

Karl Löffl

Technologie der Fette und Öle



Mit 283 Abbildungen

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.
Braunschweig 1920

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

ISBN 978-3-663-03078-2 ISBN 978-3-663-04267-9 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-663-04267-9

Alle Rechte vorbehalten

Vorwort.

Als Standardwerke, welche die Technologie der Fette und Öle behandeln, dürfen gelten das klassische Werk von Lewkowitsch, 1904, sowie die Werke von Hefter, 1906/1908, und von Ubbelohde-Goldschmidt.

Die Technologie von Lewkowitsch, von der die englische Ausgabe vor einigen Jahren eine Neuauflage erlebt hat, ist in allen Kulturstaaten verbreitet. Eine Neuauflage in deutscher Sprache kann bei aller Anerkennung ihrer Vorzüge in der gleichen Art wie früher heute nicht mehr unternommen werden. Der Hauptgrund liegt darin, daß der Stoff, der nur das Technologische betrifft, allzugewaltig angewachsen ist. In der von mir durchgeführten Arbeit konnte ich daher nur das Technologische behandeln. Chemie, Botanik und Analyse der Fette und Öle mußten unberücksichtigt gelassen werden.

Technologie ist die Lehre von der Technik, daher ist der Technologe der Theoretiker der Technik im Gegensatz zum Techniker, der der Praktiker der Technik genannt werden kann. Die Technologie der Fette und Öle behandelt infolgedessen in theoretischer Form die technischen Mittel, welche in der Praxis zur Gewinnung der Fette und Öle in Anwendung kommen. Die technischen Mittel zur Durchführung eines Prozesses können nun entweder chemische sein oder mechanische, oder aber, man bedarf für ein und denselben Vorgang beider zugleich. Die Durchführung der Pressung mit Seihpressen findet mit rein technischen, die Säuerung der Milch zur Margarinefabrikation mit rein chemischen Mitteln statt, während zur Härtung eines Oles mit Wasserstoff technische und chemische Mittel zugleich notwendig sind.

Die Technologie der Fette und Ole in engerem Sinne darf daher nur die Verfahren zur Durchführung der Gewinnung der Fette und Öle behandeln, nicht aber auch das, was über Chemie und Analyse dieses Gebietes bekannt ist.

Die Berücksichtigung dieser These stelle ich nicht aus theoretischen Gründen, sondern weil es unökonomisch ist, Technologie, Chemie und Analyse in einem Werke zu behandeln. Der chemische Teil eines solchen Werkes ist zehn und mehr Jahre brauchbar, bis ein Ergänzungsband oder eine Neubearbeitung nötig ist. Der botanische Teil hat noch länger keine Auffrischung nötig. In der Technik dagegen sucht mit Windeseile eine Firma die andere, ein Land das andere zu überflügeln. Warum also drei so ungleiche Pferde an den gleichen Wagen spannen. Warum den Chemiker, den Analytiker mit drei Bänden für ihn Unbrauchbares belasten, so daß er alle vier Bände nicht kauft. Warum dem Techniker, der alle fünf Jahre einen neuen Band möchte, auch stets wieder die gleiche Chemie und Analyse aufdrängen. Für Enzyklopädien

ist heute selbst in Deutschland wenig Platz mehr und das Ausland will nur noch ganz eng im Thema begrenzte Spezialwerke, deren Anschaffungspreis ein nicht zu hoher ist, so daß eine Neuauflage in kurzer Zeit möglich ist; man will also „Lebende Bücher“, keine verstaubten Wälzer.

Was die Disposition der Arbeit anlangt, so mußte im Hinblick auf das eben Gesagte:

1. das Thema nur rein auf die Technik beschränkt und der Chemie nur in einer kleinen Einführung Raum gegeben werden; und
2. zeitlich nur die Zeit von 1904 bis 1924 behandelt und nur soweit es zur Einführung da und dort nötig war, weiter zurückgegriffen werden.

Den genannten großen Werken habe ich Zusammenstellungen und Tafeln, die die Technik interessieren, entnommen. Da die Patentliteratur, die doch für den Techniker und auch den modernen Technologen fast das Wertvollste ist, in den drei Werken nur sehr stiefmütterlich behandelt wurde, wäre es für eine vollständige Technologie nötig gewesen, mindestens bis 1884, also noch 20 Jahre weiter zurückzugehen. Da aber zur Durchführung nochmals 300 Seiten nötig gewesen wären und schließlich auch schon vieles unwesentlich geworden ist, selbst für den, der die Entwicklungsgeschichte der heutigen Technik kennenlernen will, sei er Technologe oder Konstrukteur, so wurde über diese Periode und deren Vorzeit nur referierend hinweggegangen. Soweit möglich wurden aber die Patentnummern der Länder gegeben für den, der auch auf diese Zeit näher eingehen und die Entwicklung einer Maschine, einer Apparatur oder eines Verfahrens ab ovo verfolgen will.

Die Untergliederung der einzelnen Abschnitte wurde daher wie folgt vorgenommen:

- I. Teil: Einführung und referierender Überblick bis 1904 nebst Patentliste bis zu diesem Zeitraum.
- II. Teil: Die Fortschritte der letzten 20 Jahre, also 1904 bis 1924 nebst Patentliste.
- III. Teil: Moderne Anlagen, die heute im Betriebe, und die damit erzeugten Produkte.

Durch diese Art der Ausführung meiner Arbeit glaube ich einerseits zu Lewkowitsch' Chemie und Analyse einen neuen Band Technologie gegeben zu haben. Andererseits können die Besitzer des großen Handbuches von Ubbelohde, das ich als Chemie, Analyse und Botanik anspreche, in dem auch das Technologische bis 1910 enthalten ist, das vorliegende Werk als Fortsetzung hinsichtlich der reinen Technologie bis Anfang 1925 ansehen.

Den Mitarbeitern sowie den Apparatebaufirmen sei für ihre Unterstützung herzlicher Dank ausgesprochen.

Berlin, im Oktober 1926.

Karl Löffl.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Erster Abschnitt: Chemie der Fette und Öle	5—84
1. Kapitel: Bildung und Vorkommen	5
2. „ Glycerin	7
3. „ Fettsäuren	14
Fettsäuresynthesen	14
1. Durch Einwirkung von Sauerstoff	14
2. Durch Grignardsche Synthese und ähnliche Verfahren	36
3. Durch Einwirkung von Ozon	43
4. Kapitel: Analyse	82
Zweiter Abschnitt: Gewinnung der Fette und Öle	85—360
1. Kapitel: Rohstoffe und deren Produktion	85
2. „ Gewinnung der pflanzlichen Fette und Öle	95
Lagerung	95
Reinigung der Saaten	100
Zerkleinern, Mahlen der Saaten	103
Schälen und sonstige Bearbeitung. Vorwärmen	113
Pressen	118
1. Spindelpressen	118
2. Hydraulische Pressen	119
3. Kontinuierliche Pressen	135
Hilfsapparate für Pressen	140
Preßanlagen	144
3. Kapitel: Gewinnung durch Extraktion	150
Lösungsmittel	158
Schwefelkohlenstoff	159
Benzin. Benzol. Äther	160
Aceton. Trichloräthylen. Tetrachlorkohlenstoff	161
Schweflige Säure	162
Extraktionsapparate und Extraktionsverfahren	163
Extraktionsanlagen	182
4. Kapitel: Gewinnung der tierischen Fette und Öle	189
Trockenschmelze	193
Schmelzen mit Wasser	195
Besondere Konstruktionen	197

	Seite
Extraktion	200
Fettgewinnung aus Kadavern	205
Abwässer	211
5. Kapitel: Die Raffination der Fette und Öle	214
Verunreinigungen	215
Raffinationsmethoden	216
Reinigung von Eiweiß, Schleim und Leimsubstanzen	224
„ von freien Fettsäuren	225
Bleichen. Bleichen durch Absorption	231
Bleichen auf chemischem Wege	241
I. Bleichung durch Oxydation	241
II. „ „ Reduktion	248
Reinigung von Geruchs- und Geschmacksstoffen	251
Raffinationsanlagen	269
6. Kapitel: Pflanzliche Fette und Öle	276
Trocknende Öle. Leinöl	276
Holzöl	278
Mohnöl	280
Sonnenblumenöl	281
Sesamöl	285
Cottonöl	289
Sojabohnenöl	298
Olivenöl	299
Erdnußöl	306
Ricinusöl	312
Kokosöl	315
Palmöl	319
Palmkernöl	323
7. Kapitel: Tierische Fette und Öle	325
Landtiere. Rindertalg	325
Hammeltalg	329
Schweinefett	330
Butter	333
Seetiere. Fischöle. Heringsöl	349
Menhadenöl	353
Leberöle	354
Trane. Waltrane	359
Robbentran	362
Dritter Abschnitt: Verarbeitung der Fette und Öle	363—499
1. Kapitel: Kunstspeisefette	363
Margarine	363
Mischfette	387
Pflanzenbutter	389
2. Kapitel: Fetthärtung	390
Hydrierung durch chemische Mittel	390
Elektrolytische Methoden	391
Katalytische Methoden mit Edelmetall	391
Hydrierung mit unedlen Metallen	392

	Seite
Herstellung des Katalysators	394
Apparatur	398
3. Kapitel: Fettspaltung	414
Allgemeines	414
Autoklavenspaltung	415
Säurespaltung	426
Twitchellsplaltung	429
Die Fermentspaltung	446
Technische Herstellung des Enzyms	446
Aufarbeitung der Fettsäuren	453
Destillation der Fettsäuren	457
Ausführung der Destillation	458
Aufarbeiten der Destillate	470
Glyceringewinnung	477
Konzentration	483
Destillation des Rohglycerins	486
Tabellen, die für den Destillateur von Glycerin von Wichtigkeit sind	495
Namenregister	501
Sachregister	505
Alphabetisches Tabellenverzeichnis	510

Einleitung.

Die Bezeichnung Fette und Öle ist an sich eine laienhafte, denn es gibt keine Grenzlinie zwischen beiden, und, um nur ein Beispiel anzuführen, Kokosöl ist, wie schon sein Name sagt, im Erzeugerlande, den Tropen, ein Öl und bei uns ein ganz festes Fett. Mit Palmkernöl ist es dasselbe. Man müßte somit, wenn man eine Trennung auch für Wissenschaft und Technik herbeiführen wollte, eine Standardtemperatur etwa 15°C annehmen, und was darunter flüssig ist als Öl, und was bis zu dem Temperaturgrad noch fest als Fett bezeichnen. Dazu ist eine Definition für „fest“ nötig. Als „fest“ kann man betrachten eine Fettsubstanz, die flüssig in eine Glasröhre von 20 mm lichter Weite und 50 mm Länge gegossen wurde und 12 Stunden bei nicht unter 15° erkaltet ist, beim Wagerechtleger der Röhre seinen Spiegel nicht verändert oder gar ausfließt. Man kann demnach definieren „Fette sind Gemische der Glycerinester von Fettsäuren, die bei 15°C keines Gefäßes bedürfen, um ihre Form zu behalten“. Öle sind Gemische von Glycerinestern der Fettsäuren, die bei 15°C noch eines Gefäßes bedürfen, um ihre Form zu behalten. Mag die gegebene Definition mangelhaft sein, so kann man darauf nur antworten, daß bisher in der maßgebenden Literatur niemand eine Definition versucht hat, sondern dieser Punkt stets, wenn auch manchmal mit vielen zwecklosen Worten, umgangen wurde.

Die weitere Einteilung ist für den Technologen weniger nach physikalischen oder chemischen Gesichtspunkten als nach Herkunft zu geben, und nach der Art der technischen Gewinnung. Die Einteilung von Hefter, die auch anderwärts zu finden ist, ist für den Lernenden ganz gut, obwohl ja auch Hefter sich nicht streng daran hält. Aber auch die Einteilung, die Hefter für seinen Stoff gewählt hat, ist für diese Arbeit infolge seiner noch engeren Beschränkung auf das Technologische im engsten Sinne des Wortes als der Lehre über die Technik nicht angewandt, sondern die Gesichtspunkte für die vorliegende Stoffeinteilung sind:

I. Chemie der Fette und Öle.

In diesem Abschnitt wird nach einer kurzen chemischen Definition der Fette und Öle über deren Entstehung im Tier- und Pflanzenkörper was darüber bekannt ist gesagt und dann die wichtigsten chemischen Körper aufgezählt, aus denen die Fette bestehen, also Glycerin und die hauptsächlichsten Fettsäuren, unter kurzer Erwähnung des früher Bekannten, und dann die für die Technik wichtigen Arbeiten zur Gewinnung von Glycerin und Fettsäuren auf chemischem Wege gegeben.

II. Gewinnung der Fette und Öle.

1. Rohstoffe und deren Produktion.

Hinsichtlich der Rohstoffe und besonders deren Produktionsmengen ist in der Literatur nur sehr wenig zu finden, und alle Bearbeiter dieses Gebiets beschränken sich auf ungefähre Angaben, wenn sie nicht überhaupt nur und dann auch nur unvollständig, wie bei den animalischen Fetten, die Zahlen der Schlachtungen angeben.

2. Reine Technologie.

Sie wurde eingeteilt in:

Gewinnung von pflanzlichen Fetten und Ölen durch Pressen.

Gewinnung von pflanzlichen Fetten und Ölen durch Extraktion.

Gewinnung von tierischen Fetten und Ölen durch Ausschmelzen und Auskochen.

Raffination der Fette und Öle.

Die wichtigsten pflanzlichen Fette und Öle.

Die wichtigsten tierischen Fette und Öle.

Bei der Gewinnung der pflanzlichen Öle und Fette wurde zunächst die Lagerung der Saaten besprochen, dann die Reinigung, Vortrocknung und Zerkleinerung der Saaten, die nun so vorbereitet in der Technik durch Pressen oder Extraktion entölt werden. Von den dazu verwendeten Pressen wurden besonders die modernen Seiher-Pressen und daran anschließend die kontinuierlichen Pressen behandelt. Bei der Extraktion ist zunächst auf die Streitfrage Pressen oder Extrahieren eingegangen und der Vorteil der Extraktion durch Berechnung belegt. Von den zahlreichen Extraktionsapparaten, die gegliedert wurden je nachdem, ob sie nach dem System der Verdrängung, der Anreicherung

oder im kontinuierlichen Verfahren arbeiten, wurden die älteren Systeme, die heute ja doch nicht mehr gebaut werden, zum größten Teil nur dem Namen nach genannt unter Anführung der entsprechenden Patente oder der Literatur. Bei der Gewinnung der tierischen Fette und Öle wurde ebenfalls unterschieden, ob sie durch Trockenschmelze, Naßschmelze oder Extraktion hergestellt werden. Daran anschließend werden die verschiedenen pflanzlichen Fette und Öle und die zu ihrer Gewinnung eingeschlagenen Verfahren näher beschrieben und womöglich Anlagen zu ihrer Herstellung im Aufriß gegeben. Analog schließt sich daran eine Zusammenstellung der tierischen Fette und Öle. Dem Schluß der reinen Technologie, der Raffination der nach den vorgehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte, wurden untergegliedert die vier Operationen des Klärens, Entsäuerns, Bleichens, Dämpfens und Desodorisierens.

III. Verarbeitung der Fette und Öle.

1. Speisefette.

Wie nachstehend in den Ausführungen über Fettverbrauch nachgewiesen ist, dienen drei Viertel der Fetterzeugung für Genußzwecke und nur ein Viertel für technische Zwecke. Die Speisefette wurden in natürliche Fette geteilt, das sind Fette, die einheitlicher Herkunft sind, d. h. die nicht, wie die Kunstspeisefette, Schmelzgemische, aus verschiedenen pflanzlichen Fetten und Ölen oder aus pflanzlichem und tierischem Material hergestellt sind, und im Kunstspeisefette.

2. Fetthärtung.

Das Kapitel Fetthärtung, das sich in den Standardwerken meist überhaupt nicht findet, wurde so eingehend es der Platz nur irgend gestattete besprochen; es wurde eingeteilt in die drei Abschnitte Theorie, Patentliteratur und Technik, wobei es hinsichtlich der Patente nur möglich war, die Patentansprüche selbst, nicht den ganzen Text der Patente, deren Zusammenstellung für den Techniker, der sich abseits großer Bibliotheken und des Patentamts befindet, Bedürfnis gewesen wäre, zu bringen.

Hinsichtlich der Technik der Fetthärtung wurde dem Katalysator bzw. dessen Herstellung entsprechender Raum gewidmet, wie auch die Apparatur für die Härtung selbst eingehende Besprechung fand. Da die Beurteilung der gehärteten Fette noch immer keine einheitliche ist, war es nötig, über die gehärteten Fette die verschiedenen Urteile zu registrieren und vor allem den Verbraucher dieser Fette über die

Meinung anderer zu orientieren, ihm selbst aber das Urteil über die Verwendungsmöglichkeit für seinen Verwendungszweck zu überlassen.

3. Fettspaltung.

Die Fettspaltung, die in der Praxis durch Alkalien, alkalische Erden geschieht, oder im Autoklaven vorgenommen wird, oder in offenen Gefäßen durch Reaktive oder Enzyme, wurde nach diesen Verfahren in Abschnitte eingeteilt, wobei auch die Spaltung durch konzentrierte Säure erwähnt wurde, die heute wohl nicht mehr praktisch ausgeführt wird.

Chemie der Fette und Öle.

Erstes Kapitel.

Bildung und Vorkommen.

Über die Entstehung der Fette und Öle im Tierkörper, wie auch bei den Pflanzen, ist noch sehr wenig bekannt, und gerade diesem doch so wichtigen Gebiet hat die Physiologie, sowohl die Botaniker wie die Zoologen und Mediziner im Verhältnis zu den anderen physiologischen Vorgängen, wie der Ernährung, des Wachstums und der Krankheitserscheinungen, wenig Aufmerksamkeit geschenkt und Zeit gewidmet. Die Resultate sind daher auch recht dürftig.

Bei den Pflanzen kann man heute als feststehend annehmen, daß bei ihnen nach der Baeyerschen These: Kohlensäure—Kohlenoxyd Wasser—Formaldehyd—Formose wohl nur die Kohlenhydrate allein als Substanz für die Fettbildung angesehen werden können. Es ist anzunehmen, daß neben dem Hauptvorgang der Molekülvergrößerung der Kohlenhydratmole und der Wasserabspaltung, also gewissermaßen der Kondensation und Substanzverdichtung durch Anreicherung des Kohlenstoffgehalts im Verhältnis zum Hydratgehalt, ein zweiter der Fettbildung unter Sauerstoffabspaltung geht. Diese Verdichtung, die von der Formose und den übrigen noch wasserlöslichen Zuckern zu Stärke und zu den Lignin- und Suberinkörpern führt, führt andererseits im geringeren Maßstab zu Kondensaten, die Sauerstoff aus dem Molekül abgegeben haben, dabei noch mehr wasserunlöslich geworden sind zu Fettkörpern. Wodurch diese Kondensationsvorgänge geschehen und, wie sie sich abspielen, ob Enzyme oder andere chemisch heute noch nicht faßbare Substanzen in Frage kommen, ist völlig dunkel. Nach G. Gerber bildet sich das Öl in der Olive aus Mannit, dem Zucker der Olive. Einen Lichtblick über die chemische Synthese des Fettes im Pflanzenkörper können höchstens die Untersuchungen von Harries bzw. dessen japanischen Schülern über den Stocklack von *Rhus toxicodendron* bilden. Hier wurden einige Zwischenstufen bis zur fertig gebildeten Lackschicht festgestellt, die ein Körper, der chemisch aus einem hydrozyklischen Ring und einem aliphatischen Fettsäureradikal besteht, also ein Mischling, oder besser ein Kondensat aus einem ätherischen Öl und einem fetten Öl darstellt.

Bei den Fetten, die aus dem Tierkörper stammen, ist die Genesis noch dunkler. Hier hat man bisher gefunden, daß alle drei Nährstoff-

klassen: Kohlenhydrate, Fette und Eiweißstoffe, zur Fettbildung im Tierkörper dienen können, und daß hinsichtlich der Fette eine direkte Resorption ohne Veränderung durch die saure Magen- und die alkalische Dünndarmverdauung stattfindet. Aber die Fette können auch durch die Gallensubstanz, durch Pankreas und Lipase und andere Verdauungsfermente eine Spaltung erleiden. Diese Spaltung findet nicht allein im Sinne des Fettchemikers in Fettsäure und Glycerin und Verseifen der Fettsäuren durch organische basische Substanzen statt, sondern es entstehen auch ganz andere Spaltstücke und vor allem findet auch eine Reduktion des Säureradikals und andererseits Bindungen an Eiweißradikale statt. Eines steht aber physiologisch sowohl für Tier- und Pflanzenfett fest, daß beide für den Körper die Aufgabe haben, als Reservestoffe zu dienen und in den Zeiten, in denen eine andere Nährstoffaufnahme nicht möglich oder diese sehr verringert ist, der lebende Tier- und Pflanzenkörper auf das Fett ebenso wie die Pflanze auf die Reservestärke zurückgreift. Deshalb ist besonders in den Samen und auch im tierischen Ei stets beträchtlicher Fettgehalt vorhanden. Sonst können sich aber auch in den Zellen aller Körperteile bei Pflanze und Tier Fetttröpfchen im Zellplasma schwimmend finden. Die Fettbildung in den zu den einzelligen und somit zu den einfachsten Pflanzen gehörenden Saccharomycesarten hat besonders P. Lindner studiert. Aber auch ihm ist es in diesem an sich einfachen Falle, wo doch alles gleichsam auf den kleinsten und einfachsten Nenner gebracht ist, nicht gelungen, die Fettsynthese aufzuklären, wohl aber bei einem Vertreter dieser Pilzart die Fettbildung durch geeignete Ernährung zu vervielfachen. Physiologisch kann man die Fette ihrer chemischen Struktur wegen und auch auf Grund ihres kalorischen Effekts als ein Mittelding zwischen Kohlenhydrat und Eiweiß ansprechen.

Eine erhöhte Fetterzeugung bei den Tieren wie Pflanzen ist dann zu erreichen bzw. findet dann vor allem statt, wenn einerseits Überernährung stattfindet und andererseits eine Fortpflanzung nicht vor sich geht. Öle und Fette sind also heute noch immer reine Naturprodukte, d. h. es ist nicht möglich, sie künstlich in einer für den Gesamtkonsum in Betracht kommenden Menge künstlich herzustellen. Chemisch gesprochen, sind sie Glycerinester der Fettsäuren. Entsprechend ihres chemischen Charakters als Ester sind sie neutrale Körper und der ihrer anderen Bezeichnung für Ester gemischte Äther wie die eigentlichen Äther Oxyde organischer Gruppen. Sie unterscheiden sich aber von diesen dadurch, daß der Sauerstoff in ihnen nicht zwei Alkylgruppen, sondern eine Äthyl- und eine Acetylgruppe verbindet. Als Ester sind sie den Salzen analoge Verbindungen, bei deren Entstehen die Alkohole, das will sagen die organischen Hydroxylgruppen, die Rolle der Basen bzw. der anorganischen Hydroxylgruppen

vertreten. Ebenso wie sich nun die Metallhydroxyde und der Wasser-
austritt mit Säuren zu Salzen verbinden, so verbinden sich die Alkohole
mit Säuren zu Ester. Angenommen, die Fettsäuren und das Glycerin
wären in unbeschränkten Mengen zugänglich, ohne natürlich aus Fetten
und Ölen erst gewonnen werden zu müssen, so wäre es immer noch
fraglich, ob dann die Herstellung von Fetten und Ölen in einer den
natürlich vorkommenden gleichwertigen Form möglich wäre. Die direkte
Esterbildung aus Alkohol und Säure ist nämlich eine nur sehr träge
verlaufende Reaktion, die auch bei noch so langer Einwirkungsdauer
nie vollständig zu Ende geht. Der Grund hierfür ist bekanntlich der,
daß beim Erhitzen der Ester mit Wasser diese wieder in Alkohol und
Säure gespalten werden. Die Reaktion der Esterbildung ist daher stets
umkehrbar, d. h. das bei der Esterbildung entstehende Wasser wirkt
wieder spaltend auf den eben gebildeten Ester, und die Reaktion findet
bei einem gewissen Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Alkohol,
Ester und Wasser ihr Ende. Auch wenn man für die fortlaufende
Beseitigung des Wassers auf übliche Weise durch Zusatz wasserbinden-
der Mittel, wie konzentrierte Schwefelsäure, calcinierte Salze usw. sorgt,
gelingt die vollständige Veresterung der Komponenten nicht völlig.
Auch die anderen möglichen Mittel, wenigstens den einen Teil, entweder
den Alkohol oder die Säure, ganz zu binden, gelingt praktisch nicht.
Der dazu eingeschlagene Weg ist bekanntlich der, daß man zur Störung
des Gleichgewichtszustandes Alkohol oder Säure in beträchtlichem Über-
schuß anwendet, dabei würde man, selbst wenn dies gelänge, ein End-
produkt erhalten, das durch den Überschuß an Fettsäuren oder Glycerin
verunreinigt wäre, wovon es erst durch kostspielige Prozesse wieder
befreit werden müßte. Zwar hat H. H. Franck in der Kriegszeit syn-
thetisch Fette hergestellt, jedoch ist über die Menge der auf diese
Weise hergestellten Fette noch über die Fette selbst außer in der von
Franck selbst herausgegebenen Schrift nichts bekannt geworden. Jeden-
falls kann man sagen, daß sie trotz dieses Versuches praktisch bis heute
unmöglich ist.

Etwas verbessert haben sich in den letzten 20 Jahren die Aus-
sichten zur synthetischen Herstellung der beiden Komponenten, des
Glycerins und der höheren hier in Betracht kommenden Fettsäuren.

Zweites Kapitel.

Glycerin.

Glycerin, $C_3H_5O_3$, wurde von Scheele 1779 entdeckt, als er
Bleipflaster aus Olivenöl herstellte und das Wasser, in dem er das Pflaster
malaxierte, süß schmeckte. Glycerin ist eine farblose und geruchlose
sirupartige Flüssigkeit von süßlichem, konzentriert brennendem Ge-

schmack. Auf etwas unter 0° C abgekühlt, erstarrt es in rhombischen Kristallen, die bei 21° C wieder schmelzen.

Siedep. 760 mm = 290° C,	bei 10 mm = 162—163° C,
bei 50 „ = 210°,	bei 0,25 „ = 143°.
bei 12,5 „ = 179,5°,	

Es zieht begierig Wasser an, bis es etwa 70 prozentig geworden ist, wo dann der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Es läßt sich mischen mit anderen Alkoholen, wie Glykol, Äthylalkohol, in einem Gemisch von Alkohol und Äther, schwer in Äther allein (1:500). Unlöslich in Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und in Fetten und Ölen. Andererseits löst es eine Reihe anorganischer Stoffe, so lösen nach Klewer 100 Tle. Glycerin:

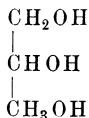
Kristallisierte Soda	98	Tle.
Borax	60	„
Chlorzink	50	„
Alaun	40	„
Jodkali	40	„
Kupfervitriol	30	„
Eisenvitriol	25	„
Bromkalium	25	„
Bleiacetat	20	„
Ammoniumcarbonat	20	„
Arsenige Säure	20	„
Ammoniumchlorid	20	„
Bariumchlorid	10	„
Kupferacetat	10	„
Quecksilberchlorid	7,5	„

dann

Gips	0,975	„
Eisenolet	0,71	„
Magnesiumolet	0,94	„
Calciumolet	1,18	„

welch letztere Angaben für die Technik von Wichtigkeit sind, sowohl hinsichtlich des Materials, der Apparatur als auch hinsichtlich der Vorreinigung vor der Destillation. Viel benutzt wird in der Betriebspraxis die nachstehende Tabelle zur Bestimmung des Glyceringehaltes.

Glycerin ist ein dreiwertiger Alkohol von der Strukturformel

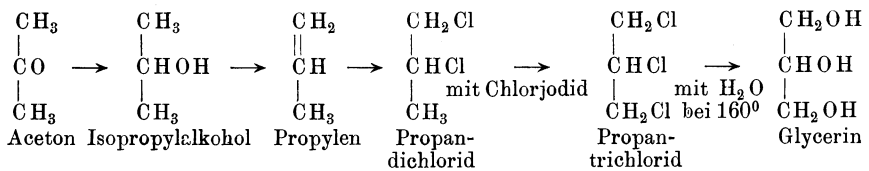


Es ist das Bindeglied, das die drei Fettsäurereste in großen Fettmolekülen zusammenhält. Glycerin wurde zuerst hergestellt von Wirtz. Aus Allyljodid stellte er Tribromhydrin her, das er mit Silberacetat in Triacetin überführte, welches sich durch Ätzbaryt verseifen läßt. Friedel und Silva führten die Totalsynthese aus, und zwar gingen sie

Spezifisches Gewicht und Brechungsindex wässriger
Glycerinlösungen. (Nach Lenz.)

Wasser- freies Glycerin	Spez. Gew. bei 12 bis 14° C	Brechungs- index bei 12,5 bis 12,8 ° C	Wasser- freies Glycerin	Spez. Gew. bei 12 bis 14° C	Brechungs- index bei 12,5 bis 12,8 ° C	Wasser- freies Glycerin	Spez. Gew. bei 12 bis 14° C	Brechungs- index bei 12,5 bis 12,8 ° C
100	1,2691	1,4758	66	1,1764	1,4249	33	1,0852	1,3758
99	1,2664	1,4744	65	1,1733	1,4231	32	1,0825	1,3745
98	1,2637	1,4729	64	1,1702	1,4213	31	1,0798	1,3732
97	1,2610	1,4715	63	1,1671	1,4195	30	1,0771	1,3719
96	1,2587	1,4700	62	1,1640	1,4176	29	1,0744	1,3706
95	1,2557	1,4686	61	1,1610	1,4158	28	1,0716	1,3692
94	1,2531	1,4671	60	1,1582	1,4140	27	1,0689	1,3679
93	1,2504	1,4657	59	1,1556	1,4126	26	1,0635	1,3666
92	1,2478	1,4642	58	1,1530	1,4114	25	1,0635	1,3652
91	1,2451	1,4628	57	1,1505	1,4102	24	1,0608	1,3639
90	1,2425	1,4613	56	1,1480	1,4091	23	1,0580	1,3626
89	1,2398	1,4598	55	1,1455	1,4079	22	1,0553	1,3612
88	1,2372	1,4584	54	1,1430	1,4065	21	1,0525	1,3599
87	1,2345	1,4569	53	1,1403	1,4051	20	1,0498	1,3585
86	1,2318	1,4555	52	1,1375	1,4036	19	1,0471	1,3572
85	1,2292	1,4540	51	1,1348	1,4022	18	1,0446	1,3559
84	1,2265	1,4525	50	1,1320	1,4007	17	1,0422	1,3546
83	1,2238	1,4511	49	1,1293	1,3993	16	1,0398	1,3533
82	1,2212	1,4496	48	1,1265	1,3979	15	1,0374	1,3520
81	1,2185	1,4482	47	1,1238	1,3964	14	1,0349	1,3507
80	1,2159	1,4467	46	1,1210	1,3950	13	1,0332	1,3494
79	1,2122	1,4453	45	1,1183	1,3935	12	1,0297	1,3480
78	1,2106	1,4438	44	1,1155	1,3921	11	1,0271	1,3467
77	1,2079	1,4424	43	1,1127	1,3906	10	1,0245	1,3454
76	1,2042	1,4409	42	1,1100	1,3890	9	1,0221	1,3442
75	1,2016	1,4395	41	1,1072	1,3875	8	1,0196	1,3430
74	1,1999	1,4380	40	1,1045	1,3860	7	1,0172	1,3417
73	1,1973	1,4366	39	1,1017	1,3844	6	1,0147	1,3405
72	1,1945	1,4352	38	1,0989	1,3829	5	1,0123	1,3392
71	1,1918	1,4337	37	1,0962	1,3813	4	1,0098	1,3380
70	1,1889	1,4321	36	1,0934	1,3798	3	1,0074	1,3367
69	1,1858	1,4304	35	1,0907	1,3785	2	1,0049	1,3355
68	1,1826	1,4286	34	1,0880	1,3772	1	1,0025	1,3342
67	1,1795	1,4267						

vom Aceton aus. Die einzelnen Stadien seien angeführt, da sie für die später gegebene Gewinnung des Glycerins durch Gärung im Vergleich von Wert sind.



Natürlich haben diese beiden Methoden keine Bedeutung für die Praxis. Eine technisch, d. h. wirtschaftlich konkurrenzfähige Synthese gibt es bis heute nicht. Glycerin wird daher ausschließlich aus Fett gewonnen. Für den Friedensbedarf genügt das so hergestellte Quantum und ist auch der Preis ein erschwinglicher, nur als im Kriege die Sprengstoffindustrie in Deutschland ungeheure Mengen Nitroglycerin liefern sollte, reichte das aus Fett gewonnene Glycerin nicht aus, zumal ein großer Teil des Fettes für die Ernährung unumgänglich nötig war. Schon früher war es bekannt, daß beim Vergären zuckerhaltiger Lösungen und Pflanzensäften durch Hefe geringe Mengen Glycerin entstehen. Man hat daher, wie nachstehend ausgeführt wird, versucht, die Destillationsrückstände von Weinen, vergorener Melasse, Getreide-, Rüben-, Kartoffelmaischen und allgemein die Rückstände aller Stoffe, welche einer alkoholischen Gärung unterworfen waren, auf Glycerin zu verarbeiten. Die ursprünglich anfallenden Flüssigkeiten enthielten 1 bis 3 Proz. Glycerin, aber daneben große Mengen anderer Stoffe, die beim Abdestillieren des Wassers sirupartige Rückstände ergaben. Der nächste Weg war daher, diese Schlempen wie die Seifenunterlaugen zu behandeln, d. h. zu reinigen, zu konzentrieren und dann zu destillieren. Hinsichtlich der Reinigung hat man zuerst vorgeschlagen, den konzentrierten Rückstand mit Kalk gesättigt mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum zu destillieren. Die Masse bläht sich aber dabei so stark auf und es findet eine so starke Zersetzung unter Gasbildung statt, daß ein geregelter Destillationsbetrieb unmöglich ist. Besser ging es schon, wenn man die neutralisierte Schlempe rasch auf 280° erhitzte und dann ohne Vakuum das Wasser abdestillierte oder intermittierend Vakuum anlegte. Auf eine solche Destillationsmethode lautet das Patent von Ch. Endre und Ch. V. Thierry, Paris¹⁾. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Gewinnung des Glycerins aus den Destillationsrückständen derjenigen Stoffe, welche einer alkoholischen Gärung unterworfen wurden, dadurch gekennzeichnet, daß die fraglichen Rückstände zuerst auf 200° C erhitzt werden, worauf nach dem Entweichen der sich bildenden Gase und Dämpfe das Glycerin unter Anwendung des Vakuums in bekannter Weise abdestilliert wird. Da die Erfinder aber jedenfalls mit dem Verfahren nicht zufrieden waren — die Nachprüfung durch den Verfasser ergab dessen völlige Unbrauchbarkeit — arbeiteten sie weiter, und das Resultat war ein weiteres Patent²⁾, das betitelt ist: Kontinuierliches Verfahren zur Behandlung der flüssigen Destillationsrückstände von organischen, einer alkoholischen Gärung unterworfenen Stoffen wie der Melasse der Zuckerfabrikation, auch der flüssigen Rückstände (Schlempen), Vinasse von der Destillation von Zuckerrohr, Getreide und Kartoffeln

¹⁾ D. R. P. 114 492, 21. Nov. 1899 [22. Okt. 1900]. — ²⁾ D. R. P. 125 788, 6. März 1900 [22. Okt. 1901].

behufs Gewinnung von Glycerin, stickstoffhaltigen Substanzen in Form von Ammoniaken (1), Teeren und Rohpottasche, darin bestehend, daß man die konzentrierten, erforderlichenfalls behufs ihrer Neutralisation mit Kalk versetzten, Destillationsrückstände auf einen Tisch ohne Ende in luftleere, in dünner Schicht ausgebreitet, erhitzt, wodurch ein freies Aufblasen und Schäumen der Masse gestattet ist, dieses aber räumlich beschränkt wird, wie auch die Zersetzung von Glycerin verhindert wird. Diese Arbeitsweise ändern sie in einem weiteren Patent¹⁾ nochmals ab, da die in obigem Patent gegebene Apparatur, was man schon aus der Zeichnung beurteilen kann, technisch unbrauchbar ist, indem sie nun von dem rotierenden Bande abgehen und drei rotierende Platten mit Abstreichern in einen Destillationsdom einbauen. Doch auch diese zwar nicht mehr so weitläufige, aber nicht minder komplizierte Apparatur entsprach nicht, und der eine der Erfinder, C. Sudre²⁾, läßt eine Apparatur sich schützen, die als wesentliches Prinzip hat, daß die Schlempe in dünner Schicht an der Wand des Destillationsgefäßes herabrieselt und die Dämpfe dabei durch einen Einbau in kreisende Bewegung gesetzt werden. Auch diese Apparatur wurde bald wieder geändert, indem sie radial gestellte Verteilungsarme für die zu destillierende Schlempe anbringen. Verfasser hat sich während seines Aufenthaltes in Frankreich bemüht, eine solche Anlage zu sehen, aber die sämtlichen Versuchsanlagen sind scheinbar nie in Dauerbetrieb gekommen, und, wie mitgeteilt wurde, wieder abmontiert worden, da die Ausbeuten zu gering. Erst 1920 findet sich wieder eine Firma, E. Barbet und Fils & Cie.³⁾ in Paris, die wieder solche geringprozentige Schlempen zu destillieren versucht. Ihr Anspruch des deutschen Patents lautet auf ein Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus Rückständen gegorener Flüssigkeiten durch Destillation in zwei Phasen. Das Patent bringt im Prinzip nichts wesentlich Neues.

Alle diese Verfahren der Franzosen befassen sich nur damit, die geringen Mengen Glycerin durch eine besondere Apparatur zu gewinnen, ohne auf den Hauptpunkt einzugehen, die Schlempen vor der Destillation von den anorganischen Salzen und den organischen Substanzen, besonders den großen Mengen Dextrine und anderer nicht vergorener Kohlenhydrate, sowie den löslichen Eiweißstoffen zu befreien. Als während des Krieges bei uns, wie erwähnt, das Glycerin so rar wurde, erinnerte man sich auch bei uns an die Schlempen als Glycerinquelle. Man war sich klar, daß mit 1 bis 3 Proz. Glycerin, das bei natürlicher Gärung entsteht, eine rationelle Gewinnungsweise nicht möglich sei. Man versuchte daher, die Bildung von Glycerin bei der Gärung zu

¹⁾ D. R. P. 129 578, 25. Dez. 1900 [18. April 1902]. — ²⁾ D. R. P. 141 703, 10. Juni 1902 [19. Juni 1903]. — ³⁾ D. R. P. 393 569, 4. Juli 1920 [5. April 1924].

erhöhen, und stieß dabei wahrscheinlich in der Literatur auf die Tatsache, daß die aus mit schwefliger Säure konservierten Mosten erhaltenen Weine glycerinreicher sind als die anderen, und zog wahrscheinlich daraus die logische Folgerung, daß die Hefe durch den Gehalt an schwefliger Säure bzw. da diese durch Soda vor der Vergärung abgestumpft, durch deren Natronsalz die Gärung zugunsten des Glycerins beeinflußt werde. So entstand das Protolverfahren der Vereinigten chemischen Werke Charlottenburg. Die Entwicklung und das Wesen der Verfahren wird am besten aus den Patenten, die der genannten Gesellschaft erteilt wurden, klar, wie auch deren Rechte damit festgestellt sind. Da ist zunächst das Patent¹⁾ mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung von Propantriol aus Zucker und dem Anspruch, daß die Gärung in alkalischer Reaktion stattfindet und über 3 Proz. Glycerin hinausführt, sowie in Gegenwart von Katalysatoren. Hier ist also vor allem die alkalische Gärung geschützt. Dann das darauf folgende Patent²⁾ mit dem Anspruch, daß die alkalische Reaktion, wie im vorigen Patent angegeben, durch Sulfite bewirkt wird, schützt so die Sulfitgärung, während das nächste³⁾ außer Sulfite noch später saure Salze des Schwefels verwendet, um am Ende eine „Reinigungsgärung“ bei saurer Reaktion hervorzurufen, und somit saure Endgärung mit reduzierenden Salzen zum Gegenstand hat, während das nun folgende Patent⁴⁾ die Verwendung der Neutralsalze des Magnesiums für sich beansprucht und ein weiteres⁵⁾ seinen Schwerpunkt in der Verwendung von sehr viel Nährsalzen für die Hefe sieht, was schon in einem früheren Patent⁶⁾ erwähnt ist, wo während der Gärung weiterer Zucker, mehr Salze und weitere Hefe zugesetzt wird.

Ebenfalls mit der Glyceringewinnung durch Gärung befaßte sich A. Koch⁷⁾, dessen Arbeitsergebnis in dem D. R. P. 331 694 zu sein scheint. Er vergärt 40 Proz. Zuckerlösung und verdünnt dann im Verlauf der Gärung mit Wasser, des Alkohols wegen, der die weitere Glycerinbildung erfahrungsgemäß hindert, d. h. nach Erfahrungen des Verfassers, die Lebenstätigkeit der Hefe wird durch eine gewisse Alkohol-Glycerin-Konzentration zum Stillstand gebracht. Die Vergärung hochprozentiger zuckerhaltiger Lösungen unter Zusatz von Nährsalzen und reduzierenden Salzen und viel Hefe kann vielfach geändert werden, wobei die Glycerinbildung zwischen 28 und 42 Proz. vom Zucker beträgt. Es bleibt einer ruhigeren Zeit als der damaligen „Drangperiode“ überlassen, dieses Verfahren zu einem auch im Frieden kon-

1) D. R. P. 298 593, 13. April 1915 [29. Juni 1921]. — 2) D. R. P. 298 594, 23. April 1916 [29. Juni 1921]. — 3) D. R. P. 298 595, 23. April 1916 [29. Juni 1921]. — 4) D. R. P. 298 596, 20. Mai 1916 [5. Juli 1921]. — 5) D. R. P. 343 321, 14. Febr. 1917 [31. Okt. 1921]. — 6) D. R. P. 298 593, 3. April 1915 [29. Juni 1921]. — 7) D. R. P. 331 694, 20. Nov. 1917 [25. Jan. 1921].

kurrenzfähigen oder doch wenigstens im Kriegsfall technisch brauchbaren auszuarbeiten, wo der Preis des Glycerins eine geringere Rolle spielt als die Möglichkeit der Herstellung unbegrenzter Mengen. Verfasser hat sich auch in den letzten Jahren noch mit dem Verfahren befaßt, um die Bildung des für die Lebenstätigkeit so schädlichen Alkohols und besonders auch des Aldehyds zurückzudrängen und andererseits auch die Bildung so großer Mengen Dextrine, die auf der verminderten Lebenstätigkeit der Hefe beruhen, zu vermindern. Der Kern des Problems ist der, daß es einerseits nötig ist, der Hefe nur eine verminderte Lebenstätigkeit zu gestatten, damit der Abbau des Zuckermoleküls nur bis zum Glycerin geht oder das gebildete Glycerin von der Hefe bei regerer Lebenstätigkeit nicht wieder von ihr verbraucht, d. h. weiter abgebaut wird, andererseits darf die Hefe nicht zum Erliegen kommen. Auch wenn die Hefe nur ganz geringe Lebensfunktionen ausüben kann, sei es, daß sie durch Salze, durch hohe oder tiefe Temperatur, durch Selbststerilisierung, durch das gebildete Glycerin, den Alkohol und den Aldehyd oder sonst sterilisierende Mittel von außen zum Stillstand gebracht wird, findet keine Glycerinbildung mehr statt, höchstens die unerwünschten Dextrine vermehren sich, indem zwar noch der reduktionsfähige Zucker zurückgeht, aber sonst keine brauchbaren weiter abgebauten Produkte entstehen. Das durch Gärung hergestellte Glycerin enthält neben Propantriol ein Isomeres, das aber andere Struktur hat und als Trimethylenglykol erkannt wurde. Es gibt bei der Nitrierung kein Trinitroglycerin, sondern wird in der Hauptsache zerstört. Wenn es gelingt, über den chemischen Abbau des Zuckers durch die Hefe, besonders hinsichtlich der Zwischenstufen, die festzuhalten Neuberg sich bemüht hat, Einblick zu gewinnen, wird der Ausbau des Verfahrens sehr erleichtert sein.

Die Aufarbeitung der vergorenen Schlempen macht auch bei konzentriert vergorenen Lösungen Schwierigkeiten, da proportional dem Glycerin auch die anderen Produkte der Gärung, besonders die Dextrine wachsen. Auch hier hindern dann die zugesetzten Salze die Aufarbeitung. Die beste Art der Aufarbeitung ist, nachdem die Fällungsmethoden Eiweiß und Dextrine nur zum geringen Teil beseitigen können, nicht das Eindampfen und dann Destillieren, sondern das Dazwischenschieben einer Extraktion der zur Sirupdicke eingedampften Schlempen. Die besten Ausbeuten an Glycerin, 92 bis 96 Proz. der in der Schlempe festgestellten Glycerinmenge, wurden nach der vom Verfasser¹⁾ vorgeschlagenen Extraktionsmethode gewonnen.

Die praktische Durchführung der Vergärung, der Züchtung der Hefe, der Aufarbeitung, Extraktion und Destillation der Schlempe

¹⁾ D. R. P. 314446, 6. Okt. 1918 [17. Sept. 1919].

können hier Raummangels wegen nicht eingehend besprochen werden, obwohl sie ja sicher für andere, die auf diesem Gebiete arbeiten wollen, eine nicht zu unterschätzende Grundlage wären.

Drittes Kapitel.

Fettsäuren.

Auf eine Beschreibung der Fettsäuren, d. h. rein chemische Dinge einzugehen, ist, wie im Vorwort gesagt, in einer Technologie unangebracht. Um auf möglichst beschränktem Raume anführen zu können, um welche Säuren es sich handelt, seien die von Eisenstein aufgestellten Tabellen hierher gesetzt. Sie geben eine Übersicht auch über die wichtigsten Konstanten. (Siehe Tabelle S. 16 bis 18.)

Fettsäuresynthesen.

Nachdem der physiologische Vorgang der Fettbildung in den einzelnen Phasen des Aufbaues unbekannt und auch die Agenzien bzw. Kräfte unbekannt, die den Aufbau vollführen, so ist an eine Synthese von Fetten und Ölen in Anlehnung an die Natur heute noch nicht zu denken. Der Chemiker, der sich daher mit der Synthese befassen will, muß bei den synthetischen Methoden für andere chemische Körper Umschau halten. Da der Hauptbestandteil die Fettsäuren sind, so ist man zunächst an die Fettsäuresynthese herangetreten. Es erübrigt sich, auf alle zur Carbonsäure möglichen Synthesen einzugehen. Da die organischen aliphatischen Säuren allgemein als Oxydationsprodukte der homologen Kohlenwasserstoffe angesprochen werden können, so hat man von dem ersten Versuch bis heute das Ziel dadurch zu erreichen versucht, daß man aliphatische Kohlenwasserstoffe höherer Molekulargröße zu Säuren zu oxydieren versuchte. Die ersten Versuche dieser Art wurden 1878 durch die Pariser Weltausstellung bekannt, wo bereits eine aus synthetischen Fettsäuren hergestellte Seife ausgestellt war, welche, da die dazu oxydierten Kohlenwasserstoffe aus Petroleum, d. h. Erdöl gewonnen waren, als Petroleumseife bezeichnet war.

1. Durch Einwirkung von Sauerstoff.

E. Schaal. Diese Versuche, die Schaal, Stuttgart, jedenfalls bekannt waren, haben ihn vielleicht veranlaßt, seinerzeit ähnliche Versuche aufzunehmen, deren Resultat in dem Patent 32 705 niedergelegt sind. Da in dem Patent fast alle möglichen Oxydationsverfahren angeführt sind, so daß heute alle Bearbeiter dieses Gebiets die Kohlenwasserstoffe zu Fettsäuren mit Sauerstoff oxydieren wollen, ausgenommen

die, welche mit Ozon arbeiten, eine der genannten Methoden anwenden müssen, so sei es im Wortlaut hierhergestellt.

Verfahren zur Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zu Säuren und zur Herstellung von Seifen und Estern dieser Säuren. Dr. Eugen Schaal in Feuerbach bei Stuttgart. D. R. P. 32 705, Kl. 23, vom 25. September 1884, erloschen am 7. Februar 1894.

