.	250	224	81,53	11,5.

Betainrhodanid.

Zu 50 g Betainhydrochlorid in 500 ccm Alkohol gibt man 24,6 g Natriumrhodanid und erhitzt unter Rückfluss. Auf 60° abkühlen, filtrieren und das Betainrhodanid auskristallisieren lassen. Ausbeute 85 %. Kp. 167°.

Patentbeispiele zur Verwendung von Amidosulfonsäure.

1. Anmeldung D. 501.

Verfahren zur Herstellung von mit Wasser sprudelnden Pro-
dukten.

Badetabletten (brausend) lassen sich herstellen aus 24 Teilen Amidosulfonsäure und 21 Teilen Natriumbicarbonat. Die Tabletten sind bei Feuchtigkeitsausschluss gut haltbar. In Badewasser gebracht entwickeln die Tabletten heftig Kohlensäure.

Die Tabletten können mit Fluorescein oder Uranin angefärbt werden, ebenso können die Tabletten mit einer Nichtenadelkomposition parfümiert werden.

An Stelle von Natriumbicarbonat können auch 14 Teile Calciumcarbonat verwendet werden.

Ein Zusatz von Fettalkoholsulfonat zur Pressmasse empfiehlt sich nicht. Bei Zusätzen bis zu 1,5 % Fewa lässt sich die Masse noch gut vordrücken, die erhaltenen Tabletten sind jedoch nicht lagerbeständig, sie quellen beim Lagern stark auf. Höhere Fewaqualitäten machen die Masse schmierig.

2. Anmeldung D. 527.

Wasserlösliche, haltbare, Perverbindungen enthaltende Gemische.

Entwicklung von Sauerstoff.

Eine Mischung wird hergestellt aus : 17 T. Bariumsuperoxyd, 19,4 T. Amidosulfonsäure, 1,5 T. Braunerstein.

Die Mischung ist beständig, bei längerer Lagerung zerfällt das Gemisch. Ohne Zuschlagstoffe können die Tabletten nicht gepresst werden. In Wasserkontakt entwickelt das Gemisch stürmisch Sauerstoff.

Bereitung von H_2O_2 -Lösungen.

85 T. Bariumsuperoxyd werden mit 97 T. gut getrockneter Amidosulfonsäure innig gemischt. Die Mischung ist bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit beständig.

Die wässrige Lösung des Gemisches kann wie eine Wasserstoffsuperoxyd-Lösung verwendet werden. Das Gemisch enthält 4 % aktiven Sauerstoff.

Die Versuche, durch Kombination von Metallverbindungen und Amidosulfonsäure ein Mittel in die Hand zu bekommen, allgemein Gase leicht und gefahrlos herzustellen, schlugen zum größten Teil fehl.

Wolke

REEL NO 281-J

End of Item

No

113