Patentansprüche: 1. Überführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Destillation von Braun- und Steinkohlen, Torf, Schiefer usw. in organische Säuren, indem man bei Gegenwart von ätzenden Alkalien, Erdalkalien, Alkalicarbonaten oder sonst alkalisch reagierenden Stoffen die Kohlenwasserstoffe mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom mit oder ohne Druck bei erhöhter Temperatur behandelt und die demnächst entstehenden Seifen zersetzt, das Gemisch der freien Säuren extrahiert und durch fraktionierte Destillation oder auf Grund der ungleichen Löslichkeit im Petroleum oder ähnlichen Lösungsmitteln in Einzelfractionen sondert. — 2. Überführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Kohlen- usw. Destillation in Säuren, indem man dieselben mit indifferenten Stoffen, wie Bimsstein, Infusorienerde, Kochsalz, Glaubersalz, auch Kupfersalzen und Alkalien innigst vermenget und mit einem Luftstrom in der Kälte oder Wärme mit oder ohne Druck behandelt und die Seifen wie in Anspruch 1 weiter behandelt. — 3. Überführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Kohlen- usw. Destillation in Säuren, indem man dieselben mit Chlorkalk fein anreibt, mäßig erwärmt, das Gemisch mit Salzsäure vom Kalk befreit, die gebildeten organischen Säuren mit Alkalien auszieht, schließlich das zurückbleibende Ölgemisch mit Ätznatron schmilzt und die Seifen wie in Anspruch 1 weiter behandelt. — 4. Überführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Kohlen- usw. Destillation in Säuren, indem man dieselben in ein durch Gasleitungsrohre verbundenes System von Gefäßen bringt, gleichzeitig Salpetersäure mit Luft auf die Kohlenwasserstoffe bei entsprechender Erwärmung einwirken läßt, schließlich durch Alkalien die gebildeten organischen Säuren entzieht, das zurückbleibende Ölgemisch mit kaustischen Alkalien schmilzt und die gebildeten Seifen wie in Anspruch 1 weiter verarbeitet. — 5. Überführung der durch Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen nach Patentanspruch 1 bis 4 sowie der durch Oxydation mit Luft ohne Alkalien und selbst auch bei Ansäuerung erhaltenen Säuren sowie der aus den Monochlor- und Monosulfoverbindungen des Petroleums usw. durch Schmelzen mit kaustischen Alkalien erhaltenen Säuren nach entsprechender, in der Beschreibung ausgeführter Reinigung und Trennung in Seifen und esterartige Verbindungen, welche teils zu Parfümeriezwecken, teils als Ersatz natürlicher Öle und Fette, teils an Stelle von

Gesättigte einwertige Säuren, $C_nH_{2n+1}CO_2H$.

Die Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffanzahl von $n = 1$ anfangen bis $n = 23$ sind lückenlos vertreten. Sie haben meist unverzweigte Kohlenstoffketten. Isosäuren, also solche mit verzweigter Kette, kommen nur ausnahmsweise vor.

	Formel	Mol.-Gew.	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Kp. bei		Neutralsalz	Vorkommen
					760 mm	0 mm		
Essigsäure	CH_3CO_2H	60	—	—	118	—	936	Macassaröl, Crotonöl
Buttersäure	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	88	—19	— 6,5	163,5	30,3	638,2	Kuhbutter
Isobuttersäure	$(CH_3)_2CHCO_2H$	88	—	— 47	155,5	27	638,2	Sesamöl
Isovaleriansäure	$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	102	— 57	— 36	173,7	—	550,6	Delphintran
Capronsäure	$CH_3(CH_2)_4CO_2H$	116	—	—	—	—	484,1	Butterfett 1)
Isocaproensäure	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CO_2H$	116	unter — 18	— 9,5	202—203	—	484,1	Butter, Cocosfett
Caprylsäure	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$	144	12	16	236—237	88,7	390	Butter, Cocosfett
Caprinsäure	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$	172	—	31,3	270	116,3	326,5	Butter, Cocosfett
Laurinsäure	$CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$	200	—	43,5	—	102	280,8	{ Lorbeeröl, Cocosfett, Tang- kalkalfett
Myristinsäure	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$	228	—	53,6	—	121,5	246,3	{ Muskatbutter, Cocosfett, Palm- kernöl, Dika-, Otoba-, Schweine- fett usw.
Palmitinsäure	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	256	62,6	62,6	339,9—356	138—139	219,4	{ Fast in allen tierischen und pflanzlichen Fetten
Stearinsäure	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	284	69,3	69,3	etwa 360	155	197,7	{ Fast in allen tierischen und pflanzlichen Fetten
Arachinsäure	$CH_3(CH_2)_{18}CO_2H$	312	—	77	—	—	180	{ Erdnußöl und in vielen anderen Fetten und Ölen
Behensäure	$CH_3(CH_2)_{20}CO_2H$	340	77	83	—	—	165,2	Behenöl
Lignocerinensäure	$CH_3(CH_2)_{22}CO_2H$	368	—	80,5	—	—	152,6	Erdnußöl
Hyänsäure	$C_{24}H_{49}CO_2H$	382	—	77—78	—	—	147	Analdrüsen von <i>Hyaema striata</i>

1) Kalman v. Fodor, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26**, 241, 1913.

Säuren der Ölsäurereihe $C_n H_{2n-1} CO_2 H$.

Tiglinensäure	$CH_3 \cdot CH = C(CH_3)CO_2 H$	100	—	64,5	198,5	—	561,6	Crotonöl
Hypogäasäure	$CH_3(CH_2)_7 CH = CH(CH_2)_5 CO_2 H$	254	—	33	—	—	221,1	Erdnußöl, Maisöl
Galdinsäure	$CH_3(CH_2)_5 CH = CH(CH_2)_7 CO_2 H$	254	—	39	—	—	221,1	Dargestellt aus Hypogäasäure
Lycopodiumsäure	$C_{15} H_{29} CO_2 H$	254	—	—	—	—	221,1	Lycopodiumsporen
Unbenannte Säure von Bull.	$C_{15} H_{29} CO_2 H$	254	— 1	— 1	—	—	221,1	Dorschleberöl
Asselinensäure	$C_{16} H_{31} CO_2 H$	268	—	—	—	—	209,6	Sardintran
Ölsäure	$CH_3(CH_2)_7 CH = CH(CH_2)_7 CO_2 H$	282	4	14	—	166	199,1	{ In fast allen Pflanzen- und Tierölen
Elaidinsäure	$CH_3(CH_2)_7 CH = CH(CH_2)_7 CO_2 H$	282	44—45	51—52	—	151	199,1	Dargestellt aus Ölsäure
Isoölsäure	$CH_3(CH_2)_5 CH = CH(CH_2)_9 CO_2 H$	282	—	44—45	—	—	199,1	Aus Destillatstearin
Rapinsäure	$C_{17} H_{33} CO_2 H$	282	—	—	—	—	199,1	Rüßöl
Jecoleinsäure	$C_{18} H_{35} CO_2 H$	296	—	—	—	—	189,7	Dorschlebertran
Gadoleinsäure	$C_{19} H_{37} CO_2 H$	310	—	24,5	—	—	181,2	{ Dorschlebertran, Heringsöl, Waltran
Erucasäure	$CH_3(CH_2)_7 CH = CH(CH_2)_{11} CO_2 H$	338	—	33—34	—	179	166,2	{ Cruciferenöle, Kapazinerkressenöl, Traubenkernöl
Brassidinsäure	$CH_3(CH_2)_7 CH = CH(CH_2)_{11} CO_2 H$	338	56	65	—	180	166,2	Dargestellt aus Erucasäure
Isoerucasäure	$C_{21} H_{41} CO_2 H$	338	51—52	54—56	—	—	166,2	Dargestellt aus Jodbeheensäure

Säuren der Linolsäurereihe $C_n H_{2n-3} CO_2 H$.

Linolsäure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	< -18	< -18	—	—	200,6	{ In den trocknenden und halbtrocknenden Ölen
Taririnsäure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	—	50,5	—	—	200,6	Taririnfett
Telfairiasäure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	6	48	13 mm	220—225	200,6	Telfairiaöl
Fläomargarinsäure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	—	43—44	—	—	200,6	Chinesisches Holzöl
Fläostearinsäure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	—	71	—	—	200,6	{ Dargestellt aus Eläomargarinsäure
Hirseölsäure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	—	—	—	—	200,6	Hirseöl

Säuren der Linolensäurereihe $C_n H_{2n-5} O_2 H$.

	Formel	Mol.-Gew.	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Kp. bei	Neutralisationszahl	Vorkommen
Linolensäure	$C_{17} H_{29} O_2 H$	278	—	—	—	202	In den trocknenden Ölen
Isolinolensäure	$C_{17} H_{29} O_2 H$	278	—	—	—	202	" " "
Jecorinsäure	$C_{17} H_{29} O_2 H$	278	—	—	—	202	Sardinenöl
Säuren der Reihe $C_n H_{2n-7} O_2 H$.							
Isansäure	$C_{13} H_{19} O_2 H$	220	—	41	—	255,3	Isanöl
Therapinsäure	$C_{16} H_{25} O_2 H$	262	—	—	—	214,4	Dorschlebertran
Clupanodonsäure	$C_{17} H_{27} O_2 H$	276	—	—	—	203,5	{ Japan. Sardinentran, Heringsöl, Walöl
Hydroxylierte Säuren der Ricinolsäurereihe $C_n H_{2n-2} OH \cdot COOH$.							
Ricinolsäure	{ $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH$ = $CH(CH_2)_7CO_2H$ }	298	{ -6 bis -10 }	4—5	15 mm 250°	188,3	Ricinusöl
Ricinelaidinsäure	Stereoisomer der Ricinolsäure	298	—	52—53	—	188,3	Dargestellt aus Ricinolsäure
Ricinsäure	Isomer der Ricinolsäure	298	—	81—82	—	188,3	" " "
Isoricinolsäure	" " "	298	—	—	—	188,3	" " "
Quittenölsäure	" " "	298	—	—	—	188,3	Quittenöl
Hydroxylierte gesättigte Säuren $C_n H_{2n-1} (OH)_2 CO_2 H$.							
Dioxydstearinsäure	$C_{17} H_{33} (OH)_2 CO_2 H$	316	—	141—143	—	177,7	Ricinusöl
Zweiwertige Säuren $C_n H_{2n} (CO_2 H)_2$.							
Japansäure	$C_{20} H_{40} (CO_2 H)_2$	370	—	{ 117 bis 117,9 }	—	151,8	Japantalg
Zyklische Säuren $C_n H_{2n-3} CO_2 H$.							
Chaulmoogra säure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	—	68	—	200,6	Chaulmoograöl
Hydnocarpussäure	$C_{17} H_{31} CO_2 H$	280	—	60	—	200,6	Hydnocarpusöl

Wachs, Asphalt, Pech und Lackharzen Verwendung finden können. — 6. Die Verwendung der nach Patentanspruch 1 bis 4 isolierten flüssigen Säuren, ferner der nach Anspruch 1 bis 5 zu erhaltenen Sulfosäuren und Säureester, letztere in Verbindung mit den Säuren, als Ersatz für Tourmenteöl.

Unterlassen soll nicht werden, zu bemerken, daß das Patent an sich für neue Patente auf diesem Gebiet kein Hindernis sein kann, da es weder Schaal noch dem Verfasser dieses, der das Patent während $1\frac{1}{2}$ Jahren nachprüfte, noch auch einer ganzen Reihe Dritter je gelungen ist, danach ein brauchbares Produkt in technisch auch nur einigermaßen befriedigender Ausbeute zu erlangen. Der indirekte Beweis für die praktische Nichtdurchführbarkeit des Patents ist ja, daß in den jetzt 40 Jahren, seit das Patent veröffentlicht ist, weder der Inhaber noch andere in die technische Fabrikation eingetreten sind.

Die Gedanken der Nachfolger Schaals waren daher darauf gerichtet, mit anderen, zum Teil neueren, durch die moderne Technik gegebenen Mitteln: 1. die Ausbeute an hochmolekularen Fettsäuren zu erhöhen und 2. die Trennung von den übrigen Produkten technisch möglichst einfach zu gestalten. Die Erhöhung der Ausbeute wurde von den bereits erwähnten Forschern durch die Heranziehung von für diesen Fall besonders wirksam erscheinenden Katalysatoren zu erzielen versucht. In ihren Publikationen und Patentanmeldungen behaupten sie alle, einen besonders guten Katalysator gefunden zu haben. Die Nachprüfung ergab aber nach meinen Erfahrungen keine großen Unterschiede in den Ausbeuten.

Katalysator. Ich habe die nachstehend aufgeführten Katalysatoren ebenfalls vergleichend untersucht, und zwar zunächst Blei als Bleisuperoxyd, Bleioleat sowohl als reines Bleioleat von Merck als auch in Gestalt des pharmazeutischen Bleipflasters der A.-G. Helfenberg, ferner Bleimennige, dann Quecksilber im Hinblick auf die N-Bestimmung als Metall sowie als Quecksilberoxyd, und zwar in Gestalt von Hydrargyrum oxyd. via humide recenter paratum, hergestellt nach dem Ergänzungsband zum D. A. B., ferner die Fällung von Quecksilberchlorid mit Ammoniak sowie frisch bereitetes Hydrargyrum praec. alb. Mangan wurde als Mangansuperoxyd verwandt, und zwar in Gestalt von natürlichem Braunstein wie auch als aus Kaliumpermanganat gefälltes Superoxyd, Vanadin und Chrom als Vanadin- und Chromsäure, Silber in Form ammoniakalischer Silberlösung, Nickel in Gestalt der für frühere Fetthärtungen bereiteten Katalysatoren nach den hauptsächlichsten Patenten zur Anwendung gebracht. Mit Platinmohr sind die Versuche noch nicht beendet. Die Katalysatoren wurden stets in solchen Mengen benutzt, daß 1 Proz. Metall zur Anwendung kam. Die Ausbeuten unterschieden sich unter sonst gleichen Versuchs-

bedingungen nur wenig voneinander; sie lagen innerhalb der Versuchsfehlergrenze, die bei Versuchen von so langer Zeitdauer sehr weit gezogen werden muß. Ich möchte daher auf Grund meiner Erfahrungen keinen Katalysator als bevorzugt bezeichnen. Die höchsten Zahlen ergaben, wie der Fachmann von vornherein erwartet, die feinst verteilten Blei- und Quecksilberverbindungen, die sich zum Teil im Verlauf der Zeit vollständig zu lösen schienen, da sich keine nennenswerten Bodensätze beim Stehen des oxydierten Produkts bildeten. Ich kam also bezüglich des Katalysators zu dem Ergebnis, daß ich mit dem Suchen nach Katalysatoren allein das Problem nicht lösen konnte.

Temperatur. Diese ist von großer Bedeutung. Die Versuche wurden bei folgenden Temperaturen durchgeführt: bei 60 bis 65°, 80 bis 90°, 100 bis 110°, 115 bis 120°, 125 bis 130°, 180 bis 200° C und selbst bei Temperaturen, bei denen das Ausgangsmaterial bereits destillierte. Die beste Ausbeute gab die Temperatur von 115 bis 120° C.

Druck. Das Schaalsche Patent läßt die Arbeitsweise mit oder ohne Druck und die Höhe des Druckes offen, daher war auch hier eine Versuchsreihe notwendig. Ich arbeitete ohne Druck, mit 1, 2, 3 Atm. Druck. Die Versuche mit 3 Atm. Druck ergaben das beste Resultat.

Rühren. Daß Rühren während der Oxydation von Einfluß ist, braucht wohl nicht erst gesagt zu werden angesichts des Zusatzes unlöslicher Katalysatoren. Aber auch bei den gelösten Katalysatoren verbesserte das Rühren die Ausbeute und kürzte die Reaktionsdauer um mehr als die Hälfte der Zeit ab.

Versuchsdauer. Das Einleiten von Sauerstoff wurde im extremsten Falle bis zu 78 Stunden fortgesetzt. Bei 3 Atm. Druck und gutem Rühren wurde die gleiche Ausbeute an Fettsäuren bereits in 7 Stunden erreicht. Das Produkt war bedeutend heller und somit weniger verharzt.

Gegenwart von Wasser. Einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbeute an höheren Fettsäuren übt die Gegenwart von Wasser aus. Es hat sich gezeigt, daß die Oxydation ohne Zusatz von Wasser, oder wenn das entstehende Reaktionswasser fortlaufend entfernt wurde oder die Möglichkeit hatte, abzudestillieren, geringe Ausbeute liefert. Das Oxydationsprodukt ist viel dunkler gefärbt und enthält auch, wenn kaum über 100° gearbeitet wurde, bedeutende Mengen polymerisierter, dunkel gefärbter Produkte.

Gegenwart von Alkalien. Schon Schaal schreibt vor, daß man dem Ausgangsmaterial bei Beginn der Oxydation Alkali oder Erd-

alkalien zusetzen könne. Auch H. H. Franck erwähnt, daß er Alkalien benutzt hat; er wendet sie an, weil er ihnen eine katalytische Wirkung zuschreibt. Eine solche konnte aber von mir nicht festgestellt werden.

Die Aufarbeitung des Oxydationsprodukts erfolgte zunächst nach Spitz und Höning. Als ein technisches Vorbild kann diese Methode natürlich nicht dienen; sie gab übrigens auch analytisch nicht immer übereinstimmende Resultate. Von den verschiedenen Aufarbeitungsmethoden, die von mir versucht wurden, dürfte für die Technik nur der einfachste Arbeitsgang in Frage kommen, d. h. ein Behandeln des Reaktionsprodukts mit überhitztem Wasserdampf zum Abtreiben der niederen Fettsäuren, wobei das Reaktionsgemisch bis auf fast 200° C erhitzt ist, und dann eine weitere Destillation mit Wasserdampfvakuum in Destillationsanlagen, wie sie bei Glycerin bzw. Fettsäure allgemein benutzt werden.

Was die Ausbeute anbelangt, so hängt diese zunächst vom Ausgangsmaterial ab. Je mehr das Gemisch von Kohlenwasserstoffen, von dem man ausgeht, hochmolekulare gerade Ketten enthält, um so mehr hochmolekulare Fettsäuren erhält man natürlich auch. So konnte man, ausgehend von einem besonders hoch ausfraktionierten und gut gewaschenen Ausgangsmaterial, eine Fettsäure vom Schmelzpunkt 68° C, in glänzenden Schuppen aus kochendem Alkoholäther umkristallisiert, erhalten. Die Gesamtausbeute, bezogen auf das Ausgangsmaterial, betrug 98 bis 120 Proz.; im Durchschnitt wurden 106 bis 110 Proz. ausgebracht. Von diesen 110 Tln. sind 7 bis 20 Proz. Wasser; 25 bis 40 Proz. gehen bis 200° C über und können als niedere Fettsäuren angesprochen werden, vermischt mit geringeren Mengen aliphatischer Aldehyde und Ketone; der Rest, 78 bis 50 Proz., ist ein Gemisch höherer Fettsäuren, die noch 10 bis 15 Proz. Unverseifbares enthielten, unangegriffene oder neu entstandene und dann wahrscheinlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Denn das Unverseifbare wies Jodzahlen bis 7,0 auf. Auch die vom Unverseifbaren getrennten höheren Fettsäuren hatten Jodzahlen von 4 bis 20. Besonders diese und die Oxy Säuren im Verein mit den Aldehyden und Ketonen sind nicht leicht voneinander zu trennen, und die in der Seifenindustrie üblichen Methoden lassen hier im Stiche. Am besten bewährte sich für die Trennung noch die fraktionierte Fällung mit entsprechend eingestellten Gemischen von Lösungsmitteln, besonders Alkoholäther, Alkoholesigäther oder Alkohol allein. Durch fraktionierte Fällung mit solchen Lösungsmittelgemischen wurden aus 1000 g Oxydationsprodukt, aus dem durch Destillation mit Wasserdampf die unter 230° C destillierenden Säuren und sonstigen Oxydationsprodukte abgetrieben waren, folgende Fraktionen von Fettsäuren erhalten:

Angewandt:

Paraffin	1000 g
Ausgebrachtes Oxydationsprodukt	1080 g
Davon in der Vorlage	78 g
Bei Wasserdampfdestillation übergegangen	165 g
Für die fraktionierte Fällung zurückgeblieben	837 g
Davon Fettsäuren gewonnen	752 g

daraus

1. Fraktion	Schmelzp.	62°	107 g
2. „	„	54—56°	198 g
3. „	„	38—40°	160 g
4. „	„	16—18°	123 g
Rest			86 g
		(Jodzahl 28)	
Verlust			78 g

Was nun die Angaben anderer Forscher über die Ausbeute an hochmolekularen, d. h. für die Seifenindustrie brauchbaren Fettsäuren anlangt, so geben leider diese darüber keinen Aufschluß. Nur H. H. Franck erwähnt, daß er aus 0,5 kg Hartparaffin 460 g Fettsäuren bzw. 480 g Rohester erhalten, wovon 78,1 Proz. über 250° C destillieren; man könne annehmen, daß die diesen Estern zugrunde liegenden Fettsäuren als hochmolekulare, d. h. für die Seifenfabrikation verwendbare Fettsäuren anzusprechen sind. An solchen Fettsäuren erhielt Franck, unter Zugrundelegung seiner Angaben, aus 500 g Hartparaffin 460 g Gesamtfettsäuren bzw. 373 g hochmolekulare Säuren = 74,6 Proz. C. Kelber, der bei 150° C, also nach meiner Ansicht bei zu hoher Temperatur oxydiert, erhält 40 bis 50 Proz. wasserunlösliche, in Petroläther lösliche, 5 bis 10 Proz. wasserunlösliche, in Petroläther unlösliche Fettsäuren, 25 Proz. Destillat. Die höchste von Kelber festgestellte oder doch in der Veröffentlichung aufgeführte Säure ist die Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$. Da im Braunkohlenparaffin aber das in größeren Mengen nachgewiesene n-Heneikosan noch nicht der höchste Kohlenwasserstoff ist, so wurden hier zweifellos die Kohlenwasserstoffketten viel weitgehender gesprengt als bei der Oxydation durch Franck und bei meinen Versuchen.

Meine Erfahrungen auf Grund der Versuche, die ich selbst vor und nach meiner Tätigkeit als Leiter der Wissenschaftlich-technischen Abteilung der Deutschen Erdöl A.-G. ausgeführt habe, wie auch auf Grund des Gesamteindrucks aller mir bekannt gewordenen Versuche, kann ich dahin zusammenfassen: Zweifellos wird ein technisches Verfahren aus den heute von verschiedenen Seiten vorgenommenen Versuchen sich herausbilden lassen, das es ermöglicht, Fettsäuregemische herzustellen, aus denen unter Zumischung von 10 bis 20 Proz. Talg, Cocos- oder Palmkernfettsäure gut schäumende und auch sonst in bezug

auf Farbe, Geruch und Reinigungskraft allen billigen Ansprüchen genügende Seifen hergestellt werden können.

Die Literatur, die über dieses Gebiet vorhanden, ist sehr dürftig, da die neueren Arbeiten einerseits in die Kriegszeit fallen und deshalb nicht veröffentlicht wurden, andererseits es sich stets nicht um rein wissenschaftliche Arbeiten, sondern solche mit spekulativem Endzweck handelt und somit deshalb geheimgehalten wurden. Außer einigen Veröffentlichungen von C. Kelber in den Berichten muß man sich daher nur auf die Patentliteratur stützen, und da dies eine Extraktliteratur und zudem dem Techniker, der weiterarbeiten will, die präziseste Unterlage gibt, wenn auch nur für den Erwerb weiterer Rechte, so sollen die Patentschriften hier angeführt werden.

Zunächst zu den Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik. Dieses Unternehmen hat zwei Patente, welche ebenfalls Paraffin oxydieren, im D. R. P. 405636 vom 11. Januar 1923 [4. November 1924] schützt sie sich nicht die Darstellung durch Oxydation von Paraffin mit Luft oder Sauerstoff, sie wird als bekannt vorausgesetzt, sondern die Trennung der Fettsäuren von Paraffin und dem sonstigen Unverseifbaren, darin bestehend, daß man die dabei erhaltenen öligen Destillate in Stufen neutralisiert, unter Abtrennung der entstehenden Salze der Fettsäuren, die dann durch Säuren zerlegt werden. Der Vorzug, daß sich die Fettsäuren vom Paraffin und anderen Unverseifbaren leichter trennen lassen, besteht, wenn man zunächst durch partielle Verseifung die niedrigen Fettsäuren verseift und auswäscht und dann in nochmals zwei Stufen die höheren. Die Emulsionen, die bei der auf einmal erhaltenen Gesamtverseifung leicht — aber nicht immer — zu entstehen brauchen, werden so vermieden und das Absetzen der Paraffin-(Unverseifbares) Schicht erleichtert. Gesagt sei nur, daß, sofern eine Trennung überhaupt nötig ist, dadurch schon das Verfahren zu sehr verteuert wird, als daß es überhaupt wirtschaftlich ist. Das Patent sagt über die Trennung folgendes:

Bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Paraffin, mittels Sauerstoffs oder Luft entstehen bekanntlich Gemische von niedermolekularen bis hochmolekularen Fettsäuren. Es wird hierbei neben einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Produkt ein flüssiges, in der Hauptsache aus einem öligen und daneben aus einem wässrigen Teil bestehendes Destillat gewonnen, das vornehmlich niedere und mittlere Fettsäuren sowie Oxysäuren u. dgl. und daneben auch Unverseifbares enthält.

Es wurde nun gefunden, daß man die in dem öligen Teil des Destillats enthaltenen Produkte in vorteilhafter Weise reinigen bzw. zerlegen kann, wenn man sie stufenweise oder teilweise mit Alkali-hydroxyd oder -carbonat oder Erdalkalihydroxyd od. dgl. neutralisiert.

Hierbei werden zuerst die niedermolekularen Fettsäuren und dann die mittelmolekularen Fettsäuren in die betreffenden Salze übergeführt, während das Unverseifbare unverändert bleibt. Man nimmt eine solche Menge des Neutralisationsmittels, daß die Trennung in dem gewünschten Grade erfolgt. Im allgemeinen wird zunächst je nach der Zusammensetzung des Produkts beispielweise etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ der insgesamt nötigen Base, z. B. Natronlauge, Kalilauge, Kalkmilch, Soda usw., angewandt. Es bilden sich die Salze der niederen Säuren, die sich in der wässerigen Schicht lösen und mit dieser abgetrennt werden können. Das ungelöst bleibende Gemisch von mittleren Fettsäuren und Unverseifbarem kann für manche Zwecke unmittelbar verwendet oder zweckmäßig durch erneute Behandlung mit Basen weiter getrennt werden. Aus den dabei erhaltenen fettsauren Salzen können die freien Fettsäuren durch Ansäuren abgeschieden werden. Sie enthalten meistens noch etwas Unverseifbares.

Beispiel. Das bei der Oxydation von Paraffin als Destillat entstandene ölige Oxydationsprodukt wird vom wässerigen Teil abgetrennt und mit einem Drittel der berechneten Menge wässriger Natronlauge oder Kalkmilch versetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, zweckmäßig unter Rühren, findet die Neutralisation rasch statt. Es scheidet sich eine wässrige Schicht ab, die die Natriumsalze der niederen Fettsäuren enthält und abgelassen wird. Dann wird das von den niederen Fettsäuren befreite Produkt mit dem Rest der berechneten Natronlauge menge versetzt und zur vollständigen Verseifung zweckmäßig erwärmt. Das Unverseifbare scheidet sich über der Seifenlösung ab. Aus dieser werden nach erfolgter Trennung mit Salzsäure die in Wasser schwerlöslichen, meist über 50 Proz. der Menge des angewendeten öligen Destillats betragenden mittleren Fettsäuren freigemacht. Sie werden mit Wasser gewaschen und stellen dann ein gelbliches, helles Öl dar, das sich Unmittelbar oder nach weiterer Behandlung, z. B. Trocknen bei 120° , vorzüglich als Ersatz für Olein für verschiedene Zwecke, z. B. zum Lösen basischer Farbstoffe, eignet.

Gegenüber der Verseifung alles Verseifbaren in einem Arbeitsgang hat man bei dem vorliegenden Arbeiten u. a. auch noch den Vorteil, daß ohne weiteres reinere und hellere Produkte erhalten werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Fettsäuren bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Paraffin, dadurch gekennzeichnet, daß man die dabei erhältlichen öligen Destillate in Stufen neutralisiert unter Abtrennung der entstehenden Salze von Fettsäuren, die sich durch Ansäuern zerlegen lassen.

Das weitere Patent des Unternehmens befaßt sich wieder mit der Oxydation selbst und lautet D. R. P. 405 850, 3. Juni 1921 [7. November 1924]: Es sind bereits mehrere Verfahren vorgeschlagen, durch Be-

handlung von festen oder flüssigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit Luft bzw. Sauerstoff oder nitrosen Gasen bei erhöhter Temperatur zu Fettsäuren, Aldehyden u. dgl. zu gelangen. Es wurde nun gefunden, daß man die Oxydation von Paraffin-Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Handelsparaffin, Ceresin, Vaseline, Paraffinöl, Kohlenwasserstoffölen (zweckmäßig nach Behandlung mit verflüssigter schwefliger Säure) sowie auch Mischungen von solchen mit Wachsen usw. besonders einfach, rasch und wirksam erzielt, wenn die in einem passenden Gefäß befindliche und mit den oxydierenden Gasen zu behandelnde Flüssigkeit mit indifferenten oder auch mit katalytisch wirkenden, geformten und formbeständigen Körpern von großer Oberflächenwirkung versetzt ist. Hierfür eignen sich z. B. Ringe oder Kugeln oder beliebige andere Körper aus Ton, Glas, Porzellan, Metall, ferner Metallspäne, auch solche von katalytisch wirkenden Metallen, z. B. von Eisen oder Mangan, wie sie leicht in entsprechender Größe und Dicke durch Abdrehen erhalten werden können usw. Porosität der Füllkörper ist im allgemeinen unerwünscht, vielmehr sind dichte Körper oder solche mit glatten Oberflächen vorzuziehen. Besonders vorteilhaft ist es, die geformten Körper nicht nur bis an die Oberfläche der ruhenden Flüssigkeit einzutragen, sondern noch in größerer Höhe aufzuschichten, so daß sie vor dem Blasen über die Oberfläche mehr oder weniger weit hinausragen, beim Blasen selbst aber infolge des Emporwirbelns und Schäumens der Flüssigkeit an dem Vorgang mitwirken. Dabei werden zweckmäßig Blasgeschwindigkeit und Schichthöhe der Masse in geeigneter Weise aufeinander eingestellt.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, zwecks Oxydation von Paraffin, Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in feiner Verteilung durch das Paraffin zu leiten oder das Paraffin in Sauerstoff zu zerstäuben. Die Anwendung von geformten und formbeständigen Füllkörpern bei der Paraffinoxydation ist indessen neu und bietet gegenüber der erwähnten bekannten Arbeitsweisen den wertvollen Vorteil einer wesentlich größeren Wirksamkeit, indem bei ihr die Oxydation bereits unter Anwendung von Luft ebenso schnell oder gar schneller verläuft als bei dem erwähnten bekannten Verfahren unter Anwendung von Sauerstoff, ganz besonders wenn die Füllkörper über die Oberfläche der ruhenden Flüssigkeit herausragen. Zudem bedeutet die Verteilung des Gases allein durch Füllkörper eine erhebliche Vereinfachung der technischen Ausführung, da Rührwerke oder andere mechanische Mittel hierdurch erspart werden.

Beispiel: Reines Paraffin wird in einem hohen Destilliergefäß geschmolzen und mit so viel Raschig-Ringen versetzt, daß diese beträchtlich aus der Flüssigkeit herausragen. Sobald die Temperatur von 160° erreicht ist, wird ein Luftstrom von beispielsweise 100 oder mehr Litern

stündlich für 100 g Paraffin durch eine oder mehrere Düsen eingeblasen. Hierbei wird dafür Sorge getragen, daß die Temperatur 180° nicht übersteigt, da sich sonst leicht das Reaktionsprodukt gelb bis braun färbt. Die nach einigen Stunden Blasens unter starkem Schäumen entstandene schwach gelblich gefärbte Masse hat eine Verseifungszahl von etwa 230 und enthält etwa 20 Proz. Unverseifbares von wachsartiger Beschaffenheit; sie kann in üblicher Weise für Seifen usw. verarbeitet werden.

Unter dem Einfluß des starken Luftstromes destilliert vielfach ein Teil des Paraffins und seiner Umwandlungsprodukte in die Vorlage und kann dann weiter aufgearbeitet werden; nicht kondensierte Verbindungen kann man schließlich durch stärkere Kühlung oder zweckmäßig mittels aktiver Kohle auffangen.

Das Verfahren kann auch unter erhöhtem Druck und unter Anwendung von Lösungsmitteln ausgeführt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung der Oxydationsprodukte aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen in flüssiger Form mittels durchgeblasener oxydierender Gase bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß die zu oxydierende Flüssigkeit mit indifferenten oder auch katalytisch wirkenden geformten und formbeständigen Körpern von großer Oberflächenentwicklung versehen ist, und zwar zweckmäßig derart, daß diese Körper vor dem Blasen über die Flüssigkeitsoberfläche hinausragen.

W. Mathesius hat das Patent 350 621, 11. März 1916 [25. März 1922]. Es hat seinen Kernpunkt darin, daß bei Gegenwart von Wasser gearbeitet wird. Der Anspruch lautet:

Den Gegenstand des vorliegenden Patents bildet ein Verfahren zur Gewinnung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffverbindungen durch Oxydation mittels Sauerstoffs.

Es ist bereits wiederholt vorgeschlagen, derartige Oxydationen durch Sauerstoff oder Luft vorzunehmen. Man hat letztere durch die geschmolzenen Kohlenwasserstoffe hindurchgeleitet oder sie sonst in Berührung gebracht, und zwar meistens unter gleichzeitiger Erhitzung der zu oxydierenden Materialien auf höhere Temperatur.

Diese Arbeitsweise führt bei niederen Temperaturen zu sehr unbefriedigenden Ausbeuten, die sich durch höhere Temperatur allerdings steigern lassen. Die Anwendung erhöhter Temperatur hat aber da ihre Grenze, wo die Einwirkung des Sauerstoffs bzw. der Luft zu direkten Verbrennungs- und Explosionserscheinungen führt, bei denen dann nicht mehr Fettsäuren entstehen, sondern die Kohlenwasserstoffe usw. direkt zu Kohlensäure verbrannt werden.

Es wurde nun gefunden, daß man durch weitere Steigerung der Temperatur zu sehr hohen Ausbeuten an Fettsäuren kommen kann,

wenn man diese Temperatursteigerung bei Gegenwart von Wasser vornimmt. Erwärmt man die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasser und im geschlossenen Gefäß, bis z. B. ein Dampfdruck von 25 Atm. entstanden ist, und führt hierbei Sauerstoff oder Luft ein, so findet eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe usw. zu niedriger molekularen Fettsäuren statt, ohne daß es zu Entzündungen oder Explosionen kommt. Die Ausbeute kann wesentlich erhöht werden, wenn man dem Gemisch Katalysatoren, wie z. B. Nickeloxydul, zuführt. Um einer weitergehenden Oxydation der freien Fettsäuren vorzubeugen, ist es zweckmäßig, die Oxydation bei Gegenwart von freiem Alkali auszuführen, durch das die entstehenden Fettsäuren sofort in ihre Salze übergeführt werden. Es gelingt so beispielsweise, aus Paraffin Fettsäuren in einer Ausbeute von 60 und mehr Prozent zu erhalten.

Im folgenden soll das Verfahren an Beispielen erläutert werden. Um Paraffin in Fettsäure überzuführen, werden beispielsweise 50 Tle. Paraffin mit 1000 Tln. Wasser und 15 Tln. Kalihydrat in einen Autoklaven eingeschlossen, und in diesem Autoklaven Sauerstoffgas bis zu einem Druck von 8 Atm. eingepreßt. Es ist zweckmäßig, dafür zu sorgen, daß wenigstens für die erste Zeit der nun folgenden Erwärmung das Paraffin durch mechanische Mittel unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche gehalten wird. Der Autoklav wird mehrere Stunden bis zu einem Dampfdruck von 50 Atm. erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigt sich, daß in dem Autoklaven nur noch ein geringer Druck vorhanden ist.

Es ergaben sich bei dieser Arbeitsweise rund 30 Tle. Fettsäure, die als wasserlösliches, fettsaures Alkali in der wässrigen Lauge zum Teil gelöst, zum Teil ausgeschieden enthalten waren.

Geringer sind die Ausbeuten, wenn man ohne Gegenwart von Alkali arbeitet. Es ist als sicher anzunehmen, daß die freien Fettsäuren weitergehender destruktiver Oxydation unterworfen werden, wenn sie nicht durch Alkali gebunden werden. Bei sonst gleicher Behandlung, wie in dem eben beschriebenen Beispiel, und bei Abwesenheit von Alkali werden 14 Proz. Fettsäure erhalten.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Wasser in geschlossenem Gefäß auf höhere Temperatur erhitzt und in diesem Zustand mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt werden.

2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 der Zusatz von Alkali oder kohlensaurem Alkali.

3. Die Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2 bei Gegenwart von Katalysatoren.

Dazu ist zu sagen: daß die Gegenwart von Wasser, wie bereits angeführt, die Ausbeuten verbessert, daß aber schon das Reaktions-

wasser hierzu völlig genügt. Dieses Verfahren hat der Erfinder dann durch Zusatzpatent 358 402, 31. Januar 1918 [9. September 1922], auch auf Montanwachs ausgedehnt. Hinsichtlich dieser Erweiterung sagt der Wortlaut des Patents:

Im Hauptpatent ist ein Verfahren unter Schutz gestellt, nach dem Fettsäuren dadurch aus Kohlenwasserstoffen gewonnen werden sollen, daß die letzteren bei erhöhter Temperatur derart mit Sauerstoff behandelt werden, daß der Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser auf den Kohlenwasserstoff zur Einwirkung gebracht wird. Sauerstoff kann dabei selbstverständlich in Form von Luft oder sonstigen sauerstoffhaltigen Gasen verwendet werden.

Es wurde nun weiter gefunden, daß dieses Verfahren sich mit gutem Erfolg auch auf die als Montanwachs bezeichneten, aus rezenten Bitumen vegetabilischen Ursprungs gewonnenen Bitumenwachsorten anwenden läßt, und zwar sowohl auf die rohen Wachse, wie sie durch Extraktion gewonnen werden, wie auch auf die durch Destillation gewonnenen Raffinate.

Werden derartige Körper bei Gegenwart von Wasser und bei hoher Temperatur mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt, so erhält man Fettsäuren, die sich unter anderem vorzüglich zur Herstellung von Seifen eignen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß hierbei gleichzeitig ein Abbau des Moleküls des Montanwachses unter Bildung niederer Fettsäuren vor sich geht. Im folgenden soll das Verfahren an dem Beispiel des Montanwachses erläutert werden:

50 Tle. Montanwachs werden mit 1000 Tln. Wasser und 50 Tln. Kalihydrat in einem Autoklaven eingeschlossen, und in diesem Autoklaven Sauerstoffgas bis zu einem Druck von 8 Atm. eingepreßt. Es ist zweckmäßig, dafür Sorge zu tragen, daß wenigstens für die erste Zeit der nun folgenden Erwärmung das Montanwachs durch mechanische Mittel unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche gehalten wird. Der Autoklav wird mehrere Stunden bis zu einem Dampfdruck von 30 Atm. erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigt sich, daß in dem Autoklaven nur noch ein geringer Druck vorhanden ist. Es ergeben sich bei dieser Arbeitsweise 22,25 Tle. Fettsäure, die als wasserlösliches, fettsaures Alkali in der wässrigen Lauge zum Teil gelöst, zum Teil ausgeschieden enthalten waren.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren nach Patent 350 621, dadurch gekennzeichnet, daß Montanwachs an Stelle von Kohlenwasserstoffen im geschlossenen Gefäß bei Gegenwart von Wasser und bei höherer Temperatur mit Sauerstoff behandelt wird.

Dr. J. Schaffner & Co. ist ein Verfahren patentiert, das ebenfalls die Gegenwart von Wasser bei der Oxydation zum Inhalt hat. Es

stellt eine Verbesserung des eben angeführten Patents 350621 dar, die darin besteht, daß das zugesetzte Wasser während der Oxydation, um Polymerisation und Überoxydation zu verhindern, mit dem Paraffin emulgiert durch Zusatz aliphatischer oder aromatischer Sulfosäuren. Das Patent 377815, 18. Dezember 1920 [27. Juni 1923], lautet:

Versuche, die höheren Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe zu Carbonsäuren zu oxydieren, sind im Laufe der letzten Jahre mit erneutem Eifer wieder aufgenommen worden, nachdem bereits im Jahre 1884 Dr. Eugen Schaal in Stuttgart ein „Verfahren zur Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zu Säuren und zur Herstellung von Seifen und Estern dieser Säuren“ in dem Patent 32705 eingehend beschrieben hatte. Dieses Patent stützt sich auf die von Schaal gemachte Beobachtung, daß sich bei höheren Temperaturen und bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien eine Oxydation aliphatischer Kohlenwasserstoffe in einem Luft- oder Sauerstoffstrom ermöglichen läßt, und daß bei Anwendung katalytisch wirkender Substanzen der gleiche Effekt sogar bei niedrigen Temperaturen zu erzielen ist. So interessant die von Schaal gemachten Beobachtungen auch waren, das Verfahren selbst bot keinerlei nennenswerte technische Vorteile und ist auch wohl niemals praktisch verwertet worden. Weder Schaal selbst noch die Nachprüfer seines Verfahrens vermochten nach dem Wortlaut des Patents eine technisch brauchbare Arbeitsweise zu schaffen. Selbst wenn man sich mit der geringen Ausbeute an Fettsäuren begnügt hätte, so mächten doch die Schwierigkeiten, dieselben von dem unbrauchbaren Ballast zu befreien, das Verfahren selbst so gut wie wertlos.

Die Nachfolger Schaals gingen daher später in erster Linie auf die Suche nach besonders wirksamen Katalysatoren, um eine Überhitzung der Ausgangsmaterialien zu vermeiden, die Dauer des Reaktionsprozesses abzukürzen und ohne allzu große Verunreinigungen durch zu stark oder zu wenig angegriffene Nebenprodukte zu einer besseren Ausbeute an technisch brauchbarer Fettsäure zu gelangen. Hierdurch ist eine ganze Reihe katalytisch wirkender Substanzen, beispielsweise die Metallinoleate, die Metallresinate, vanadinsaure Salze u. dgl., bekannt geworden. Auch darauf, daß die Anwesenheit von Wasser den Oxydationsprozeß begünstigt, des ferneren, daß die Innehaltung bestimmter Temperaturen und Drucke bei Benutzung geschlossener Druckgefäße (Autoklaven) die Zeitdauer der Behandlung herabsetzt, und vor allen Dingen, daß ein intensives Rühren der zur Verarbeitung kommenden Masse von Einfluß auf die Ausbeute sein kann, wurde in der Literatur wiederholt hingewiesen.

Daß insonderheit ein intensives Rühren den Reaktionsprozeß abzukürzen vermag, weist darauf hin, daß eine erhöhte Emulsionsbildung die Oxydation fördert, indem bei einer weitgehenden Emulsion der

Kohlenwasserstoffe in Wasser der Oxydation eine sehr große reaktionsfähige Oberfläche geboten wird.

Es ist nun bekannt, daß man flüssige Kohlenwasserstoffe dadurch in Wasser emulgierbar macht, daß man sie in eine Verbindung mit Seife bringt, und daß die Emulsionen haltbarer werden, wenn den Kohlenwasserstoff-Seifengemischen höher siedende Alkohole zugesetzt werden. Desgleichen ist durch Patent 308 442 auch ein Verfahren bekannt geworden, feste Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, Ceresin u. dgl., dadurch in Wasser emulgierbar zu machen, daß man sie in eine Verbindung mit Wachsen bringt und die zusammengeschmolzene Masse nunmehr im Autoklaven mit Alkali verseift.

Diese Emulsionsverfahren können nun unter Umständen auch bei der Oxydation aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Erfolg zur Anwendung gebracht werden; es wurde indessen gefunden, daß der Reaktionsprozeß weit günstiger und schneller verläuft, wenn man in einer grundlegend neuen Weise dafür sorgt, daß die im Autoklaven befindlichen Kohlenwasserstoffe während der Dauer des Oxydationsprozesses durch einen sauren Emulsionsbildner mit dem für die Durchführung des Prozesses notwendigen Wasser und den bei der Oxydation entstehenden Fettsäuren in eine innige Emulsion gebracht werden.

Als solche Emulsionsvermittler kommen in erster Linie in Betracht die sulfoaromatischen Fettsäuren, dann aber auch die aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren, die vielfach schon für die Fettspaltung mit großem Erfolg benutzt sind. Insonderheit besitzen die aromatischen Sulfofettsäuren, Naphthalinstearosulfosäure, Sulfofettsäuren (Türkischrotöl) und die Sulfurierungsprodukte der hochmolekularen Mineralöle (Kontaktspalter) ein sehr hohes Emulsionsbildungsvermögen; sie sind gleichzeitig in Wasser, Mineralölen und Fettsäuren löslich und bei Temperaturen über 100° C beständig. Sie vermögen flüssige, halbflüssige und feste Kohlenwasserstoffe in technisch vollkommener Weise in Wasser zu emulgieren und damit die für die Oxydation der letzteren wichtigste Vorbedingung zu schaffen. In dieser Hinsicht besitzen sie die allgemeinen Eigenschaften der Katalysatoren und machen die Anwendung anderer oxydativ wirkender Katalysatoren, wie beispielsweise die Metallinoleate und Metallresinate, völlig entbehrlich.

Das Verfahren der Oxydation von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen in diesem sauren Medium gelangt in der Weise zur Durchführung, daß man beispielsweise 2 kg Rohparaffin mit etwa 100 g Naphthalinstearosulfosäure oder 100 g einer hochmolekularen Mineralölsulfosäure oder 200 g Ricinussulfosäure und 1 Liter Wasser innig mischt und dieses Gemisch in einen mit Blei oder Aluminium ausgekleideten Autoklaven bringt, der neben einem guten Rührwerk eine Vorrichtung besitzt, die ein dauerndes Umpumpen gleichzeitig einge-

drückter Luft (Sauerstoff) ermöglicht. In diesem Autoklaven wird das Reaktionsgut während etwa 10 bis 12 Stunden bei einem Luftdruck von etwa 10 Atm. und einer Temperatur von 130 bis 140°C in zirkulierender Luft bzw. im Sauerstoffstrom behandelt, wobei die intensive Rührung die ohnehin schon starke Emulsionsbildung weiter fördert. Die Paraffinkohlenwasserstoffe oxydieren sich innerhalb dieser Zeit im hohen Umfang zu aliphatischen Carbonsäuren. Aufgearbeitet wird das Oxydationsprodukt in bekannter Weise durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf zum Zwecke des Abtreibens der niedrigen Fettsäuren, um dann daran anschließend einem Destillationsprozeß in einer Vakuumdestillationsvorrichtung unterzogen zu werden.

Aus der nachfolgenden Tabelle ergibt sich, daß das beschriebene Verfahren infolge Anwendung der beanspruchten sauren Emulsionsbildner einen weitaus höheren technischen Effekt bedingt als bei Anwendung der schon obengenannten, in dem Patent 308 442 erwähnten alkalischen Emulsionsbildner. Auch der aus der Arbeit von Ad. Grün, „Die Oxydation von Paraffin“ (vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 53, 989, 1920, Zeile 14 von unten), bekannte Zusatz von Stearinsäure ergibt keineswegs bei Durchführung des gleichen Oxydationsprozesses einen Wirkungseffekt, wie er bei der den vorliegenden Ausführungen zufolge durchgeführten Arbeitsweise erreicht wird. Diese letztere Tatsache wird im besonderen auch dadurch erklärt, daß die Stearinsäure im Gegensatz zu den aliphatischen oder aromatischen Sulfosäuren bzw. Sulfofettsäuren zur Fettspaltung nicht verwendbar ist, die ihrerseits, abgesehen von der stark spaltenden Wirkung der Sulfogruppe, in erster Linie aber durch das gute Emulsionsvermögen dieser Stoffe erzielt wird.

Zusatz	Fettsäuren		Unverseifbares
	Menge	Vers.-Zahl	Menge in Proz.
Ölsaures Natron	30,5	125,0	69,5
Verseiftes Bienenwachs	51,9	149,0	48,1
Ölsaures Natron und Amylalkohol zu gleichen Teilen	55,3	152,4	44,7
Stearinsäure	59,2	166,4	40,8
Naphthalinstearosulfosäure	82,6	173,2	17,4
Kontaktpalter	89,5	185,4	10,5

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Wasser mit aliphatischen oder aromatischen Sulfosäuren oder aromatischen Sulfofettsäuren mischt und die so erhaltene Emulsion mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen behandelt.

Kliva G. m. b. H., Wien, hat das D. R. P. 382 496, 11. Dezember 1917 [3. Oktober 1923], das auch bei Gegenwart von Wasser sonst wie üblich oxydiert, sich aber der Katalysatoren der Eisen- und Kupfergruppe sowie der Edelmetalle bedient, entsprechend dessen Wortlaut:

Die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in die entsprechenden Fettsäuren kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden; doch ist von den bekannten Methoden keine für eine Verwertung im Großbetriebe geeignet, denn alle benötigen zur Durchführung der Umwandlung die Herstellung einer Reihe von Zwischenprodukten, deren Isolierung schwierig ist und die daher den Prozeß unrentabel gestalten.

Für die Technik schien allein der Weg der direkten Oxydation der Kohlenwasserstoffe gangbar; jenes Ziel erscheint durch vorliegende Erfindung erreicht. Ihr Prinzip besteht in der Einwirkung von reinem oder durch indifferente Gase verdünntem Sauerstoff auf aliphatische Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur und Normal- oder erhöhtem Drucke unter Anwendung von Sauerstoffüberträgern aus den Oxyden und Salzen der seltenen Erden, der Eisen- und der Kupfergruppe sowie der Edelmetalle unter Mitwirkung von Wasserdampf.

Auf jenem Wege werden Gemenge von Fettsäuren, höher oxydierten, verharzten Körpern und unangegriffenen Kohlenwasserstoffen erhalten; die Isolierung der Fettsäuren aus dem Reaktionsprodukt kann weiterhin durch Behandlung jenes mit Alkalilauge, Zersetzung der erhaltenen Seifen mit Mineralsäure und nachfolgende Reinigung durch Destillation unter vermindertem Drucke erfolgen.

Die so erhaltenen Fettsäuren stellen bei Anwendung von technischem Paraffin als Ausgangsmaterial, entsprechend dem Gemenge der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe, ein Gemenge der homologen Fettsäuren dar und sind in ihren Eigenschaften den im Kokosnußöl enthaltenen Fettsäuren ähnlich: ihre Säurezahl beträgt 180 bis 190, Verseifungszahl 190 bis 220, Jodzahl 8 bis 10. Verseifbarkeit usw. sind ebenfalls entsprechend.

Beispiel 1. 200 g Paraffin werden mit 2 g = 1 Proz. eines der obengenannten Sauerstoffüberträger im Ölbad auf 150 bis 170° erhitzt und so lange ein Luft- oder Sauerstoffstrom durchgeleitet, der vorher eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hat, bis die Verseifungszahl einer entnommenen Probe 120 beträgt. Dann wird das Reaktionsgemenge mit Natronlauge mit mäßigem Überschuß behandelt, die erhaltene Seifenlösung vom unangegriffenen Paraffin abgezogen, mit Salz- oder Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren nach Umschmelzen bis zum vollständigen Verdampfen des eingeschlossenen Wassers, bei einem Drucke von 10 bis 13 mm fraktioniert. Die Destillation beginnt bei 190° und wird bei steigender Temperatur so lange fortgesetzt, bis die übergelassenen Tropfen dunkle Färbung an-

nehmen, was bei 290 bis 300° der Fall ist. Das Destillat, ein Gemisch von wenig flüssigen und viel festen Fettsäuren, kann nun weiter verarbeitet werden.

Beispiel 2. 200 g Paraffin, 2 g eines der obengenannten Sauerstoffüberträger und 30 ccm Wasser werden im Autoklaven mit Sauerstoff bei 150 bis 170° und 30 bis 35 Atm. Druck unter fortwährender Ersetzung des absorbierten Sauerstoffs behandelt, bis die Verseifungszahl einer entnommenen Probe 120 beträgt, und das Reaktionsgemenge nunmehr, wie unter Beispiel 1 angeführt, auf Fettsäuren aufgearbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Umwandlung unverseifbarer Kohlenwasserstoffe in Fettsäuren und andere verseifbare Produkte durch direkte Oxydation, gekennzeichnet dadurch, daß solche Kohlenwasserstoffe bzw. Gemenge derselben in flüssigem Zustand bei Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoffüberträgern (Oxyde und Salze der seltenen Erden und von Metallen der Eisen- oder Kupfergruppe sowie der Edelmetalle) der direkten Oxydation mit Sauerstoff bzw. durch indifferente Gase verdünnten Sauerstoff unterworfen werden.

Deutsche Erdöl Akt.-Ges. Diese oxydiert die Kohlenwasserstoffe wie üblich, aber im „tropfbar flüssigen“ und bewegten Zustand, der zwischen dem Schmelz- und dem Siedepunkt liegt. Die Kennzeichnung des Spezifischen dieses Patents ist in seiner Formgebung zugleich die Kennzeichnung für den Typ eines Verlegenheitspatents a tout prix. In den Einzelheiten lautet der Anspruch des D. R. P. 390 237, 13. Juli 1919 [15. Februar 1924]:

Es ist bekannt, daß die Kohlenwasserstoffe des Erdöls durch Einwirkung von sauerstoffhaltigen Gasen in Säuren übergeführt werden können. Die Oxydation der Kohlenwasserstoffe wurde bisher so ausgeführt, daß die sauerstoffhaltigen Gase durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe, z. B. Erdöl oder Erdöldestillate, hindurchgeleitet wurden (Engler-Höfer, „Das Erdöl“, Leipzig 1913, I, S. 507 ff.). Die Einwirkung von Sauerstoff auf Kohlenwasserstoffe verläuft bei diesem Vorgang des „Blasens“ mit Sauerstoff, Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen außerordentlich langsam, so daß die bisher beschriebenen Verfahren wirtschaftlich nicht durchführbar waren (Gurwitsch, „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung“, Berlin 1913, S. 29 ff.).

Das vorliegende Verfahren der Oxydation von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen besteht darin, daß die Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen, die zwischen ihrem Schmelz- und Siedepunkt liegen, im bewegten Zustand und möglichst fein verteilt mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt werden.

Das Verfahren kann auf verschiedene Art ausgeführt werden. Beispielsweise kann man die zu oxydierenden Kohlenwasserstoffe durch Flüssigkeitsdruck in einen Raum hinein zerstäuben, der mit sauerstoff-

haltigem Gase erfüllt ist, und den Kohlenwasserstoffnebel so lange darin erhalten, bis die Oxydation den gewünschten Grad erreicht hat. Man kann auch den Kohlenwasserstoff durch ein indifferentes oder sauerstoffhaltiges Gas mittels einer Düse in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre versprühen. Ferner kann man die Kohlenwasserstoffe im flüssigen Zustand durch mit zweckmäßiger Verteilungsvorrichtung versehene Reaktionstürme herabfließen lassen und sauerstoffhaltiges Gas im Gleich- oder Gegenstrom zuführen. Schließlich kann man das sauerstoffhaltige Gas auch unter Druck und als Sauerstoffüberträger wirkende Katalysatoren anwenden.

Das vorliegende Verfahren bietet den bisher bekannten Verfahren gegenüber eine Reihe von Vorteilen. Einmal verläuft die Oxydation nach diesem Verfahren innerhalb eines Bruchteils der Zeit, die bisher für die Oxydation von Kohlenwasserstoffen erforderlich war. Während nämlich bisher die Bildung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen, z. B. durch Blasen von Paraffin mit Luft, eine Zeit von 15 bis 18 Tagen erforderte (Bergmann, Zeitschr. f. Chem. 1918, S. 69), ergibt das vorliegende Verfahren in ebensoviel Stunden eine höhere und nach Art der Produkte sogar bessere Oxydation. Zweitens kann die Oxydation bei niedrigerer Temperatur als bisher durchgeführt werden; während z. B. beim Blasen von Paraffin Temperaturen von über 130° angewendet werden mußten, kann man nach vorliegendem Verfahren die Oxydation von Paraffin bei unter 100° ausführen. Drittens werden nach vorliegendem Verfahren, eben weil es bei niedrigerer Temperatur wirkt, aus dem Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, wie sie besonders in Erd- und Teerölen vorliegen, vorzugsweise hochmolekulare, d. h. wasserunlösliche, mit Alkali seifenbildende Säuren erhalten, während beim Blasen der Kohlenwasserstoffe gemäß den bisherigen Verfahren erhebliche Mengen von niedrigmolekularen, d. h. wasserlöslichen Fettsäuren entstanden, die von geringerem technischen Werte sind. Weiterhin blieb bei den bisher beschriebenen Verfahren die Oxydation stets an einem gewissen Punkte bestehen, so daß die unoxydierten Anteile der Kohlenwasserstoffe von den Säuren getrennt und einer neuen Behandlung unterworfen werden mußten (Harries, Koetschau und Fonrobert, Chem.-Ztg. 1917, S. 117). Schließlich ermöglicht das vorliegende Verfahren durch die Verkürzung der Arbeitszeit eine erhöhte Ausnutzung der Apparatur und eine Verkleinerung des Arbeitsraumes, was wiederum für die Wirtschaftlichkeit und Gefahrlosigkeit des Verfahrens von Bedeutung ist. Die Leistungsfähigkeit des Oxydationsraumes hängt übrigens von den Strömungsgeschwindigkeiten des oxydierenden Gases und des zu oxydierenden Kohlenwasserstoffs ab.

Die Ausführbarkeit des Verfahrens konnte nicht vorausgesehen werden, weil bei der Einwirkung von sauerstoffhaltigen Gasen auf fein

verteilten, beispielsweise zerstäubten Kohlenwasserstoff der Eintritt von Explosionen zu befürchten war. Nach der deutschen Patentschrift 168 291 wurde diese Gefahr durch die besondere Maßnahme des Zusatzes von Wasserdampf zum Gemisch der fein verteilten Kohlenwasserstoffe und des oxydierenden Gases herabgesetzt. Während dies bei dem vorliegenden Verfahren dadurch erreicht wird, daß die fein verteilten Kohlenwasserstoffe nicht im gas- oder dampfförmigen Zustand — bei Rotglut —, sondern im tropfbar flüssigen Zustand bei Temperaturen, die zwischen ihrem Schmelz-Siedepunkt gelegen sind, mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt werden. Nach der deutschen Patentschrift 32705 hat man eine feine Verteilung zu oxydierender Kohlenwasserstoffe bereits bewirkt, und zwar dadurch, daß man dieselben von Bimsstein, Infusorienerde u. dgl. indifferenten Stoffen aufsaugen ließ, um sie in diesem Zustand mit sauerstoffhaltigen Gasen in Berührung zu bringen. Der Nachteil dieses Verfahrens dem vorliegenden gegenüber war, daß die Kohlenwasserstoffe nicht als solche, sondern im Gemisch mit Fremdstoffen fein verteilt vorlagen, so daß sie nach ihrer Behandlung von diesen die Apparatur belastenden Fremdstoffen durch ein besonderes Aufbereitungsverfahren wieder getrennt werden mußten. Dadurch, daß die Kohlenwasserstoffe bei dem vorliegenden Verfahren in Bewegung erhalten werden, so daß dauernd neue Teile des Kohlenwasserstoffs mit dem Sauerstoff in Berührung kommen, wird auch ein schnellerer und günstigerer Reaktionsverlauf erzielt. Das vorliegende Verfahren ist auf Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische verschiedenster Art und Herkunft anwendbar, namentlich auf Erdöl, dessen Destillate und Produkte, sowie auf Teere, wie sie bei der Destillation von Holz, Torf, Schiefer, Braunkohle und Steinkohle entstehen, und auch auf Produkte von solchen Teeren. Die für die Oxydation benötigte Zeit, Temperatur, Sauerstoffmenge und Druckhöhe ist von der Art des zu oxydierenden Kohlenwasserstoffs abhängig und diesem jeweils anzupassen. Da im allgemeinen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie sie in den genannten Rohstoffen und Erzeugnissen der Mineralölindustrie häufig in reichlicher Menge vorkommen, der Oxydation leichter zugänglich sind als gesättigte Kohlenwasserstoffe, so können an ungesättigten Verbindungen reiche Kohlenwasserstoffgemische bei besonders niedrigen Temperaturen, Drucken und Konzentrationen des Sauerstoffs behandelt werden, während paraffinische oder aromatische Kohlenwasserstoffe eine energischere Behandlung erfordern. In einzelnen Fällen empfiehlt es sich, bei besonders empfindlichen Kohlenwasserstoffen den Sauerstoffgehalt der Oxydationsgase durch Zusatz von indifferenten Gasen so weit herabzusetzen, daß unerwünschte Nebenreaktionen, wie z. B. die völlige Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe unter Kohlensäurebildung, sowie die Gefahr vollständiger Verbrennung unter Explosion

ausgeschlossen werden. Als Katalysatoren kann man alle als Sauerstoffüberträger bewährten Körper, z. B. Nickel-, Kupfer-, Manganverbindungen, vorteilhaft etwa auch durch die Manganseifen der durch die Oxydation der Kohlenwasserstoffe gebildeten Fettsäuren, verwenden.

Die Ausführung des Verfahrens kann z. B. in folgender Weise geschehen:

Erdölparaffin vom Schmelzp. 50 bis 52° wird in einem hohen Zylinder aus säurefestem Metall in einen vorerwärmten Luftstrom hinein fein zerstäubt. Die im unteren Teile durch Verdichtung des Nebels sich ansammelnde Flüssigkeit wird durch eine Pumpe oder ähnlich wirkende Vorrichtung wieder in den Oxydationsraum zurückgeführt. Ein Teil des Kohlenwasserstoffnebels wird von dem Luftstrom aus dem Oxydationsraum getragen und aus diesem mit Hilfe einer Waschvorrichtung (Skrubber) vorteilhaft durch das im Oxydationsapparat umlaufende geschmolzene Paraffin niedergeschlagen. Wenn diesem Kreislauf genügende Geschwindigkeit verliehen wird, so kann das Paraffin bei etwa 100° innerhalb einiger Stunden fast vollständig in freie Fettsäuren bzw. in Gemische von Fettsäure und Fettsäureester übergeführt werden, welche letztere sich aus den Fettsäuren und den durch Oxydation entstandenen Alkoholen gebildet haben. Die Ausbeute an Verseifbarem beträgt etwa 100 Proz. des Paraffins, die Säurezahl des Oxydationsproduktes liegt bei etwa 200, die Verseifungszahl zwischen 200 und 300. Neben den wasserunlöslichen, petrolätherlöslichen Normalfettsäuren werden unter diesen Umständen nur geringe Mengen von Oxyfettsäuren gebildet, was für die Verwertung des Oxydationsproduktes als seifenbildender Rohstoff von besonderer Bedeutung ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren durch Oxydation von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe im tropfbar flüssigen und bewegten Zustand fein verteilt und bei zwischen ihrem Schmelz- und Siedepunkt liegenden Temperaturen mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt werden.

Von den Kohlenwasserstoffen geht ebenfalls eine andere Klasse von Verfahren aus, die aber nicht die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff benutzt.

2. Durch Grignardsche Synthese und ähnliche Verfahren.

E. Zelinsky hat das Standardpatent für diese Gruppe D. R. P. 151 880, 21. November 1902 [24. Mai 1904]. Er chloriert und wendet die Grignardsche Synthese mit Magnesium, Halogenid und

Kohlensäure an. Die Ausführungsform in der Technik ist zu teuer, da es aber den Grund für das weiter beschriebene Verfahren gibt, soll es im Wortlaut angeführt werden:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur technischen Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren, in nahezu quantitativen Mengen aus leicht erreichbarem Rohmaterial, und zwar Rohnaphtha bzw. deren Fraktionen.

Bekannt ist die Einwirkung von Magnesium auf Brom- und Jod-derivate synthetischer zyklischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Äther und Überführung der erhaltenen magnesium-organischen Verbindungen in Säuren mittels Kohlensäure (vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2687, 1902).

Bei der Kostspieligkeit von Brom und Jod und der synthetischen Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial, welche die gewerbliche Anwendung dieses Verfahrens zur technischen Gewinnung von Fettsäuren ausschließen, läßt sich das dort beschriebene Verfahren mit Rohnaphtha bzw. deren Fraktionen und Chlor als Ausgangsmaterial nicht anwenden, da die Magnesiumreaktion mit Chlorderivaten nicht zu den Ergebnissen des veröffentlichten Verfahrens führt.

Um den Zweck der vorliegenden Erfindung, die technische Gewinnung von Fettsäuren aus Rohnaphtha bzw. deren Fraktionen in nahezu quantitativen Mengen mit Chlorderivaten zu erreichen, ist es vielmehr erforderlich, das dem entgegenstehende passive Verhalten der Chlorderivate gegen die Magnesiumreaktion dadurch zu beseitigen, daß nach dem Eintragen des Magnesiums in die Lösung des Gemisches der Chloride in Äther ein katalytisches Mittel (Jod, gasförmige Jodwasserstoffsäure, Jodmethyl, Aluminiumjodid u. a.) zugesetzt wird, um unter der nötigen Beschleunigung der sonst sehr langsam und quantitativ unvollkommenen Reaktion das beabsichtigte Ergebnis zu erzielen. Dadurch kennzeichnet sich das Verfahren der vorliegenden Erfindung wesentlich gegenüber dem in der obigen Veröffentlichung angegebenen, während es sich von anderen bekannten Verfahren zur Gewinnung von Fettsäuren, z. B. dem mittels der Cyanreaktion aus Chlorderivaten (vgl. Amer. Chem. Journ. **25**, 284 bis 288, 1901) und dem mittels kaustischer oder kohlenaurer Alkalien aus Petroleum (vgl. Patentschrift 32 705) hinsichtlich der chemischen Vorgänge wie der technischen Ausführung erheblich unterscheidet.

Gemäß vorliegender Erfindung erzielt man Ausbeuten, welche für die technische Durchführung genügen (bis zu 60 Proz. der theoretischen Ausbeute).

Nimmt man als Ausgangsmaterial z. B. die zwischen 113 und 120° siedende Fraktion des Erdöls, so erhält man beim Chlorieren derselben

ein bei 167 bis 170° siedendes Produkt, das aus einem Gemisch der Chloride:



besteht.

Führt man nun in die Reaktion folgerichtig Magnesium und Kohlensäure ein, so erhält man aus diesen Chloriden die entsprechenden gesättigten Säuren



Die Reaktion wird folgendermaßen zur Ausführung gebracht: Man löst das Gemisch der Chloride in 3 bis 4 Vol. wasserfreien Äthers, trägt dann das Magnesium in Form eines trockenen Pulvers ein (ein Atom auf ein Molekül des Chlorids, im gegebenen Falle 48 g Magnesium auf 295 g des Chlorids). Zur Beschleunigung des Reaktionsbeginnes wird dann ein katalytisches Mittel zugesetzt, und zwar z. B. eine geringe Menge von Jod (0,1 bis 0,3 g) oder Jodmethyl oder eine Halogenverbindung des Aluminiums, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Aluminiumjodid, oder man läßt kurze Zeit einen Strom gasförmigen Jodwasserstoffs oder trockenen Chlorwasserstoffs auf die ätherische Lösung einwirken. Die bald beginnende Reaktion verläuft ganz gleichmäßig und dauert, je nach der Menge des angewendeten Chlorids, 1 bis 2 Stunden, wobei nur ein kleiner Teil des Magnesiums an der Reaktion unbeteiligt bleibt. Darauf wird in demselben Apparat, der das Reaktionsprodukt des Magnesiums enthält, in das Chlorid unter Abkühlung trockene Kohlensäure eingeleitet. Letztere wirkt sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung ein. Durch einen Rückflußkühler wird der größte Teil des Äthers im Apparat zurückgehalten, während die mit Äther gesättigte und nicht absorbierte Kohlensäure in dem folgenden Apparat zur Absorption gebracht wird. Nach Ablauf einer oder zweier Stunden verwandelt sich der ganze Inhalt des Apparates in eine halbfeste Masse komplexer magnesium-organischer Verbindungen. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Äthers wird die halbfeste Masse der Reaktionsprodukte zur Zersetzung in ein Gefäß gebracht, welches schwach mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält. Das sich bildende Magnesiumsalz der organischen Säuren bleibt in der wässrigen Lösung, während die ätherische Lösung die neutralen Reaktionsprodukte enthält. Die wässrige Lösung der Magnesiumsalze der Säuren trennt man von der ätherischen Schicht mit Hilfe eines am Boden des Gefäßes befindlichen Hahnes, der die Form eines großen Scheidetrichters besitzt, und zersetzt sie dann mit einem Überschuß an Salzsäure oder Schwefelsäure. Die hierbei ausgeschiedenen organischen Säuren werden zur weiteren Reinigung in Salze und Ester übergeführt oder der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen.

Bei dem oben angeführten Beispiel geht das ganze Produkt (60 Proz. der theoretischen Ausbeute) unter 12 mm Druck zwischen 128 und 132° über und erweist sich als ein Gemisch der Säuren von der Zusammensetzung:



und



Erstere ist mit der normalen Nonyl- (Pelargon-) Säure isomer, letztere mit der Hexahydroxylylsäure. Als einbasische Säuren werden sie durch eine Reihe von Derivaten: Chloriden, Estern, Salzen, charakterisiert.

In derselben guten Ausbeute werden aus den Erdölfraktionen bei 88 bis 85° und 100 bis 105° nach diesem Verfahren die Fettsäuren zyklischer Struktur von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ und $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ und der Siedetemperatur 121 bis 122° bzw. 129 bis 130° unter 14 mm erhalten.

Weitere Beispiele der gewonnenen Produkte bei der Verwendung bestimmter Erdölfraktionen sind die folgenden:

1. Aus russischem Naphthagasolin, Siedep. 28 bis 40°, spez. Gew. $d(26^\circ) = 0,6266$, wird von dem gewonnenen Chlorid der zwischen 80 bis 110° siedende Teil nach dem vorbeschriebenen Verfahren behandelt, und es entsteht vorwiegend Isocaprinsäure, Siedep. 197 bis 198°, spez. Gew. $d(18^\circ/4^\circ) = 0,9290$, den Konstanten nach: β -Methyläthylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

2. Aus Pentan „Kahlbaum“, Siedep. 27 bis 29°, spez. Gew. $d(14,5^\circ/4^\circ) = 0,6238$, erhält man vorwiegend $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ mit dem Siedep. 94 bis 96° und aus diesem nach dem Verfahren gleichfalls Isocaprinsäure, Siedep. 196°, spez. Gew. $d(180^\circ/4^\circ) = 0,6288$.

3. Aus Naphthabenzin, Siedep. 80 bis 82°, spez. Gew. $d(19^\circ) = 0,745$ bis 0,750, erhält man ein bei 141 bis 143° siedendes Chlorid, aus welchem man nach dem angegebenen Verfahren Hexahydrobenzoesäure, Siedep. 231 bis 232°, gewinnt, und zwar in solcher Reinheit, daß sie in der Kälte kristallinisch erstarrt. Die Kristalle schmelzen bei 29 bis 30°.

4. Aus Naphthabenzin, Siedep. 71 bis 79°, spez. Gew. $d(20^\circ) = 0,7297$, das seinem Siedepunkt nach Hexan, Methylpentamethylen und Hexamethylen enthält, erhält man dementsprechend ein Chlorid, das sich als ein Gemisch der Derivate dieser drei Kohlenwasserstoffe darstellt. Während der bei 140 bis 143° siedende Anteil des Chlorids nach dem Verfahren fast nur Hexahydrobenzoesäure liefert, ergibt das bei 130 bis 140° siedende Chlorid ein Gemisch der Säuren: Heptylsäure ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$), Methylcyclopentancarbonsäure und Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure), $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, mit einem Siedepunkt des Gemisches von 216 bis 225°.

Nach dem vorliegenden Verfahren lassen sich Säuren und Säuregemische in technisch guten Ausbeuten wohlfeil gewinnen, bei denen bisher der hohe Herstellungspreis die technische Verwertung ausgeschlossen hat, wie z. B. bei Hexahydrobenzoesäure, Capronsäure, Isocapronsäure u. a. Aus den Säuren lassen sich analog wie aus den ihnen entsprechenden, nach anderen Verfahren gewonnenen Säuren, durch Esterbildung und Behandlung mit Glycerin technisch verwertbare Verbindungen (Ester, Fette) erzielen.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren, aus Rohnaphtha bzw. deren Fraktionen, dadurch gekennzeichnet, daß dem durch Chlorieren der Erdölfraktionen erhaltenen, in wasserfreiem Äther gelösten Gemisch Magnesium unter Zusatz eines katalytischen Mittels (z. B. Jod, Jodmethyl, Aluminiumhalogenverbindungen, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff) zugefügt wird, worauf unter Abkühlung trockene Kohlensäure eingeleitet wird, unter deren Einwirkung komplexe magnesium-organische Verbindungen entstehen, die bei der Zersetzung mit angesäuertem Wasser wässrige Lösungen der Magnesiumsalze der organischen Säuren liefern.

W. Schrauth hat diese Arbeitsmethode wieder aufgenommen, auch er chloriert, sucht aber den teuren Weg über das Magnesiumhaloid zu vermeiden, indem er die chlorierten Produkte der Alkalischemelze bei 200 bis 300° unterwirft. Das Patent lautet D. R. P. 327 048, 11. November 1914 [4. Oktober 1920].

Das Problem, Seifen bzw. die ihnen zugrunde liegenden organischen Säuren aus Erdölkohlenwasserstoffen herzustellen, hat die industrielle Forschung seit langem beschäftigt. Eine Lösung dieses Problems, welche eine technische Gewinnung ermöglichen könnte, liegt jedoch bis heute nicht vor.

Durch das Patent 151 880 ist zwar ein Verfahren zur Herstellung organischer Säuren, insbesondere von Fettsäuren, aus Rohnaphtha bzw. deren Fraktionen geschützt, dadurch gekennzeichnet, daß dem durch Chlorieren der Erdölfraktionen erhaltenen, in wasserfreiem Äther gelösten Gemisch Magnesium unter Zusatz eines katalytischen Mittels zugefügt und unter Abkühlung trockene Kohlensäure eingeleitet wird unter deren Einwirkung komplexe magnesium-organische Verbindungen entstehen, die bei der Zersetzung mit angesäuertem Wasser wässrige Lösungen der Magnesiumsalze der organischen Säuren liefern.

Dies Verfahren, dem also die sogenannte Grignardsche Reaktion zugrunde liegt, gestattet in ausgezeichnete Weise die Herstellung einer Reihe von Säuren, wie Methyläthylpropionsäure, Isocapronsäure, Nonylsäure, Hexahydroxylsäure u. a.; zur technischen Herstellung von Seifen ist es jedoch schon in Anbetracht der außerordentlich hohen Herstellungskosten nicht brauchbar.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Seifen aus Erdölkohlenwasserstoffen, für dessen Ausführung, von den Erdölfraktionen selbst abgesehen, als Rohmaterialien lediglich das heute fast als Abfallprodukt gewonnene Chlor und die leicht zugänglichen Ätzalkalien benötigt werden.

Die Erdölfraktionen, und zwar zwecks Herstellung besonders schaumkräftiger Seifen am besten die als Leuchtöl und als Spindelöl bezeichneten Fraktionen, werden zunächst in bekannter Weise derart chloriert, daß vornehmlich Monosubstitutionsprodukte entstehen. Sodann werden die so erhaltenen Chlorierungsprodukte, eventuell nach vorangegangener Destillation, mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat erhitzt. Die stattfindende Reaktion verläuft nach der Gleichung



wobei R Alkyl bedeutet.

Die bei diesem Schmelzprozeß anzuwendende Temperatur hängt im wesentlichen von der Art und dem Siedepunkt der chlorierten Erdölkohlenwasserstoffe ab, zweckmäßigerweise wird sie anfangs möglichst niedrig, d. h. auf 200 bis 230° gehalten, um alsdann bis auf 300° zu steigen. Die Operation selbst wird, lediglich aus praktischen Erwägungen heraus, am besten in einem Autoklaven mit Rührwerk vorgenommen, wodurch einerseits ein Übersteigen der gebildeten Seifenmasse über den offenen Kesselrand verhindert, andererseits die etwaige Zersetzung der gebildeten, im offenen Kessel schließlich wasserfrei werdenden Seife durch Überhitzung vermieden wird. Bei Anwendung geringerer Wassermengen wird ein Druck von etwa 30 Atm. im Autoklaven für den Fall als Maximum gelten dürfen, daß das entstehende Gasgemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf nicht sofort entfernt (abgeblasen) wird.

Die Dauer des Schmelzprozesses hängt ganz davon ab, welche Anforderungen an das fertige Produkt gestellt werden. Um ein hellfarbiges, geruchloses Endprodukt mit nur geringem Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu erzielen, erfordert der Prozeß in der Regel 6 bis 8 Stunden. Bei geschickter Auswahl der Erdölfraktionen stellen die so erhaltenen Produkte trockene, in heißem Wasser leicht lösliche, stark schäumende und geruchlose Seife dar. Der in ihnen enthaltene Alkaliüberschuß kann entweder in der noch heißflüssigen Masse durch Zusatz entsprechender Säuremengen (Salzsäure oder Fettsäuren) neutralisiert oder bei dem zwecks Eliminierung des gebildeten Alkalichlorids notwendigen Umschmelzen des Rohproduktes im Kessel mit gespanntem Dampfe und heißem Wasser entzogen werden.

Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff ist nach Waschung für fast alle Zwecke verwendbar, die für dieses Gas in Betracht kommen.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich nun beispielsweise wie folgt:

Beispiel 1. 50 g Cetylchlorid werden mit etwa 50 g reinem Kalihydrat sechs Stunden lang unter gleichzeitigem Rühren im Autoklaven allmählich von 200 bis auf 300° erhitzt. Die entstandene hellfarbige Masse wird in heißem Wasser zur Lösung gebracht und mit Schwefelsäure zersetzt. Die hierdurch abgeschiedene Fettsäure, die sich als Palmitinsäure erweist, wird alsdann in bekannter Weise isoliert.

Beispiel 2. In 50 kg amerikanisches Erdöl vom Siedep. 200 bis 300° wird bei gewöhnlicher Temperatur und gegebenenfalls in Gegenwart eines Chlorüberträgers trockenes Chlor so lange eingeleitet, bis das Chlorierungsprodukt einen Gehalt von etwa 15 bis 16 Proz. Chlor aufweist. Dasselbe besteht alsdann hauptsächlich aus den Chloralkylen $C_{12}H_{25}Cl$, $C_{14}H_{29}Cl$ und $C_{16}H_{33}Cl$ und wird nunmehr in einem offenen Schmelzkessel oder besser in einem eisernen Druckkessel mit etwa der gleichen Menge Ätznatron (auf 100 kg Ätznatron werden etwa 20 bis 25 kg Wasser zur Lösung verwendet) unter ständigem Rühren allmählich von 200 bis auf 300° erhitzt. Die Reaktion, welche durch die beginnende Wasserstoffentwicklung in Erscheinung tritt, setzt bereits bei etwas über 200° ein, doch ist zur Erzielung eines homogenen Endproduktes ein Heraufgehen bis auf die angegebene Temperatur von 300° empfehlenswert. Nach sechs- bis achtstündiger Einwirkung wird das erkaltete trockene Rohprodukt im offenen Kessel mit gespanntem Dampfe und so viel heißem Wasser bzw. Salzlösung behandelt, daß ein gegen die Unterlage abgesetzter Seifenkern entsteht. Die entstandene Lauge wird abgezogen, der Kern wiederholt gewaschen und in der sonst üblichen Weise auf eine technisch verwertbare Seife verarbeitet.

An Stelle der in diesem Beispiel verwandten amerikanischen Erdölfractionen können selbstverständlicherweise auch Erdölfractionen anderen Herkommens und anderer Siedepunkte verwendet werden. Die namentlich im russischen Erdöl enthaltenen Naphthene stören den Gang der Reaktion in keiner Weise, da auch sie in gleicher Weise wie die hier besprochenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe reagieren, wodurch die in Rußland schon heute als Seifensurrogate benutzten naphthensauren Alkalisalze entstehen. Auch die aus anderen Rohprodukten, wie Braunkohlenteeröl u. dgl., isolierten Kohlenwasserstofffractionen können, soweit sie aliphatischer Natur sind, an Stelle der obengenannten Erdölfractionen Anwendung finden.

Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich von dem Verfahren des Patents 309 281, da bei diesem die Chlorierungsprodukte von Mineralölen im Gegensatz zu dem Obigen mit verdünnten Laugen unter hohem Druck erhitzt und hierdurch terpenartige Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffverbindungen erhalten werden, welche an Stelle von Terpentinöl Verwendung finden sollen. Ein Entstehen von Seifen oder seifenartigen Produkten ist durch dieses Verfahren nicht wahrscheinlich gemacht.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung der Alkalisalze von Fettsäuren aus Erdölkohlenwasserstoffen u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Chlorieren der Erdölfractionen erhaltenen, vornehmlich einfach substituierten Chlorderivate bei 200 bis 300° einer Alkalischmelze derart unterwirft, daß das Auftreten eines hohen Druckes vermieden wird.

Die Chlorierung mit nachfolgender Oxydation durch Sauerstoff oder auch durch Alkalischmelze führt nach meinen Versuchen zu viel zu weit gehenden Zersetzungen, und das so erhaltene Produkt, ein Gemisch unzähliger Verbindungen jeden Charakters von dunkler Farbe und schlechtem Geruch, ist ohne vielfache Reinigung, wobei 40 bis 60 Proz. verlorengehen, auch für minderwertige Seifen unbrauchbar.

W. Kleber stellt solche Produkte her, welche höhere Carbonsäuren bzw. deren Seifen enthalten, nach dem D. R. P. 337099, 12. September 1919 [23. Mai 1921]. Er mischt unter starkem Rühren Pechdestillat mit Calcium, Magnesium oder Natrium und Kohlensäure, wobei er außer Carbonsäuren zugleich hydrierte Verbindungen erhalten will. Ob die daraus erhaltenen Produkte für bessere Seifen in Frage kommen, dürfte fraglich sein. Da das Patent aber an sich ein verkürztes Zelinski-Verfahren darstellt, sei es hier wiedergegeben, da vielleicht mit anderem Rohmaterial brauchbarere zu erzeugen nicht ausgeschlossen ist.

3. Durch Einwirkung von Ozon.

Eine weitere Klasse sind die Verfahren, welche an Stelle von Sauerstoff Ozon verwenden.

Harries und Koetschau verwenden ausschließlich Ozon, dessen Anwendung sicher sich auch schon im Schaalschen Patent gefunden hätte, wenn es damals technisch schon herstellbar gewesen wäre. Sie ozonisieren Braunkohlenteergasöl und spalten die so erhaltenen Ozonide. Das Verfahren beschreiben sie in ihrem D. R. P. 324663, 29. Februar 1916 bis 31. August 1920, wie folgt:

Aus den Untersuchungen von Harries geht hervor, daß sich die Ozonide, welche man durch Anlagerung von Ozon an aliphatische und aromatische Doppelbindungen erhält, mit chemischen Agenzien zu Oxydationsprodukten aufspalten lassen. Die bisher beobachteten Spaltstücke sind von außerordentlich verschiedener Natur, es wurden Säuren, Aldehyde, Peroxyde, Aldehydosäuren, Ketosäuren u. a. dargestellt. In zahlreichen Fällen wurde durch derartige Spaltungen die Konstitution organischer Verbindungen aufgeklärt.

Die Untersuchungen von Harries erstreckten sich jedoch nicht auf das Erdöl oder die Produkte des Braunkohlenteers. Von letzteren wurden noch keine Ozonide oder Ozonidspaltungen bekannt. Über Erd-

ölozonide ist von anderer Seite, aber ohne klare oder befriedigende Ergebnisse, gearbeitet worden. Es sollen sich nämlich nach Molinari und Fenaroli aus Erdöl nur ganz unbeständige Ozonide bilden, welche bereits bei Zimmertemperatur verharzen (vgl. Ber. **41**, 3704ff.; Petroleum **4**, 271, 1908). Diese Ergebnisse von Molinari und Fenaroli sind angezweifelt und in ihren Folgerungen als unwahrscheinlich bezeichnet worden (vgl. Gurwitsch, „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung“, S. 34—35, Berlin 1913). Normale Bildungen und Spaltungen ohne Verharzungen würden sich danach nicht erzielen lassen, und es scheinen zu tiefgreifende Oxydationen zu erfolgen. Vielleicht sind bei den Molinarischen Versuchen Polynaphthensäuren entstanden, oder es haben sich Alkoholgruppen, aber keine Aldehyde gebildet (vgl. Charitschkoff, Chem.-Ztg. Rep. 1909, S. 209). Fette Aldehyde und Säuren wurden bei diesen Ozonidspaltungen nicht erhalten.

Nach diesen sich widersprechenden Ergebnissen war es nicht vor auszusehen, daß man aus Erdölen oder aus Braunkohlenteerprodukten harzfreie Ozonide bereiten und diese ebenfalls zu harzfreien fetten Aldehyden und Säuren aufspalten kann. Da die Braunkohlenteerdestillate sogar noch weit höhere Jodzahlen haben als Erdöle und infolgedessen mit konzentrierter Schwefelsäure äußerst heftig reagieren und auch viel Schwefel enthalten (vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 139; 1897, S. 8), war nach den Molinarischen Erfahrungen zu erwarten, daß die Ozonide noch leichter verharzen würden. Ebenso war anzunehmen, daß sich aus wasserstoffärmeren Zersetzungsdestillaten des Erdöls oder Braunkohlenteers wegen der Anreicherung der Carbüre nur harzige Produkte durch Ozonidspaltung bilden würden.

Es wurde jedoch die überraschende Beobachtung gemacht, daß man dennoch die Ozonide der aliphatischen, eine höhere Jodzahl besitzenden Kohlenwasserstofföle zu harzfreien Spaltstücken, nämlich fetten Aldehyden und Säuren, quantitativ aufspalten kann, und zwar insbesondere die Ozonide von carbürreichen aliphatischen Erdölkohlenwasserstoffen sowie von den Teerprodukten aus Braunkohle, Schiefer, Torf und bituminösem Asphalt. Die Spaltung erfolgt mit chemischen Agenzien, nämlich Wasserdampf, Lauge oder Säure. Es können auch solche Agenzien angewandt werden, welche nicht Aldehyde oder Säuren, sondern Derivate davon liefern, beispielsweise Alkohol, welcher Acetale und Ester bildet.

Es ist zwar schon bekannt, ein Ozonid aus Erdöl durch Alkalien zu zersetzen (vgl. Ber. **41**, 3705, 1908, Zeile 15). Die dort beschriebene Zersetzung verlief jedoch komplizierter und in anderer Richtung als die einfache Zersetzung nach dem vorliegenden Verfahren. Es wird nämlich a. a. O. gesagt, daß sich das schon bei Zimmertemperatur unbeständige Ozonid, welches nur aus einer engen Fraktion einer besonderen Petroleumsorte stammte, teilweise in Alkalien löst, unter Braunfärbung und all-

mählicher Verharzung sowie Entwicklung von Terpengeruch. Die genannte Arbeit versucht nur die Konstitution einiger Spezialpetroleumsorten aufzuklären, ohne Berücksichtigung allgemeiner technischer Wirkung. Die dabei erhaltenen unklaren Ergebnisse der Auflösung in Alkalien erwiesen sich als nicht übereinstimmend mit der glatt und ohne Verharzung verlaufenden Spaltung der beständigen Ozonide und Peroxyde von carbürreichen Kohlenwasserstoffen, welche das vorliegende Verfahren in technisch ausführbarer Form ermöglicht.

Es wurde weiterhin die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß man bei der Spaltung der Ozonide zuweilen auftretende Peroxyde ebenfalls zu Aldehyden oder Säuren umlagern kann, wenn man auf die Peroxyde ebenfalls die zur Ozonidspaltung geeigneten Agenzien einwirken läßt. Ferner wurde beobachtet, daß auch Ozon selbst den Peroxyden gegenüber als Spaltmittel angewandt werden kann, um fette Aldehyde und Säuren zu erhalten.

Sodann wurde gefunden, daß man, um die zuweilen explosiven Ozonide und Peroxyde nicht unnötig zu isolieren, die Spaltung der Ozonide und Peroxyde im Entstehungszustand erfolgen läßt, beispielsweise, indem man Erdöldestillate oder Braunkohlenteerdestillate oder Krakdestillate in Gegenwart von chemischen Agenzien, beispielsweise Kalilauge, unter gleichzeitiger guter Durchmischung mit Ozon behandelt.

Es ist zwar schon bekannt, durch Luft oder Sauerstoff eine Oxydation von Erdölkohlenwasserstoffen herbeizuführen (vgl. Chem.-Ztg. 1892, S. 590 ff.). Bei den betreffenden Versuchen wurden jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt, denn die in nur geringer Ausbeute erhaltenen Produkte waren technisch minderwertige asphaltähnliche Stoffe (vgl. z. B. Gurwitsch, a. a. O. S. 29). Eine Oxydation aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu technisch brauchbaren Produkten, besonders zu Fettsäuren, ließ sich bisher überhaupt nicht verwirklichen (vgl. Engler-Singer, „Das Erdöl“, 3. Bd., S. 807, Zeile 9 von unten). Es handelte sich bei den bekannten Versuchen auch nur um gesättigte Kohlenwasserstoffe, meist nur um ringförmige, sogenannte Naphthene.

Hierbei wurde auch unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet, als bei dem vorliegenden Verfahren. Zunächst wurde Ozon nicht verwendet, und sodann konnte eine Oxydation nur bei sehr hohen Temperaturen, nämlich den teilweise über 200° liegenden Siedetemperaturen der Kohlenwasserstoffe erzielt werden. Dagegen verläuft die Spaltung der Ozonide in deren Entstehungszustand mittels Alkalis bereits bei Zimmertemperatur und führt glatt in quantitativer Ausbeute zu hellen und reinen Salzen von Fettsäuren. Die erhaltenen Seifen sind verschieden von den früher erhaltenen dunklen, asphaltartigen Stoffen. Außerdem besitzen die mittels Ozons erhältlichen Seifen infolge eines

geringen Formaldehydgehalts desinfizierende Eigenschaften, was den technischen Wert des Verfahrens noch erhöht. Es ist auch überraschend, daß das Ozon selbst bei Gegenwart von chemischen Agenzien, welche als ozonzerstörend erkannt werden, doch noch bei niedriger Temperatur sofort die wertvolle Spaltung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bewirkt.

Weiterhin zeigte es sich, daß man bei der Spaltung der Ozonide nach diesen Methoden auch in Gegenwart indifferenten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, arbeiten kann. Die überraschende Eindeutigkeit der Reaktion, welche nur fette Aldehyde und Säuren als Endprodukte liefert, erlaubt es sogar, Gemische von Ozoniden aus den verschiedensten ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffölen aufzuspalten bzw. Gemische dieser Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von chemischen Agenzien in Ozonide und Peroxyde überzuführen, die im Entstehungszustand zersetzt werden. Unter aliphatischen Erdölen sind Erdölfraktionen zu verstehen, welche keine Naphthene enthalten.

Man kann nach dem vorliegenden Verfahren fette Aldehyde und Säuren, und zwar vorwiegend Homologe der Reihe C_7 bis C_{12} gewinnen. Außerdem entsteht auch Formaldehyd, der als Trioxymethylen leicht aufgefangen werden kann, und Ameisensäure. Die Säuren bilden gute Seifen.

Beispiel 1. Hallisches Gasöl aus Braunkohlenteer wird bis zur Sättigung mit Ozon behandelt, was meist nach einer Gewichtszunahme von etwa 20 Proz. erreicht wird. Nach dem Abheben des unangegriffenen Gasöls bewirkt man die Spaltung des Ozonids durch Einleiten von Wasserdampf, wozu nur kurze Zeit nötig ist. Darauf wird mit Alkalilauge übersättigt und wiederum Wasserdampf durchgeblasen, wobei die Peroxyde in Säuren umgewandelt werden.

Die Laugenlösung wird entweder direkt zur Gewinnung fester Seifen eingedampft oder mit Kochsalz ausgesalzen. Man kann auch die Säuren durch Ansäuern der Laugenlösung mit anderen Säuren in Freiheit setzen und mit gespanntem Wasserdampf abtreiben. Die flüssigen Säuren können fraktioniert werden; man erhält z. B. aus Gasöl freie flüssige Säuren innerhalb der Siedegrenzen 80 bis 220° bei 10 bis 12 mm Druck. Aus der oberen Fraktion läßt sich feste Fettsäure gewinnen, und zwar bei 180 bis 200° bei 10 bis 12 mm Druck.

Die fetten Aldehyde kann man aus dem Wasserdampfdestillat mit Bisulfit abscheiden. Das nach der aufeinanderfolgenden Behandlung des Gasöls mit Ozon bzw. Kalilauge und Bisulfit zurückbleibende unangegriffene Öl siedet bei 260 bis 330° unter gewöhnlichem Druck und ist ein sehr wertvolles Schmieröl oder auch Transformatorenöl.

Die Spaltung des Ozonids läßt sich auch mittels Schwefelsäure erzielen. Man zersetzt auch in diesem Falle zuerst kurze Zeit mit

Wasserdampf und fügt dann unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure zu der Masse, worauf man die Aldehyde mit Wasserdampf abbläst. Aus dem sauren Rückstand lassen sich die Fettsäuren durch Abheben und gegebenenfalls durch Extraktion gewinnen.

Beispiel 2. Man unterschichtet das über die Ozonide und Peroxyde zu spaltende Hallische Gasöl mit Alkalilauge und leitet unter Schütteln oder Luftmischung Ozon ein, das aus Luft oder Sauerstoff bereitet wird. Die intermediär gebildeten Ozonide werden sogleich zu Säuren gespalten, auch die Aldehyde werden nämlich sofort über die Peroxyde in Säuren umgesetzt. Man erhält eine helle Seifenlösung, von der man das unangegriffene Gasöl durch Abheben trennen kann. Die Ausbeute ist quantitativ. Es bleiben z. B. bei Anwendung von 100 kg Gasöl 40 kg unangegriffen. Der Rest, etwa 80 kg, besteht aus technisch wertvollen Fettsäuren, vorwiegend Heptylsäuren bis Laurinsäuren, sowie aus etwas Trioxymethylen, das durch Ausblasen abgetrieben werden kann.

Beispiel 3. Man kann in Beispiel 1 und 2 das Hallische Gasöl durch andere Braunkohlenteerdestillate sowie durch die Teerprodukte aus Schiefer, Torf und bituminösem Asphalt ersetzen. Ebenso können insbesondere nach dem Verfahren in Beispiel 2 aliphatische Erdölprodukte verwendet werden, welche höhere Jodzahlen besitzen, z. B. pennsylvanische oder galizische Gasöle. Man erhält die gleichen Homologen wie aus Hallischem Gasöl.

Beispiel 4. Man kann die Ausbeute an fetten Säuren und Aldehyden noch erhöhen, indem man Ozonide wasserstoffärmerer Zersetzungsddestillate, sogenannte Krakdestillate, verwendet, welche aus den in Beispiel 1 bis 3 genannten aliphatischen Kohlenwasserstoffölen erhältlich sind.

Ebenso kann man wasserstoffärmere, sogenannte Carbüre, verwenden, welche aus den in Beispiel 1 bis 3 genannten Kohlenwasserstoffölen auf chemischem Wege erhältlich sind, beispielsweise aus chloriertem, amerikanischem Petroleum durch Salzsäureabspaltung.

Auch die Ozonide aus den carbürhaltigen „Extrakten“ von aliphatischen Kohlenwasserstoffölen mit höheren Jodzahlen, wie die mit flüssiger schwefliger Säure aus Erdöl herausgelösten Carbüre, können, wie in Beispiel 1 und 2 angegeben, zu fetten Säuren und Aldehyden aufgespalten werden.

Beispiel 5. Es wird in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln gearbeitet. Dies ist vorteilhaft, wenn man die Ozonide stark ungesättigter Kohlenwasserstofföle spalten will, da dann die zuweilen beobachtete Explosionsgefahr vermindert wird.

a) 100 kg amerikanisches Krakpetroleum werden mit Ozon behandelt, wobei harzfreie und ölige Ozonide ausfallen. Das Unangegriffene

wird abgegossen und das Ozonid in Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis 1:1 gelöst. Diese Lösung unterwirft man der Spaltung nach Beispiel 1.

b) 100 kg Hallisches Gasölkrakdestillat, dessen Jodzahl (nach Hübl) durch den Krakprozeß von 63 auf etwa 150 gebracht wurde, wird in Chloroform gelöst und nach Beispiel 2 über die Ozonide aufgespalten. Man erhält etwa 95 kg Säuren.

Beispiel 6. Die Ozonide der Krakdestillate von vorwiegend naphthenhaltigen Erdölen, wie dem russischen, können ebenfalls, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, mit chemischen Agenzien ohne Verharzung gespalten werden. Man erhält in guter Ausbeute fette Aldehyde und Säuren, da vermutlich die Kohlenwasserstoffringe durch den Krakprozeß gesprengt werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren und Aldehyden durch Spaltung von Ozoniden der aliphatischen, eine höhere Jodzahl besitzenden Kohlenwasserstofföle, insbesondere der Ozonide des carbürhaltigen, aliphatischen Erdöls sowie der Teerprodukte von Braunkohle, Schiefer, Torf und bituminösem Asphalt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ozonide der erwähnten Öle oder ihrer Destillate oder ihrer wasserstoffärmeren Zersetzungsprodukte mit chemischen Agenzien, vor allem Wasserdampf, Alkalilauge und Schwefelsäure behandelt.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Zersetzung mit den chemischen Agenzien gebildete Peroxyde ebenfalls mit chemischen Agenzien, gegebenenfalls mit Ozon, behandelt zwecks Umlagerung der Peroxyde in Aldehyde oder Säuren.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltung der Ozonide oder Peroxyde in ihrem Entstehungszustand durch chemische Agenzien herbeiführt.

4. Das Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltung der Ozonide in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln erfolgen läßt.

Eine Verbesserung dieses ursprünglichen Verfahrens bringt das erste Zusatzpatent D. R. P. 332 478, 11. Juni 1916 [1. Februar 1921], indem es sagt:

Nach dem Verfahren des Patents 324 663 kann man die Ozonide der aliphatischen, eine höhere Jodzahl besitzenden Kohlenwasserstofföle ohne Verharzung zu fetten Aldehyden und Säuren aufspalten, und zwar insbesondere die Ozonide von carbürhaltigem Erdöl sowie von den Teerprodukten aus Braunkohle, Schiefer, Torf und bituminösem Asphalt. Nach diesem Verfahren erfolgt die Spaltung mittels Wasserdampfes, Lauge oder Säure, und zwar kann man diese chemischen Agenzien auf

die zuweilen explosiven Ozonide auch in deren Entstehungszustand einwirken lassen.

Es wurde nun weiterhin die Beobachtung gemacht, daß man die Spaltung der genannten Ozonide auch auf andere Weise bewerkstelligen kann, nämlich durch Reduktionsmittel aller Art, wie z. B. schweflige Säure und schwefligsaure Salze oder auch Zink oder ähnliche Metalle und Säuren, wobei ebenfalls ein glatter Zerfall des Ozonidmoleküls erfolgt. Der Verlauf dieser Spaltung war nicht vorauszusehen, da sich die Ozonide der Carbüre, insbesondere von Braunkohlenteerölen, hier ganz anders verhalten als die bisher bekannten Ozonide.

Die Anwendung von Reduktionsmitteln bei der Spaltung von Ozoniden hat sich zwar gegenüber früheren Mißerfolgen in einem Falle verwirklichen lassen (vgl. z. B. Ber. 48, 35, 1915). Es handelt sich aber dabei um eine ganz bestimmte Gruppe von Ozoniden aus der aromatischen Reihe, welche eine von den Ozoniden der Braunkohlenteeröle völlig verschiedene Struktur haben und deren Reduktion nur in ätherischer Lösung ausgeführt wurde. Es ist überraschend, daß sich die Carbür-ozonide, in deren Molekül der Benzolkern fehlt, auch ohne Anwendung von Äther mit Reduktionsmitteln aller Art in guter Ausbeute aufspalten lassen.

Diese sehr glatt, schnell und gefahrlos verlaufende Reduktions-spaltung ist von technischer Bedeutung, und zwar besonders in der Anwendung auf mit Wasser schwer ersetzbare explosive Ozonide, wie man sie aus sehr ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhält. Nach dem vorliegenden Verfahren können selbst die so beständigen Krakölozonide aufgespalten werden, die sich beim Erhitzen mit Wasser häufig explosionsartig zersetzen.

Beispiel 1. Man leitet in Braunkohlenteergasöl Ozon bis zur Sättigung ein und behandelt die abgeschiedenen Ozonide in der Kälte unmittelbar mit gasförmiger oder flüssiger schwefliger Säure. Es ist hierbei zweckmäßig, das Gasöl vor dem Ozonisieren, oder aber die Ozonide mit einem indifferenten Lösungsmittel zu vermischen, welches gleichzeitig schweflige Säure auflöst.

Man erhält die analogen Spaltungsprodukte wie bei der Anwendung des Verfahrens nach Patent 324 663, während gleichzeitig SO_3 entsteht.

Beispiel 2. An Stelle des Gasöles wird ein sehr ungesättigtes Krakdestillat oder ein daraus bereitetes Ozonid verwendet. Man schüttelt das Ozonid mit oder ohne indifferentes Lösungsmittel mit Alkalisulfitsalzen, welche sich im Verlauf der sonst analog verlaufenden Reduktionsspaltung zu Sulfaten umsetzen.

Es wurde weiter gefunden, daß das Verfahren des Patents 324 663 insofern einer Erweiterung fähig ist, als man nicht nur die Ozonide von Carbüren, sondern auch von auf anderem Wege daraus gewonnenen

Säuren oder Seifen aufspalten kann. Das Patent 314745 betrifft ein Verfahren, nach welchem man aus Carbüren oder davon abgeleiteten Estern mittels der Alkalischemelze, in Analogie mit der bekannten Varrentrappschen Reaktion, die Salze höherer Carbonsäuren, neben gereinigten und teilweise leichteren bzw. depolymerisierten Ölen gewinnt. Diese Seifen und Säuren sind jedoch ziemlich dunkel gefärbt und vermutlich von ungesättigter Natur, da manche Carbüre, beispielsweise im Braunkohlenteeröl, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen darstellen, welche nicht alle bei der Alkalischemelze gesprengt werden.

Diese Erklärung ergab sich durch den überraschenden Befund, daß man diese dunklen Säuren oder ihre Salze in Ozonide überführen und diese der Spaltung nach dem Verfahren des Patents 324663 und dem oben beschriebenen Reduktionsverfahren unterwerfen kann. Man erhält dann aus den hochmolekularen dunklen Säuren technisch wertvolle, hellgelbe bis farblose Produkte mit niedrigem Molekulargewicht, welche hauptsächlich aus Carbonsäuren und Dicarbonsäuren bestehen. Es wurde ferner gefunden, daß man auch hier die Spaltung der Ozonide in deren Entstehungszustand bewirken kann, indem man beispielsweise unmittelbar die dunklen alkalischen Seifenlösungen mit Ozon behandelt.

Merkwürdigerweise genügt bereits sehr wenig Ozon, nämlich meist nur 2 Proz., um die dunklen Säuren oder Seifen zu entfärben.

Die aus den Seifen entstehenden Ozonide sind sehr zersetzlich und in wässriger Lösung nicht haltbar, so daß die Spaltung sehr rasch erfolgt. Man kann jedoch auch die Ozonide der Seifen in einem wasserfreien Lösungsmittel bereiten, z. B. in absoluten Alkohol, und dann erst zersetzen; ebenso kann man die entsprechenden Carbonsäuren aus den Seifen mit Mineralsäuren abscheiden und in die Ozonide überführen.

Beispiel 3. In eine 50proz. Chloroformlösung der aus Braunkohlenteergasöl mittels Kalihydrats gewonnenen dunklen Säuren leitet man Ozon bis zur Entfärbung ein. Darauf wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das zurückgebliebene Ozonid mit chemischen Agenzien, wie Wasserdampf, Lauge, Säure, Schwefeldioxyd, aufgespalten. Man erhält neben wenig Aldehyden hellgelbe Säuren, welche teilweise im Wasser löslich sind.

Beispiel 4. In eine 10proz., dunkle alkalische Seifenlösung, die aus Carbüren mittels Alkalischemelze erhalten wurde, leitet man Ozon bis zur Entfärbung ein. Die wässrige Lösung wird eingedampft. Es hinterbleibt eine helle Seife mit blumenartigem Geruch, welche gut schäumt.

Dieselbe helle Seife gewinnt man, indem man die 10proz. dunkle Seifenlösung aussalzt und eindampft und dann in alkoholischer Lösung

mit Ozon behandelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Ozonid mit Wasserdampf zersetzt.

Beispiel 5. Aus Säureharz der Erdölraffination gewonnene dunkle alkalische Lösungen können mit demselben Erfolg verwendet werden. Man erhält mit Ozon helle Seifenlösungen, aus denen mit verdünnter Schwefelsäure helle, feste Säuren ausgefällt werden.

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Patent 324663 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäuren und Aldehyden durch Spaltung von Ozoniden der aliphatischen, eine höhere Jodzahl besitzenden Kohlenwasserstofföle zu fetten Säuren und Aldehyden, insbesondere der Ozonide des carbürhaltigen aliphatischen Erdöls sowie der Teerprodukte von Braunkohle, Schiefer, Torf und bituminösem Asphalt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ozonide durch Reduktionsmittel, wie Schwefeldioxyd, Sulfite, Zink oder ähnliche Metalle und Säuren, aufspaltet.

2. Verfahren zur Spaltung von Ozoniden der aus Carbüren mittels Alkalis erhältlichen Säuren oder deren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ozonide, gegebenenfalls in ihrem Entstehungszustand, mit chemischen Agenzien, wie Wasserdampf, Lauge, Schwefelsäure, oder daß man sie mit Reduktionsmitteln, wie Schwefeldioxyd, Sulfite oder Zink und Säuren, behandelt.

Das weitere Zusatzpatent D. R. P. 332 594, 23. März 1917 [14. Februar 1921], verbessert weiter durch folgende Zusätze:

Es hat sich herausgestellt, daß man in mancher Beziehung die Spaltung der Ozonide von Gasöl, Erdöl, Krackölen usw. günstiger leiten kann, wenn man sie durch Oxydationsmittel herbeiführt.

Früher ist von Molinari und Fenaroli (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 3704, Abs. 4) beobachtet worden, daß bei Weiterbehandlung der Ozonide — wahrscheinlich aus russischem Petroleum herrührend — mit Ozon saure Produkte entstehen. Welcher Art diese sauren Produkte sind, ist aber nicht festgestellt worden. Wahrscheinlich sind sie harziger Natur; denn durch lange Behandlung mit Ozon wie durch Sauerstoff allein verharzen die Öle fortschreitend. Erfahrungsgemäß führt diese Methode nicht zu technischen Ergebnissen. Sie läßt sich nicht zur Gewinnung von Fettsäuren ausnutzen. Anders ist das Ergebnis, wenn man zu den mit Ozon vorbehandelten Ölen Oxydationsmittel hinzusetzt, als da sind: Wasserstoffsuperoxyd und Alkali, Percarbonate der Alkalien und alkalischen Erden, Persulfate der Alkalien und alkalischen Erden, Carosche Säure, unterchlorigsäure Alkalien oder auch Halogene und Wasser, ebenso Chromsäure und Eisessig oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Permanganat.

Es ist zu bemerken, daß es bei diesem Verfahren nicht darauf ankommt, die Öle erschöpfend zu ozonisieren, sondern daß man nur

Beispiel 4. Das ozonisierte Rohöl wird so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das schwere am Boden liegende Ozonid unter Schäumen an die Oberfläche des Wassers tritt. Hierauf wird Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder die Lösung von unterchlorigsauren Salzen in kleinen Portionen eingetragen und gut durchgeschüttelt. Im letzteren Falle muß vorher abgekühlt werden. Die Menge der zugefügten Oxydationsmittel richtet sich nach dem mutmaßlichen Gehalt an gespaltenem Ozonid. Man hebt die obere ölige Schicht, die außer unangegriffenem Rohöl die Säuren enthält, ab, treibt mit überhitztem Wasserdampf unter Anwendung von vermindertem Druck über, bindet die Säuren darauf an Alkali oder alkalische Erden und befreit die Seifen vom Unangegriffenen durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum. Diese letzte Reinigungsmethode kann man auch für die anderen Beispiele anwenden.

Patentanspruch: Abänderung der durch Patent 324 663 geschützten Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren und Aldehyden durch Spaltung der Ozonide der Erdöle, Gasöle, bituminösen Schieferöle u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man die Ozonide unmittelbar unter Ausschluß der Oxydation durch Ozon oder die durch Behandlung mit Wasserdampf oder Alkalien entstandenen Produkte mit Oxydationsmitteln behandelt.

Die letzte Änderung des Ozonverfahrens bringt Harries allein in seinem D. R. P. 339 562, 20. Februar 1919 [27. Juli 1921], indem er die Ausgangsprodukte mit schwefliger Säure vorher reinigt, nach dem von Edeleanu und der Agfei, der Aktiengesellschaft für chemische Industrie gepflegten Verfahren zur Raffination bzw. Trennung von Erdöl, Teer und anderen Gemischen gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sowie auch sauerstoffhaltiger aliphatischer und zyklischer Verbindungen. Indem er also sein Ausgangsprodukt von ungesättigten und sauerstoffhaltigen Verbindungen vor der Ozonisierung trennt, nähert er sich wieder im Ausgangsmaterial dem der anderen Patente, d. h. dem Paraffin. Der Wortlaut des Patents ist:

Wenn man Ozon auf Erdölkohlenwasserstoffe und die Destillationsprodukte von Braunkohle, Schiefer und Torf einwirken läßt, erhält man neben Fettsäuren eine beträchtliche Menge harzartiger Säuren, die sehr dunkel sind und deren Natrium- und Kaliumsalze wenig Schaumkraft haben. Man kann nun das Auftreten dieser Harze vermeiden, wenn man die Öle vor der Ozonisation mit flüssiger schwefliger Säure von den in dieser Säure löslichen Anteilen trennt. Hierbei werden die Körper, welche bei der Ozonisation Harze liefern, herausgelöst. Der unlösliche Anteil gibt dann bei der Behandlung mit Ozon und Verarbeitung auf Fettsäure fast keine Harze mehr.

Es ist bekannt, daß man durch Behandlung der Braunkohlenteere sowohl Hoch- wie Niedrigtemperaturteer mit flüssiger schwefliger Säure nach Edeleanu eine Trennung derselben in Stoffe, welche stark ungesättigter Natur sind, und solche gesättigteren Charakters erhalten kann.

Erstere werden durch die flüssige schweflige Säure herausgelöst, während letztere im Rückstand hinterbleiben. Es war aber bisher nicht bekannt, daß das Edeleanuverfahren die aliphatischen Körper mit einer Doppelbindung beim Ungelösten beläßt, dies ist für die folgenden Verfahren von Wichtigkeit. Die bei der Darstellung des Teers innegehaltene Temperatur ist auf das Verhältnis dieser beiden Anteile zueinander nicht ohne Einfluß. Gewöhnlich bewegen sie sich aber wie 1:1 zueinander. Der Rückstand wird zur Entfernung des Paraffins zum Erstarren gebracht. Der nicht fest werdende Anteil, das sogenannte Schwitzöl, wird abgepreßt und direkt, oder nachdem es vorher noch mit Wasserdampf fraktioniert worden ist — es kommt die Fraktion von 100 bis 250° unter 10 mm Druck hauptsächlich in Betracht —, so lange bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt, bis seine Gewichtszunahme etwa 8 bis 12 Proz. beträgt. Es muß dies in besonderen Versuchen ausprobiert werden, da die Teeröle je nach ihrer Herkunft eine sehr verschiedene Aufnahmefähigkeit für Ozon besitzen. Wenn man diese Öle in der angegebenen Weise ozonisiert, scheiden sich meistens keine dicken Ozonide ab, was tunlichst zu vermeiden ist, da die abgeschiedenen Ozonide leicht verharzen. Darauf werden sie mit Wasserdampf 2 bis 3 Stunden gespalten und zur Umlagerung der gebildeten Peroxyde und Trennung der Säuren vom Unangegriffenen mit konzentrierter Kalilauge heiß versetzt und wieder etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit überhitztem Wasserdampf erhitzt. Man trennt dann die ölige Schicht von der Seifenlösung und dampft letztere im Vakuum mit stark überhitztem Wasserdampf bis etwa 200° (Innentemperatur der Blase) ein, wobei noch eingeschlossene Ölteile abgetrieben werden. Man gewinnt so eine stark schäumende Schmierseife, da bei dieser Spaltung hauptsächlich Palmitinsäure und Stearinsäure entstehen. Will man feste Kernseifen bereiten, so ist es nötig, die Kalischmierseife entweder mit Kochsalz umzusetzen oder mit konzentrierter Salzsäure zu zerlegen. Die Säuren können dann zur Reinigung entweder direkt im Vakuum destilliert oder mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum übergetrieben werden. Bisweilen empfiehlt es sich, die Säuren zur Entfernung färbender Anteile mit Natronlauge einige Stunden zu kochen, darauf überhitzten Wasserdampf wie vorher im Vakuum einzuleiten und die Säuren dann in Freiheit zu setzen und mit Natronlauge in Kernseifen überzuführen. Da der durch die Kalilauge abgetrennte, unangegriffene Teil des Öles noch stets eine gewisse Menge von ungesättigten Verbindungen und auch die Aldehyde enthält, so wird derselbe zur erschöpfenden Raffinierung nochmals mit

Ozon und darauf mit Wasserdampf und Kalilauge, wie vorhin beschrieben, behandelt. Die Aldehyde werden dann auch durch Ozon und Kalilauge in Säuren übergeführt. Man erhält so ungefähr eine Ausbeute an Fettsäuren von etwa 18 bis 20 Proz. des angewandten Schwitzöles. Die Masse ist zum größten Teil kristallisiert.

Kommt es darauf an, aus den Ozoniden die Aldehyde und Ketone zu gewinnen, so kann man entweder die mit Wasserdampf gespaltene Masse direkt mit Natriumbisulfit schütteln, wobei allerdings eine starke Emulsion eintritt. Durch Zentrifugieren lassen sich aber die festen Bisulfitverbindungen von den öligen Bestandteilen trennen. Diese können durch Alkohol und Äther noch weiter gereinigt und durch Kochen mit Natriumcarbonat oder Schwefelsäure gespalten werden. Man treibt sie durch Wasserdampf ab und erhält eine Flüssigkeit, welche durch alle Grade siedet, ein Zeichen, daß eine große Anzahl von Aldehyden und Ketonen darin enthalten ist. Kommt es darauf an, möglichst quantitativ die Ozonide in Aldehyde und Ketone überzuführen, so bedient man sich zweckmäßig der Reduktionsmethoden, wie Behandlung mit Natriumbisulfit oder Ferrocyankalium bei Gegenwart von Kaliumbisulfat. Die Ozonide werden dann in einer Ausbeute von etwa 80 Proz. in Aldehyde bzw. Ketone umgewandelt. Die weitere Reinigung erfolgt nach dem vorher angegebenen Verfahren mittels Bisulfits.

Das mit Ozon raffinierte und nachher mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte Schwitzöl hat ganz besondere Eigenschaften, es ist nicht mehr oxydationsfähig und außerordentlich beständig, sein Erstarrungspunkt liegt je nach seiner Herkunft von -6 bis $+1^{\circ}$, der Siedepunkt von etwa 280 bis 350° unter Atmosphärendruck. Es kann für besondere Zwecke mit Erfolg Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren, Aldehyden und Ketonen aus Erdölkohlenwasserstoffen und Teerölen durch Oxydation mit Ozon, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe vor der Behandlung mit Ozon durch flüssige schweflige Säure von den darin löslichen Anteilen befreit werden.

E. Fischer und E. Tropsch verwenden ebenfalls Ozon, aber als Ausgangsmaterial für die Fettsäuren Montanwachs. Die Einzelheiten der Arbeitsweise und die Ausbeuten, sowie über die Endprodukte finden sich die näheren Angaben in den periodischen Veröffentlichungen des Instituts für Kohlenforschung, und haben sich die Genannten dieses Verfahren auch im D. R. P. 346 362, 16. August 1917 [30. Dezember 1921], geschützt unter dem Wortlaut:

Es wurde gefunden, daß man durch Einwirkung von Ozon auf Montanwachs überraschenderweise alkalilösliche, fettsäureartige Verbindungen erhält. Es ist zwar schon lange bekannt, daß durch Einwirkung von Ozon auf durch Destillation entstandene völlige Zersetzungsprodukte

des Montanwachses, nämlich auf die Braunkohlenöle, alkalilösliche Produkte entstehen (vgl. Scheithauer, „Fabrikation der Mineralöle“, Ausgabe 1896, S. 190, Abs. 2). Auch in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“, Jahrgang 1916, Heft 23, und in der Zeitschrift „Braunkohle“, Jahrgang 1916, Heft 15, ist von Franz Fischer und Wilhelm Schneider darauf hingewiesen, daß durch Ozonisierung eines salbenartigen Braunkohlenteeres bei Gegenwart von Soda fettsäureartige Produkte erhalten werden. Schließlich liegt auch eine Veröffentlichung von C. Harries, Rudolf Koetschau und Ewald Fonrobert (Chem.-Ztg. 1917, S. 117) vor, nach welcher die hochsiedenden Teeröle der Braunkohlendestillate in fettsäureähnliche Produkte durch Einwirkung von Ozon umgewandelt werden können. Die genannten Verfasser haben es nach ihrer Angabe unternommen, den ungesättigten Teil dieser Öle mit Ozon zu oxydieren.

Andererseits ist es bekannt (vgl. z. B.: Chemisches Centralblatt 1908, II, S. 457), daß Braunkohle durch Ozon angegriffen und schließlich bis zur Selbstentzündung erhitzt wird. Nun enthält zwar Braunkohle Montanwachs, aber es würde auch außerordentlich unrationell sein, wenn man, um Montanwachs, das nicht Hauptbestandteil der Kohle bildet, in Fettsäuren mit Hilfe von Ozon überzuführen, die Kohle selbst der Einwirkung von Ozon unterwürfe, anstatt das Montanwachs erst aus der Kohle zu extrahieren und dann für sich allein zu ozonisieren.

Das vorliegende Verfahren bezieht sich weder auf die Ozonisierung von Braunkohlenölen noch auf die Ozonisierung der Braunkohle, sondern, im Gegensatz zu dem bisher Erwähnten, auf die Einwirkung von Ozon auf rohes oder gereinigtes Montanwachs irgendwelcher Art, bei dem keine Veranlassung vorliegt, einen ungesättigten Charakter anzunehmen. Das vorliegende Verfahren hat auch nichts zu tun mit der Einwirkung von gewöhnlichem Sauerstoff oder von Luft auf Montanwachs. Im übrigen liegen auch keine Angaben darüber vor, daß Montanwachs durch Oxydationsmittel, u. a. den Sauerstoff der Luft, in Fettsäuren niedrigeren Schmelzpunktes übergeführt werden kann. In dem Buche von Gregorius, „Erdwachs, Paraffin, Montanwachs“ 1908, S. 161, Abs. 2, wird zwar gesagt, v. Boyen hätte dies nachgewiesen. In der Originalarbeit v. Boyen „Über Montanwachs“ (Zeitschrift für angewandte Chemie 1901, S. 1111, Spalte 2, Zeile 2 von unten) steht ausdrücklich „Montanalkohol“ und nicht „Montanwachs“. Montanalkohol entsteht aber neben Montansäure erst durch vorhergehende Verseifung des Montanwachses durch überhitzten Wasserdampf oder durch Alkalien.

Es ist also nichts Tatsächliches darüber bekannt, daß Montanwachs durch Oxydationsmittel, u. a. den Sauerstoff der Luft, in Fettsäure übergeführt wird, und es ist zu berücksichtigen, daß das vorliegende Verfahren auf der Anwendung von Ozon, welches bekanntlich ganz be-

sondere Wirkungen im Vergleich zu allen anderen Oxydationsmitteln ausübt, beruht.

Ausführungsbeispiel. 1 kg gepulvertes Montanwachs wird mit 10 Liter Tetrachlorkohlenstoff vermengt und mit etwa 6proz. Ozon so lange behandelt, bis eine entnommene Probe vollständig in Soda löslich ist. Ist dieses der Fall, dann wird der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum oder mit Wasserdampf abdestilliert. Es hinterbleiben 1,2 kg eines hell gefärbten, geschmolzenen Produktes, in dem eine geringe Menge einer harzartigen, dunklen Substanz schwimmt. Die beiden Produkte können leicht voneinander getrennt werden. Die der erwähnten harzartigen Substanz noch in geringer Menge anhaftenden fettsäureartigen Produkte können ihr mit Hilfe von Benzin leicht entzogen werden.

Die hellen fettsäureartigen Körper zeigen ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 350 bis 400, je nach der Dauer der Ozonisierung. Da das Äquivalentgewicht der Montansäure 424 beträgt, so ist leicht ersichtlich, daß hier eine Spaltung stattgefunden hat. Bei der Einwirkung von Ozon auf Montanwachs handelt es sich nicht um einen einfachen Analogiefall zu der Einwirkung des Ozons auf die ungesättigten Bestandteile des Braunkohlenteeröles, weil bisher keine Veranlassung vorliegt, in Montanwachs Doppelbindungen anzunehmen. Außerdem sind die bei dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fettsäuren auch als solche analytisch nachgewiesen. So haben die in dem obigen Beispiel erhaltenen Fettsäuren ergeben: C = 72,5 Proz., H = 11,6 Proz., für den Sauerstoffrest also 15,9 Proz. Im Vergleich hierzu hat Laurinsäure C = 72,0 Proz., H = 12,0 Proz. und C = 16,0 Proz. Wenn es sich auch nicht um Laurinsäure handelt, so ergibt sich doch aus der Zusammensetzung und dem Verhalten, daß es sich um richtige Fettsäuren handelt.

Die entstandenen fettsäureartigen festen Körper haben einen Schmelzpunkt von etwa 60 bis 70°, lösen sich klar in Sodalösung. Die entstehenden Lösungen zeigen sämtliche Eigenschaften der Seifen und haben ohne weitere Behandlung eine starke Schaumkraft. Selbstverständlich können die entstandenen Fettsäuren auch zu anderen Zwecken als zur Herstellung von Seifen Verwendung finden.

An Stelle des rohen Montanwachses kann zu gleichem Zweck gereinigtes Montanwachs irgendwelcher Art benutzt werden.

Es ist nicht unbedingt nötig, so wie es im Ausführungsbeispiel beschrieben ist, das Montanwachs mit Tetrachlorkohlenstoff zu vermengen, es können auch andere Flüssigkeiten, die von Ozon wenig angegriffen werden, zum Vermengen Verwendung finden, z. B. Eisessig, Chloroform, Wasser, Lösungen oder Suspensionen von Alkalien und Carbonaten. Auch Montanwachs allein in festem oder geschmolzenem Zustand läßt sich verwenden. Am günstigsten allerdings scheint es zu sein, wenn das Montanwachs mit einer Flüssigkeit vermengt wird,

die ein gutes Lösungsvermögen für Ozon und für Montanwachs besitzt, selbst aber von Ozon möglichst wenig angegriffen wird.

Da sowohl rohes als gereinigtes Montanwachs irgendwelcher Art bei unserem Verfahren Verwendung finden kann, so kann natürlich auch ein Gemisch beider zur Anwendung kommen, ohne daß an dem Wesen und dem Ergebnis des Verfahrens etwas geändert wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren aus Montanwachs durch Einwirkung von Ozon, dadurch gekennzeichnet, daß rohes oder gereinigtes Montanwachs mit Ozon bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln behandelt wird.

Andere Methoden, die von verschiedenem Rohmaterial ausgehen und auch hinsichtlich der Erzeugung der Fettsäuren verschiedene Wege gehen, sind noch:

H. Strache lagert an die ungesättigten Verbindungen aus Erdöl und Teer jeder Herkunft, also scheinbar den Produkten, die bei der Edeleanisierung in die schweflige Säure gehen und daraus beim Abtreiben zurückbleiben, Mineralsäuren, hauptsächlich Schwefelsäure an. Das Verfahren scheint aus der Verarbeitung bzw. Untersuchung oder der Kenntnis der Mineralölraffination bzw. deren Rückstände hervorgegangen zu sein. Die Sulfosäuren oxydiert er und gelangt so zu Säuren. Sein D. R. P. 344877, 1. Februar 1917 bis 1. Dezember 1921, lautet.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gelten derzeit als unwillkommene Begleiter der gesättigten Kohlenwasserstoffe in den Mineralölen. Man entfernt sie bei der Raffination der Mineralöle durch die Behandlung mit Schwefelsäure, wobei die entstehenden sauren Produkte als Säuregoudron, Säureharze u. dgl. abfallen und teils zur Wiedergewinnung der darin enthaltenen Schwefelsäure verwendet, teils verbrannt werden. Besonders im Krakbenzin, Krakpetroleum und anderen Produkten dieser Art sind große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden, welche den Wert des Benzins und Petroleums herabsetzen, so daß diese durch die Verkrakung erhaltenen Produkte als minderwertig gelten. Bei dem Verfahren von Edeleanu werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch flüssige schweflige Säure entfernt.

Neben dem Vorkommen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe als natürliche Bestandteile der Erdöle und in den Krakprodukten und Produkten der sonstigen destruktiven Destillation derselben entstehen große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, auch bei der destruktiven Destillation sonstiger Mineralöle, der Braunkohlenteeröle und ähnlicher Stoffe, so daß die heute bereits in großen Mengen durch die destruktive Destillation gewonnenen Benzine wegen ihres hohen Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen minderwertig sind, solange man diese nicht durch Raffination entfernt, wobei jedoch große Mengen des

Benzins verlorengehen. Auch bei der Carburatation von Wassergas und bei der Erzeugung von Ölgas treten diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe in großen Mengen auf und befinden sich teils im Gase als Äthylen, Propylen und ähnliche niedrig siedende Stoffe, teils im Teer in Form der höheren Glieder der Olefinreihe und noch wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe. Ebenso treten diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch vielfach bei der Erzeugung von carburiertem Wassergas und von Ölgas aus Braunkohlenteerölen auf. Sie machen nach der heutigen Bewertung alle diese Teere minderwertig.

Das vorliegende Verfahren bezweckt die Gewinnung von Säuren aus den in den Erdölen und in den flüssigen und gasförmigen Produkten ihrer destruktiven Destillation (wie Krakprodukte), in den natürlichen Erdgasen, in den flüssigen und gasförmigen Produkten der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf, bituminösem Schiefer (Schwelölen, Schwelgasen, Teerölen), besonders auch bei der trockenen Destillation bei niedrigerer Temperatur, im Vakuum oder mittels Wasserdampfes sowie in Produkten der destruktiven Destillation der Schwelöle und Teeröle, schließlich in carburiertem Wassergas, Ölgas, Wassergas- und Ölgasteer, Generatorgas, Steinkohlengas u. dgl. enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Zu diesem Behuf werden aus diesen Ausgangsprodukten die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in an sich bekannter Weise durch Anlagerung von Mineralsäuren herausgeholt, worauf das Gemisch der Säureester unmittelbar der Oxydation unterworfen wird.

Ein vorzügliches Material bietet sich für die Verarbeitung im Sinne des Verfahrens in den bei der Raffination von Mineralölen und Produkten aus solchen mit Schwefelsäure entstehenden Abfällen (Säuregoudron, Säureharz) dar.

Zweckmäßig geht man dabei wie folgt vor:

Die sauren Rückstände (Säuregoudron, Säureharze) werden in eine abgekühlte Lösung von doppelchromsaurem Kali in Schwefelsäure gegossen. Das Gemisch erwärmt sich nach kurzer Zeit von selbst, und es tritt unter Aufschäumen eine lebhaftere Reaktion ein. Die flüchtigen Stoffe werden dabei, wenn die Erzielung von Fettsäuren angestrebt wird und die Bildung von Aldehyden möglichst vermieden werden soll, durch einen Rückflußkühler kondensiert und wieder der Oxydation zugeführt. Die entstandenen flüchtigen Säuren nebst flüchtigen Aldehyden, Ketonen und etwaigen unveränderten Kohlenwasserstoffen werden nach Beendigung der Reaktion durch Destillation (zweckmäßig mittels Wasserdampfes) von den schwer- oder nichtflüchtigen Stoffen getrennt. Die auf der Oberfläche schwimmenden, in der Hitze meist flüssigen, beim Erkalten häufig erstarrenden Produkte werden abgeschöpft, durch Auskochen mit verdünnten Säuren von Chromoxyden befreit und

(eventuell nach einem Reinigungsprozeß) durch Kochen mit Alkalien in Seifen überführt, die in bekannter Weise in reinem Zustand gewonnen werden können. Wird das Oxydationsgemisch dabei zu höherer Konzentration eingedickt, so können sich auch Anhydride der Säuren bilden, die jedoch mit Alkalien ebenso die Seifen liefern wie die Säuren selbst.

In jenen Fällen, wo in irgendwelchen kohlenwasserstoffhaltigen Produkten nicht genügend ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, wie z. B. in Mineralöl- und Braunkohlenteeröldestillaten, eignet sich die gemäßigte pyrogene Oxydation der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Eisenoxyd oder anderen Metalloxyden bei Temperaturen zwischen 300 und 600° C dazu, durch teilweise Oxydation unter Abspaltung von Wasserstoff die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Dabei können gleichzeitig Moleküle mit sehr zahlreichen Kohlenstoffatomen in niedrigere Glieder der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gespalten werden. Zweckmäßig wird bei dieser Oxydation gleichzeitig Wasserdampf mit über das Eisenoxyd geleitet, um das letztere stets wieder zu regenerieren; es ist ferner vorteilhaft, den dabei abgeschiedenen Kohlenstoff zeitweise durch Einblasen von Luft wieder zu verbrennen. Bei der Behandlung der Mineralöle oder ähnlicher Stoffe in dieser Weise sowie überhaupt bei der destruktiven Destillation (auch beim gewöhnlichen Krakprozeß) entstehen gleichzeitig gasförmige ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche gleichfalls an Mineralsäuren angelagert und zu Säuren oxydiert werden können.

Selbstverständlich können an Stelle von Schwefelsäure auch Salzsäure und andere Mineralsäuren zur Anlagerung an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dienen, wobei die entsprechenden Ester dieser Säuren entstehen. Der Chlorwasserstoff kann auch in gasförmigem Zustand eingeleitet werden. Seine Anwendung an Stelle von Schwefelsäure hat den Vorteil, daß die Reaktion unter geringerer Wärmeentwicklung und daher unter geringerer Verharzung stattfindet.

Durch das neue Verfahren ist es ermöglicht, aus den bisher wertlosen Rückständen der Mineralölraffination sowie aus Wassergasteer, Ölgasteer, Braunkohlenteer u. dgl. Stoffen Säuren zu gewinnen, die in ihren niederen Gliedern (Buttersäure, Valeriansäure usw.) besonders als Ester, in der Industrie der Riechstoffe Verwendung finden können, während die höheren Glieder zweckmäßig durch Kochen mit Alkalien in Seifen übergeführt werden.

Es ist allerdings schon sehr lange bekannt, zur Nachweisung der Olefine im Leuchtgas diese Kohlenwasserstoffe durch konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorgas zu absorbieren (Muspratt, Technische Chemie 1877, Bd. 4, Spalte 788, Abs. 2 und Spalte 795, Abs. 4). Diese rein analytische Methode hat jedoch der Technik keine Anregung gegeben. Eine mit dem vorliegenden technischen Verfahren verwandte

Idee ist der Vorschlag Fritsches (Lunge-Köhler „Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks“, 1. Bd., S. 166, 167), aus den Koksofengasen vor ihrer Verbrennung dadurch Äthylalkohol zu gewinnen, daß man sie nach Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe, des Schwefelwasserstoffs und der Feuchtigkeit mit konzentrierter Schwefelsäure wäscht, um das Äthylen als Äthylschwefelsäure aufzulösen und beim Erhitzen der Säure Äthylalkohol in Freiheit zu setzen. Von diesem Vorschlag unterscheidet sich das Verfahren der französischen Patentschrift 468 244 nur dadurch, daß es die Äthylschwefelsäure durch Verseifen mit Wasser in Äthylalkohol überführen will, und daß nach Absonderung des Äthylens auch noch das zurückbleibende Methan und seine Homologen durch Einwirkung von Chlorgas als Chlorsubstitutionsprodukte diminiert werden sollen. Auch das Patent 275 049 gehört hierher, nach welchem aus der Äthylschwefelsäure durch Austreiben des Äthylens im Vakuum und durch Erhitzen des entwickelten Gases im Gemisch mit Kohlensäure Aldehyd gewonnen werden soll. Alle diese bekannten Verfahren krankten daran, daß ein ganz bestimmtes einheitliches Endprodukt, Äthylalkohol bzw. Aldehyd, gewonnen werden soll, was die technischen Schwierigkeiten bis zur Undurchführbarkeit steigert. Die falsche Stellung des Problems hat auch die Folge, daß als Ausgangsprodukte gerade Koksofengase (und zwar ihre äthylenreichsten Anteile) in Betracht kommen, wobei die Frage der gleichzeitigen Gewinnung von Ammoniak keine geringe Erschwerung bildet.

Der erfinderische Gedanke, das Gemisch der durch Anlagerung von Mineralsäuren aus den Ausgangsprodukten herausgeholtene Säureester unmittelbar der Oxydation zu unterwerfen, führt in weiterer Folge zu dem Vorschlag, die bei der Raffination von Mineralölen und Produkten aus solchen mit Schwefelsäure entstehenden Abfälle in gleicher Weise weiterzuverarbeiten. Wohl war es schon bekannt, daß beim Raffinationsprozeß von der Schwefelsäure die ungesättigten Kohlenwasserstoffe am meisten angegriffen werden dürften, und daß bei der Schwefelsäurebehandlung Äthylschwefelsäuren und neutrale Schwefelsäurerester entstehen (Gurwitsch, „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung“, Berlin 1913). Dennoch hat erst die vorliegende Lösungsidee in ihrer folgerichtigen Weiterentwicklung zu dem Vorschlag geführt, aus dieser mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Form von Säureestern angereicherten Abfallsäure durch Oxydation Fettsäuren zu gewinnen, welche durch Kochen mit Alkalien in Seifen überführbar sind. Die zahlreichen früheren Versuche, die Kohlenwasserstoffe der Mineralöle in Fettsäuren zu verwandeln, gehen ohne Ausnahme auf die Möglichkeit los, aus dem Erdöl oder sonstigen Mineralöl direkt durch einen entsprechend geleiteten Oxydationsprozeß verseifbare Fettsäuren herzustellen. Dagegen hat bisher niemand den Ausweg gefunden, die

geeigneten Kohlenwasserstoffe (unter denen sich wohl auch Naphthenkohlenwasserstoffe befinden dürften) als Säureester in Fraktionen von verhältnismäßig kleinem Volumen anzureichern, und erst diese zu oxydieren. Das zeigt sich am besten, wenn man die Versuche durchgeht, welche unternommen wurden, um die sauren Abfälle der Mineralölraffination nutzbringend zu verwerten. Die Verarbeitung der Reinigungssäure geht bei all den sehr verschiedenen Verfahren, wie sie in den Handbüchern von Lunge-Köhler und Engler-Höfer-Singer beschrieben sind, auf die Wiedernutzbarmachung der Säure aus, sei es in Form von Salzen, sei es durch Abscheidung der Säure in gebrauchsfertiger Form, während die organischen Begleitstoffe entweder verkohlt oder zur Gewinnung von Harzersatzmitteln, Asphaltprodukten od. dgl. herangezogen werden. Selbst wo von einer Oxydation der Abfallsäure die Rede ist, bleibt die Möglichkeit, in dieser Weise aus ihr hochwertige Produkte abzuscheiden, ungenutzt, wie dies beispielsweise beim Verfahren der Patentschrift 3577 der Fall ist, wo die Gewinnung einer harzartigen Masse durch Einblasen von Luft beschrieben ist, welche, mit Kautschuk zusammengeschmolzen, als Isoliermaterial, in Petroleumkohlenwasserstoffen aufgelöst, als Asphaltlack dienen soll. Auch das Verfahren der entsprechenden britischen Patentschrift 1973/1876 bezweckt die Herstellung von Harz geringerer oder größerer Härte durch Blasen des aus der Abfallsäure durch Zusatz von Wasser ausgeschiedenen Öles. Ein derartiges Harz oder ein in Alkalien unlösliches verdicktes trocknendes Öl liefert auch das Verfahren der britischen Patentschrift 1921/1877, nach welchem das Säureharz durch 12 bis 48 Stunden unter gelinder Erhitzung der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt bleibt, wobei SO_2 abgespalten wird. Auch wenn dieser Vorgang, wie dies in dieser britischen Patentschrift gleichfalls vorgesehen ist, durch Zusatz von anderen Oxydationsmitteln, darunter Chromsäure, unterstützt wird, entstehen also durch die lang andauernde Erwärmung der in den Raffinationsabfällen enthaltenen Säureester mit überschüssiger Schwefelsäure alkaliumlösliche harzige Umwandlungsprodukte. Ein anderes Verfahren (Schildhaus und Condera, Lunge-Köhler, 1. Bd., S. 878) schlägt die Verkohlung der Abfallsäure unter Einführung von erhitzter Luft vor, wobei 1. schweflige Säure und gasförmige Kohlenwasserstoffe, 2. flüssige Kohlenwasserstoffe und 3. Koks gewonnen werden sollen, so daß also die Säureester wieder in Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt werden. Gerade daß die Versuche zur Verwertung der Abfallsäure so mannigfaltig sind, während doch der anscheinend so naheliegende Vorschlag, der sich aus der vorliegenden Lösungsidee ergibt, von keiner Seite gemacht wurde, zeigt den erfinderischen Wert dieser Lösungsidee, die, in diese Ausführungsidee ausmündend, zu einer so zweckmäßigen und einfachen Lösung des Problems führt, die

organischen Anteile, die bei der Raffination von Mineralölen und ihrer Produkte in die Schwefelsäure übergehen, unter Gewinnung von wertvollen Säuren nutzbar zu machen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Säuren aus Erdgasen, Erdölen, Mineralölen und ihren Destillations- und Zersetzungsprodukten, aus carburiertem Wassergas, Ölgas, Generatorgas-, Wassergas- und Ölgasteer u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man aus diesen Ausgangsprodukten in an sich bekannter Weise die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Anlagerung von Mineralsäuren herausholt und das Gemisch der Säureester als solches und ohne vorhergehende Erhitzung mit einem gelinde wirkenden Oxydationsmittel unter anfänglicher Kühlung behandelt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Raffination von Mineralölen und Produkten aus solchen mit Schwefelsäure entstehenden Abfälle (Säuregoudron, Säureharz) zwecks Herbeiführung einer nicht zur Verharzung führenden Oxydation, ohne vorhergehende zur Abspaltung von SO_2 führende Erhitzung mit einem gelinde wirkenden Oxydationsmittel, wie beispielsweise Chromsäure, unter anfänglicher Kühlung behandelt werden.

H. Teichmann hat ein Verfahren D. R. P. 407 181, 27. September 1921 [9. Dezember 1924], zur Herstellung von Fetten, Fettsäuren und Seifen dadurch, daß er cellulose- oder hydrocellulosehaltige Stoffe mit mehrwertigen Alkoholen oder Derivaten davon erhitzt. Er sagt:

Das vorliegende Verfahren zur Gewinnung von Fetten, Fettsäuren und Seifen besteht darin, daß man cellulose- und ligninhaltige Stoffe mit mehrwertigen Alkoholen auf Temperaturen über 200°C erhitzt. Durch das Erhitzen z. B. auf etwa 280 bis 300°C wird eine durchgreifende Veränderung des Ausgangsmaterials hervorgerufen, in der Weise, daß dasselbe z. B. durch das Glycerin bei höherer Temperatur (etwa 300°) einer Aufschließung unterworfen wird, derart, daß sich wertvolle, verseifbare Substanzen bilden, die nunmehr mit dem zur Aufschließung verwandten Glycerin im Entstehungszustand Ester bilden, denen die typischen Eigenschaften der Fette zukommen.

In gleicher Weise werden aus Cellulose oder Lignin und aus den Einwirkungsprodukten hochsiedender Teeröle auf Kohle Stoffe organischer Struktur, wie Holz, und aus dem von Essigsäure befreiten Einwirkungsprodukt der hochsiedenden Teeröle auf Stroh u. dgl. durch einfaches Erhitzen derselben mit mehrwertigen Alkoholen fettartige Produkte erhalten. Das Erhitzen kann bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck vorgenommen werden. Als cellulose- oder ligninhaltiges Material kann man Holz, Torf, Stroh, Papier, Cellulose, Lignin, Baumwolle, Rinden, z. B. die zur Gerbstoffgewinnung benutzten, verwenden. Man kann auch Mischungen verschiedener cellulose- oder ligninhaltiger Stoffe benutzen.

Die auf diese Weise hergestellten künstlichen Fette sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Aceton, Alkohol und anderen bekannten Fettlösungsmitteln. Um die nach dem vorliegenden Verfahren gewonnenen Fette von dem unveränderten Ausgangsmaterial zu trennen, behandelt man das Reaktionsgemisch mit einem Fettlösungsmittel. Um die unverseifbaren Umwandlungsprodukte der Cellulose und des Lignins von den Fetten zu trennen, kann man das Reaktionsgemisch mit Aceton oder Alkohol oder Gemischen derselben extrahieren. Die erhaltenen von dem Ungelösten getrennten Lösungen werden zwecks Entfernung der in der Fettlösung vorhandenen Reste von Unverseifbarem mit Petroläther od. dgl. ausgeschüttelt und die Petrolätherschicht getrennt. Nach Abdestillieren des Fettlösungsmittels kann das gewonnene Fett durch Verseifen mit Alkalien in wässriger oder alkoholischer Lösung in Seifen übergeführt werden. Die Gewinnung der Seifen aus dem Reaktionsgemisch kann auch in der Weise erfolgen, daß man dasselbe zunächst mit Alkalien (oder Alkalihydroxyden) verseift und die gebildeten Seifen durch Auskochen mit Wasser und Alkohol in Lösung bringt, wobei die nicht verseiften Anteile ungelöst zurückbleiben. Die wässrige oder alkoholische Seifenlösung wird alsdann durch Schütteln mit Petroläther und Entfernen der Petrolätherschicht von den in die Lösung übergegangenen unverseifbaren Stoffen befreit.

Die erhaltenen gereinigten Seifenlösungen sind von brauner Farbe und geruchlos und lassen beim Schütteln einen dichten Schaum entstehen, der längere Zeit hindurch beständig ist. Versetzt man die wässrigen Seifenlösungen mit verdünnten Mineralsäuren, so fallen die freien Säuren aus, die nach dem Trocknen ein braunes Pulver darstellen. Sie sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, am besten in Aceton und Chloroform. Durch Behandeln mit Alkalien werden ihre Salze erhalten, die wiederum in Wasser löslich sind. Man kann auch Erdalkali-, Blei-, Aluminium-, Kupfer-, Quecksilber- und andere Seifen herstellen und zu den gleichen Zwecken wie die entsprechenden aus natürlichen Fetten gewonnenen Seifen zu Salben, Lacken, medizinischen Zwecken u. dgl. anwenden.

Das Verfahren kennzeichnet sich durch die unmittelbare Überführung der durch das Erhitzen, z. B. mit Glycerin, verseifbar gemachten Anteile cellulose- und ligninhaltiger Körper in fettartige Stoffe, die je nach dem Ausgangsmaterial als Holz-, Kohle-, Cellulose- oder Ligninfette zu bezeichnen sind. Das Verfahren besitzt den Vorteil, daß nicht die bei hoher Temperatur entstandenen und dadurch zum Teil zersetzten Produkte der trockenen Destillation von Stoffen pflanzlichen Ursprungs, sondern die Ausgangsmaterialien selbst oder die mit Teerfettöl bei niedriger Temperatur aufgeschlossenen Produkte zur Anwendung kommen. Auch wird der Umweg über die Oxydation vermieden.

Beispiel 1. 10 kg Holzspäne in zerkleinerter Form oder Cellulose werden mit etwa 1 bis 2 kg Glycerin unter Umrühren 6 bis 8 Stunden auf etwa 280° erhitzt, gegebenenfalls im Autoklaven unter Druck. Nach dem Erhitzen stellt das Gemisch eine völlig homogene dunkelbraune, weichpechartige Masse dar. Dieses Aufschließungsprodukt wird nunmehr in der üblichen Weise verseift, die entstandenen Seifen mit Wasser oder Alkohol ausgezogen und die wässrige bzw. alkoholische Lösung mit Petroläther gut durchgeschüttelt, wobei das Unverseifbare mit der Petrolätherschicht entfernt wird. Die so gereinigte Seifenlösung wird nun eingedampft, wobei die Seife als dunkelbraunes, in Alkohol und Wasser lösliches Produkt zurückbleibt.

Man erhält die fettartigen Stoffe unmittelbar aus dem durch Erhitzen mit Glycerin erhaltenen Produkte durch Extrahieren mit Alkohol oder Aceton. Um aus dieser Lösung Seifen zu gewinnen, wird dieselbe ebenfalls durch Ausschütteln mit Petroläther gereinigt und der durch Eindampfen der alkoholischen oder acetonischen Lösung erhaltene Rückstand in der üblichen Weise in der Wärme verseift, wodurch Seifen entstehen, die in Wasser löslich sind und gut schäumen. Die Verseifungszahlen der durch Erhitzen von Kohle usw. nach Patent 320056 mit Glycerin erhaltenen fettartigen Produkte betragen 80 bis 100, der aus Cellulose und Glycerin erhaltenen Holzfette 120 bis 180.

Beispiel 2. 100 kg Buchenholzspäne werden mit 500 kg Glycerin unter 6 Atm. Druck auf eine Temperatur von 250° C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Entfernung des überschüssigen Glycerins mit 20 kg einer Kalilauge vom spez. Gew. 1,42 bei Temperaturen bis 100° C bis zur völligen Verseifung erwärmt, darauf noch etwa 30 kg Wasser zugegeben und nochmals aufgekocht. Nach Filtration von den unverseifbaren Anteilen wird das Filtrat mit verdünnten Mineralsäuren angesäuert, wodurch die Fettsäuren abgeschieden werden.

Beispiel 3. 100 kg der Aufschlußprodukte von Kohle, Holz, Torf, erhalten nach Patent 320056, werden mit 5 kg Glycerin unter Rühren eine Stunde lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nun mit 5 kg einer Natron- oder Kalilauge vom spez. Gew. 1,3 versetzt und bis zu völliger Verseifung weitererwärmt. Durch Erwärmung unter Zusatz von 50 kg Wasser wird die entstandene Seife in Lösung gebracht, von ungelösten und etwa unverseifbaren Anteilen durch Filtrieren getrennt, endlich durch Zusatz von Mineralsäuren zu dem Filtrat die Fettsäuren zur Abscheidung gebracht.

Es war bereits bekannt, Cellulose mit Glycerin auf Temperaturen über 100° zu erhitzen, um die Cellulose ohne Veränderung ihrer chemischen Struktur in einen Zustand überzuführen, in welchem sie in den Lösungsmitteln für Cellulose leichter löslich ist. Im Gegensatz zu diesem Verfahren erfolgt die Erhitzung der cellulosehaltigen Stoffe nach

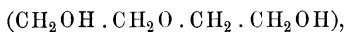
dem vorliegenden Verfahren bei solchen Temperaturen, daß unter tiefgreifender chemischer Veränderung die Bildung von Fetten bzw. Fettsäuren eintritt.

Beispiel 4. 10 kg Holzspäne werden mit 2 bis 3 kg Glykol ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$) in einem Autoklaven mit Rührwerk erhitzt. Die Temperatur steigert man zweckmäßig allmählich bis etwa 250°C bei einem Druck von 6 Atm. während einer Zeitdauer von ungefähr acht Stunden.

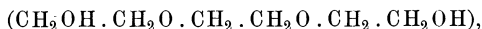
Das Reaktionsprodukt stellt eine dunkelbraune, dickflüssige, homogene Masse dar und wird nun ebenfalls in der schon oben beschriebenen Weise mit Alkalien verseift, die entstandenen Seifen mit Wasser oder Alkohol in Lösung gebracht, etwaige unverseifte Anteile durch Behandlung der wässerigen bzw. alkoholischen Lösung mit Petroläther zur Abscheidung gebracht, die gereinigte Seifenlösung endlich eingedampft, wobei die Seife als dunkelbraunes, in Wasser und Alkohol lösliches Produkt zurückbleibt.

Die erzielten Ausbeuten betragen durchschnittlich 70 Proz. des zur Verseifung angewandten Reaktionsproduktes.

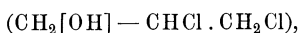
In der gleichen Weise lassen sich auch Derivate des Glykols, Diäthylenglykol



Triäthylenglykol



sowie Derivate des Glykols, bei denen eine OH-Gruppe durch Halogen ersetzt ist, wie Glykolchlorhydrin ($\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$), Glykolbromhydrin ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{Br}$), Derivate des Glycerins, Glycerindichlorhydrin



sich mit Holzspänen in Reaktion bringen und aus den Reaktionsprodukten durch Einwirkung von Alkalien die betreffenden Seifen herstellen.

Die beschriebene Reaktion zwischen Holzspänen und Glykol und dessen Derivaten läßt sich auch dahin abändern, daß man anstatt Holz die durch Einwirkung hochsiedender Teeröle auf Kohle oder Stoffe organischer Struktur, wie Holz, erhaltenen Aufschließungsprodukte sowie die von Essigsäure befreiten Einwirkungsprodukte der hochsiedenden Teeröle auf Stroh u. dgl. der Einwirkung von mehrwertigen Alkoholen, Glykol oder dessen Derivaten unterwirft und die daraus entstehenden Reaktionsprodukte dann in Seifen überführt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Fetten, Fettsäuren und Seifen, dadurch gekennzeichnet, daß man cellulose- oder ligninhaltige Stoffe mit mehrwertigen Alkoholen oder Derivaten derselben auf Temperaturen von 240 bis 280°C bei gewöhnlichem, er-

höhem oder vermindertem Drucke erhitzt und gegebenenfalls eine Verseifung vornimmt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einwirkung hochsiedender Teeröle auf Kohle oder Stoffe organischer Struktur, wie Holz, erhaltenen Aufschließungsprodukte sowie die von Essigsäure befreiten Einwirkungsprodukte der hochsiedenden Teeröle auf Stroh u. dgl. dem Verfahren nach Anspruch 1 unterwirft.

Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, stellen höhere aliphatische Fettsäuren her nach D. R. P. 346 520, 2. Dezember 1917 [2. Januar 1922], indem sie Kohlenwasserstoffe mit Leichtmetallen mischen und dann mit Luft oxydieren. Ihr Anspruch für das Verfahren hat die Form:

Es wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß man aus Kohlenwasserstoffen, wie Paraffinen, z. B. Hexan, Octan, Decan, Dodecan, flüssiges Paraffin, Vaselineöl, Erdöle, Solaröl, Naphthenen, wie Cyclohexan und Homologen derselben, dadurch zu technisch wertvollen organischen Säuren bzw. ihren Salzen gelangen kann, daß man diese Kohlenwasserstoffe mit Leichtmetallen, wie Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Aluminium, unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff, mit oder ohne Anwendung von Druck, behandelt. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird der Prozeß beschleunigt.

Beispiel 1. 10 Liter Paraffin Liquidum der Pharmakopoea werden in einem geräumigen Porzellantopf mit 1 kg Natriummetall auf 150° erhitzt. Das Metall schmilzt dabei zusammen. Es wird kräftig gerührt und Luft durch die Masse geleitet. Das Natrium umzieht sich sehr bald mit einer Schicht Natriumsalz, die immer stärker wird. Nach mehrstündiger Einwirkung wird der Rührer und der Luftstrom abgestellt, die Erhitzung jedoch noch einige Zeit fortgesetzt, wodurch das fein verteilte Natrium zu einem ziemlich kompakten Regulus zusammenschmilzt, von welchem das Natriumsalz und das unveränderte Paraffin leicht entfernt werden kann. Zu diesem Gemenge wird Wasser gegeben. Das unveränderte Paraffin scheidet sich hierdurch schwimmend ab. Es wird getrocknet und aufs neue verarbeitet; im Wasser verbleibt das Natriumsalz der Fettsäure. Diese Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch sich die Fettsäure als Ölschicht in einer Ausbeute von über 20 Proz. ausscheidet. Der Teil der entstandenen Fettsäuren, der mit Wasserdampf flüchtig ist, wird mit Dampf abgetrieben und aus dem Destillat in bekannter Weise isoliert. Die mit Wasser nicht flüchtigen organischen Säuren können im Gemisch direkt zur Herstellung von Fetten oder Seifen Verwendung finden oder durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Komponenten zerlegt werden.

Beispiel 2. 10 kg Spindelöl werden mit 2 Proz. Natrium versetzt und 36 Stunden bei 150° mit Luft geblasen. Die erstarrte Masse wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute 20 Proz. organische Säure.

Beispiel 3. 10 kg Transformatorenöl werden mit 2 Proz. Natrium versetzt und etwa 36 Stunden bei 150° mit Luft geblasen. Die Ausbeute beträgt über 20 Proz.

Beispiel 4. 10 kg Cymol werden mit 2 Proz. Natrium versetzt, auf 150° erhitzt und mit 24 Stunden Luft geblasen. Neben unwesentlichen Mengen anderer organischer Säuren hat sich in der Hauptsache über 6 Proz. Cuminsäure gebildet.

Die so gewonnenen Säuren enthalten sowohl Glieder der aliphatischen Reihe, wie Ameisen-, Essig-, Propion- und Capronsäure, als auch höhere hydrierte Ringe. Die Ringsäuren gehören dem Typus der Polynaphthensäuren an, deren Konstitution noch unbekannt ist. Mit Ausnahme der niedrigsten Glieder der aliphatischen Reihe zeigen die Alkalisalze der gewonnenen Säuren ausgesprochenen Charakter von Seifen und können als solche Verwendung finden.

Bei der bekannten Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Ätzalkalien werden nur geringfügige Mengen von organischen Säuren erhalten.

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung von organischen Säuren bzw. ihren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenwasserstoffe mit Leichtmetallen unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff behandelt.

M. Melamid gewinnt Fettsäuren, indem er Tallöl hydriert nach Patent 361 734, 3. Oktober 1920 [17. Oktober 1922]. Dazu: Tallöl ist das bei der Destillation des Zellpeches aus der Natronzellstofffabrikation übergehende Destillat. Die Verwendung des Tallöls selbst, sowie des hydrierten Produktes ist vom Verfasser und anderen wiederholt versucht worden. Der hohe Prozentsatz an Unverseifbarem, welcher seine harzartige Eigenschaft auch nach dem Hydrieren beibehält, macht infolge seiner klebrigen Eigenschaft die Verwendung dieser Produkte für Seifen etwas besserer Qualität unmöglich.

A. Flexer oxydiert Holzteer mit Braunstein oder Permanganat und scheidet die Fettsäuren durch Verdünnen des Teers aus. D. R. P. 364 440, 9. November 1918 [25. November 1922]. Das erhaltene Produkt muß aber ebenfalls viel Unverseifbares enthalten, wenn nach den folgenden Ausführungen der Patentschrift gearbeitet wird.

Die Durchführung des Verfahrens erfolgt beispielsweise wie folgt: 100 Gew.-Tle. Holzteer werden mit einer Lösung von beiläufig 10 Gew.-Tln. eines geeigneten Oxydationsmittels, wie Kaliumpermanganat, Braunstein oder dergleichen, in 100 Gew.-Tln. Wasser unter Umrühren innigst ver-

mischt und einige Stunden der Ruhe überlassen, wodurch unter Selbsterwärmung die Oxydation des Teers bewirkt wird. Hierauf werden unter starkem Umrühren dem Gemisch 10 Gew.-Tle. einer Alkalilösung, etwa vom spez. Gew. 1 : 1, z. B. Ätzkali, in der Kälte oder unter mäßigem Erwärmen zugesetzt. Nach ungefähr einer Stunde werden unter starkem Umrühren 10 Gew.-Tle. eines Verdünnungs- oder Digerierungsmittels, wie z. B. verdünnter Alkohol, Ammoniakwasser oder dergleichen, zugesetzt, worauf die Masse 24 bis 48 Stunden der Ruhe überlassen wird.

Nach dieser Zeit bemerkt man, daß sich im Reaktionsgefäß drei verschiedene, scharf voneinander getrennte Schichten gebildet haben. Ist nun beispielsweise eine Menge von 800 kg Holzteer der geschilderten Behandlung unterzogen, so ergibt sich eine auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende, etwa 75 kg schwere Schicht von mittelfester, vaselineartiger Konsistenz, welche jene Verunreinigungen enthält, die leichter sind als Wasser und deren Aufsteigen an die Oberfläche der Flüssigkeit durch die Behandlung mit dem Verdünnungs- bzw. Digerierungsmittel gefördert und ermöglicht wurde. Darunter befindet sich eine beiläufig 450 kg schwere, flüssige Schicht, welche die eigentlichen wichtigen und wertvollen, zur Seifenbildung Anlaß gebenden Substanzen infolge der Behandlung mit der Alkalilösung bereits in Form von gelösten Seifen enthält. In der dritten, etwa 225 kg schweren Bodenschicht von ziemlich fester Beschaffenheit finden sich die schweren Verunreinigungen des Holzteers, wie Teerpech usw.

Die erfindungsgemäß auf einfache und höchst wirtschaftliche Weise von den leichteren, vaselineartigen wie auch von den schwereren, pechähnlichen Teerbestandteilen gesonderte Seifenlösung wird abgezogen und in geeigneter, bekannter Weise auf harte oder weiche Seifen verarbeitet.

So können die Seifen entweder nach vorangehender Filtration, Reinigung und eventuell Bleichung, z. B. mit Chlor, Wasserstoffsuperoxyd usw., durch Eindampfen gewonnen werden, oder man versetzt die nach dem Verfahren gewonnene Lösung mit einer Mineralsäure, worauf die sich abscheidenden, zur Seifenbildung Anlaß gebenden Substanzen, wie Harzsäuren, an die Oberfläche der Flüssigkeit steigen und abgeschöpft werden können. Hierauf werden dieselben durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser von noch anhaftender Mineralsäure getrennt und können nun durch neuerlichen Zusatz von Alkali in an sich bekannter Weise direkt wieder auf nunmehr handelsfähige Seifen verarbeitet werden, und zwar erhält man bei Verwendung von Natronlauge harte Seifen, bei Verwendung von Kalilauge weiche Seifen.

Diese Seifen sind von licht- bis dunkelbrauner Farbe und unterscheiden sich hinsichtlich des Schäumens, der Reinigungskraft und Konsistenz in nichts von den bekannten Harzseifen.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Alkalisalzen organischer Säuren aus Holzteer, dadurch gekennzeichnet, daß der in bekannter Weise mittels Braunsteins, Kaliumpermanganats oder dergl. oxydierte Holzteer nach Zusatz von Ätzalkali behufs Erzielung einer Absonderung der dadurch verseiften Bestandteile mit einem Verdünnungs- oder Digerierungsmittel, bestehend aus verdünntem Alkohol, Ammoniakwasser oder dergleichen, innig vermenget und hierauf ruhen gelassen wird, worauf die sich als Hauptmasse in mittlerer Schicht sammelnde, verseifte Flüssigkeit von der der Seifenherstellung hinderlichen leichteren vaselineartigen Ober- und der schwereren, pechartigen Unterschicht auf einfache Weise getrennt werden kann.

W. Klever stellt Harz-, Naphthen- und Fettsäuren ähnliche Produkte her, indem er zyklische Hydroxyde und Sulphydryle, also Phenole und Thiophenole, als Metallsalze auf Halogenessigsäure einwirken läßt. D. R. P. 368 740, 21. Dezember 1917 [8. Februar 1923]. Der Wortlaut des Patents ist

Eine technisch verwertbare Synthese von Harz-, Naphthen-, Fett- und ähnlichen in der Natur vorkommenden Säuren ist bisher nicht gelungen (vgl. z. B. Seifensiederztg. 1917, S. 974—975, Nr. 49).

Da der bisher eingeschlagene Weg, die Carboxylgruppe direkt in den Kohlenstoffkern von Mineralöl-, Teeröl- usw. Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten auf einfache Weise einzuführen, nicht gangbar gewesen ist, so wurde ein neuer Weg gesucht, um unter Einschaltung eines anderen, nämlich eines Sauerstoff- oder Schwefelatoms zwischen den Kohlenwasserstoffrest und die Carboxylgruppe oder die das Carboxyl enthaltende Atomgruppe zu einem Harz- oder Fettsäureersatz zu gelangen.

Dies Ziel wurde dadurch erreicht, daß man die im Holz-, Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlen-, Generator-, Schieferteer und sonstigen Teeren sowie den Bitumina, z. B. im Petroleum, Bergteer, Asphalt usw., vorkommenden Hydroxyl- oder Sulphydrylverbindungen, z. B. die hochmolekularen Alkohole (Thioalkohole) und Phenole (Thiophenole) und ihre Derivate als Alkali- oder sonstige Metallsalze, mit Halogenessigsäuren oder deren Homologen und Derivaten in Reaktion bringt, zwecks Gewinnung von Ätheressigsäuren oder Homologen und Derivaten. Denn, wie gefunden wurde, besitzen die Alkalisalze dieser Säuren in wässriger Lösung starke Schaumwirkung.

Zu Thioätheressigsäuren gelangt man z. B., wenn man das aus Schieferteeren durch alkalische Extraktion erhaltene Gemisch von Phenolen und Thiophenolen, Alkoholen und Thioalkoholen mit den Halogenessigsäuren umsetzt. Die in den Ausgangsstoffen enthaltenen Phenole können vor der Umsetzung durch Hydrierung in halbaromatische und Naphthenalkohole übergeführt werden [vgl. z. B. Bamberger und

Bordt (Ber. **23**, 215, 1890), Bamberger und Lodter (Ber. **23**, 205, 1890) und Ipatiew (Ber. **40**, 1286, 1907) betreffend Hydrierung von Naphtholen].

Es hat sich gezeigt, daß die entstehenden Ätheressigsäuren um so weniger Harz- und um so mehr Fett- oder Naphthensäurecharakter besitzen, je weitergehend sie hydriert worden sind.

Die in Beispiel 1 später angeführten, aus Steinkohlen-Tieftemperaturteer isolierten Phenole besitzen die Elementarzusammensetzung:

Kohlenstoff	83,49 Proz.
Wasserstoff	6,19 „
Stickstoff	0,41 „
Schwefel	0,48 „
Sauerstoff	9,43 „
	100,00 Proz.

Ihr Durchschnittsmolekulargewicht ist 183,5.

Sie entsprechen einem Gemisch partiell hydrierter oder auch teilweise methylierter oder äthylierter usw. Fluorenole, Anthrole, Phenanthrole, Pyrenole usw., das geringe Mengen von Thiophenolen und Basen enthält.

Als Derivate derartiger Phenole kommen ihre Chlorierungsprodukte z. B. in Betracht.

Man kann die kolloiden Eigenschaften der Säuren in manchen Fällen dadurch erhöhen, daß man die in den Ausgangsstoffen enthaltenen Phenole oder Alkohole, sofern sie ungesättigten Charakter besitzen, vor der Umsetzung mit den Halogenessigsäuren polymerisiert, z. B. wie dies im Patent 301 777 mit Teerphenolen erreicht worden ist. Man erzielt dann höher molekulare Säuren.

Natürlich kann man auch die fertig gebildeten Ätheressigsäuren einem derartigen Polymerisationsvorgang, wie vorher angedeutet, unterwerfen.

Die nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Ersatzharz- oder -fettsäuren zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus. Das Brückenatom zwischen dem Kohlenwasserstoffrest und der das Carboxyl enthaltenden Atomgruppe haftet außerordentlich fest. Auch stundenlanges Kochen mit überschüssigem wässerigen Alkali zersetzt die Säuren nicht.

Sofern die Säuren Harzcharakter besitzen, sind dieselben oder ihre Salze und Derivate in ihren verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten wie die natürlichen Harzsäuren, sofern sie Naphthen- oder Fettsäurecharakter besitzen, wie die natürlichen Naphthen- oder Fettsäuren verwertbar. Sie besitzen baktericide, insekticide und fungicide Eigenschaften.

Ausgeschlossen für das vorliegende Verfahren sind Phenol, Thiophenol, die Kresole, Thymol, Carvakrol, Eugenol, Guajacol, α - und

β -Naphthol (vgl. Ber. **33**, 924 und 1249; Ber. **34**, 3192; Patent 79 514; Beilstein, 3. Aufl., 2. Erg.-Bd., S. 471). Denn die Alkalisalze der aus diesen rein aromatischen Phenolen dargestellten Ätheressigsäuren haben keine nennenswerte Schaumwirkung.

Beispiele: 1. Man löst 100 kg Phenole, Thiophenole, Alkohole usw., die durch alkalische Extraktion aus einem oberhalb etwa 280° siedenden Steinkohlen- oder Braunkohlengeneratoröleröl der Viskosität etwa 20° E (plus 20°) nach möglichst scharfer Trennung von mitgelaugten Kohlenwasserstoffen und Basen in einer Ausbeute von etwa 15 bis 20 Proz. gewonnen worden sind, oder 100 kg Phenole aus den oberhalb etwa 280° siedenden Anteilen von phenolhaltigem Rohpetroleum, Bergteer oder Asphalt, in 80 bis 90 kg 50proz. Kalilauge oder der entsprechenden Menge Natronlauge. Dann fügt man eine Lösung von monochloressigsäurem Kali (oder auch Natron), die durch Umsetzen von 60 kg Monochloressigsäure, 54 kg Wasser und 49 kg Pottasche, 89proz. (oder der entsprechenden Menge) kalzinierter Soda hergestellt wurde, hinzu, mischt bei etwa 40 bis 50° zur homogenen Lösung und saugt bei dieser Temperatur das Wasser im Vakuum größtenteils ab. Dauer der Operation etwa drei bis vier Stunden. (Statt des monochloressigsäuren Salzes kann auch z. B. das Äquivalent an Salzen der Monochlorpropionsäure oder Monochlorbuttersäure oder einer anderen homologen Essigsäure oder eines Derivats derselben, z. B. der α , β -Dichlorpropionsäure, verwandt werden.) Hierauf löst man in etwa 500 kg Wasser und fällt das entstandene Gemisch von Äther- und Thioätheressigsäuren mit Mineralsäure aus. Ausbeute etwa 120 bis 130 kg Säuren.

Man kann auch das rohe Reaktionsgemisch mit so viel Wasser versetzen, daß die Masse Schmierseifenkonsistenz erhält, stumpft etwa vorhandenes überschüssiges freies Ätzalkali durch Kohlensäure ab und kann dies Produkt ohne weiteres als Schmierseife oder zur Darstellung von gefüllten Seifen verwenden. Bemerkenswert ist, daß die Anwesenheit des während der Reaktion entstandenen Kalium- oder Natriumchlorids die Schaumwirkung der Seife nur unwesentlich beeinträchtigt.

Die ausgefallten Säuren sind braun gefärbt und besitzen nur schwachen Geruch. Es wurden solche mit Säurezahlen bis zu rund 200 erhalten. Die Säuren haben äußerlich die Konsistenz von Harzen, stehen aber in ihrem Verhalten in der Mitte zwischen Harz- und Fettsäuren. Ihre Alkalisalze zeigen in wässriger Lösung, insbesondere bei Gegenwart eines geringen Überschusses von Soda, eine erheblich bessere Schaumwirkung als die Salze der Kolophoniumharzsäuren. In $\frac{1}{2}$ proz. wässriger Lösung liefern sie bei plus 20° dieselbe und in besonders günstigen Fällen eine noch etwas bessere Schaumzahl, als ölsaures Natron unter gleichen Bedingungen. Die Erdalkali- und Schwermetallsalze lassen sich z. B. zur Darstellung konsistenter Fette, zur Verdickung

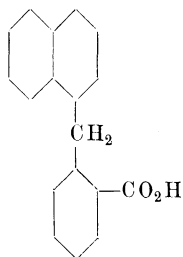
von Teer- und Mineralöl, ferner zur Darstellung von Sikkativen, Klebstoffen, Lacken usw. verwenden.

2. Man bringt 100 kg Phenole aus Anthracenöl, welche nach Patent 301 777 durch eine längere Erhitzung unter Luftausschluß mit oder ohne Gegenwart von Katalysatoren polymerisiert und verdickt worden sind, mit denselben Mengen an Alkalien und Monochloressigsäure usw. zur Reaktion, wie in Beispiel 1 beschrieben, und erhält etwa 115 bis 120 kg höhermolekulare Säuren. Dieselben sollen als Erdalkali- und Metallsalze zur Verdickung von dünnflüssigen Teerölen zur Darstellung von Lagerschmierölen insbesondere Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von harz-, naphthen- und fettsäureähnlichen Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische von Hydroxyl- oder Sulfhydrylverbindungen aus Teeren, Asphalt, Petroleum u. dgl. unter Ausschluß der Verwendung isolierter reiner, aromatischer Phenole, gegebenenfalls nach Hydrierung oder Polymerisation, in Form der Metallsalze auf Halogenessigsäuren, deren Homologen oder Derivate einwirken läßt.

R. Willstätter geht schon weiter als alle bisherigen Bearbeiter des Gebiets. Er klebt nicht mehr an der Idee, absolut den natürlichen Fettsäuren chemisch in der Struktur gleiche synthetische Säuren herzustellen, besonders für technische Zwecke, was ja zunächst das Ziel aller ist, sondern er sucht direkt nach Ersatz. Sein D. R. P. 336 212, 19. März 1919 [27. April 1921], lautet:

Es wurde gefunden, daß die aus Phenyl-naphthylmethan-o-carbonsäure der Formel



durch Wasserstoffanlagerung entstehenden Hydroverbindungen, insbesondere die stereoisomeren Perhydroderivate, große technische Brauchbarkeit besitzen, indem sie Salze mit ähnlichen Eigenschaften wie die höheren Fettsäuren bilden, so daß sie sich als Ersatz hoher aliphatischer Carbonsäuren für die Herstellung der Seifen, Schmierstoffe, Firnisse, Imprägniermittel und Pflaster gut verwenden lassen. Solche Fettsäureähnlichkeit ist nicht eine allgemeine Eigenschaft der hydrierten Diarylmethancarbonsäuren, denn bei manchen von ihnen, beispielsweise bei der Dicyclohexylessigsäure, zeigen die Metallsalze nur in geringem Maße seifenähnliche Beschaffenheit und Wirkung.

Die Hydroverbindungen der Phenyl-naphthylmethan-o-carbonsäure liefern Metallsalze, z. B. Alkali-, Erdalkali-, Blei- und auch Ammoniumsalze, mit den wesentlichen Merkmalen der bekannten Seifen sowohl in chemischer Beziehung, nämlich hinsichtlich ihrer hydrolytischen Dissoziierbarkeit, wie in den physikalischen Eigenschaften, also hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser, Mineralölen sowie anderen organischen Solvenzien, der Viskosität, Oberflächenspannung und des Emulgiervermögens. Daher können diese Salze, sowohl aus einheitlichen Hydroderivaten wie auch aus Gemischen der Stereoisomeren oder von partiell und total hydrierten Säuren dargestellt, zum vollständigen oder teilweisen Ersatz der aliphatischen Seifen dienen.

Patentanspruch: Ersatz für höhere Fettsäuren, bestehend aus den Hydroverbindungen der Phenyl-naphthylmethan-o-carbonsäure.

Er sieht somit diese in hydrierten höheren zyklischen Carbonsäuren und trifft sich dabei mit auch von anderer Seite unternommenen Versuchen und Vorschlägen, die hydriertes Naphthalin bzw. dessen Sulfo-säure in Gestalt der Alkalisalze für Seifen empfehlen, so J. D. Riedel und W. Schrauth das tetrahydronaphthalinsulfosaure — Kalium — Natrium und Ammonium.

Auch dieser Weg ist wert, weiter verfolgt zu werden, denn die emulgierende und reinigende Wirkung von Seifen, die mit 20 bis 30 Proz. solcher Salze verschnitten sind, ist den reinen Seifen wenn nicht über, so doch zum mindesten gleich.

Am Schlusse sei gleichsam als Zusammenfassung, aber auch als Patentkuriosum gegeben das schweizerische Patent 90 476 vom 18. Oktober 1918. Das vorliegende Verfahren bezweckt, Paraffinmasse, welche bekanntlich ein undefiniertes Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe darstellt und verschieden hohe Schmelzpunkte aufweisen kann, in ein Produkt überzuführen, das in Alkalien löslich ist. Es besteht darin, daß man die Paraffinmasse chloriert und den chlorhaltigen Körper mit Oxydationsmitteln behandelt. Es entsteht dabei neben Chlorwasserstoffsäure, Wasser und gewissen Mengen flüchtiger organischer Nebenprodukte in der Hauptsache ein Produkt, welches sich in Lösungen kaustischer Alkalien und der Alkalicarbonate, auch in solchen anderer alkalisch reagierender Salze ohne Schwierigkeit löst.

Zur Chlorierung werden Chlor und Verbindungen dieses Elements benutzt, vorzugsweise wegen seiner Billigkeit Chlor, so daß als Nebenprodukt gleichzeitig Salzsäure erhalten wird. Die Weiterbehandlung geschieht vorzugsweise mit sauerstoffhaltigen Gasen, wie z. B. Luft oder Sauerstoff, indem diese unter Rühren in das erwähnte chlorierte Produkt eingeleitet werden. Die Sauerstoffaufnahme setzt langsam ein, wird bald lebhaft und von Wärmeentwicklung begleitet, die so weit gehen kann, daß zeitweise gekühlt werden muß. Während des Ein-

leitens von Sauerstoff geht Salzsäuregas weg, welches ebenso wie die flüchtigen organischen Nebenprodukte in geeigneten Vorlagen aufgefangen wird. Man kann aber auch der Reaktionsmasse von vornherein oder allmählich halogen- bzw. halogenwasserstoffbindende Mittel zusetzen, welche die Salzsäure bei ihrer Entstehung aufnehmen, eventuell sich außerdem mit den anderen bei der Reaktion gebildeten Produkten verbinden. Manchmal kann es noch angezeigt sein, die halogenierte Masse vorgängig der Behandlung mit Sauerstoff einige Zeit zu erwärmen, unter Umständen unter Durchleiten eines indifferenten Gases. Anstatt Sauerstoff, Luft und anderer sauerstoffhaltiger Gase, die eventuell ozonisiert und unter anderem als Atmosphärendruck in Anwendung gelangen können, lassen sich auch andere Oxydationsmittel verwenden, so z. B. gasförmige oder flüssige oder feste Sauerstoffverbindungen, wie z. B. Stickstoffsauerstoffverbindungen, Superoxyde und Superoxydverbindungen, Metalloxyde, gewisse Sauerstoffsäuren und Salze von solchen, wobei je nach Umständen noch eine weitere Säure, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, zugesetzt werden kann. Die angewandten Oxydationsmittel können ferner so gewählt werden, daß sie gleichzeitig die entstehende Salzsäure binden. Auch die gasförmigen Sauerstoffverbindungen können unter anderem als Atmosphärendruck zugesetzt werden. Schließlich kann der Prozeß auch in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden, wozu man unter Umständen nichthalogeniertes Ausgangsmaterial verwendet.

Wie aus vorstehendem ersichtlich, verläuft der Prozeß stufenweise, wobei die Paraffinmasse in der ersten Phase durch Halogenierung in eine Form gebracht wird, welche sie für die Behandlung mit Oxydationsmitteln in der zweiten Phase besonders geeignet macht. Es ist aber selbstverständlich möglich, den Prozeß in der Weise durchzuführen, daß die Phasen scheinbar gleichzeitig verlaufen, indem man das chlorierende Mittel und das Oxydationsmittel, beispielsweise ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff, gleichzeitig einwirken läßt. Durch Zusätze von katalytisch wirkenden Substanzen, welche Halogenierungsprozesse bzw. Oxydationsprozesse oder auch beide zugleich unterstützen, ferner von solchen, welche Halogenwasserstoffabspaltung begünstigen, ist es möglich, den Reaktionsvorgang noch zu erleichtern. Auch chemisch aktive Strahlen, z. B. einer Quecksilberdampflampe, lassen sich dazu benutzen. Die Umwandlung der Paraffinmasse in ein alkalilösliches Produkt läßt sich beispielsweise so durchführen: Das Ausgangsmaterial wird bei 70 bis 80° chloriert, bis es etwa 14 Proz. seines Gewichts an Chlor aufgenommen hat. Dann wird unter lebhaftem Rühren, bei einer Temperatur von 130 bis 140°, Sauerstoff eingeleitet, wobei reichliche Mengen von Salzsäure weggehen, daneben Wasser und wenig flüchtige organische Produkte. Die Behandlung mit Sauerstoff wird fortgesetzt,

bis eine Probe ergibt, daß das Reaktionsprodukt beim Versetzen mit Natronlauge oder Erwärmen mit einer Sodalösung bis zu neutraler oder eben alkalischer Reaktion nahezu vollständig löslich ist. Um diesen Punkt zu erreichen, ist etwa 16stündiges Einleiten von Sauerstoff notwendig. Das erhaltene Produkt stellt eine zunächst flüssige rotbraune Masse vor, die beim Abkühlen konsistenter wird; ihr Gewicht entspricht ungefähr demjenigen des ursprünglich angewandten Ausgangsmaterials. Je nach der Menge des eingeführten Chlors und der Dauer der Behandlung mit dem Oxydationsmittel wird ein chlorfreies oder mehr oder weniger chlorhaltiges Produkt erhalten. Selbstverständlich kann man den Prozeß auch schon unterbrechen, wenn die Umwandlung in ein alkalilösliches Produkt erst teilweise erfolgt ist und dann das Reaktionsprodukt auf geeignete Weise vom unveränderten Ausgangsmaterial trennen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung alkalilöslicher Paraffinmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man die Paraffinmasse chloriert und den entstandenen chlorhaltigen Körper mit Oxydationsmitteln behandelt. Das Produkt löst sich in Lösungen kaustischer Alkalien und der Alkalicarbonate, auch in solchen anderer alkalisch reagierender Salze, ohne Schwierigkeit. Es stellt eine zunächst flüssige rotbraune Masse vor, die beim Abkühlen konsistenter wird; ihr Gewicht entspricht ungefähr demjenigen des ursprünglich angewandten Ausgangsmaterials.

Unteransprüche. 1. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des chlorhaltigen Produktes mit sauerstoffhaltigen Gasen vorgenommen wird.

2. Verfahren laut Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Verwendung kommenden Gase ozonisiert sind.

3. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel gasförmige Sauerstoffverbindungen verwendet werden.

4. Verfahren laut Patentanspruch und Unteransprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase unter anderen als Atmosphärendruck gesetzt werden.

5. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel andere als gasförmige Sauerstoffverbindungen benutzt werden.

6. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Oxydationsmitteln halogenbindende Mittel in Anwendung gebracht werden.

7. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß solche Oxydationsmittel verwendet werden, welche gleichzeitig Halogenwasserstoff binden.

8. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige Produkt vorgängig der Behandlung mit Oxydationsmitteln einige Zeit der Einwirkung von Wärme ausgesetzt wird.

9. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit halogenierenden und oxydierenden Mitteln gleichzeitig vorgenommen wird.

10. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt wird.

11. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß in Gegenwart chemisch aktiver Strahlen durchgeführt wird.

12. Verfahren laut Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß in Gegenwart von Verdünnungsmitteln durchgeführt wird.

Das ganze Problem der Herstellung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen, das vor mehr als 40 Jahren in Angriff genommen wurde und stets aus Mangel an den nötigen Mitteln — die Bearbeiter waren eifrige aber keine reichen Forscher — ins Stocken geriet, ist heute gelöst.

Man kann aus Gemischen höherer molekularer Kohlenwasserstoffe zu 80 Proz. für die Technik brauchbare Fettsäuren erzeugen.

Es fehlt also nur an dem finanzstarken Unternehmen, das die Laboratoriumsresultate in die Praxis überführt. Die Laboratoriumsresultate sind hier ungleich weiter und günstiger für den Großbetrieb wie bei dem anderen zuletzt gelösten größerem Fettproblem, der Fetthärtung. Auch dort sind jahrzehntelange Vorversuche im Laboratorium gemacht worden, auch dort war das Problem technisch in Deutschland gelöst, aber auch dort war das Eingreifen des finanzstärksten Unternehmens der Fettindustrie in England, von Lever Bros., nötig, um das im Laboratorium in Deutschland geborene Kind für die Technik aus der Taufe zu heben und lebensfähig zu machen.

Es ist nicht zweifelhaft, daß auch die Fettsäuresynthese praktisch im großen in Bälde durchgeführt wird, und hier dürfte es Amerika sein, das nicht nur das Ausgangsmaterial in Millionen Tonnen hat, sondern auch das dazu nötige Kapital in Millionen Dollars, wovon noch nicht eine halbe nötig ist.

Synthese von Fetten. Der Gedanke, auch Fette synthetisch herzustellen, ist schon früh unternommen worden. Im Laboratorium ist es auch verschiedenen Forschern gelungen. Nach Holde waren Pelouze und Gelis¹⁾ die ersten, die durch Kondensation von Glycerin und Buttersäure mittels gasförmiger Salzsäure oder Schwefelsäure als Kondensations- und wasserbindendes Mittel Tributtyrin herstellten.

¹⁾ Ann. de chem. et de phys. **10**, 455.

1854 stellte Berthelot¹⁾ durch Erhitzen auf 200 bis 240° von äquimolaren Mengen Glycerin und Fettsäuren im Einschmelzrohr Fette her. Nach seiner Methode arbeiten Tettin, Hundeshagen²⁾ sowie Schitten und Smith³⁾ und Scheij⁴⁾. Sie arbeiten mit Fettsäureüberschuß und entfernen das Wasser durch einen trockenen Luftstrom. Romburgh⁵⁾ sowie Guth⁶⁾ und Kraft⁷⁾ ließen Alkalisalze der Fettsäuren auf α -Mono- oder α - und β -Dichlorhydrin einwirken. Ganz reine Glyceride wurden von Partheil und von Velsen⁸⁾, sowie auch von Guth⁹⁾ aus Tribromhydrin und den Silber- und Natronsalzen der Fettsäuren dargestellt. Dann kam A. Grün, der Glycerinschwefelsäure mit Fettsäuren in schwefelsaurer Lösung behandelte.

Die im Verlauf der Zeit synthetisch hergestellten oder aus Fetten rein isolierten Ester sind in nachfolgenden Tabellen (S. 79 bis 81) zusammengestellt.

In den letzten 20 Jahren des Friedens hat sich niemand mit dem Ziele, ein technisches Verfahren zur Herstellung von Fetten, befaßt, erst während des Krieges wurde in Deutschland der Versuch unternommen, wie H. H. Franck in seinem Buche „die Verwendung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette“ beschreibt, Fette für Speisezwecke synthetisch herzustellen. Die Darstellungsmethode, die er gibt, ist die für Veresterung unter Zusatz von wasserbindenden Mitteln folgende: Fettsäureäthylester stellte er her, indem technische Talgfettsäuren in der vierfachen Menge absoluten Alkohols, der 3 Proz. gasförmige Salzsäure enthielt, am Rückflußkühler fünf Stunden erhitzt wurden. Danach wurde der größte Teil des Alkohols abgedampft, das rückständige Alkohol-Estergemisch in kaltes Wasser gegossen und die wässrige Lösung abgelassen. Nachdem die Ester mineral säurefrei waren, wurden sie in einer Lösung von niedrig siedendem Petroläther durch Waschen mit einer in bezug auf Alkohol 50proz. berechneten 2/n-alkoholischen Kalilauge neutralisiert und danach im Vakuum destilliert. Diese Talgester hatten folgende Konstanten:

Verseifungszahl	198,3
Säurezahl	0,9
Jodzahl	43,4
Fp.	20,0

Die destillierten Talgester waren hellgelb, von schwach aromatischem, etwas brenzlichem Geruch und bei Zimmertemperatur flüssig.

1) Ann. de chem. et de phys. **41**, 420. — 2) Journ. f. prakt. Chem. **28**, 219. — 3) Amer. Chem. Journ. **6**, 217. — 4) Rev. trav. chem. **18**, 169. — 5) Jahresber. 1881, S. 598. — 6) Zeitschr. f. Biol. **44**, N. F. **26**, 78. — 7) Berl. Ber. **36**, 4339. — 8) Arch. f. Pharm. **238**, 261. — 9) Zeitschr. f. Biol. **44**, N. F. **26**, 78.

Übersicht über Eigenschaften der bisher dargestellten Glyceride.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C	Kp. °C (Druck in Klammern)	Druck (Temp. in Kl.)
Monoformin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot CHO$	—	165 (0)	—
Monocetin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$	flüssig	130—132 (2—3)	1,2212 (15)
α -Monobutyryn	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_4H_7O$	"	{ 160—163 (16) 269—271 (760)	1,008 (17)
α -Monoisobutyryn	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_4H_7O$	"	{ 158—161 (19) 264—266 (760)	—
Monoisovalerin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_5H_9O$	"	—	1,000 (16)
α -Monolaurin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{12}H_{23}O$	59	142 (0)	—
α -Monomyristin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{14}H_{27}O$	68	162 (0)	—
α -Monopalmitin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{16}H_{31}O$	72	—	—
α -Monostearin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{35}O$	78	—	—
Monoarachin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{30}H_{59}O$	78—79	—	—
Monocerotin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{26}H_{51}O$	78,8	—	—
Monomelissin	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{30}H_{59}O$	91,5—92	—	—
α -Monoolein	$C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{33}O$	35	—	—
Diformin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot CHO)_2$	flüssig	163—166 (20—30)	1,304 (15)
Diacetin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_2H_5O)_2$	"	{ 175—176 (40) 160—163 (16)	1,1788 (15)
α -Dibutyryn	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_4H_7O)_2$	"	{ 269—271 (760) 166—168 (19)	—
β -Dibutyryn	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_4H_7O)_2$	"	{ 273—275 (760) 164—167 (22)	—
α -Diisobutyryn	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_4H_7O)_2$	"	{ 272—275 (760) 150—162 (20)	—
β -Diisobutyryn	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_4H_7O)_2$	"	{ 268—272 (760) —	—
Diisovalerin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_5H_9O)_2$	61	—	1,059 (16)

Übersicht über Eigenschaften der bisher dargestellten Glyceride (Fortsetzung).

Name	Formel	Schmelzpunkt °C	Kp. °C (Druck in Klammern)	Druck (Temp. in Kl.)
α -Dipalmitin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O)_2$	69	—	—
β -Dipalmitin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O)_2$	67	—	—
α -Distearin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{18}H_{35}O)_2$	72,5	—	—
β -Distearin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{18}H_{35}O)_2$	74,5	—	—
Diarachin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{20}H_{39}O)_2$	75	—	—
Dicerotin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{26}H_{51}O)_2$	79,5	—	—
Dimelissin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{30}H_{59}O)_2$	91,5—92	—	—
α -Diölein	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{18}H_{33}O)_2$	flüssig	—	—
β -Diölein	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{18}H_{33}O)_2$	"	—	—
Dierucin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{22}H_{41}O)_2$	47	—	—
Dibrassidin	$C_3H_5(OH) \cdot (O \cdot C_{22}H_{41}O)_2$	65	—	—
Triacetin	$C_3H_5(O \cdot C_2H_3O)_3$	flüssig	{ 172—172,5 (40) 258—259 (760) }	1,1603 (15)
Tributyrin	$C_3H_5(O \cdot C_4H_7O)_3$	"	{ 186 (10) 287—288 (760) }	1,0324 (20) 1,0143
Triisobutyrin	$C_3H_5(O \cdot C_4H_7O)_3$	"	{ 173—176 (24) 282—284 (760) }	—
Triisovalerin	$C_3H_5(O \cdot C_5H_9O)_3$	"	"	—
Tricaproin	$C_3H_5(O \cdot C_6H_{11}O)_3$	{ Erstarrungspunkt — 60 }	—	{ 0,9817 (20) 0,9651 (40) }
Tricaprylin	$C_3H_5(O \cdot C_8H_{15}O)_3$	8—8,3	—	{ 0,9540 (20) 0,9382 (40) }
Tricaprin	$C_3H_5(O \cdot C_{10}H_{19}O)_3$	31,1	—	{ 0,9205 (40) 0,9057 (60) }
Trilaurin	$C_3H_5(O \cdot C_{12}H_{23}O)_3$	46,4	260—275 (0)	0,8944 (60)
Trimyristin	$C_3H_5(O \cdot C_{14}H_{27}O)_3$	{ 55 56 }	290—300 (0)	0,8848 (60)

Tripalmitin	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$	{ doppelter Schmp. { 45 { 65,1	—	0,8657 (80)
Tristearin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	{ doppelter Schmp. { 55 { 71,5	—	0,8621 (80)
Triarachin	$C_3H_5(O \cdot C_{20}H_{39}O)_3$	—	—	—
Tricerotin	$C_3H_5(O \cdot C_{20}H_{41}O)_3$	76,5—77	—	—
Trimelissin	$C_3H_5(O \cdot C_{30}H_{59}O)_3$	89	—	—
Triolein	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$	{ Erstarrungspunkt — 4 bis — 5	—	0,9153 (18)
Trielaidin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$	{ 32 { 38	—	—
Trierucin	$C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{41}O)_3$	31	—	—
Tribrassinin	$C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{41}O)_3$	54—54,5	—	—
Trizinolein	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$	flüssig	—	0,959—0,984
Trizinelaidin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$	{ 43 { 45	—	—
Stearodipalmitin (natürlich)	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O)_2$	55	—	—
α -Stearodipalmitin (synthetisch)	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O)_2$	60	—	—
β -Stearodipalmitin „	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O)_2$	60	—	—
Palmitodistearin (natürlich)	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O) \cdot (O \cdot C_{18}H_{35}O)_2$	{ 62,5 { 66,2	—	—
α -Palmitodistearin (synthetisch)	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O) \cdot (O \cdot C_{18}H_{35}O)_2$	63	—	—
Oleodipalmitin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O)_2$	{ 37—38 { 48	—	—
Oleodistearin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O) \cdot (C_{18}H_{35}O)_2$	44—44,5	—	0,8928 (40)
Eläodistearin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O) \cdot (C_{18}H_{35}O)_2$	61	—	—
Dioleostearin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_2(O \cdot C_{18}H_{35}O)$	—	—	—
Oleopalmitobutyryn	$C_3H_5(O \cdot C_4H_7O) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O) \cdot (C_{18}H_{33}O)$	15,5	—	—
Palmitoleostearin	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O) \cdot (O \cdot C_{18}H_{33}O) \cdot (O \cdot C_{18}H_{35}O)$	42	—	—
Myristopalmitolein	$C_3H_5(O \cdot C_{14}H_{27}O) \cdot (O \cdot C_{16}H_{31}O) \cdot (O \cdot C_{18}H_{33}O)$	25—27	—	—

Ebenso wurden Glykolester mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls durch Erhitzen im Rückflußkühler dargestellt. Da Glykol synthetisch im großen darstellbar ist nach dem D. R. P. 300 122 der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M., indem man Äthylengas in eisernen Behältern mit Permanganatlösung oxydiert, so ist wenigstens der eine Komponent dieser Ester auf rein chemisch-synthetischem Wege hergestellt. Über die Einzelheiten der Veresterung im technischen Betrieb in größeren Mengen kann hier nur gesagt werden, daß der Kessel, in dem die Veresterung vor sich ging, verbleit sein mußte, da ja mit 28proz. Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure gearbeitet wurde. Das Reaktionsprodukt enthielt 2,5 bis 8,9 Proz. freie Fettsäuren, von denen es durch Waschen mit Lauge befreit wurde. Dann folgte Bleichung mit Erden und Dämpfung. Es wurden auch Versuche unternommen, Ölsäureäthylester zu härten, was ohne Schwierigkeit gelang. Solange die Fettsäuren aber aus Fetten, wenn auch aus Abfallfetten gewonnen werden müssen, ist natürlich an eine wirtschaftliche Fabrikation im großen nicht zu denken, wenn auch die Mehrzahl der Fettsäureester, welche sich in den natürlichen Ölen und Fetten finden, heute alle teils durch Synthese hergestellt, teils isoliert und chemisch charakterisiert sind, wie die im Anschluß hieran gegebenen Tabellen von Ubbelohde zeigen.

Viertes Kapitel.

Analyse.

Hinsichtlich der chemischen und physikalischen, qualitativen und quantitativen Untersuchungen der Fette und Öle sei auf die kleinen und großen Handbücher verwiesen. Die Analyse gehört auch nicht in den Rahmen einer reinen Technologie. Der Techniker, der Erbauer und Betriebsleiter eines auch nur etwas bedeutenden Betriebes, besonders im Ausland, ist eine andere Person als der Laboratoriumschemiker. Das ist auch an der Technologie von Lewkowitsch hinsichtlich der Stoffauswahl zu bemängeln. Daß auch die englische Neuauflage sich Technologie benennt und in nicht zu guter Ordnung von allem etwas bringt und die deutschen Standardwerke weder berücksichtigt noch sich deren gute übersichtliche Einteilung zu eigen macht, sei nur noch festgestellt. Über die Analyse sei an dieser Stelle nur kurz erwähnt, worauf man Fette und Öle prüft. Zunächst auf:

Fremdstoffe, wie Wasser, Schmutz, Pflanzenreste, absichtliche Beschwerungsmittel in Vortäuschung natürlichen Satzes, Schleim- und Eiweißstoffe, Farbstoffe, ätherische Öle. Dann aus der Raffination herrührend, Mineralsäure, Alkali, Seifen.

Fettgehalt, wobei man alles, was mit Petroläther extrahierbar ist, als Fett wiegt. Der Extraktionsrest gilt als Nichtfett.

Aschengehalt, durch Veraschen in der Quarz- oder Platinschale wird der Gehalt an Mineralstoffen, der Aschengehalt, bestimmt.

Halogene, Schwefel, Phosphor. Diese zu bestimmen, wird ebenfalls manchmal verlangt, die teils anorganischen, teils organischen Ursprungs wie Schwefel bei den Cruciferen sein können.

Quantitativ, wenn das Öl als solches bekannt, bestimmt man:

Säurezahl. Sie gibt an, wieviel Milligramm KOH zur Neutralisation der freien Fettsäure in 1 g Fett nötig sind.

Verseifungszahl oder auch **Köttstorfersche Zahl.** Diese gibt an, wieviel Milligramm KOH zur vollständigen Neutralisation sowie freier als gebundener Fettsäuren nötig sind.

Ätherzahl ist die Differenz aus Verseifungszahl—Säurezahl, gibt also an, wieviel Milligramm KOH für die Fettsäuren des Neutralfettes nötig sind.

Jodzahl oder **Hübelsche Jodzahl.** Sie dient zur Bestimmung der ungesättigten Fettsäuren und gibt an, wieviel Prozent Jod ein Fett aufzunehmen vermag.

Hehnerzahl sagt, wieviel Prozent wasserunlösliche Fettsäuren im Fette enthalten sind.

Reichert-Meisslersche Zahl. Diese gibt die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge an, die notwendig sind, um die aus 5 g Fett abdestillierten flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren zu neutralisieren.

Acetylzahl hat den Zweck, den Gehalt an Oxysäuren und an Alkoholen zu geben. Sie gibt die Zahl der Milligramme KOH an, die zur Neutralisation der bei der Verseifung von 1 g acetylierten Fettsäuren zurückgebildeten Essigsäure nötig sind.

Dann kann man im einzelnen noch bestimmen, worauf man besonderen Wert legt, **Neutralfett** und **Unverseifbares.**

Gehalt an freien Fettsäuren unter Berechnung des mittleren Molekulargewichts.

Flüssige Fettsäuren.

Wasserlösliche Fettsäuren und **wasserunlösliche Fettsäuren.**

Feste und flüssige Fettsäuren.

Ungesättigte Fettsäuren.

Seltenere Bestimmungen sind die Bestimmung von Harz, Kohlenwasserstoffe, Glycerin, Farbstoffreaktionen, Elaidin, Phytosterinprobe usw.

Mehr Interesse hat die fett- und ölgewinnende Industrie an den physikalischen Konstanten, von denen

Spezifisches Gewicht,

Erstarrungs-, Tropf- und Schmelzpunkt,

Viskosität und Konsistenz und seltener

Optisches Brechungs- und Drehungsvermögen, noch seltener

Farbe und Löslichkeit,

Verbrennungswärme (Kalorienzahl), **Leitvermögen** und **Kapillarität** zu bestimmen sind.

Zweiter Abschnitt.

Gewinnung der Fette und Öle.

Erstes Kapitel.

Rohstoffe und deren Produktion.

Die Produzenten der Rohstoffe für die Fette und Öle, soweit sie Glycerinester der Fettsäuren sind, gehören der Tier- und Pflanzenwelt an. Was nun die Produktionsmengen der Rohstoffe anlangt, so sind einigermaßen sichere Zahlen nicht zu geben, da nur zerstreute und unvollständige Zahlen über Ein- und Ausfuhr der Rohstoffe, oft nichts über den Verbrauch im Lande, teils zu Konsumzwecken, teils zur Verarbeitung auf Fette und Öle in der Literatur vorhanden sind. Über die Produktion der Ölsaaten gibt ein ungefähres Bild eine zwar auch unvollständige Liste der in den einzelnen Ländern mit Ölsaaten bebauten Flächen. So werden angebaut in Amerika 16,5 Millionen Hektar, Kanada 1,2 Millionen Hektar, Argentinien 2,5 Millionen Hektar, Mexiko, Brasilien, Chile und in den sonstigen Staaten des amerikanischen Kontinents 0,7 Millionen Hektar. In Asien: in China 6,0 Millionen Hektar, Japan 0,2 Millionen Hektar, Rußland und Mandschurei 4 Millionen Hektar, Britisch-Ostasien 1,7 Millionen Hektar, Niederländisch-Indien und Philippinen 0,4 Millionen Hektar. In Afrika: in Ägypten 1,2 Millionen Hektar, Britisch-Westafrika 0,4 Millionen Hektar, Französisch- und Deutsch-Westafrika sowie in den anderen Kolonien 0,25 Millionen Hektar. In Europa: in Spanien 0,7 Millionen Hektar, Italien 0,8 Millionen Hektar und in den übrigen Ländern schätzungsweise 0,5 Millionen Hektar.

Für die tierischen Fette und Öle sind die Angaben noch dürftiger. Die Zahl der Schlachtungen in den einzelnen Ländern sind nur für die Länder England, Deutschland und Amerika genau. Für die Fette und Öle aus Seetieren versagt die statistische Literatur ebenfalls. Hinsichtlich der Verbrauchszahlen ist es noch schlimmer. Man muß daher auf Grund Hunderter von Zahlen, die wieder in sich vielfach Fehlerquellen tragen, zu einer Schätzung gelangen.

Gehen wir von Deutschland aus. Es hatte 1913 einen Verbrauch von 1 940 000 Tonnen Fett, davon dienten

der Ernährung	1 500 000 Tonnen
für technische Zwecke	440 000 „

Der Bedarf an Nährfetten wurde gedeckt mit

Schlachtfett	700 000 Tonnen
Milchfett und sekundär aus Schlacht-	
abfällen gewonnenem Fett	410 000 „
Öl aus einheimischen Saaten	20 000 „
	<hr/>
	1 130 000 Tonnen

so daß 370 000 Tonnen durch Einfuhr zu decken waren, was durch Einfuhr von 148 000 Tonnen Öl aus den Saaten (etwa $\frac{3}{5}$ der 530 000 Tonnen Gesamtsaateneinfuhr) geschah, so daß 222 000 Tonnen tierische und pflanzliche Öle und Fette hierzu noch eingeführt werden mußten. Die technischen Fette waren bis auf Abfallfette und Öle fast nur aus der Einfuhr von Rohstoffen vorwiegend Saaten oder Ölen und Fetten zu decken mit den 440 000 Tonnen, davon für

Seifenindustrie	240 000 Tonnen
Firnisse, Lacke und Farben	125 000 „
Wachsleder und Linoleum	30 000 „
Leder	18 000 „
Stearinfabrikation	8 000 „
Textilzwecke	15 000 „
Apotheker- und Drogenwaren	4 000 „

70 Millionen Menschen brauchten 1 940 000 Tonnen oder rund 75 g pro Tag und Kopf. Nehmen wir an, die Bevölkerung der Kulturländer Deutschland, England, Amerika, Frankreich, Italien, Spanien, sowie die kleineren brauchen mit rund 350 Millionen Einwohnern pro Tag und Kopf im Durchschnitt nur 50 g, so ergäbe das für die Hochkulturvölker im Jahre 6 300 000 Tonnen Fett. Verbraucht der Rest von Halbkultur- und wilden Völkern nur 20 g pro Tag, so ergibt sich bei einer angenommenen Restbevölkerung der Erde von nur 500 Millionen Menschen ein Verbrauch von 3 600 000 Tonnen. Weltproduktion und Konsum sind also entsprechend auf 9 900 000 Tonnen zu schätzen. Berechnet man die Tonne Fett nur mit 800 Mark im Durchschnitt, so erhalten wir einen Wert von rund 8 Milliarden Mark, ein Beweis, einen welch wichtigen Faktor Fett im Welthandel darstellt.

Was nun den Gehalt der Rohstoffe an Fetten und Ölen anlangt, so ist dieser bei ein und demselben Rohstoff, auch wenn es sich wie bei pflanzlichen Rohstoffen, Saaten oft nur um eine einzige Rohstoff liefernde, ganz eng umschriebene Pflanzenart handelt, verschieden, und zwar schwankt der Gehalt allgemein bei Saaten um rund 10 Proz. Um Platz zu sparen, sei für die pflanzlichen Rohstoffe die Tabelle von Hefter für den Ölgehalt, sowie die Herkunft des Rohproduktes angeführt.

Tabelle von Hefter.

Pflanzenfamilie	Art	Deutscher Name der Pflanze	Bezeichnung des Oles oder Fettes	Pflanzenteil, der zur Olgewinnung dient	Olgehalt des Pflanzenteiles in Prozenten
Coniferen (Nadelhölzer)	<i>Picea excelsa</i> Link	Fichte	Fichtensamenöl	Samen	25—32
	<i>Abies alba</i> Mill.	Tanne	Tannensamenöl	"	32—33
	<i>Pinus silvestris</i> L.	Kiefer	Kiefersamenöl	"	28—30
Gramineen (Gräser)	<i>Zea Mays</i> L.	Mais	Maisöl	Maiskeime	40—50
	<i>Oryza sativa</i> L.	Reis	Reisöl	Reiskleie	8—15
	<i>Avena sativa</i> L.	Hafer	Haferöl	Haferkleie	—
Cyperaceen (Riedgräser)	<i>Cyperus esculentus</i> L.	Erdmandel	Erdmandelöl	Samen	20—23
	<i>Cocos nucifera</i> L.	Kokospalme	Kokosöl	Fruchtschale	40—45
Palmen	<i>Cocos butyracea</i> L.	"	"	"	—
	<i>Attalea Cohune</i> Mart.	Cohunepalme	Cohuneöl	"	—
	<i>Elaeis guinensis</i> L.	Ölpalme	Palmöl	Fruchtfleisch	65—72
	<i>El. melanococca</i> Gärt.	"	Palmkernöl	Samenkerne	45—50
	<i>Astrocaryum vulgare</i> Mart.	Steinruß	Aouaraöl	Fruchtfleisch	40—45
	<i>Oenocarpus Batava</i> Mart.	—	Comuöl	Samen	—
	<i>Oenoc. bacaba</i> Mart.	—	"	"	—
	<i>Acrocomia sclerocarpa</i> Mart.	—	Macajabutter	"	60—70
	<i>Mauritia vinifera</i> Mart.	Muritpalme	Muritfett	Fruchtfleisch	—
	<i>Manicaria saccifera</i> Gärt.	—	Tururufett	Samen	—
Juglandeen (Walnußbäume)	<i>Euterpe oleracea</i> Mart.	Assaipalme	Parapalmöl	"	—
	<i>Juglans regia</i> L.	Walnußbaum	Nußöl	Samenkerne	63—65
	<i>Jugl. nigra</i> L.	Schwarznußbaum	Schwarznußöl	"	—
	<i>Carya alba</i> Michaux	Hickorynußbaum	Hickoryöl	Samen	29—30
	<i>Carya illinoensis</i> Nutt.	"	"	"	29—30
	<i>Carys olivaeformis</i> Nutt.	"	"	"	29—30

Tabelle von Hefter (Fortsetzung).

Pflanzenfamilie	Art	Deutscher Name der Pflanze	Bezeichnung des Öles oder Fettes	Pflanzenteil, der zur Ölgewinnung dient	Ölgehalt des betreffenden Pflanzenteiles in Prozenten
Betulaceen (Birken) . . .	<i>Corylus Avellana</i> L.	Haselnußstrauch	Haselnußöl	Samenkerne	50—60
Fagaceen (Buchen) . . .	<i>Fagus sylvatica</i> L.	Buche	Bucheekernöl	Samen	27—29
Moraceen (Maulbeergewächse)	<i>Cannabis sativa</i> L.	Hanf	Hanföl	"	30—35
Olacaceen	<i>Ximonia americana</i> L.	—	—	"	—
	<i>Coula edulis</i> Baik.	—	—	"	32—33
Amarantaceen	<i>Celosia cristata</i> L.	Hahnenkamm	Celosiaöl	"	—
	<i>Viola sebifera</i> Aubl.	Talgmuskatnußbaum	Virolafett	"	40—45
Myristicaceen (Muskatnußbäume)	<i>Viola surinamensis</i> Warb.	Ölnußbaum	Ölnußfett	Früchte	—
	<i>Viola Bicybya</i> (Schott.) Warb.	Bicuhybaum	Bicuhybfett	Samen	70—71
	<i>Viola guatemalensis</i> (Hemsl) Warb.	—	—	"	—
	<i>Myristica fragrans</i> Houtt.	Muskatnußbaum	Muskatbutter	"	38—40
	<i>Myristica Otoba</i> Humb. et Bonpl.	{ Otoba oder amerik. Muskatbutten }	Otobafett	"	35—40
	<i>Myristica officinalis</i> Mart.	—	Bicuhybfett	"	—
	<i>Myristica angolensis</i> M. longifolia Don.	—	—	"	60—70
Lauraceen (Lorbeer- gewächse)	<i>Gymnaeanthera canarica</i> (King) Warb.	—	—	"	—
	<i>Laurus nobilis</i> L.	Lorbeerbaum	Lorbeerfett	Beeren	24—26
	<i>Tetranthera laurifolia</i> Jacq. (Sebifera glutinosa Lour)	Talglorbeerbaum	Lorbeer talg	Samen	—
	<i>Litaea sobifera</i> Bl.	Tangkallaußbaum	—	"	—
Papaveraceen (Mohn- gewächse)	<i>Persea gratissima</i> Gärt.	Advogatabaum	Advogatofett (Perseafett)	Früchte	28—30
	<i>Papaver somniferum</i> L.	Mohn	Mohnöl	Samen	41—50
	<i>Glancium luteum</i> Serp.	Hornmohn	Hornmohnöl	"	30—35
	<i>Argemone mexicana</i> L.	Stachelmohn	—	"	25—30

Tabelle von Hefter (Fortsetzung).

Plantenfamilie	Art	Deutscher Name der Pflanze	Bezeichnung des Öles oder Fettes	Pflanzenteil, der zur Ölgewinnung dient	Ölgehalt des Pflanzenteiles in Prozenten
Linaceen (Leingewächse)	<i>Linum usitatissimum</i> L.	Lein	Leinöl	Samen	35—42
Zygophyllaceen (jochblättrige Gewächse)	<i>Balanites aegyptiaca</i> Delile	Ägypt. Zahnbaum	Zachunöl	"	—
	<i>Irvingia gabonensis</i> (Auby-Lec) Baill.	Obabaum	Dikafett Cay-Cay-Butter	"	60—65
Simarubaceen (Quassia-gewächse)	<i>Irvingia Oliveri</i> Pierre	—	"	"	52
	<i>Irvingia malayana</i>	—	Taririnfett	"	52
	<i>Picramnia</i> sp. Oliv.	—	"	"	67
Bursaceen (Balsam-gewächse)	<i>Canarium Schweinefurthii</i> Engl.	—	—	Fruchtschalen	—
	<i>Canarium commune</i> L.	gem. Kanarienbaum	Javamandelöl	Samen	48
	<i>Canarium decumanum</i> Rumph.	—	—	"	—
	<i>Canarium oleosum</i> Engl.	—	—	"	—
Meliaceen (Zedrach-gewächse)	<i>Carapa moluccensis</i> Lam.	Crapholzbaum	Carapafett	"	40—50
	<i>Carapa procera</i> DC	—	"	"	—
	<i>Carapa guyanensis</i> Aubl.	Crapholzbaum	"	"	65—70
	<i>Trichilia emetica</i> Vahl.	Maforeirabaum	Maforatalg	"	60—65
	<i>Azadirachta indica</i> Juss.	Zedrach, Paternosterbaum	Zedrachöl	"	40—45
Polygalaceen	<i>Polygala butyracea</i> Heck.	—	Malakangbutter	"	—
	<i>Putranjiva Roxburghii</i> Wall.	—	—	"	—
	<i>Croton Tiglium</i> L.	Purgier-Kroton	Crotonöl	"	43—56
	<i>Mallotus Philippinensis</i> Müll.	Kramul, Kamala	Camulöl	"	20—24
	<i>Ricinus communis</i> L.	Rizinusstaude	Rizinusöl	"	46—53
	<i>Ricinus viridis</i> Willd.	"	"	"	
	<i>Ricinus inermis</i> Jacq.	"	"	"	
	<i>Ricinus americanus</i> Mill.	"	"	"	62—64
	<i>Aleurites moluccana</i> Willd.	Bankulnußbaum	Lichtnußöl, Candlenußöl	"	40—41
	<i>Aleurites cordata</i> Müll. Arg.	Tungbaum	Holzöl, Tungöl	"	30—40
<i>Jatropha Curcas</i> L.	Purgierstrauch	Curcasöl	"	—	

Anacardiaceen (Sumachgewächse)	<i>Hevea guyanensis</i> Aubl.	Kautschukbaum	Kautschukbaumöl	"	30—38
	<i>Sapium sebiferum</i> Roxb.	chines. Talgbaum	chinesischer Talg	"	—
	<i>Hura crepitans</i> L.	Sandbüchsenbaum	Sand-box-tree-oil	"	43—46
	<i>Euphorbia lathyris</i> L.	Purgierwollsmilch	Purgierkernöl	"	32—35
	<i>Euphorbia dracunculoides</i> Lam.	lanzettl. Wollsmilch	Jy-chee-oil	"	40—59
	<i>Buchanania latifolia</i> Roxb.	Pyal. Charolee	Chironji-oil	"	40—50
	<i>Anacardium occidentale</i> L.	Nierenbaum	Acajouöl	"	51—53
	<i>Pistacia vera</i> L.	Pistazie	Pistazienöl	"	44—45
	<i>Pistacia lentiscus</i> L.	Mastixpistazie	Lentiscusöl	Beeren	6—8
	Hypocastaneen	<i>Aesculus Hippocastanum</i> L.	Roßkastanie	Roßkastanienöl	"
Sapindaceen (Seifenbaumgewächse)	<i>Sapindus Pappea</i> Sond.	—	—	Samen	—
	<i>Sapindus saponaria</i> L.	—	—	"	—
	<i>Sapindus trifoliatus</i> L.	gem. Seifenbaum	Seifenbaumfett	"	30—35
	<i>Hornea mauritiana</i> Bak.	—	—	"	—
	<i>Nephelium lappaceum</i> L.	Rambutan	Rambutantalg	"	40—45
	<i>Alectryon excelsus</i> Gärt.	Titoki-Baum	—	"	—
	<i>Dilodendron bipinnatum</i> Radlk.	—	—	—	—
	<i>Schleichera trijuga</i> Willd.	dreipaar. Schleichera	Macassaröl	"	36—40
	<i>Urnadia speciosa</i> Endl.	Ungnadio	Ungradioöl	"	9—10
	Balsaminaceen	<i>Impatiens racemosa</i> DC	—	—	"
Vitaceen (Rebengewächse)	<i>Vitis vinifera</i> L.	Weinrebe	Traubenkernöl	"	11—12
	<i>Tilia americana</i> L.	—	Baswood-oil	Holz	—
Tiliaceen (Lindenbäume)	<i>Tilia ulmifolia</i> Scop.	Linde	Lindensamenöl	"	58
	<i>Hibiscus cannabinus</i> L.	ostind. Hanfrohrr	Hanfrohrröl	"	30—32
Malvaceen (Malvengewächse)	<i>Thespesia populnea</i> Corr.	—	huile amère	"	—
	<i>Gossypium herbaceum</i> L.	Baumwolle, Cotton	Baumwollsamenoil	"	24—26
Bombaceen (Malvengewächse)	<i>Bombax malabaricum</i> DC	Malabar Wollbaum	—	"	—
	<i>Ceiba pentandra</i> (L.) Gärt.	gemein. Wollbaum	Kapoköl	"	25

Tabelle von Hefter (Fortsetzung).

Pflanzenfamilie	Art	Deutscher Name der Pflanze	Bezeichnung des Öles oder Fettes	Pflanzenteil, der zur Ölgewinnung dient	Ölgehalt Pflanzenteiles in Prozenten
Sterculiaceen (Stinkblütler)	<i>Sterculia foetida</i> L.	Stinkmalve	Stinkbaumöl	Samen	25
	<i>Sterculia triphacea</i> R. Br.	—	—	"	—
	<i>Sterculia appendiculata</i> K. Sch.	—	—	"	—
	<i>Sterculia acuminata</i> P. R.	Guraußbaum	Stinkbaumöl	"	—
Ochnaceen	<i>Theobroma cacao</i> L.	Kakao	Kakaofett	"	44—47
	<i>Lophira alata</i> Banks.	—	Niamfett	Früchte	44—45
Caryocaraceen (Butter- nußbaumgewächse)	<i>Caryocar tomentosum</i> Cuv.	filziger Caryocar	Sawarrifett	"	—
	<i>Caryocar Brasiliensis</i> Cuv.	mandeltr. Caryocar	Caryocaröl	"	—
	<i>Rhizobolus butyrosa</i> W.	Butternußbaum	Pekafett	Fruchtwand	—
	<i>Thea Sasanqua</i> (Thunb.) Nois.	Teestrauch	Teesamenöl	Samen	40
Theaceen (Teegewächse)	<i>Camellia japonica</i> L.	"	"	"	—
	<i>Camellia oleifera</i> Bot. Reg.	"	Cha-Yau-Öl	"	43—45
	<i>Camellia drupifera</i> Lour.	steinfluchttragender Teestrauch	Teesamenöl	"	—
			Njamplungöl, Dombaöl	"	60
Guttiferen (Gummigutt- gewächse)	<i>Calophyllum inophyllum</i> L.	ostind. Tacamahac	Calabafett	"	62—65
	<i>Calophyllum Calaba</i> Jacq.	westind. Tacamahac	Kokumbutter	"	22—25
	<i>Garcinia indica</i> Choisy.	Mangostane	Gambogebutter	"	24—25
	<i>Garcinia pictoria</i> Roxb.	Gamboge	Kanyabutter	"	59—62
	<i>Pentadesma butyraceum</i> Don.	afrikan. Butterbaum	Mkanifett	"	—
	<i>Allanblackia Stuhlmannii</i> Engl.	ostind. Taljbaum	Kagnéfett	"	—
	<i>Allanblackia Sacleuxii</i>	—	—	"	—
Hopea makrophylla de Vriese. Hopea Balangeran de Vriese. Hopea aspera de Vriese.	Borneotalgbaum	Borneotalgbaum	Borneotalg	Früchte	45—50

Tabelle von Hefter (Fortsetzung)

Pflanzenfamilie	Art	Deutscher Name der Pflanze	Bezeichnung des Öles oder Fettes	Pflanzenteil, der zur Ölgewinnung dient	Ölgehalt Pflanzenteiles in Prozenten
Labiata (Lippenblütler)	Lallemantia iberica Fisch. et Mey. Hyptis spicigera Lamk.	Lallemantie —	Lallemantiaöl Hyptisöl	Samen	29—30 —
Solanaceen (Nachtschattengewächse)	Hyoscyamus niger L. Nicotiana Tabacum L. Atropa Belladonna L.	Bilsenkraut Tabakgewächse Tollkirsche	Bilsenkrautsamenöl Tabaksamenöl Belladonnaöl	" " " "	35—37 30—32 27—28
Scrophulariaceen	Paulownia imperialis Sieb. et Zucc.	filzige Bignonie	huile de toi	"	—
Pedaliaceen (Sesamgewächse)	Sesamum indicum L. Sesamum orientale L.	Sesam "	Sesamöl "	" "	50—58 50—55
Rubiaceen (Kaffee- gewächse)	Coffea arabica L.	Kaffeestrauch	Kaffeebohnenöl	"	—
Cucurbitaceen (Kürbis- gewächse)	Telfairia pedata Hook fl. Cucurbita Pepo L. Cucumis melo L. Cucumis sativus L. Trichosanthes kadam Miq.	— Kürbis Melone gem. Gurke —	Castanbasöl Kürbiskernöl Melonenöl Gurkenkernöl Kadamöl	" " " " " "	59—60 20—25 25—26 25—26 —
Compositen (Korbblütler)	Helianthus annuus L. Guizothia abyssinica (L. fil.) Cass. Madia sativa Mol. Carthamus tinctorius L. Arctium Lappa L. Onopordon Acanthium L.	Sonnenblume Abyssin. Ölpflanze Ölmadie Safflor Klette Distel	Sonnenblumenöl Nigeröl Madiäöl Saffloröl Klettenöl Distelöl	" " " " " "	21—22 42—48 32—33 30—35 19—20 30—35
Hypocreaeen (Lager- pflanzen)	Claviceps purpurea Tul.	Mutterkorn	—	—	—

Für die tierischen Fette schwankt der Gehalt in weiten Grenzen. Er ist selbst bei der Milch nicht konstant. Mit Angaben über Prozentgehalte der einzelnen fettführenden tierischen Gewebeteile oder wie bei Fischen über den Fettgehalt der ganzen Tiere, ist dem Techniker nicht viel gedient, denn es wird immer nötig sein, selbst für die größte Kalkulation, das jeweilige Rohmaterial auf Fettgehalt zu untersuchen.

Zweites Kapitel.

Gewinnung der pflanzlichen Fette und Öle.

Die Öle und Fette, aus pflanzlichen Rohstoffen, werden vornehmlich nach zwei Verfahren gewonnen, nämlich

durch Pressen und
durch Extraktion.

Bevor sie aber der Presse oder dem Extraktionsapparat zugeführt werden, werden sie gelagert und gereinigt. Daher ist noch kurz auf die

Lagerung und Reinigung der Saaten

einzugehen.

Lagerung.

Für die Lagerung des Vorrates an Rohmaterial der Ölsaaten dient der

Saatspeicher.

Für die Konstruktion von solchen Speichern sind drei Gesichtspunkte maßgebend: 1. ist die Kenntnis über den Einfluß von Wärme, Feuchtigkeit, Licht und Luftsauerstoff notwendig; 2. muß auf leichten mechanischen An- und Abtransport gesehen werden; 3. muß die Bauart derart sein, daß Ungeziefer leicht ferngehalten werden kann und der Bau auch möglichst feuersicher ist.

1. Wärme erzeugt, besonders wenn die Saat frisch und feucht ist, eine weitere Selbsterhitzung, das sogenannte Verbrühen der Saat, ganz abgesehen von der eintretenden Keimung, die, da ja der Keim hauptsächlich auf Kosten des Fettgehalts der Cotyledonen wächst, eine starke Verminderung des Ölgehalts nach sich zieht. Der Säuregehalt des Öles aus gekeimten Saaten ist ebenfalls bedeutend höher. Eine Reinigung solcher Saat ist unmöglich; es kann sich nur um eine verstärkte Raffination des Öles handeln. Feuchtigkeit veranlaßt, da eine so weit gehende Belichtung durch Schütten in so dünner Schicht nicht möglich ist, stets Schimmelbildung, die ebenfalls Ausbeute und Öl verschlechtern.

2. Hinsichtlich Licht und Luft herrschen zwei Ansichten, die beide beanspruchen können, Recht zu haben. Die einen verlangen voll-

ständigen Licht- und Luftabschluß, ihre Bauart ist der Silo; die anderen soviel als möglich Licht und Luft, ihr Lagerbau ist der Bodenspeicher.

3. Was Ungezieferfernhaltung und Feuersgefahr anlangt, so verwendet man heute, wo irgend möglich, Eisenbeton und Eisenkonstruktion für die Speicher. Über die Wahl von Silo oder Bodenspeicher kann nur von Fall zu Fall entschieden werden unter Berücksichtigung des Klimas, des Zustandes, in dem die Saat eintrifft, und wie lange die Lagerung durchschnittlich vorgesehen ist. Für den Zustand ist vor allem die Feuchtigkeit der Saat maßgebend, für feuchte Saat und bei Eingang jeweils in größeren Mengen ist fast stets der Bodenspeicher das Gegebene, sofern man nicht die Saat schon vor der Lagerung vortrocknen will, was fast nie geschieht.

Bodenspeicher sind einfache Etagenbauten, die in jeder Etage möglichst Trennflächen haben und durch die nur die Träger und die Fallrohre gehen. Sie können nur Shettbauten mit Parterreräumen oder aber sechs bis acht Etagen hohe Häuser sein, wo Platz gespart werden soll oder sonst eine gedrängte Form der Fabrikanlage gewünscht wird. Als Baumaterial dient selten Holz, sondern Backsteine oder, wie fast ausschließlich für Silos, Eisenbeton mit Eisenkonstruktion. Das Dach soll möglichst aus Ziegel sein, Pappe ist wegen der Feuersgefahr und der Holzunterlage, Blech, weil zu guter Wärmeleiter, zu vermeiden. Der Bodenspeicher ist die bevorzugte Lagerungsart für die südlichen Länder, die Tropen und auch für die kleineren Betriebe. Die Schichthöhe der Lagerung ist stets von Fall zu Fall zu beurteilen und kann 0,1 bis 1,0 m maximal für gut trockene Saaten, die bald verarbeitet werden, sein. An maschinellen Einbauten hat der Speicher vor allem die Transportanlagen für die Saat, verbunden mit automatischer Wage. Das Umschaukeln der Saat wird heute allgemein dadurch bewirkt, daß man die Saaten von oben nach unten vorrücken läßt, und die unterste Tenne in die Fabrik wandert.

Der Silo. Auch Elevator und Grain-Elevator genannt. Er wird, zunächst nur für Getreide, heute auch für Ölsaaten immer mehr bevorzugt. Besonders für die Großbetriebe, die raschen Umsatz haben und große Mengen lagern müssen. Bei ihm liegt die Saat in hoher Schicht so hoch, wie der Silo selbst ist, völlig von der Luft abgeschlossen.

Der ganze rechteckige Bau des Silos (Abb. 1), ohne alle Fenster und Öffnungen an den Seitenfronten, ist im Innern der Höhe nach in Zellen eingeteilt, im Gegensatz zum Bodenspeicher, der horizontale Teilung hat. Die Form der einzelnen Schächte ist rund, sechseckig, bienenwabenförmig und viereckig. Die Geschichte des Silospeicherbaues

ist an die Namen Salaville, Huart, Girard, Sinclair, Deveaux, Pavy, Vallery und Luther gebunden.

Was die Lagerung anlangt, so wird die Saat mittels Becherwerk oder pneumatisch auf den Boden des Silos gebracht und dort durch Förderband, Schnecke oder Verteilungswagen, die jeweils über die Siloöffnungen geschoben sind, in die Zellen geschüttet. Die Zellen haben unten eine Ablauföffnung mit einer Verschußschale. Das Umschauen, sofern es beim Silo nötig wird, geschieht dadurch, daß man aus der Schale die Saat in die Transportvorrichtung laufen läßt, die sie nach



Abb. 1. Ölsaatspeicher mit mechanischem Schiffselevator und anschließender Bandbrücke.

dem Boden zur Einschüttöffnung in einen anderen Siloraum schafft. Es braucht nicht gesagt zu werden, daß der Silo eine viel bessere Ausnutzung des Raumes gestattet als der Speicher. Beim Silo ist nur das Erdgeschoß (kaum mannhoch) und das Dachgeschoß (2 bis 3 m hoch) nicht für die Saatfüllung verwendbar, während der Speicher bei 2 bis 3 m Etagenhöhe pro Etage nur bis $\frac{2}{3}$ m pro Etage im Durchschnitt ausgenutzt werden kann (Abb. 1). Einzelheiten eines modernen Silospeichers hinsichtlich Füllungs- und Ablaufvorrichtung geben die folgenden Abbildungen (2 u. 3).

Wird die Saat bei der Übernahme in den Silo gewogen, so sind, wie aus Abb. 4 ersichtlich, zwischen Transportvorrichtung und Silo Wagen eingeschaltet.

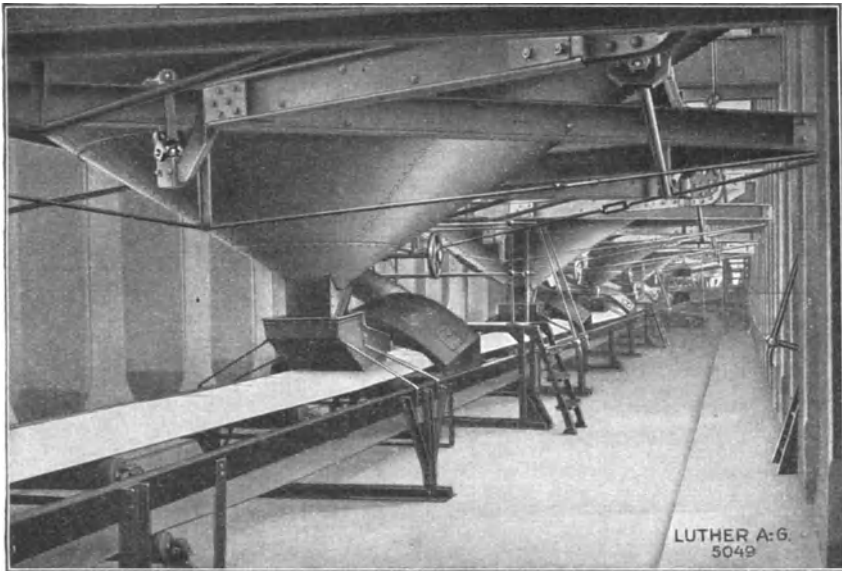


Abb. 2.

Große Empfangstrichterwagen (Aufnahmefähigkeit je 1 Waggon lose Saat) mit darunterliegenden Annahmehändern.

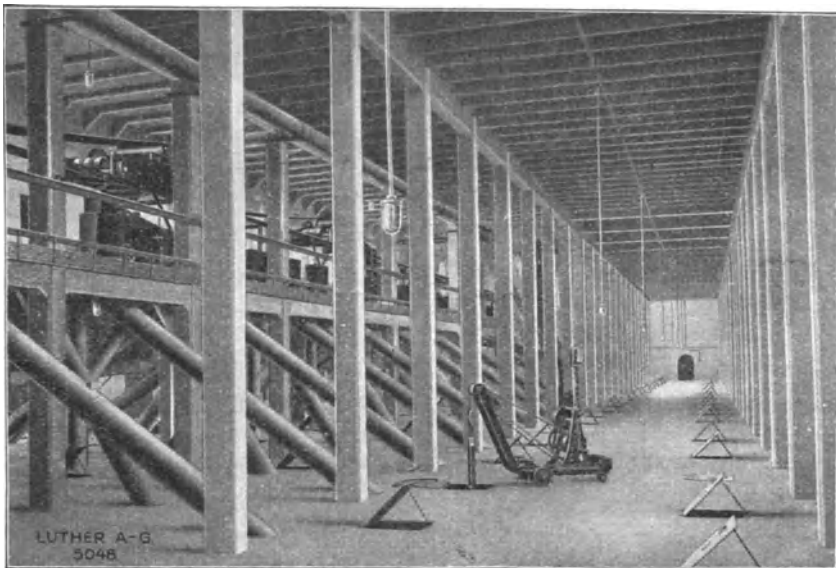


Abb. 3. Förderbänder mit Abwurfwagen und anschließenden Verteilungsrohren oberhalb der Silozellen.

Zu erwähnen ist der Silospeicher nach Agthe. Es ist jedoch dem Verfasser kein Urteil über diesen Speicher zugegangen und auch keine Ausführung bekannt. Abbildung findet sich bei Hefter, Bd. 1, S. 159.

Hinsichtlich der maschinellen Einrichtungen und der Berechnungen für die Fördervorrichtungen kann hier nur für den Konstrukteur auf

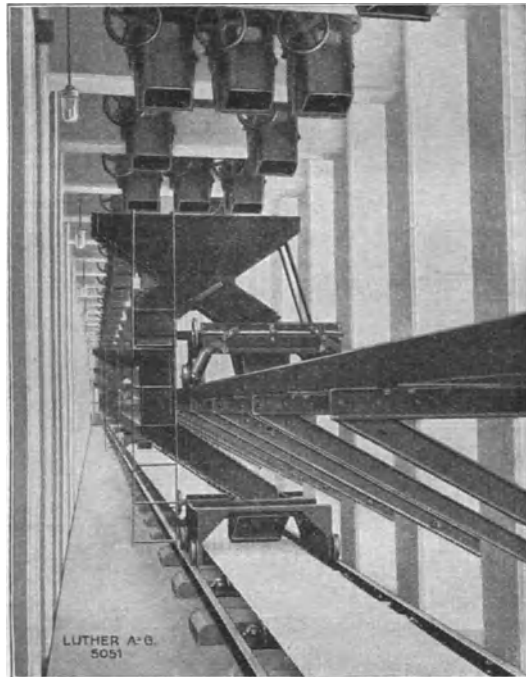


Abb. 4.

Siloverschlußapparate mit darunterliegenden Transportbändern mit fahrbarer Aufgabevorrichtung unterhalb der Silozellen des Speichers.

die in der Fußnote¹⁾ gegebene Literatur hingewiesen werden, besonders auf die modernen Werke von Hanffstengel.

¹⁾ Literatur: Aumund, Hebe- und Förderanlagen; Ruth, Bestimmungen der Widerstände von Förderanlagen; Derselbe, Mitteilungen über Bestimmung der Widerstände von Förderanlagen; Schwaiger, Elektrische Förderanlagen; Oppenheimer, Förderanlagen, Ausnutzung und Wirkungsgrad, 1913; Weyhausen, Berechnung von Förderanlagen, 1920; Zeitschrift für Förderanlagen und Verladeeinrichtungen in Bergwerksbetrieben; Drews, gegenwärtiger Stand der Fördermaschinen; Hanffstengel, Billiges Verladen und Fördern, 1916 und 1919; Derselbe, Förderung von Massengütern, in den Auflagen 1908/09, 1913/15, 1921; ferner Pacoret, Supplement zu Technik moderne, 1911.

Reinigung der Saaten.

Die Saat wird verunreinigt durch: 1. Erde, Staub, Steine, Eisen-
teile, Holz, Stengelteile, Spreu, taube Körner, Spelzen usw.; 2. fremde
Saaten. Für verschiedene Saaten und in den verschiedenen Handels-
plätzen bestehen Bestimmungen über die zulässige Höchstgrenze an Verunrei-
nungen für handelsübliche Ware. Die Apparate, welche zur Reinigung dienen,
kann man einteilen in

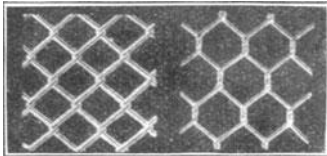


Abb. 5a.
Geflochtene Siebe.

Siebapparate, Ventilations-
apparate, Trieure, Bürst- und
Waschapparate. Für die Reinigung von
Metallteilen sind Magnete in Benutzung.

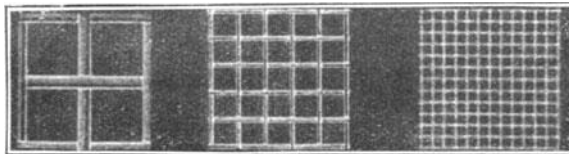


Abb. 5b. Gewebte Siebe.

Die Siebapparate beruhen auf der Größenverschiedenheit zwischen
Saat und Verunreinigung. In der Ausbildung gibt es Schüttel-, Plan-
und Trommel- oder Rotativsiebe.

Beim Gewebe unterscheidet man geflochtene Siebe, gewebte Siebe
(Abb. 5a und b) und perforierte Bleche. Das Material besteht aus Eisen
(eisenverzinkt), Messing, Kupfer. Die Drahtgeflechte sind aus Draht von
 $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ mm hergestellt und haben eine Maschenweite von $5\frac{1}{2}$ bis 24 mm. Bei
allen Einschüttvorrichtungen sind Draht-
geflechte angebracht. Sie dienen ge-
wissermaßen nur der Vorreinigung. Die
Drahtgewebe werden nach den auf einen
Quadratzoll kommenden Öffnungen nume-
riert. Die gewöhnlichen Siebe zählen
2 bis 140 Öffnungen. — Die Bleche:
Ihre Öffnungen sind rund oder schlit-
zförmig (Abb. 6). — Die Siebe sind auf
Holzrahmen montiert (Abb. 7).

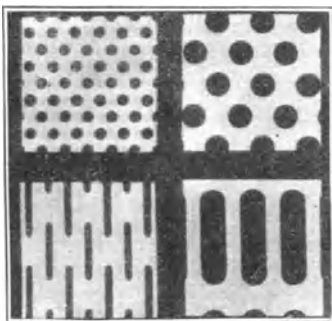


Abb. 6. Gelochte Bleche.

Plansiebe sind bekanntlich nur eine Mechanisierung der Hand-
siebe, wobei das Material über das schräg gestellte Sieb hinabläuft
(Abb. 8). Plan- oder Schüttelsiebe arbeiten besser als rotierende Siebe.

Es sind gewöhnlich zwei Plansiebe untereinander angebracht, wobei das untere Staubsieb und das obere große Fremdkörper, Stengel, Spelzen usw. entfernt. Der Antrieb geschieht mittels Schubstange, Exzenter, Knie-

rolle oder Kurbel. Die Siebrahmen sind entweder aufgehängt oder auf Federn gelagert oder ruhen auf Kniestützen und Scharnierstangen.

Bei der Bemessung der Plansiebe brauchen die genannten Doppelsiebe für die Tonne Saat etwa 1 qm Siebfläche.

Die Siebe sind bei 300 Schwingungen in der Minute meist 2 m lang und 1 m breit. Bei den konstruierten Kombi-

nationen vereinigt man das Plansieb mit Siebtrommeln oder das Plansieb mit der Transportschnecke.

Das Material kann so schon auf dem Transport aus dem Schiff oder Wagen zur Lager-

stelle gereinigt werden. Auch die für Getreide üblichen Wind-

fegen und das oben genannte Doppelsieb mit Ventilator sind im Gebrauch.

Für alle Separatoren, die mit Wind

arbeiten (wie Abb. 8 in deutscher und Abb. 9

in amerikanischer Konstruktionsform zeigen), ist eine gute Verteilung der Saat nötig, die durch einen an der Eintrittsstelle eingebauten Verteiler oder eine Fallröhre erreicht wird.

Trommelsiebe. Ein einfaches Modell hierfür ist in Abb. 10, ein solches mit Entstaubung in Abb. 11 wiedergegeben. Die gebräuchlichsten Trommelsiebe sind rund oder Sechskanter.

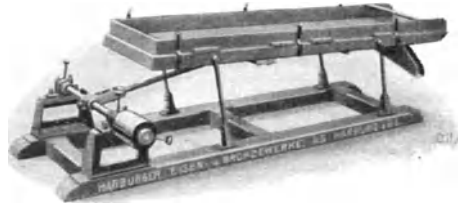


Abb. 7. Plansichter.



Abb. 8. Schüttelsieb mit Blaswind.

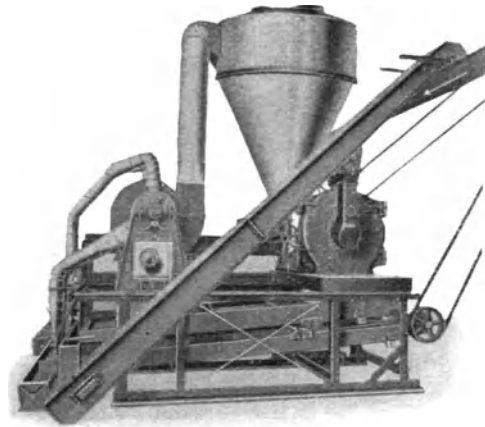


Abb. 9. Schüttelsieb mit Blaswind.
(Amerikan. Konstruktion.)

Trieure. Die bisher beschriebenen Reinigungsapparate dienen vor allem dazu, Verunreinigungen allgemeiner Natur zu beseitigen. Um aber untergemischte andere Saat und Unkraut zu entfernen, bedient man sich eines hinter die Siebe geschalteten Apparates, der Trieure. Diese sieht in der äußeren Form wie ein Trommelsieb aus, nur an Stelle der Sieböffnung finden sich halbkugelförmige, in das Blech gestanzte Ver-

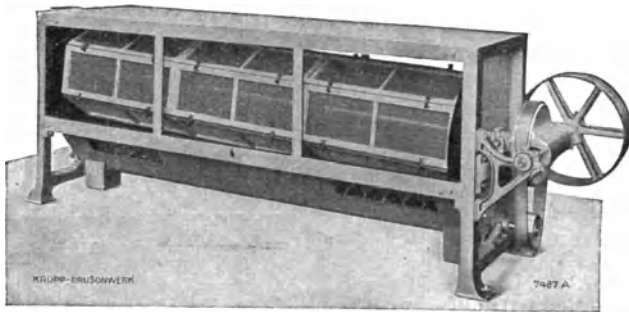


Abb. 10. Trommelsieb.

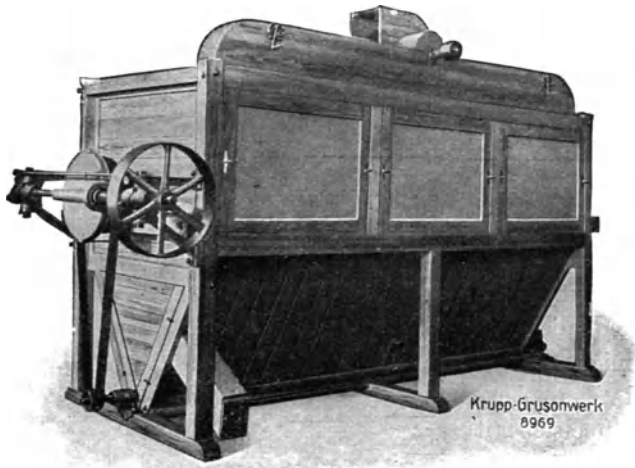


Abb. 11. Trommelsieb mit Entstäubung.

tiefungen, die bei schwereren Ausführungen gefräst sind. Beim Hindurchlaufen der Saat fallen die runden Samen in die schalenförmigen Vertiefungen, während die anders gestalteten keinen oder nur ungenügenden Platz finden. Bei der Drehung fallen die nicht runden oder zu großen Samen stets wieder in die Sohle der Trommel zurück. Die runden werden mit hochgenommen. Wenn sie den Weg zu dreiviertel zurückgelegt haben, fallen sie aus den Öffnungen heraus, werden durch eine

Abfangrinne abgefangen und einer Sammelrinne zugeleitet (Abb. 12). Die Trieure hat wenig Verbreitung gefunden, ebenso wie die Bürstmaschine, eine Reinigungsvorrichtung für Saat, die feucht war und an der der Staub fest anliegt. Sie besteht aus gelochten Trögen, in denen eine Bürstenwelle kreist. Die Saatzerkleinerungsmaschinen werden vor

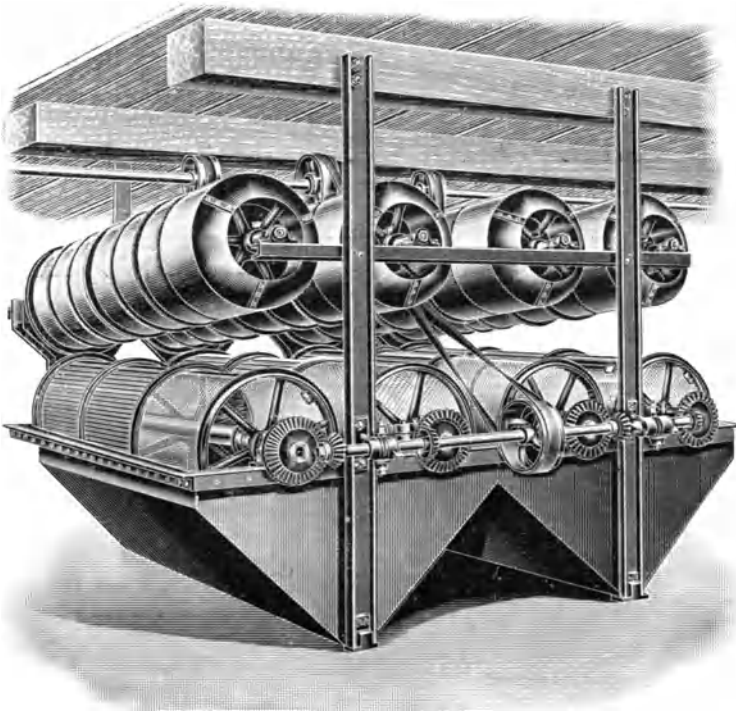


Abb. 12. Trieure.

Bruch durch zufällig beigemischte Eisenteile dadurch geschützt, daß man die Saat über einen Magnet, der alle Eisenteile festhält, schiebt. Die speziell für Ölmühlen gebauten kombinierten Apparate, die Sieb, Windsichtung und Magnet zusammen enthalten, seien hier nur kurz erwähnt.

Zerkleinern, Mahlen der Saaten.

Vor dem Zerkleinern sind die Saaten, wenn feines Öl gewonnen werden soll, zu bürsten, das in Bürstmaschinen vorgenommen wird. Sehr feuchte Saaten, die wohl einmal in Rußland eingeliefert werden, müssen vor dem Reinigen getrocknet werden. Trockenanlagen für Saaten aller Art baut unter anderen die Firma G. Luther A.-G., Braunschweig, von der nachstehende zwei Aufrisse für Trockenanlagen (Abb. 13 u. 14) stammen. Man verwendet auch Kanaltrockner, wie den durch seinen verschieden-

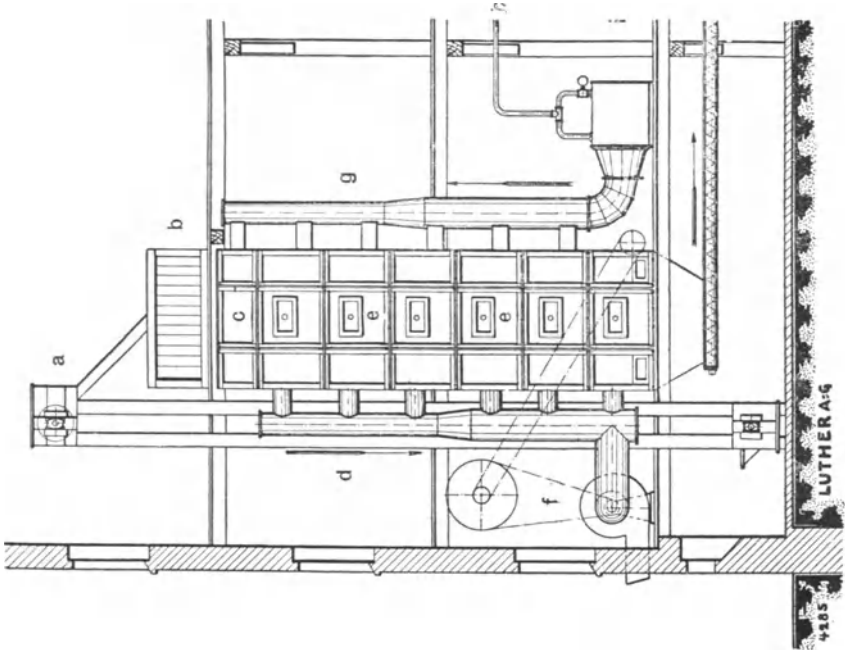


Abb. 13. Schema einer Trockenanlage.

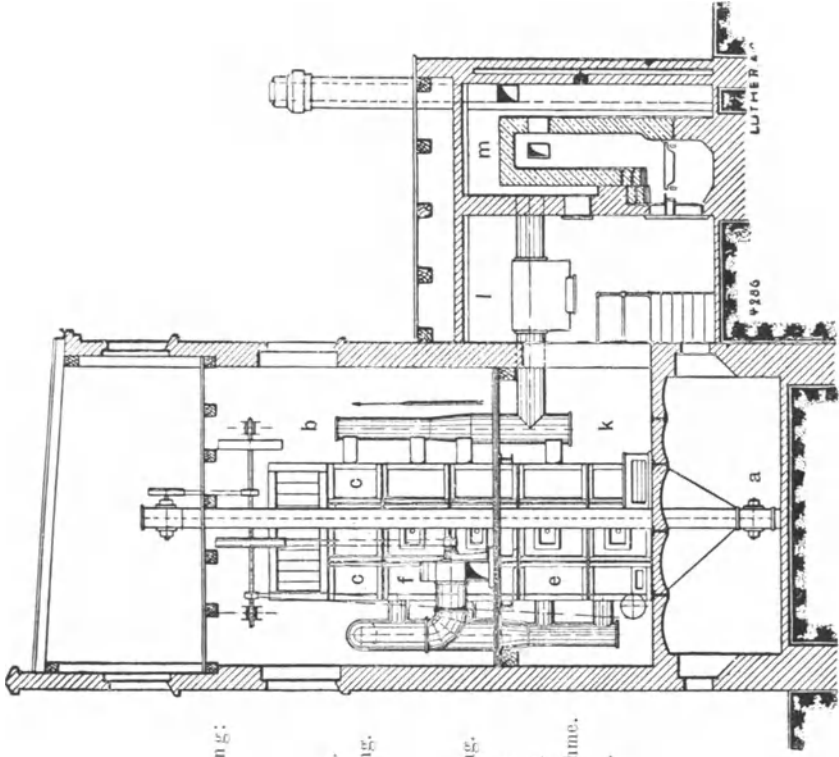


Abb. 14. Schema einer Trockenanlage mit Koks-ofenheizung.

Zeichenerklärung:

- a = Elevator.
- b = Behälter.
- c = Einlaufkasten.
- d = Dampfableitung.
- e = Trockner.
- f = Ventilator.
- g = Dampfzuleitung.
- h = Dampfleitung.
- i = Lufftwärmer.
- k = Getreideannahme.
- l = Aschenfänger.
- m = Ofen.

artigen Trommeleinbau (Abb. 15) interessanten T. A. G. Trockner (Abb. 16), durch den eine möglichst große Ausbreitung der Saat erzielt wird.

Für das Zerkleinern der Saaten sind Maschinen im Gebrauch, die zur Zerkleinerung zäher bzw. halbtrockener Substanzen gebaut sind. Man zerkleinert durch Stampfen, Zerquetschen, Mahlen, Zerreiben. Stampfen und Kochen ist heute wohl nicht nur in der Ölindustrie, sondern auch in anderen Industrien kaum noch gebräuchlich. Das Quetschen geschieht im Kollergang, auch im Holländer, einer von den Holländern eingeführten älteren Maschine.

Stampf- und Pochwerke. Da nur noch in Bergwerkbetrieben mit Stampf- und Pochwerken zerkleinert wird, so erübrigt sich eine nähere Beschreibung.

Mahlgänge. Auch Mahlgänge finden nur noch in ganz wenigen Ölmühlen Verwendung. Zwei Mühlsteine, von denen der eine festliegt

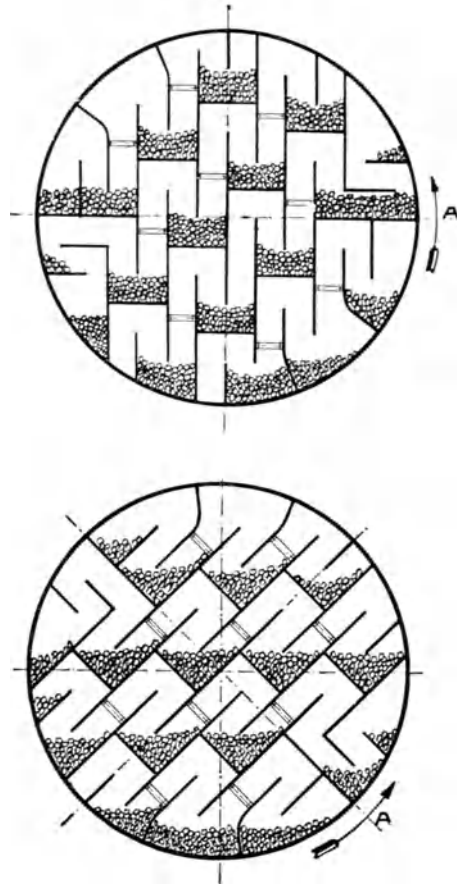


Abb. 15.
Trommeleinbau in den Kanaltrockner.

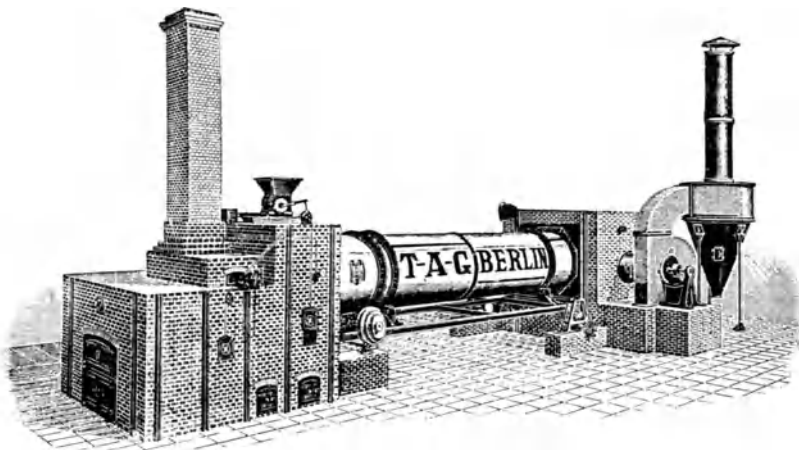


Abb. 16. Kanaltrockner.

und der andere mit 120 bis 150 Umdrehungen in der Minute rotiert, arbeiten zusammen. Wenn die Mahlgänge durch richtige Entfernung der beiden Mahlsteine entsprechend eingestellt sind, kann man diese auch zum Mahlen von Ölsaat gebrauchen. Die Ölsaat wird zerdrückt und dann, wenn nötig, faserig zerrieben. Die modernen Ölmühlen kennen keine Mahlgänge mehr, nur als Schälgänge z. B. von Sonnenblumensaat trifft man sie noch.

Kollergänge. Ältere Anlagen arbeiten hier und da noch mit Kollergängen. Wie eine Umfrage bei der Industrie ergab, werden kleine Ölmühlen auch heute noch mit Kollergängen ausgerüstet, obwohl sie doch eine viel geringere Leistung aufweisen und noch dazu großen Kraftbedarf nötig haben. Kollergänge, die in 12 Stunden 2 t Lein oder 3 t Raps mahlen, bedürfen selbst bei besten Übersetzungen eines Motors von 30 bis 40 PS. Die Arbeitsweise der Kollergänge besteht darin, daß sie die Saat nicht nur quetschen, sondern auch infolge des Rutschens der Läufer zerreibend mahlen. Ein Kollergang besteht aus dem Grundstein oder der Grundplatte, auch Bodenstein oder Schale genannt. Je nach der Ausführung, ist er aus Sandstein oder Granit hergestellt. Er wird von einer gewöhnlich eisernen Umrahmung der Zargen eingefast, die das Herabfallen des Materials vom Bodenstein verhindert. In der Zarge befinden sich am Rande ein oder mehrere Schieber, welche das Entleeren des Kollerganges gestatten. Die beiden Läufer oder Laufsteine, die ebenfalls aus Sandstein oder Granit sind, befinden sich gewöhnlich an der gleichen Achse, die auf einer zweiten vertikalen Achse, dem Königstock, gelagert sind. Die Steine haben zylindrische Form, so daß sie beim Umlauf nicht nur rollen, sondern auch rutschen, wodurch die Mahlwirkung hervorgerufen wird. Die Mahlwirkung ist um so größer, je näher die Laufsteine an die Vertikalachse herangebracht werden. Der Abstand der beiden Laufsteine, selten ist nur ein Laufstein vorhanden, ist von der Vertikalachse bedingt, damit die beiden Steine auch verschiedene Bahnen beschreiben. Ein gegenseitiges Zuarbeiten des Materials wird erreicht. Soweit durch die Arbeit der Steine das Zubringen und Wenden des Materials nicht möglich ist, wird dieses durch schräg zum Schalenboden gestellte Schaber bewerkstelligt, die an dem Läufergestell befestigt sind und sich mit ihm drehen. Andere derartige Schaber sind beweglich und werden nur eingestellt, wenn das Material an den Zargenkranz geschafft und dort ausgeladen werden soll. Man nennt sie deshalb auch Auslader. An Stelle dieser Scharr- bzw. Einscharr- und Ausscharrvorrichtungen finden sich in den modernen Kollergängen kompliziertere Einrichtungen, die auch selbsttätig die Absiebung besorgen. Ein Siebzylinder ist mit dem einen Läufer selbst gekuppelt; das nicht genügend zerkleinerte Material wird auf eine Rutsche befördert, wodurch es wieder selbsttätig auf den Bodenstein oder die Läufer ge-

schüttet wird. An Stelle der Scharrer hat man auch Schöpfräder; während bei den alten Modellen nur die Läufer rollen, haben die modernen meist umlaufende Mahlbahnen. Die Flächen von Läufern und Bodenstein sind nicht einfach gewöhnlich gehauen. Auf der Lauffläche sind vielmehr Rippen eingehauen, die wieder von quer gehenden Rillen überzogen sind. Die Mahlbahn ist sehr oft quer oder schräg zur Lauf- richtung durchbrochen. Zur Auflockerung sind vor den Scharrern besen- artige Vorrichtungen angebracht, welche das zerdrückte Material aus den Rippen und Rillen auflockern. Bei einzelnen modernen Aus- führungen werden nicht nur der Teller oder die Schale angetrieben, sondern auch die Läufer, wobei noch dazu die Achsen von Teller und Läufern sich kreuzen können. Die Lagerung der Läufer hat im Ver- lauf der Zeit die verschiedensten Aus- bildungen erfahren. Man hat vor allem der Schmiervorrichtung Auf- merksamkeit geschenkt. Um ein Ab- tropfen des Schmiermittels in das Gut zu vermeiden, wurden die Lager ge- kapselt oder mit Sparschmierungen, tropfsicheren Schmierlagern versehen.

Bei der Konstruktion der Lage- rung der Läufer und deren Achse hat man die verschiedensten Versuche unternommen, um den Kraftverbrauch herabzusetzen und um auch die Mahl- wirkung zu erhöhen. So existieren Kollergänge, bei denen die Läufer Ge- lenkwellenkupplung haben, in Gabeln gelagert sind oder verschiebbare Läufer- rollen besitzen. Zur Erhöhung der

Mahlwirkung sind die Läufer zum Teil durch Federn belastet, oder sie besitzen eine sogenannte Schleppkurbeleinrichtung. Die Läufer und Mahlbahnen können stufenförmig angeordnet sein, die Läufer können wieder schräg zur Rotationsachse stehen usw. Leider ist es nicht mög- lich, bei dem zur Verfügung stehenden Raum näher auf Einzelheiten einzugehen oder Abbildungen zu bringen. Bei den einfachen Koller- gängen geschieht das Aufgeben des Mahlgutes von Hand mit der Schaufel, bei größeren sind Auftragsvorrichtungen in Trichterform an der Vertikalachse angebracht und rotieren mit ihr, zum Teil tragen sie selbsttätig auf. Der Antrieb der Kollergänge geschieht, wenn die Läufer angetrieben sind, von oben oder unten, während die Schale natürlich nur unten Antrieb hat. Die Abb. 17 zeigt einen einfachen Kollergang mit Oberantrieb.

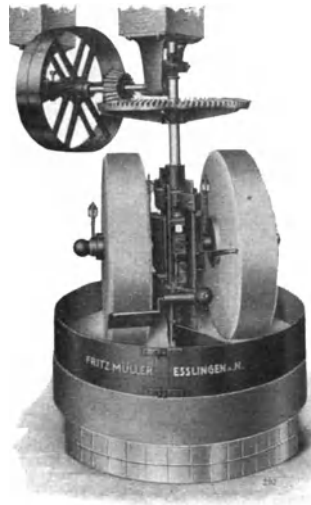


Abb. 17. Kollergang mit Oberantrieb.

Walzwerke. Die moderneren Vorrichtungen zum Zerkleinern der Ölsaaten sind heute die Walzwerke. Die Walzwerke sind ebenso wie die anderen Vorrichtungen für die Ölmüllerei aus den Konstruktionswerkstätten für die Getreidemühlen hervorgegangen, in denen schon in den

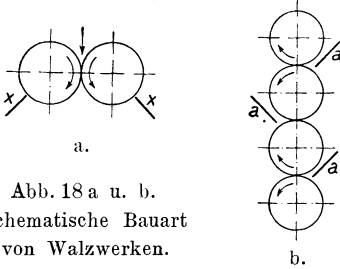


Abb. 18 a u. b.
Schematische Bauart
von Walzwerken.

dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts in Deutschland und Frankreich Walzenmühlen zum Mahlen von Getreide aufgestellt worden sind. Das Prinzip des Mahlens zwischen zwei Walzen besteht darin, daß durch genaues Einstellen der beiden Walzen zueinander das zwischen die Walzen

aufrieselnde Mahlgut von den Walzen erfaßt, mit durchgedreht und dabei zerdrückt wird. Das vollständige Zermahlen, das Zerreiben wird, wie es weiter unten besprochen werden soll, durch verschiedene Anordnungen an diesen Walzen bewirkt. Die Abstreicher, die auch die Walzen wie die Kollergänge nötig haben, nehmen das Material ab. Die Aufgabe der Saat geschieht durch eine Schüttvorrichtung, die die Körner gleichmäßig verteilt. Der Bauart nach unterscheidet man Walzwerke mit übereinander gelagerten Walzen und solche mit nebeneinander gelagerten Walzen, deren schematischer Aufbau aus der Abb. 18 a und b hervorgeht.

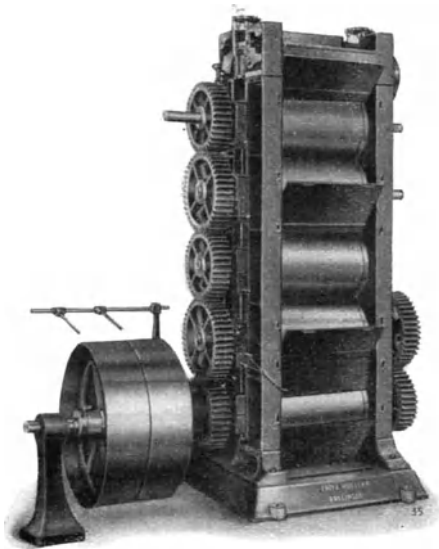


Abb. 19. Rottenwalzwerk mit fünf Walzen.

1. Walzwerke mit übereinander gelagerten Walzen, sogenannte angloamerikanische Walzenstühle, haben meist glatte Walzen; bei den gebräuchlichsten fünf Walzenstühlen sind aber auch Walze 1 und 3 oder 2 und 4 geriffelt. Kleinere Stühle bestehen aus drei Walzen, in Deutschland wohl auch aus vier bis fünf. Fünf Walzenstühle deutscher Konstruktion mit Zahnradantrieb gibt die Abb. 19. Von technischer Bedeutung bei den Walzenstühlen ist Walzenlagerung, Einstellung und der Antrieb.

Die Achsen der Walzen sind bei den älteren Konstruktionen in Lagern, die sich in Einschnitten des Lagergestelles befinden, lose gelagert, so daß die Walzen auf das Material einen gleichmäßigen, von

dem Gewicht der Walze abhängenden Druck ausüben, der sich dann nach unten bei jeder weiteren Walze um deren Gewicht erhöht. Bei den moderneren Walzenstühlen sind die Walzen durch Federdruck oder auch durch Hebel belastet. Es sind auch Stühle konstruiert worden, die auf eine bestimmte Entfernung fix einzustellen sind, die aber den Nachteil haben, daß eventuell in der Saat sich findende Fremdkörper einen Bruch der Walze oder sogar des ganzen Walzenstuhles zur Folge haben können. Daß die Walzen flach, die erste und dritte geriffelt oder auch die erste und zweite geriffelt sind, wurde schon erwähnt. Für manche Saaten sind sie auch noch schräg gezahnt.

Beim Antrieb ist die Tourenzahl zu beachten. Bei gleichen Walzen ist die Tourenzahl der benachbarten Walzen jeweilig verschieden. Ist die Tourenzahl der Walzen die gleiche, so ist der Durchmesser der Walzen verschieden. Einzelne amerikanische Walzenstühle sind so gebaut, daß nur jede zweite Walze angetrieben ist, während die andere als sogen. Schleppwalze und dann gewöhnlich mit verringerter Geschwindigkeit mitläuft. Die Differentialgeschwindigkeit bezweckt das feine Zerreiben des gequetschten, bei Riffelwalzen geschroteten Gutes. Der Antrieb des Walzenstuhles von der Kraftstelle aus geschieht durch Riemen. Der Antrieb der einzelnen

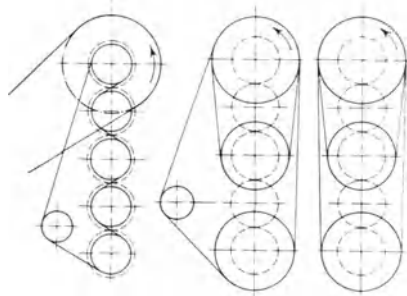


Abb. 20. Riemenführung nach Hefter.

Walzen von der Stuhlwelle aus geschieht durch Riemen oder durch Zahnräder. Um eine gleichmäßige Beanspruchung des Riemens zu erlangen und um auch ein Ablaufen des Riemens zu verhindern, hat man für den Lauf des Riemens, der von der Riemenscheibe der Stuhltriebsachse zu den Riemenscheiben der Walzen führt, die verschiedenartigsten Wege gesucht. Eine Konstruktion derartiger Riemenführungen nach Hefter gibt Abb. 20. Manche Saaten beanspruchen zur Mahlung bedeutende Kraft. Um ein gleichmäßiges Laufen zu ermöglichen haben die Stühle mit Riemen dann einen beiderseitigen Antrieb. Trotz aller benutzter Spannvorrichtungen laufen die Riemen aber doch noch oft ab, man hat deshalb heute die meisten Walzenstühle mit Zahnradantrieb versehen.

Die Leistungsfähigkeit der Walzenstühle ist gegenüber den Kollergängen eine bedeutend größere. Walzenstühle mit Walzen von 40 cm Walzendurchmesser verarbeiten pro Stunde 1 t Leinsaat, bis $1\frac{1}{2}$ t Raps, bis 2 t Sonnenblumenkerne und etwa 1,6 t Hanfsamen.

2. Walzwerke mit nebeneinander gelagerten Walzen. Diese werden, sofern sie nur aus einem Walzenpaar bestehen, hauptsächlich

bei ölricherem Material angewendet und heißen, wenn sie geriffelte Walzen haben, Riffelwalzwerke. Sie werden gebraucht für Palmkerne, Mowrabaumwollensaat usw. Sind die Walzen glatt, so heißen sie Quetschwalzwerke, sie dienen zum Quetschen ganz weichen Materials (Abb. 22) oder vom im Riffelwalzwerk vorzerkleinerten Preßgutes. Sind die Walzen mit Stacheln versehen, so nennt man sie Brechwalzwerke (Abb. 23), sie

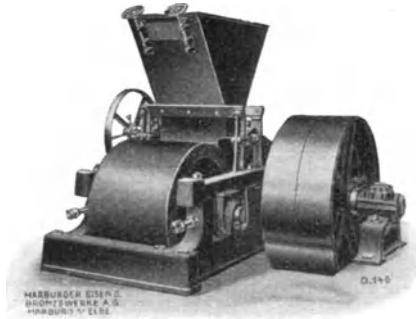


Abb. 21. Walzwerk mit einem Paar Walzen.

dienen zum Brechen von Kopra oder von Preßkuchen. Für Kopra hat man noch besonders konstruierte, sogenannte Koprabrecher, deren Walze aus auf einer Achse aufgereihten schmalen Zahnwalze besteht. Die Walzwerke mit gepaarten Walzen werden heute schon ebenso paarweise übereinander (zwei und drei Walzenpaare) gebaut wie die Einwalzen-

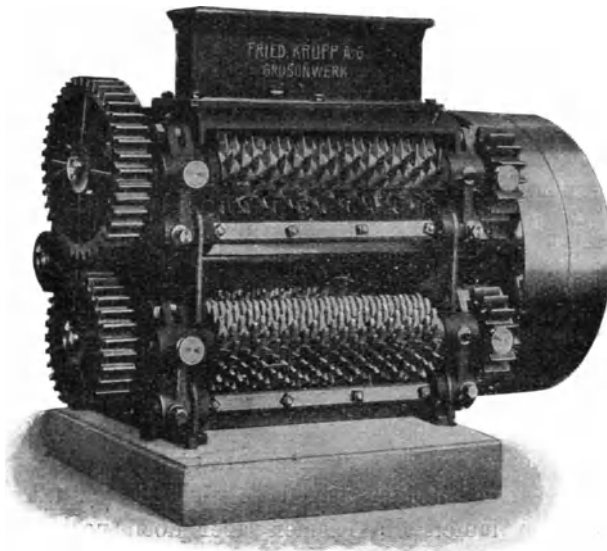


Abb. 22. Brechwalzwerk mit zwei Paar Walzen (Stahlwalzenpaar oben und Riffelwalzenpaar unten).

stühle. So sind die Kuchenfeinbrecher, die ein Stachelwalzenpaar und darunter ein Riffelwalzenpaar aufweisen, Walzwerke mit zwei Paar Walzen.

Die Leistungsfähigkeit der Stühle ist ganz bedeutend. Sie hängt in der Hauptsache von der Oberfläche der Walze, d. h. der Länge und

dem Durchmesser ab und natürlich auch von der Geschwindigkeit. Die Länge der Walzen ist 800 bis 1100 mm, der Durchmesser 230 bis 600 mm. Die Geschwindigkeit der Walzen liegt bei gezahnten und geriffelten Walzen zwischen 0,5 und 0,75 m pro Sekunde, bei glatten Walzen beträgt sie im allgemeinen das Doppelte bis zum Dreifachen. Die Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen den Walzen werden heute schon bis 15 Proz. ausgedehnt. Die Leistung eines modernen Walzwerkes mit drei Walzenpaaren von 400 bis 450 mm Durchmesser und 1200 mm Länge beträgt pro Walze und Stunde 2 t. Gegenüber solchen Leistungen treten die nachstehend beschriebenen modernen Mühlen, die Schleuder-, Schlagkreuz- und Scheibermühlen, zurück, abgesehen davon, daß sie nur beschränkt brauchbar sind, da nicht jedes ölhaltige Material in ihnen zu verarbeiten ist.

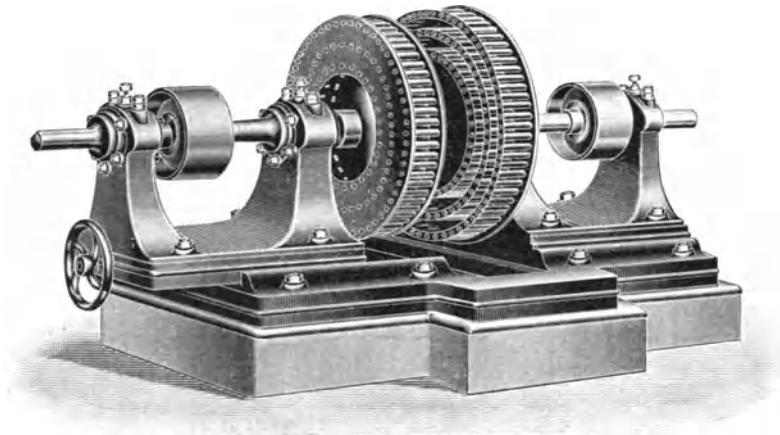


Abb. 23. Desintegrator von Carr.

Schleudermühlen. Schleudermühlen beruhen auf dem Prinzip der Schlagwirkung. Die Zermahlung des Mahlgutes geschieht dadurch, daß die an einer Scheibe angebrachten Vorsprünge und Unebenheiten, wie Zähne, Bolzen, Stifte, die mit der Scheibe 2000 bis 2500 Touren in der Minute schnell rotieren, gegen die axial eingeführten und durch die Zentrifugalkraft auseinander fliegenden Teile des Mahlgutes schlagen. Das fliehende Mahlgut wird weiter von den Vorsprüngen der Scheibe aus gegen die Wand des Gehäuses, in dem die Scheibe sich dreht, sowohl an die Peripherie als auch an die Gegenwand geworfen und trifft dort auf ebenso gestaltete Unebenheiten. Es sind auch noch solche Mühlen konstruiert worden, bei denen ebenfalls die der Scheibe gegenüberliegende Wand oder an Stelle einer Scheibe ein Kreuz oder ein Zahnkranz rotiert.

Die bekannteste solcher Mühlen ist der sogenannte Desintegrator von Carr, den die Abb. 23 zeigt.

Nicht viel jünger ist die Schlagkreuzmühle, deren erstes System von Schöllhorn-Albrecht stammt. Sie findet sich heute in den verschiedensten Konstruktionen. Die neuesten Mühlen, die in ihrer Ausbildung in der Form und der hohen Tourenzahl dem Desintegrator ähneln, sind die Scheibenmühlen (Abb. 24). Sie tragen zwei Mahlscheiben, gleichen schon wieder den alten Mühlsteinen, da sie wie Mühl-

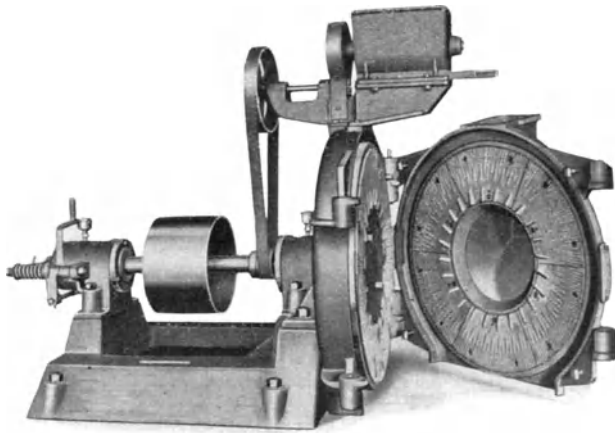


Abb. 24. Scheibenmühle.

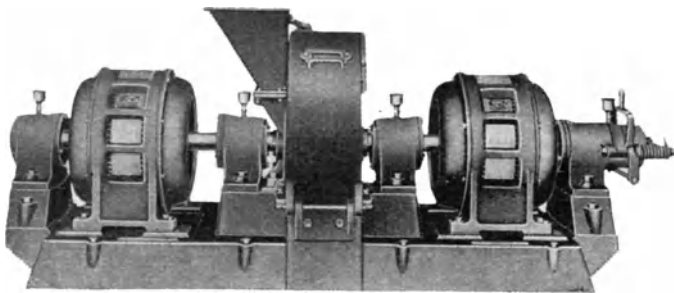


Abb. 25. Scheibenmühle von The Bauer Bros. & Co., Springfield.

steine und aus ähnlichem Material geformt sind. Bei den Scheibenmühlen, wie Abb. 24, ist nur die eine Scheibe in Bewegung. Bei den ganz neuen amerikanischen Modellen drehen sich beide Scheiben gegeneinander, und da sie an sich eine hohe Tourenzahl haben müssen, sind sie direkt mit dem Motor gekuppelt; infolge des Gegeneinanderlaufens, notwendigerweise beide mit einem Motor (Abb. 25). Die von der The Bauer Bros. & Co., Springfield, erbauten stellen wohl, hinsichtlich Mengenerleistung, heute die besten Mühlen dar.

Schälen und sonstige Bearbeitung.

Außer den allgemeinen Saatreinigungsapparaten sind die Maschinen zu behandeln, die von den einzelnen Saaten, bevor sie mahlfähig sind, durchlaufen werden müssen. So enthalten beispielsweise die Baumwollsamensamen vorher zu entfernende Baumwollfasern; die mit den sogenannten Linters beseitigt werden.

Die Saaten der Sonnenblumen, Arachis und Rizinus müssen geschält werden, Kopra und Kokos müssen vorher aufgebrochen werden. Die für diese Vorrichtungen konstruierten Spezialmaschinen werden später bei Behandlung der einzelnen Saaten besprochen werden.

Vorwärmen.

Beim Preßverfahren gewinnt man zwei im Handel strikt getrennt deklarierte Öle, kalt und warm gepreßte Öle.

Die kalt gepreßten Öle dienen fast ausschließlich Speisezwecken oder, wie man umgekehrt bisher richtiger sagte, für Speisezwecke kommen nur kalt gepreßte Öle in Frage. Das Kaltpressen hat den Vorzug, daß Farbstoffe, Geruchstoffe und Geschmackstoffe, die in den Saaten enthalten sind, nicht in das Öl gelangen. Kalt gepreßte Öle sind daher durchweg von heller, meist blaßgelber Farbe, schmecken milde und riechen wenig, nur so stark, daß gerade die Herkunft des Öles durch den Geruch angedeutet wird. Sie enthalten keine oder nur ganz geringe Mengen Eiweiß und Schleimstoffe, nur Spuren von Wasser.

Die warm gepreßten Öle sind dunkler gefärbt, frisch gepreßt stets etwas trübe, schmecken immer etwas scharf und rauh auf der Zunge, haben starken, haftenden Nachgeschmack und sind unraffiniert zu Speisezwecken für kultiviertere Zungen ungenießbar.

Die Vorteile des Warmpressens der Saaten bestehen hauptsächlich in höherer Ausbeute. Saaten, die zwischen 30 und 50 Proz. Öl enthalten, können kalt nur bis auf 20 bis 25 Proz., also knapp bis auf die Hälfte abgepreßt werden, während man beim Warmpressen bis auf einen Gehalt der Preßkuchen von 6 bis 10 Proz. herabgehen kann. Die warm gepreßten Öle von Saaten, die viel Schleimstoffe enthalten, wie die Leinsaat, werden schleim- und eiweißfreier, da bei dem durch die Erwärmung stattfindenden Wasserverlust eine teilweise Koagulierung des Eiweißes und der Schleimstoffe stattfindet. Schließlich wird bei frischen Saaten beim Erwärmen auch der Überschuß an Feuchtigkeit beseitigt, wodurch wiederum ein leichteres Austreten des Öles sowie ein leichteres Abfließen ermöglicht wird.

Das Wärmen der Saaten wird schon von Ekeberg 1767 bei Beschreibung der Preßarbeit bei den Chinesen erwähnt. 1787 nahm

Smeaton ein englisches Patent auf einen Saatenvorwärmer mit Wasserheizung. Das Wärmen kann auf dreifache Weise geschehen, durch direkte offene Feuerung, durch Wasserheizung und durch Dampf direkt und indirekt.

Das Wärmen durch direkte Feuerung ist die primitivste Art. Sie wird nur noch in Gegenden ausgeführt, wohin die Kultur noch wenig vorgedrungen ist; so besonders bei den halbwilden Völkern und in den Kolonien von den Farmern und Pflanzern, die die Ölgewinnung als Nebenbetrieb angegliedert haben. Es erübrigt näher darauf einzugehen. Die einfachsten Wärmer für Feuerheizung sind immerhin doch schon, um ein Anbrennen der Saat zu vermeiden, mit einem Rührwerk versehen.

Auch Vorwärmer mit Heißwasserheizung kommen in der Praxis wenig vor. Die Apparate besitzen einen Kessel mit Doppelmantel, der mit Wasser gefüllt ist. Wird die Wasserheizung auch von größeren Betrieben gewünscht, so werden die weiter unten behandelten Dampfvorwärmapparate benutzt, nur daß in diesem Falle an Stelle von Dampf Wasser zirkuliert. Vorwärmpannen mit Warmwasser, durch die ein stellenweises Überhitzen der Saat unbedingt verhindert werden kann, bieten dort Vorteile, wo infolge des örtlichen Klimas ein geringes Vorwärmen der Saat, um auch für Speiseöle einigermaßen gute Ausbeuten zu erhalten, nicht nötig ist.

Die weitaus größte Verwendung finden die Dampfvorwärmer, die heute in keinem modernen Betriebe mehr fehlen. In ihren Einzelteilen bestehen sie aus:

1. Der Wärmepfanne,
2. Dampf-Zuleitung und -Ableitung,
3. dem Rührwerk,
4. Füll- und Entleerungsvorrichtung.

Die Pfanne ist ein doppelwandiger runder Behälter, meist $1\frac{1}{2}$ mal größer im Durchmesser als in der Höhe. Sie ist durch Nieten oder besser durch Schweißen aus Schmiedeeisen, selten aus Stahlblechen hergestellt. In dem Raum zwischen den beiden Wandungen zirkuliert, wie in allen doppelwandigen Kesseln, der Dampf. Die neueren Ausführungen sind oft aus Gußeisen in einem Stück gegossen, sie sind so konstruiert, daß die innere Pfanne im äußeren Mantel eingesetzt wird. In dem doppelten Boden und den Seitenwänden wird die Heizung bewirkt. Wärmepfannen aus Gußeisen mit eingegossenen Rohren nach Frederking stellen eine unnütze Verteuerung der Anlage dar. Die durch sie erreichte bessere und gleichmäßigere Wärmeregulierung erscheint, da ja ohnehin stets Rührwerke vorgesehen sind, überflüssig.

Über Dampf-Zu- und -Ableitungen wird bei den einzelnen in der Folge gezeigten Wärmern gesprochen werden.

Das Rührwerk, das das Umwenden des Preßgutes besorgt, hat meist zwei, seltener vier einfache schmale, den ganzen Innenradius der Pfanne ausmachende Rührarme, die sich hart am Boden der Pfanne bewegen und ein Anlegen des Materials verhindern. Da aber diese einfachen Rührarme die Durchmischung meist nicht vollständig besorgen, sondern genau wie in Flüssigkeiten das zu bewegende Material vor sich hertreiben, so hat man weitere Umwende- vorrichtungen, rotierende schraubenartige Einbauten vorgeschlagen. So sind die Rührarme durchbrochen hergestellt worden. Der trockene Dampf strömt hierbei aus den kleinen Löchern der Rührarme aus. Es wird eine Mischung der Saat erreicht. Diese Konstruktion kommt jedoch nur bei Saat in Frage, die noch etwas Feuchtigkeit vertragen kann und die sowieso noch angefeuchtet werden müßte. Wenn die Saat schon feucht genug ist, so klumpt sie sich bei weiterem Wasserzusatz natürlich stark zu sammen, ganz abgesehen davon, daß die Vorbereitung der Saat dadurch, daß sie zu viel Feuchtigkeit erhält, ganz unrichtig geführt ist. Die Tourenzahl der Rührwerke ist 40 bis höchstens 80 Touren, je nachdem ob zwei oder vier Flügel vorhanden sind.

Füll- und Entleerungsvorrichtung. Das Füllen der Pfannen geschieht bei den kleineren von Hand durch Aufgeben mit Schaufeln. Den größeren Pfannen wird das Material durch Transportvorrichtungen, wie Transportschnecken, zugeführt. Zum Beschicken mit genau abgemessener Menge hat man gewöhnliche Blechkasten aufgesetzt, die unten einen Schieber haben. Man ist so in der Lage, jeweils die gleiche Menge Saat zuzuführen.

Die Vorrichtungen, die das Entleeren der Wärmer ermöglichen und zugleich als Maß dienen, um eine gleiche Menge der erwärmten Saat der Kuchenpresse oder dem Seiher am Vorstopfer zuzuführen, sind verschieden durchgearbeitet. Man findet revolverartige Verschlüsse, die aus einer Trommel mit zwei Maßen bestehen, die entweder automatisch gesteuert werden oder auch nur von Hand bedient werden. Die

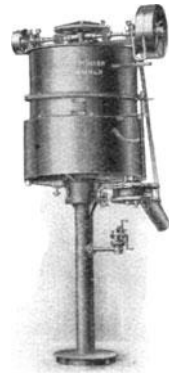


Abb. 26.

Doppelter Wärmer für Dampf-
heizung mit Drehfüllmaß.

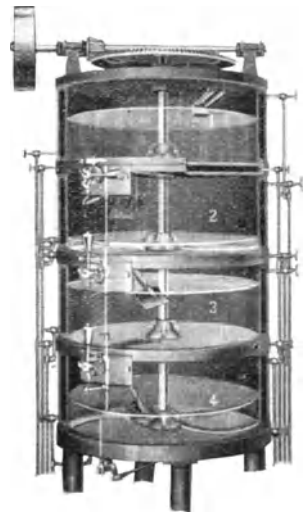


Abb. 27 a.

Amerikanische Ausführung
einer Entleerungsvorrichtung
mit drei übereinander ange-
brachten Wärmepfannen.

Abb. 26 zeigt den Typ eines Vorwärmers für Seihpreßanlagen, wobei zwei Wärmepfannen übereinander montiert sind. Die Entleerungsvorrichtung wird auch als hin und her gehender, zu einem Kastenmaß aus-

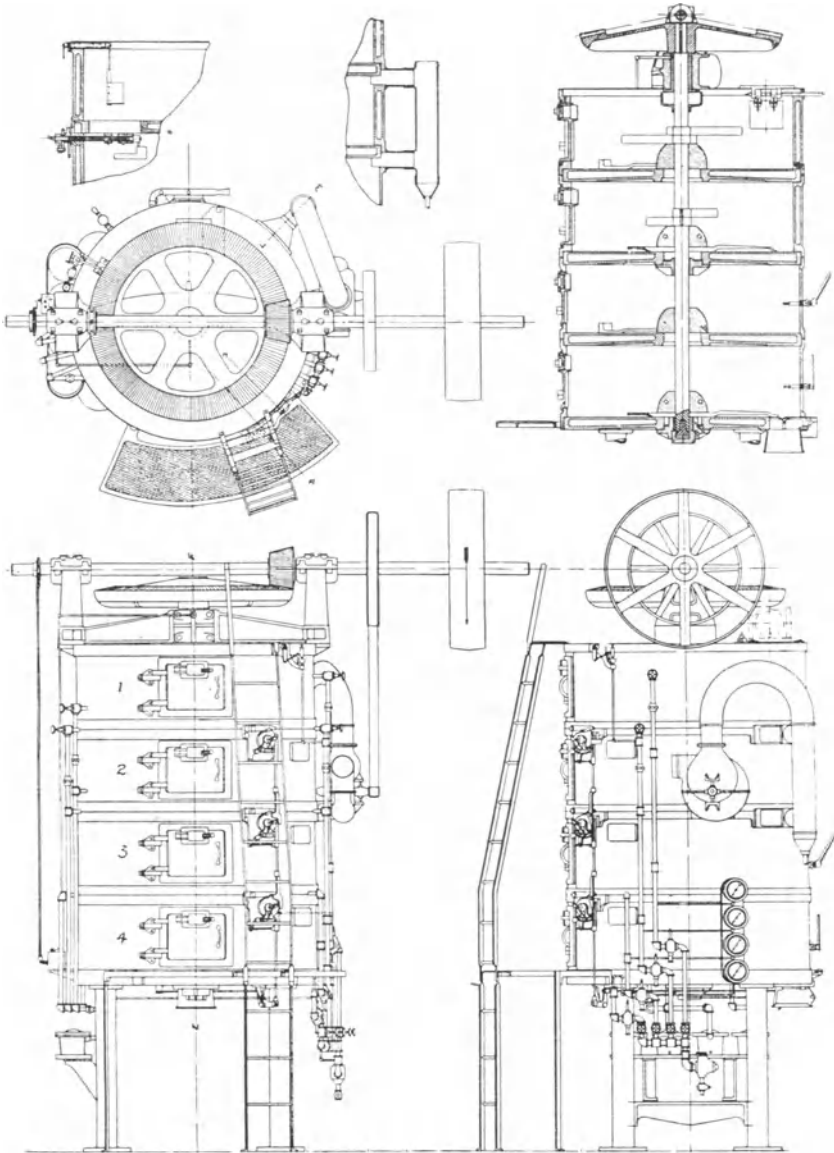


Abb. 27b.

gebildeten Schieber durchkonstruiert. Die Abb. 27a gibt die bekannteste amerikanische Ausführung von drei übereinander angebrachten Wärmepfannen mit Antrieb wieder von oben, der gemeinsam für alle drei Pfannen ist. Die weiteren Skizzen (Abb. 27b) zeigen den Doppelmantel

und Doppelboden mit der Dampfzuführung, wobei jede Pfanne eine eigene Zuführung hat. Die sichelförmigen, ganz auf den Boden streichenden Rührflügel und die Verschlüsse der Bodenöffnungen sind erkennbar. Die Abb. 28 gibt eine einfache Pfanne für Kuchenpressen in Verbindung mit einer Kuchenform- oder Vorpresse wieder, bei der das Schiebermaß und auch die Formpresse von Hand bedient wird.

Bei größeren Anlagen, die täglich mehrere hundert Tonnen Saat verarbeiten, werden die Wärmepfannen zu ganzen Batterien zusammengebaut und gemeinsam angetrieben. Man hat acht Wärmepfannen mit zwei doppelten Kuchenformmaschinen und Füllmaßen, die von Hand be-

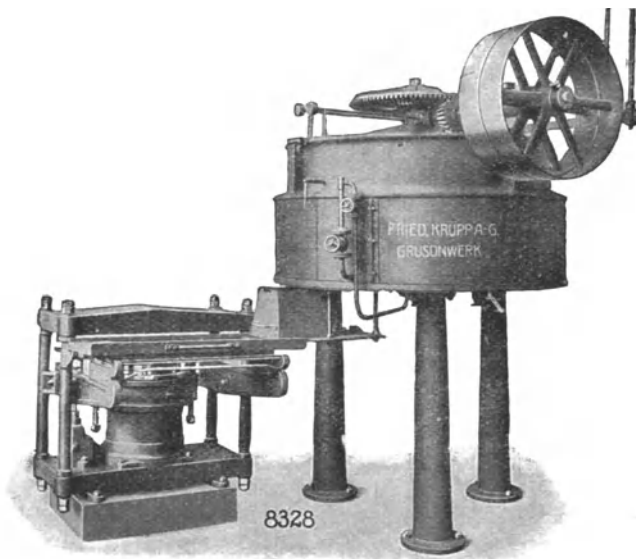


Abb. 28. Pfanne für Kuchenpressen
in Verbindung mit einer Kuchenform- und Vorpresse.

trieben werden. Sie stellen eine Anlage von zwei Gruppen mit je vier Wärmepfannen und zwei doppelten Kuchenformmaschinen dar, die vier Mann zur Bedienung erfordern. Bei den Doppelpfannen wird in den oberen Pfannen vorgewärmt, in den mittleren gar gekocht. Die unteren dienen als Sammelpfannen zur Warmhaltung des Preßgutes; sie ermöglichen eine dauernde ununterbrochene Entnahme gleichmäßig gewärmten Gutes. Ausmaß und Leistungsfähigkeit der Wärmepfannen hängen außer von der Saat von der Dampfspannung, also von der Temperatur des Dampfes ab. Wenn man mit Dampf von 7 Atm. arbeitet, und wenn man mit 30 Min. Wärmedauer auskommen will, so gebraucht man pro 100 kg Saat $\frac{1}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ qm Pfannenfläche und etwa 20 kg Dampf. Diese Zahlen sind natürlich nur ungefähr; sie sind jeweils stets neu zu berechnen.

Pressen.

Die älteste Art aus Ölsamen Öl zu gewinnen, ist das Pressen. Es wäre verführerisch, auf Grund des vorliegenden historischen Materials eine Geschichte der Ölpressung und der Ölpressen zu schreiben. Allein weder der Raum gestattet es, noch liegt es im Rahmen der Arbeit. Der Techniker, für den dieses Buch bestimmt ist, will nur das Neueste und nicht Veraltetes auf diesem Gebiet kennenlernen.

Die Pressen, die zur Ölgewinnung Verwendung finden, werden in drei große Klassen geteilt, in

1. Spindelpressen,
2. hydraulische Pressen,
3. kontinuierliche Pressen.

1. Spindelpressen.

Das typische Merkmal der Spindel- oder Schraubenpresse ist die möglichst flachgängige Schraube, die an einem Ende eine Preßplatte

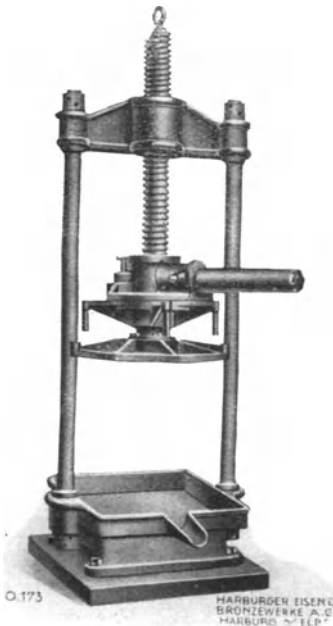


Abb. 29. Olivenpresse mit Spindel.

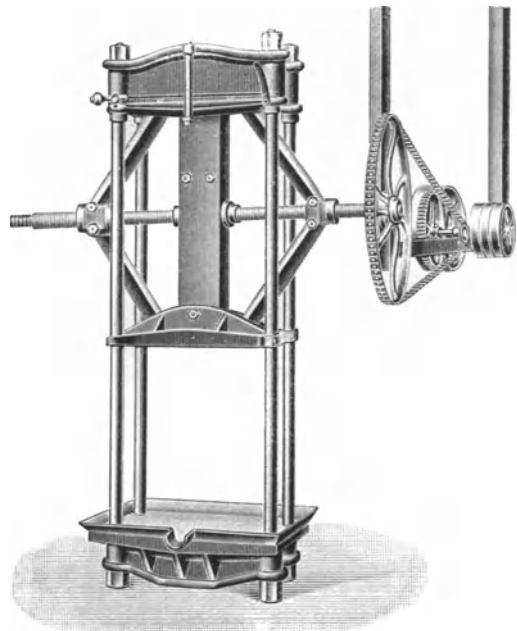


Abb. 30. Kniehebelpresse.

trägt, die beim Niederschrauben der Preßspindel auf das in Tücher gewickelte Preßgut drückt. Die Spindelpressen sind einfache Pressen (Abb. 29), die nur in Kleinbetrieben oder in größeren Betrieben zum Abpressen kleiner Mengen Gut verwendet werden. Zum Pressen von

Olivenöl findet man sie in den zahllosen kleinen haus- und landwirtschaftlichen Nebenbetrieben in den Oliven kultivierenden Ländern der Adria. Die Oliven werden dort in Roßhaar, Jute, ja sogar in Stroh eingeschlagen und dann gepreßt. Zum Pressen einer größeren Menge Materials bedient man sich der Kniehebelpresse (Abb. 30), bei der die Preßplatte mittels zweier Kniehebel niedergedrückt wird. Die Streckung der Kniehebel erfolgt durch die wagerecht eingebaute Schraubenspindel, die, wie aus der Abbildung ersichtlich, maschinell angetrieben werden kann. Durch die Kniehebelübersetzung wird ein langsamerer, allmählicherer Druck ausgeübt als durch die einfache Spindelpresse. Sie stellt die Presse dar, die in größeren Olivenölpressereien, die sich schon Fabriken nennen, angewandt wird.

2. Hydraulische Pressen.

Die hydraulischen Pressen beruhen auf dem von dem französischen Mathematiker Pasqual aufgestellten Satz, daß ein auf eine Flüssigkeit ausgeübter Druck sich nach allen Seiten gleichmäßig in der Flüssigkeit fortpflanzt. Wenn eine Flüssigkeit in ein zweischenkliges Gefäß (Abb. 31) eingefüllt ist und die Oberfläche der Flüssigkeit in beiden Schenkeln durch Kolben abgedichtet ist, gegen die die Flüssigkeit drückt (Abb. 31), so pflanzt sich der auf den Kolben p bei f ausgeübte Druck durch k , die Verbindungsstelle vom kleinen zum großen Schenkel, fort, und zwar gleichmäßig auf die Fläche F in einer Größe von P , welche zu p im selben Verhältnis steht wie F zu f , woraus sich ergibt

$$P : p = F : f.$$

Sind die Flächen F und f , zu Kolben ausgebildet und beweglich, aber gegen jeden Wasserverlust abgedichtet, so wird beim Niederdrücken des Kolbens im kleinen Schenkel von Position a zu Position b , also um das Volumen s_1 , der Kolben F eine Aufwärtsbewegung erfahren, die geringer ist als die Strecke s_2 , oder, genauer gesagt, die umgekehrt sich verhält wie die Flächeninhalte von $f : F$, also

$$F : f = s_1 : s_2.$$

Obwohl von Pasqual diese Entdeckung schon 1652 gemacht wurde, war es erst 1795 Bramah in London, der ein englisches Patent auf eine hydraulische Presse nahm, die nicht nur für Ölfabriken, sondern bald allgemeine Anwendung fand. Die Zeichnung der Patentschrift gibt gleichsam schematisch die Wirkung und die Arbeitsweise, sowie die auf die einfachste Form gebrachte Konstruktionsgrundlage für unsere

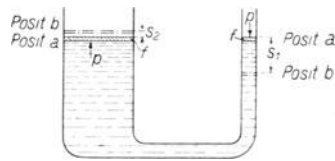


Abb. 31.

heute gebauten hydraulischen Pressen wieder, bei denen die Zusammenhänge zwischen Pumpe und Presse, die oft weit voneinander getrennt in verschiedenen Gebäuden aufgestellt sind, für den Uneingeweihten nicht mehr klar liegen. Bei den kleinen modernen Preßanlagen ist die Pumpe an der Presse selbst montiert. Größere Anlagen besitzen meist schon eine zweikolbige, zweistufige Pumpe mit mechanischem Antrieb, der auf eigenem Sockel montiert ist. Bei großen Ölmühlen, bei denen die Ölgewinnung der Hauptbetrieb ist, befindet sich die Pumpenanlage in einem eigenen Gebäudeteil.

Eine Übersicht über die für hydraulische Pressen in der Ölpresserei sich für die Praxis berechnenden Drucke ist in nachstehenden Tabellen gegeben.

Die Liste I enthält die entstehenden Drucke bei dem in Betracht kommenden Atmosphärendruck, der auf die Preßkolben ausgeübt wird, unter Berücksichtigung der Kolbendurchmesser in Kilogramm.

Die Liste II zählt die Drucke bei Seihpressen auf.

Als Hilfstabelle dient die Tabelle für Kreisflächen.

I. Liste über Kolbendrucke in Kilogramm.

Druck in Atmosphären	Kolbendurchmesser in Millimeter				
	250	300	360	380	400
	Kilogramm				
150	73 650	106 035	152 700	170 100	188 550
200	98 180	141 380	203 600	226 800	251 400
220	107 998	155 418	223 960	249 480	276 540
250	122 725	176 725	254 500	283 500	314 250
270	132 543	194 863	274 860	306 180	339 390
300	147 300	212 070	305 400	340 200	377 100
320	157 088	226 208	325 760	362 880	402 240
350	170 815	247 415	356 300	396 900	439 950

Druck in Atmosphären	Kolbendurchmesser in Millimeter					
	420	450	480	520	600	700
	Kilogramm					
150	207 750	238 500	271 500	318 555	424 050	577 200
200	277 000	318 000	362 000	424 740	565 400	769 600
220	304 700	349 800	398 200	467 214	621 940	846 560
250	346 250	397 500	452 500	530 925	706 750	962 000
270	363 950	429 300	488 700	573 400	763 290	1 038 960
300	415 500	477 000	543 000	637 110	848 100	1 154 400
320	443 200	508 800	579 200	679 584	904 540	1 231 360
350	484 750	556 500	633 500	743 295	989 450	1 346 800

Die in vorstehendem gegebenen Listen mögen für die Praxis durch Daten über die einzelnen zu verarbeitenden Rohstoffe und die Saaten ergänzt werden. Das Hektolitergewicht gibt an, was ein Volumen von 100 Liter Saat wiegt. Diese Zahl ist auch dann zur Errechnung der Leistungsmöglichkeit wichtig, wenn schon die rein maschinellen Faktorzahlen und die daraus gezogenen Berechnungen vorliegen. Der Ölgehalt ist bei der Füllung der Pressen zu berücksichtigen, denn es ist klar, daß man ölreiche Saaten höher füllen kann als ölärmere. Die Viskosität des Öles und des Erstarrungspunktes sind von geringerem Einfluß. Rizinusöl würde beispielsweise mit 203 gegenüber Hanföl mit 9,6 oder Sojabohnenöl mehr Widerstand der Pressung entgegensetzen, als wenn das Material sonst gleich wäre.

Eigenschaften einiger Öle und Saaten.

Name des Öls	Gewicht von 1 hl Saat kg	Ölgehalt der Saat in Gew. Proz.	Zahl, welche an- gibt, wievielmals das Öl bei 15° dickflüssiger ist als Wasser	Erstarrungs- punkt
Aprikosenöl	58	40—45	10	— 14
Banckulnußöl	47	47—65	—	0
Baumwollsamensöl	63	12—34	—	+ 5 bis — 6
Buchenkernöl	63 enthülst	22—41	17,5	— 17
Kokosnußöl (Copra)	62	60—75	—	+ 20
Krotonöl	48,8	30—45	—	— 16
Erdnußöl	62	38—50	—	— 4
Hanföl	54	30—36	9,6	— 26
Haselnußöl	55	50—65	18,4	— 18
Kürbiskernöl	40—70	24—41	20,5	— 15
Leinöl	70—75	30—38	9,5	— 18
Madiaöl	46	32—40	—	— 12
Maisöl	76	6—9	—	— 10
Mandelöl	59	44—53	17	— 15
Mohnöl	61	36—50	14	— 18
Olivenöl	—	56—70	21	+ 5
Palmkernöl	64	44—60	—	+ 20
Paranußöl	—	60—67	—	— 1
Purgirnußöl	55	30—45	11	— 10
Rizinusöl	56	40—70	203	— 10
Rüböl	65	32—44	16	— 2
Senföl	70	16—32	15	— 17
Sesamöl	63	35—60	—	0
Sojabohnen, südrussische Saat	—	12—17—20	—	+ 8 bis + 15
Spindelbaumöl	58	28—44	15,9	— 15
Sonnenblumenöl	44	22—35	12,4	— 17
Traubenkernöl	—	10—20	11	— 12
Walnußöl	44	40—65	9,7	— 25

III. Kreisflächen $\frac{\pi}{4} d^2$.

d	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Diff.
1,0	0,7854	0,8012	0,8171	0,8332	0,8495	0,8659	0,8825	0,8992	0,9161	0,9331	172
1,1	0,9503	0,9677	0,9852	1,003	1,021	1,039	1,057	1,075	1,094	1,112	19
1,2	1,131	1,150	1,169	1,188	1,208	1,227	1,247	1,267	1,287	1,307	20
1,3	1,327	1,348	1,368	1,389	1,410	1,431	1,453	1,474	1,496	1,517	22
1,4	1,539	1,561	1,584	1,606	1,629	1,651	1,674	1,697	1,720	1,744	23
1,5	1,767	1,791	1,815	1,839	1,863	1,887	1,911	1,936	1,961	1,986	25
1,6	2,011	2,036	2,061	2,087	2,112	2,138	2,164	2,190	2,217	2,243	27
1,7	2,270	2,297	2,324	2,351	2,378	2,405	2,433	2,461	2,488	2,516	29
1,8	2,545	2,573	2,602	2,630	2,659	2,688	2,717	2,746	2,776	2,806	29
1,9	2,835	2,865	2,895	2,926	2,955	2,986	3,017	3,048	3,079	3,110	32
2,0	3,142	3,173	3,205	3,237	3,269	3,301	3,333	3,365	3,398	3,431	33
2,1	3,464	3,497	3,530	3,563	3,597	3,631	3,664	3,698	3,733	3,767	34
2,2	3,801	3,836	3,871	3,906	3,941	3,976	4,011	4,047	4,083	4,119	36
2,3	4,155	4,191	4,227	4,264	4,301	4,337	4,374	4,412	4,449	4,486	38
2,4	4,524	4,562	4,600	4,638	4,676	4,714	4,753	4,792	4,831	4,870	39
2,5	4,909	4,948	4,988	5,027	5,067	5,107	5,147	5,187	5,228	5,269	40
2,6	5,309	5,350	5,391	5,433	5,474	5,515	5,557	5,599	5,641	5,683	43
2,7	5,726	5,768	5,811	5,853	5,896	5,940	5,983	6,026	6,070	6,114	44
2,8	6,158	6,202	6,246	6,290	6,335	6,379	6,424	6,469	6,514	6,560	45
2,9	6,605	6,651	6,697	6,743	6,789	6,835	6,881	6,928	6,975	7,022	47
3,0	7,069	7,116	7,163	7,211	7,258	7,306	7,354	7,402	7,451	7,499	49
3,1	7,548	7,596	7,645	7,694	7,744	7,793	7,843	7,892	7,942	7,992	50
3,2	8,042	8,093	8,143	8,194	8,245	8,296	8,347	8,398	8,450	8,501	52
3,3	8,553	8,605	8,657	8,709	8,762	8,814	8,867	8,920	8,973	9,026	53
3,4	9,079	9,133	9,186	9,240	9,294	9,348	9,402	9,457	9,511	9,566	55
3,5	9,621	9,676	9,731	9,787	9,842	9,898	9,954	10,01	10,07	10,12	6
3,6	10,18	10,24	10,29	10,35	10,41	10,46	10,52	10,58	10,64	10,69	6
3,7	10,75	10,81	10,87	10,93	10,99	11,04	11,10	11,16	11,22	11,28	6
3,8	11,34	11,40	11,46	11,52	11,58	11,64	11,70	11,76	11,82	11,88	7
3,9	11,95	12,01	12,07	12,13	12,19	12,25	12,32	12,38	12,44	12,50	7
4,0	12,57	12,63	12,69	12,76	12,82	12,88	12,95	13,01	13,07	13,14	6
4,1	13,20	13,27	13,33	13,40	13,46	13,53	13,59	13,66	13,72	13,79	6
4,2	13,85	13,92	13,99	14,05	14,12	14,19	14,25	14,32	14,39	14,45	7
4,3	14,52	14,59	14,66	14,73	14,79	14,86	14,93	15,00	15,07	15,14	7
4,4	15,21	15,27	15,34	15,41	15,48	15,55	15,62	15,69	15,76	15,83	7
4,5	15,90	15,98	16,05	16,12	16,19	16,26	16,33	16,40	16,47	16,55	7
4,6	16,62	16,69	16,76	16,84	16,91	16,98	17,06	17,13	17,20	17,28	7
4,7	17,35	17,42	17,50	17,57	17,65	17,72	17,80	17,87	17,95	18,02	8
4,8	18,10	18,17	18,25	18,32	18,40	18,47	18,55	18,63	18,70	18,78	8
4,9	18,86	18,93	19,01	19,09	19,17	19,24	19,32	19,40	19,48	19,56	7
5,0	19,63	19,71	19,79	19,87	19,95	20,03	20,11	20,19	20,27	20,35	8
5,1	20,43	20,51	20,59	20,67	20,75	20,83	20,91	20,99	21,07	21,16	8
5,2	21,24	21,32	21,40	21,48	21,57	21,65	21,73	21,81	21,90	21,98	8
5,3	22,06	22,15	22,23	22,31	22,40	22,48	22,56	22,65	22,73	22,82	8
5,4	22,90	22,99	23,07	23,16	23,24	23,33	23,41	23,50	23,59	23,67	9

Kreisflächen $\frac{\pi}{4} d^2$.

d	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Diff.
5,5	23,76	23,84	23,93	24,02	24,11	24,19	24,28	24,37	24,45	24,54	9
5,6	24,63	24,72	24,81	24,89	24,98	25,07	25,16	25,25	25,34	25,43	9
5,7	25,52	25,61	25,70	25,79	25,88	25,97	26,06	26,15	26,24	26,33	9
5,8	26,42	26,51	26,60	26,69	26,79	26,88	26,97	27,06	27,15	27,25	9
5,9	27,34	27,43	27,53	27,62	27,71	27,81	27,90	27,99	28,09	28,18	9
6,0	28,27	28,37	28,46	28,56	28,65	28,75	28,84	28,94	29,03	29,13	9
6,1	29,22	29,32	29,42	29,51	29,61	29,71	29,80	29,90	30,00	30,09	10
6,2	30,19	30,29	30,39	30,48	30,58	30,68	30,78	30,88	30,97	31,07	10
6,3	31,17	31,27	31,37	31,47	31,57	31,67	31,77	31,87	31,97	32,07	10
6,4	32,17	32,27	32,37	32,47	32,57	32,67	32,78	32,88	32,98	33,08	10
6,5	33,18	33,29	33,39	33,49	33,59	33,70	33,80	33,90	34,00	34,11	10
6,6	34,21	34,32	34,42	34,52	34,63	34,73	34,84	34,94	35,05	35,15	11
6,7	35,26	35,36	35,47	35,57	35,68	35,78	35,89	36,00	36,10	36,21	11
6,8	36,32	36,42	36,53	36,64	36,75	36,85	36,96	37,07	37,18	37,28	11
6,9	37,39	37,50	37,61	37,72	37,83	37,94	38,05	38,16	38,26	38,37	11
7,0	38,48	38,59	38,70	38,82	38,93	39,04	39,15	39,26	39,37	39,48	11
7,1	39,59	39,70	39,82	39,93	40,04	40,15	40,26	40,38	40,49	40,60	12
7,2	40,72	40,83	40,94	41,06	41,17	41,28	41,40	41,51	41,62	41,74	11
7,3	41,85	41,97	42,08	42,20	42,31	42,43	42,54	42,66	42,78	42,89	12
7,4	43,01	43,12	43,24	43,36	43,47	43,59	43,71	43,83	43,94	44,06	12
7,5	44,18	44,30	44,41	44,53	44,65	44,77	44,89	45,01	45,13	45,25	11
7,6	45,36	45,48	45,60	45,72	45,84	45,96	46,08	46,20	46,32	46,45	12
7,7	45,57	46,69	46,81	46,93	47,05	47,17	47,29	47,42	47,54	47,66	12
7,8	47,78	47,91	48,03	48,15	48,27	48,40	48,52	48,65	48,77	48,89	13
7,9	49,02	49,14	49,27	49,39	49,51	49,64	49,76	49,89	50,01	50,14	13
8,0	50,27	50,39	50,52	50,64	50,77	50,90	51,02	51,15	51,28	51,40	13
8,1	51,53	51,66	51,78	51,91	52,04	52,17	52,30	52,42	52,55	52,68	13
8,2	52,81	52,94	53,07	53,20	53,33	53,46	53,59	53,72	53,85	53,98	13
8,3	54,11	54,24	54,37	54,50	54,63	54,76	54,89	55,02	55,15	55,29	13
8,4	55,42	55,55	55,68	55,81	55,95	56,08	56,21	56,35	56,48	56,61	14
8,5	56,75	56,88	57,01	57,15	57,28	57,41	57,55	57,68	57,82	57,95	14
8,6	58,09	58,22	58,36	58,49	58,63	58,77	58,90	59,04	59,17	59,31	14
8,7	59,45	59,58	59,72	59,86	59,99	60,13	60,27	60,41	60,55	60,68	14
8,8	60,82	60,96	61,10	61,24	61,38	61,51	61,25	61,79	61,93	62,07	14
8,9	62,21	62,35	62,49	62,63	62,77	62,91	63,05	63,19	63,33	63,48	14
9,0	63,62	63,76	63,90	64,04	64,18	64,33	64,47	64,61	64,75	64,90	14
9,1	65,04	65,18	65,33	65,47	65,61	65,76	65,90	66,04	66,19	66,33	15
9,2	66,48	66,62	66,77	66,91	67,06	67,20	67,35	67,49	67,64	67,78	15
9,3	67,93	68,08	68,22	68,37	68,51	68,66	68,81	68,96	69,10	69,25	15
9,4	69,40	69,55	69,69	69,84	69,99	70,14	70,29	70,44	70,58	70,73	15
9,5	70,88	71,03	71,18	71,33	71,48	71,63	71,78	71,93	72,08	72,23	15
9,6	72,38	72,53	72,68	72,84	72,99	73,14	73,29	73,44	73,59	73,75	15
9,7	73,90	74,05	74,20	74,36	74,51	74,66	74,82	74,97	75,12	75,28	15
9,8	75,43	75,58	75,74	75,89	76,05	76,20	76,36	76,51	76,67	76,82	16
9,9	76,98	77,13	77,29	77,44	77,60	77,76	77,91	78,07	78,23	78,38	16

Für den Antrieb der Nebenapparate einer solchen Seiherpressen-anlage.

Liste über Wellendurchmesser

bei gegebener Leistung in Pferdekraften = N und Anzahl Umdrehungen
in der Minute = n .

Pferde- stärken = N	Anzahl Umdrehungen in der Minute = n												Pferde- stärken = N
	120	140	160	180	200	225	250	275	300	325	350	400	
	Wellendurchmesser in Millimeter												
4	55	50	50	50	50	45	45	45	45	40	40	40	4
6	60	55	55	55	50	50	50	50	50	45	45	45	6
8	65	60	60	55	55	55	55	50	50	50	50	50	8
10	65	65	60	60	60	55	55	55	55	55	50	50	10
12	70	65	65	65	60	60	60	55	55	55	55	50	12
16	75	70	70	70	65	65	65	60	60	60	60	55	16
20	80	75	75	70	70	70	65	65	65	60	60	60	20
25	85	80	80	75	75	70	70	70	65	65	65	60	25
30	85	85	80	80	75	75	75	70	70	70	65	65	30
40	95	90	85	85	85	80	80	75	75	75	70	70	40
60	105	100	95	95	90	90	85	85	85	80	80	75	60
80	110	105	100	100	100	95	95	90	90	85	85	85	80
100	115	110	110	105	105	100	100	95	95	90	90	85	100
150	130	125	120	115	115	110	105	105	105	100	100	95	150
200	140	135	130	125	120	120	115	115	110	110	105	105	200

Die Einzelteile einer hydraulischen Presse sind:

1. Der Preßzylinder, 2. Der Preßkolben, 3. Kolbendichtung, 4. Der Preßtisch, 5. Das Kopfstück, 6. Widerlager, 7. Säulen.

Der Preßzylinder ist aus einem Stück Gußstahl möglichst blasenfrei und fehlerlos gegossen, exakt gebohrt, gehobelt und in seinem Innern, wo der Preßkolben sich bewegt, geglättet. In der Führung für den Kolben ist der Ring für die Kolbendichtung, die Kolbenliderung eingefräst, in der die Dichtungsmanschette Platz findet. Der Preßkolben ist zylindrisch und gut poliert, um einen leichten Gang zu ermöglichen und die Manschette möglichst zu schonen. Er besteht aus sehr vorsichtig blasenfrei gegossenem Gußeisen mittlerer Härte und wird zuweilen mit einem Kupfermantel überzogen. Die Säulen sind gewöhnlich aus Schmiedestahl, unpoliert; das Kopfstück besteht aus Gußeisen, der Preßtisch aus Stahlplatten.

Man unterscheidet bei den offenen Pressen:

Packpressen (Marseiller Pressen),
Etagenpressen (Anglo-amerikanische Pressen),
Schachtelpressen (box-press).

Bei den geschlossenen Pressen:

Kastenpressen,
Trog- oder Ringpressen und
Seiherpressen.

Packpressen (Marseiller Pressen). Die Packpressen arbeiten im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Spindelpressen mit hydraulischem Druck. Da sie größere Leistungen erzielen sollen, befindet sich nicht

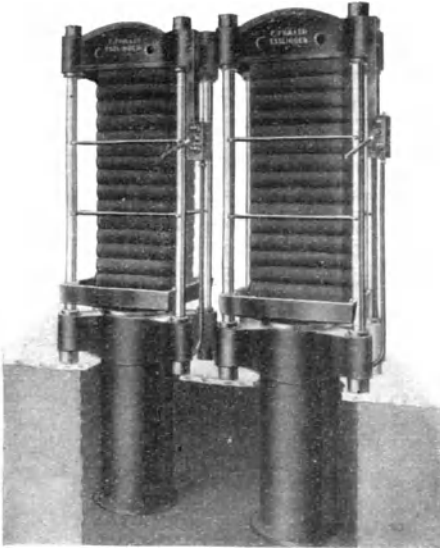


Abb. 32. Olivenpresse
(offene Packpresse).

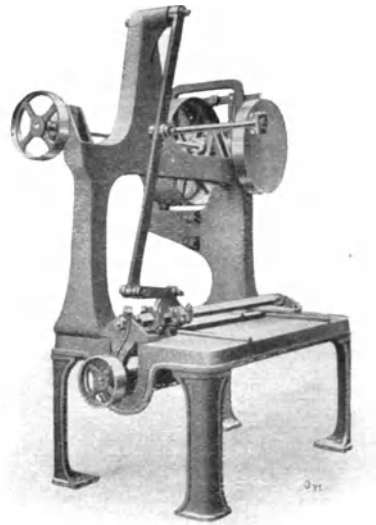


Abb. 34. Kuchenschneidemaschine
mit oberen Antrieb.

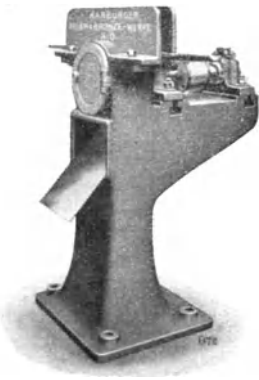


Abb. 33. Kuchenschneidemaschine
mit rotierendem Messer.

nur ein Preßpack in der Presse, es wird vielmehr eine ganze Reihe Preßpacke übereinander angeordnet (Abb. 32). Das Preßgut ist in rechteckigen Paketen von 2 bis 4 cm Dicke in Preßtücher verpackt. Das Herstellen der Preßpakete geschieht von Hand auf Arbeitstischen, auf denen mit einem Schiebermaß ein abgemessenes Quantum Saat auf das Preßtuch geschüttet wird, das der Arbeiter dann von allen vier Seiten nach oben einschlägt. Jedes Paket wird einzeln wie Backsteine zur Presse getragen oder gefahren und dort unter Dazwischenlegen von schmiedeeisernen Platten in die Presse geschichtet. Bei größeren Pressen

wird zwischen fünf oder sechs Pakete nochmals eine Zwischenplatte eingeschoben, die an den Säulen Führungen hat, so daß ein Schiefgehen der Presse vermieden wird. Da bei diesen offenen Pressen die Kuchenfläche bedeutend größer ist als die Kolbenfläche, so ist der ausgeübte Druck bedeutend geringer als das entsprechend zugeführte Druckwasser.

Die Kuchen haben infolgedessen besonders an den Rändern noch bedeutenden Ölgehalt, man beschneidet sie deshalb nach dem Herausnehmen aus dem Preßtuch durch eigene Schneidemaschinen (Abb. 33 u. 34).

Etagenpressen. Die Etagenpressen zeigen weitere Fortschritte. Die bei den Packpressen für fünf bis sechs Pack vorgesehenen Führungsplatten für jeden Preßkuchen sind eingebaut. Das Preßgut ist zwar

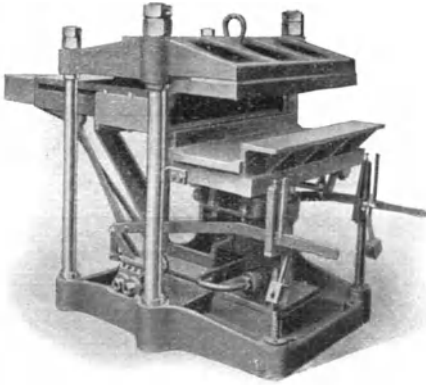


Abb. 35. Kuchenvorpresse.



Abb. 37.
Einfache offene Etagenpresse.

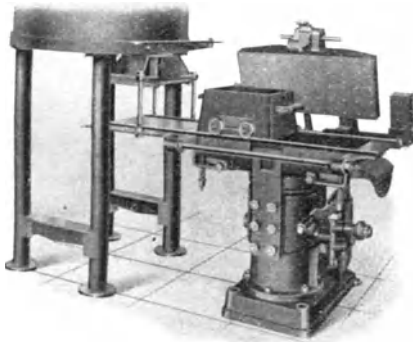


Abb. 36. Amerikanische Kuchenvorpresse
mit Vorwärmer.

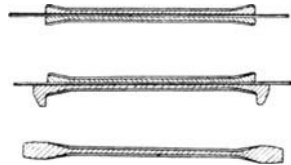


Abb. 38. Verschiedene Wülste
der Preßplatte.

auch noch in Tücher gepackt, aber nicht mehr allseits eingeschlagen. Es ist an zwei Seiten offen gelassen. Um ein Austreten des Preßgutes zu verhindern, sind die Zwischenplatten entsprechend ausgebildet, vor allem mit Randwülsten versehen. Die Kuchen werden nicht vom Arbeiter mit der Hand gemacht, sondern in sogenannten Kuchenvorpressen hergestellt, die teils von Hand, teils automatisch (Abb. 35) bedient werden. Die Pressen werden auch direkt mit dem Vorwärmer zusammenkonstruiert, wie die Abbildung einer amerikanischen Ausführung zeigt (Abb. 36). Die Pressung selbst erfolgt durch Dampf oder hydraulisch. Einer ein-

fache, offene, typische Etagenpresse ist in Abb. 37 wiedergegeben. Die Preßplatten sind verschieden konstruiert. Sie besitzen gegen den Rand

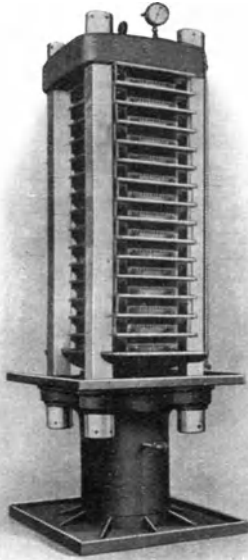


Abb. 39. Amerikanische Schachtelpresse.

der Platte einen irgendwie gestalteten Wulst (Abb. 38), der das Ausgleiten des Preßgutes verhindert und der auch verhindern soll, daß die Preßkuchen, wie bei den gewöhnlichen Packpressen, am Rande einen ölreichen Wulst behalten. Sie werden auf diese Weise mindestens ebenso weit ausgepreßt wie der übrige Teil des Kuchens, so daß sich ein Beschneiden erübrigt. Die Plattenfläche selbst ist irgendwie gewellt, auch mit Drainagen irgendwelcher Art und Form versehen, wodurch ein Abfließen des Öls erleichtert wird. Erwähnt sei noch, daß man auf dem Wege der immer anderen Ausbildung des Plattenrandes zu den geschlossenen Etagen-

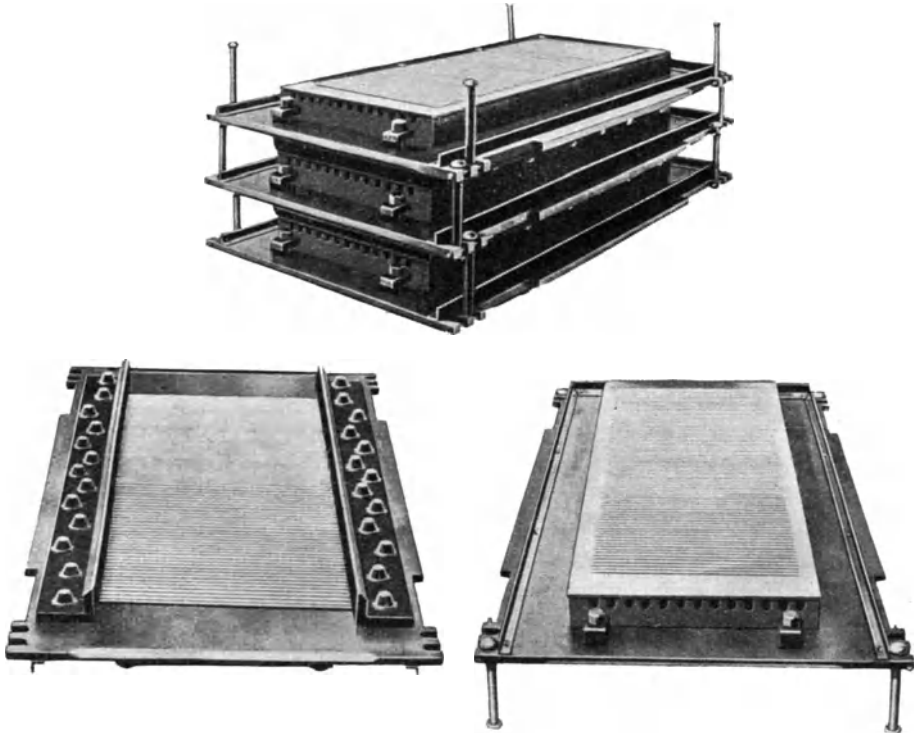


Abb. 40. Sonderausführung der Box der French Oil Mill.

pressen übergegangen ist. Wegen der bei den Etagenpressungen verwandten Preßtücher sei auf die allgemeine Besprechung über Preßtücher hingewiesen.

Amerikanische Schachtelpressen (box-press). Von der geschlossenen Etagenpresse bis zur amerikanischen Schachtelpresse (Abb. 39) besteht kein Schritt vorwärts. Es findet nur ein Wechsel in der Ausführungsform statt. Die einzelnen Preßplatten erhalten an zwei gegenüberliegenden Seiten an der Unterseite angebrachte Leisten, mit welchen sie in die nächst tiefer liegende Platte eingreifen und so einen vierseitig umschlossenen Kasten (box) bilden, wobei zwei Seiten vom Preßtuch und zwei Seiten von diesen Leisten gebildet sind. Eine Spezialausführung der box zeigt Abb. 40 der French Oil Mill Machinery. Auch für die Box-Pressen werden wie für die Etagenpressen Kuchenformer gleicher Art verwendet. Die größeren Box-Pressen sind ebenso wie die Schachtelpressen mit heizbaren Platten ausgerüstet.

Kastenpressen. Das typische der Kastenpressen (Abb. 41) ist, daß das Preßgut in einen siebtopfartigen, gußeisernen Kasten gepackt wird. Das Füllen des Einsatzes erfolgt umständlich von Hand. Es gestattet kein schnelles Arbeiten; infolgedessen werden auch keine große Leistungen erzielt. Die Pressen sind auch nur noch vereinzelt in den Betrieben vorzufinden. Man stellt sie ausnahmsweise für ganz besondere Zwecke, wie z. B. zum Pressen von Grieben, her.

Trog- oder Ringpressen. Bei den Trog- oder Ringpressen kommt nicht ein großer Kasten unter die Presse, sondern eine ganze Reihe niederer viereckiger Tröge; auch werden solche trogartigen Behälter dadurch gebildet, daß Ringe zwischen die Preßplatten zur Aufnahme des Preßgutes eingelegt werden. Die Arbeit mit den Pressen geht so vor sich, daß die Tröge, Preßringe, Formkästen oder auch Schubladen, daher auch Schubladenpressen genannt, mit dem in Preßtücher eingehüllten Material beladen und dann in die Etagen der Presse eingeschoben werden. Zu einem möglichst bequemen Aus- und Einschieben der Gefäße sind beiderseits Etagenführungen seitlich an die Presse an-

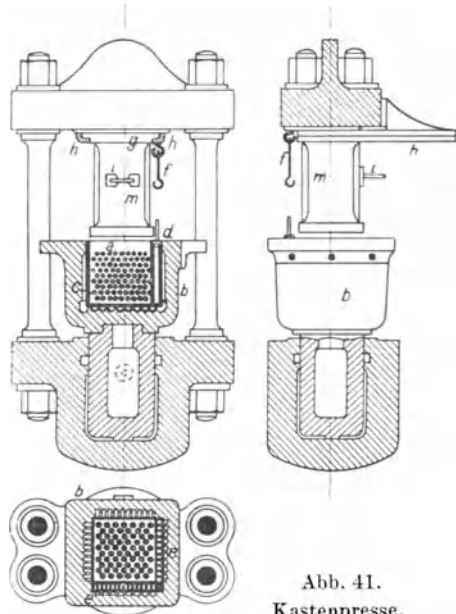


Abb. 41.
Kastenpresse.

gebaut, auf denen sich die Tröge auf den Schienen herausziehen lassen bzw. durch Hebel herausgeschoben werden (Abb. 42). Das Herausbringen der einzelnen Preßkuchen aus den Trögen geschieht durch Ausdrückvorrichtungen. Bisweilen sind die Kasten auch mit seitlichen Verschlüssen versehen, so daß besonders die ringförmigen Tröge aufgeklappt oder in zwei Teile zerlegt werden können. Die neueren Pressen haben alle durch Dampf erhitze Preßplatten. Bei den Ringpressen haben die Ringe seitlich Abflußöffnungen für das Öl, wobei die Saat lose eingebracht und nur mit Roßhaarpreßdeckeln bedeckt wird. Auch die Pressen mit den vielen Gefäßen zur Aufnahme des Preßgutes haben nicht die gewünschte Leistungsfähigkeit. Sie erfordern zu viel Be-

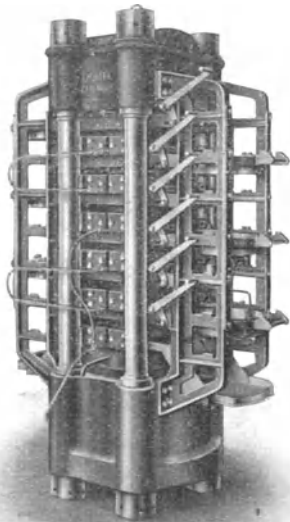


Abb. 42. Schubladepresse.

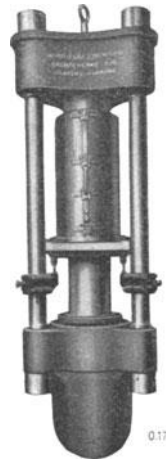


Abb. 43. Seiherpresse.

dienungspersonal. Die Verbesserung dieser Pressen, von den Ringpressen ausgehend, ist daher so durchgeführt, daß nicht mehr einzelne niedere Ringe, sondern die ganze Höhe der Presse einnehmende einzelne Ringe oder Töpfe, technisch Seiher genannt, gebaut werden.

Seiherpressen. Die Seiherpressen sind heute die wichtigsten und meist verwendeten Pressen. In allen großen Betrieben, wo es das Material irgendwie gestattet, werden diese bei Neueinrichtungen verwendet. Den einfachsten Typ einer Seiherpresse zeigt die Abb. 43. Wer zuerst die Seiherpresse erfunden hat, ist heute noch nicht klargestellt. Einer der ersten war jedenfalls Fritz Müller, Eßlingen, dessen Firma auch heute noch Spezialist im Bau von Seiherpressen ist, obwohl nicht nur in Deutschland, sondern auch auf der ganzen Welt jetzt Seiherpressen in den verschiedensten Ausführungen gebaut werden. Die

Arbeitsweise der Seiherpressen ist folgende: Das gewärmte Preßgut wird in den Seiher unter einem Vorstopfer oder Lader (Abb. 44) eingebracht. Das am Vorwärmer befindliche Drehmaß gibt die jeweils abgemessene Menge Saat in den Seiher, der Vorstopfer drückt sie mit geringem Druck ein und geht wieder aus dem Seiher heraus, worauf ein Roßhaardeckel und eine Preßplatte eingelegt wird und darüber nochmals ein Roßhaardeckel zu liegen kommt. Hierauf erfolgt von neuem das Einschütten eines Maßes Saat, abermaliges Feststopfen, abermaliges Auflegen von Preßdeckel und Preßplatte und wieder eines Preßdeckels. Dieses wiederholt sich bis der Seiher gefüllt ist. Mit dem Preßkolben wird darauf von unten zusammengedrückt, bis das Gut im Seiher selbst Platz hat. Der so gefüllte Seiher wird mit dem Wagen unter die Hauptpresse gebracht, wo unter langsamem Hochgehen mit dem Druck ein Auspressen des Preßgutes bis auf durchschnittlich 6 bis 10 Proz. des Ölgehalts erfolgt. Abb. 45 zeigt eine solche Konstruktion. Vorstopfer und Ladepresse sind nebeneinander angeordnet. Man bedient sich eines Hilfsseiher, der gedreht wird. Aus ihm preßt der Kolben die Füllung in den Hauptseiher, der auf dem Wagen zur Presse geht. Nach dem Auspressen wird der Seiher wieder herausgenommen.

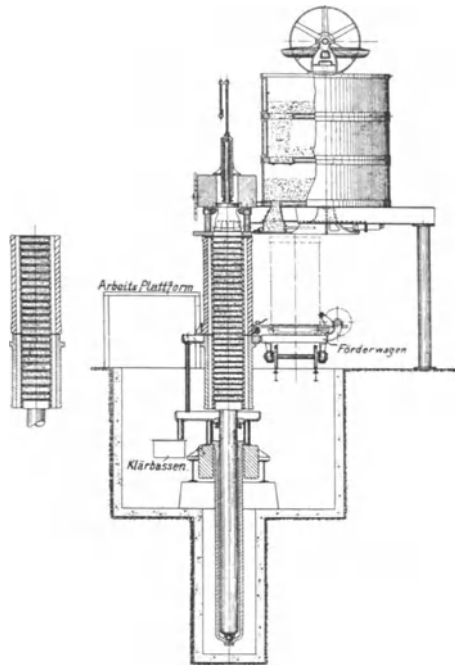


Abb. 44. Arbeitsweise der Seiherpresse.

Die festgepreßten Kuchen müssen nun durch eine Ausdrückvorrichtung, einem Ausstoßer, wieder herausgedrückt werden. Es wird entweder mittels des Vorstopfers bzw. der Vorpresse, oder wo eine größere Reihe von Pressen im Betrieb ist, durch eine eigene Ausdrückvorrichtung bewirkt. Der Stoß der aufeinanderliegenden Preßkuchen, Preßdeckel und Preßplatten wird schließlich von einem Arbeiter von Hand auseinandergenommen.

Bevor auf die einzelnen Systeme der verschiedenen Seiherpressen bauenden Firmen eingegangen wird, müssen die einzelnen Teile einer solchen Anlage etwas näher betrachtet werden. Als erstes und wesentliches der Preßseiher selbst. Die gewöhnliche Form des Seiher ist, wie Abb. 46 zeigt, zylindrisch und besteht bei einfachen Seihern aus einem

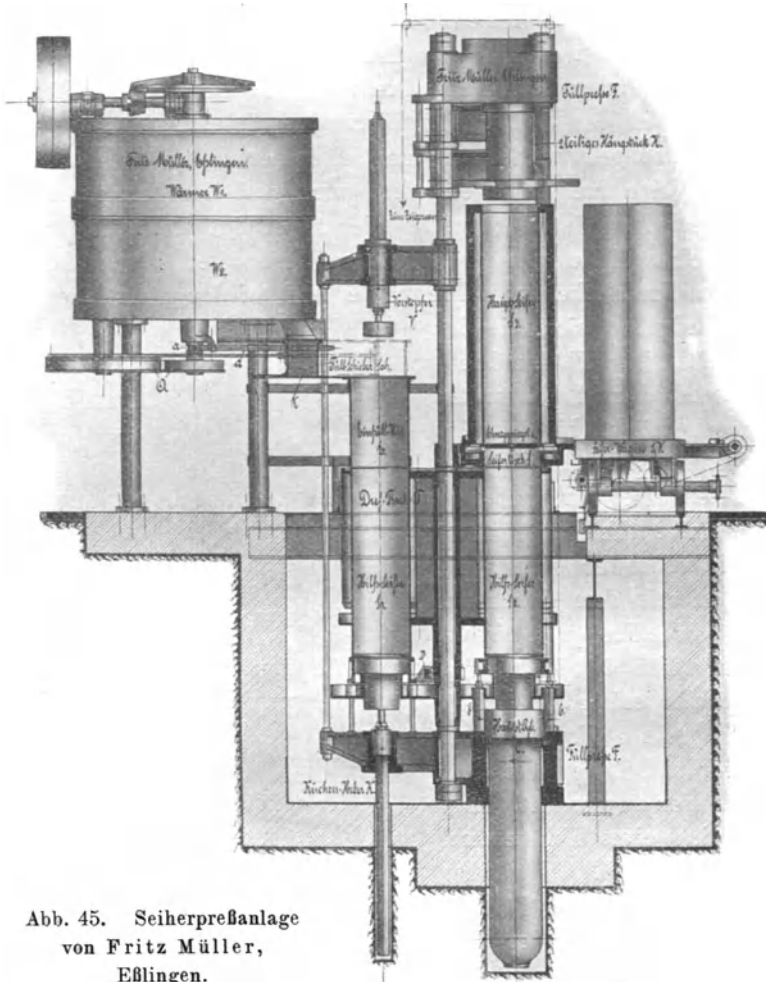


Abb. 45. Seiherpreßanlage
von Fritz Müller,
Eßlingen.



Abb. 46.
Seiher mit Blechmantel.

durchlochten Zylinder von 800 bis 2000 mm Höhe und 200 bis 800 mm Durchmesser, in den Löchern von $\frac{1}{3}$ bis 1 mm im Durchmesser gebohrt sind. Da durch diese Löcher bei Aufsetzen von höherem Druck das Öl herausspritzt, so ist um den Seiher ein Blechmantel gelegt, an dem das Öl anprallt und abläuft. Der Mantel hat einen etwa fingerbreiten Abstand vom Seiher selbst. Die Zweiteilung von Seiher und Seihermantel ist jedoch nur für kleine Seiher, die nicht unter zu hohem Druck stehen und nicht so hoch sind, praktisch. Bei größeren Pressen wird Seiher

und Mantel zusammengebaut, man spricht von Doppelseihern. Während beim einfachen Seihers mit getrenntem Mantel der Seihers mit den Öffnungen sehr stark ausgeführt und der Mantel nur aus Stahlblech ist, ist es beim Doppelseihers umgekehrt. Der innere durchbrochene Teil des Doppelseihers ist schwachwandig, der äußere Mantel ist widerstandsfähig und berechnet, dem Druck des Kolbens zu widerstehen. Die Doppelseihers bestehen ursprünglich nicht aus einem Stück, sondern aus mehreren schweren Stahlringen, welche ohne Schweißnaht auf allen Seiten genau abgedreht wurden und in heißem Zustande auf den verschieden gestalteten Einsatz geschrumpft sind.

Die Ausführungsformen der verschiedenen Konstruktionsfirmen und Erfinder sind fast ebenso zahlreich wie die für die Preßplatten gefundenen Formen. Abb. 47 zeigt einen Doppelseihers mit runder Innenwand. Man baut auch solche für eckige Kuchen und solche, bei denen die Außenseihers nicht aus einem heiß aufgezogenen Stahlmantel oder Ring bestehen, sondern aus einer ganzen Reihe schmaler Stahlringe, zwi-

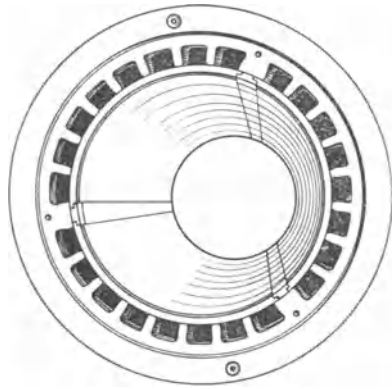


Abb. 47. Konstruktion eines Doppelseihers.

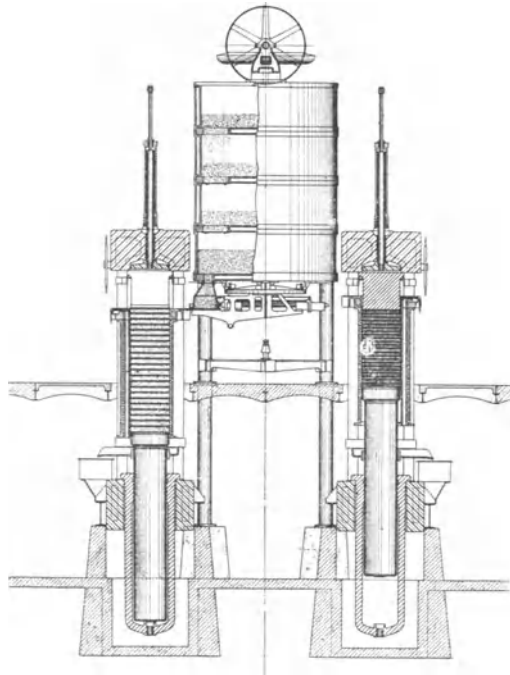


Abb. 48.

Anordnung des Vorwärmers zwischen zwei Pressen.

schon denen der Innenmantel nach außen frei liegt. Die Bohrungen des Innenmantels hat man, in dem Bestreben den Abfluß des Öls möglichst zu erleichtern und die Widerstandsfähigkeit des ganzen Zylinders nicht zu stark zu schwächen, auf verschiedenste Weise konstruiert.

Die Unterschiede der Seiherpresseanlagen bestehen in der Anordnung der einzelnen Teile, wie des Vorwärmers mit der automatischen Maßeinrichtung, des Vorstopfers, der Presse und der Ausdrückvorrichtung.

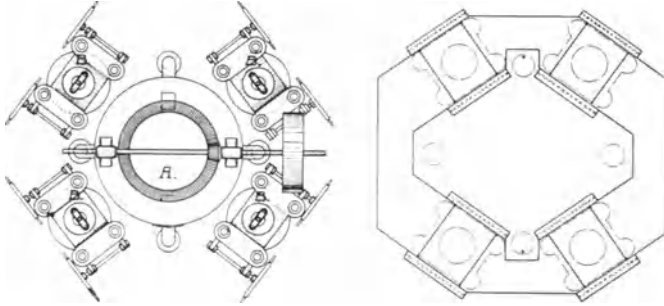


Abb. 49. Anordnung von vier Pressen um einen Vorwärmer.

So ist der Vorwärmer einmal direkt zentrisch über der Presse angeordnet, während er in der Abb. 48 zwischen zwei Pressen aufgestellt ist und bei der Draufsicht (Abb. 49) vier Pressen um ihn gelagert sind. Die Vorpresser, Hauptpresse und Ausdrücker sind teils voneinander völlig getrennt. Wärmepfanne und Laderpresse, die für sich liegen, wie die Abbildungen über ganze Presseanlagen zeigen, und der gefüllte Seiherr werden auf Wagen, die von Hand (Abb. 50) oder durch Kraft oder elektrisch bedient werden, zur Presse gefahren, um, nachdem die Pressung vollzogen, zu einer

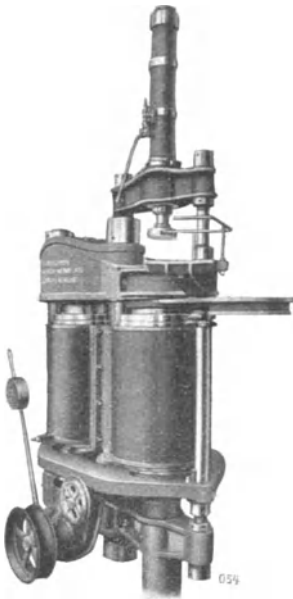


Abb. 51.
Drehpresse mit zwei Seihern.

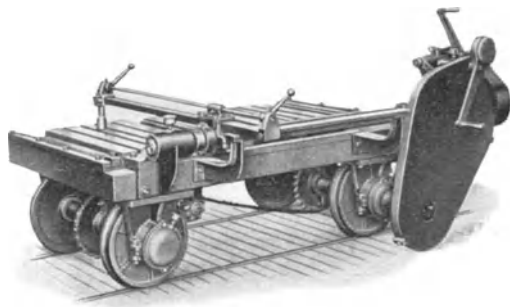


Abb. 50. Transportwagen.

Ausdrückvorrichtung oder, bei kleineren Betrieben, wo auch der Vorstopfer zum Ausdrücken eingerichtet ist, zum Vorstopfer zurückgebracht zu werden.

Seiher-Drehpressen. Wenn Lader und Presse beieinander angeordnet sind, braucht der Seiherr nicht auf einen Wagen geladen zu

werden. Zwei Seiher sind so miteinander verbunden, daß sie sich um die eine Säule der Hauptpresse drehen, was bei kleineren Seihern von Hand, bei größeren natürlich maschinell durchgeführt werden muß, wobei die Seiher gewöhnlich auch auf Kugellager laufen. Abb. 51 zeigt eine derartige Seiher-Drehpresse der G. u. R. Körbers Eisenwerke in Harburg.

Compoundpressen. Das Füllen und Entleeren eines Seiher dauert auf den Drehpressen 10 Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde, während das Pressen selbst das Doppelte bis Dreifache der Zeit, wenn nicht mehr, je nach der Saat, in Anspruch nimmt. Füll- und Entleerapparat sind daher lange Zeit unbeschäftigt. Um diesen Zeitverlust zu vermeiden, hat man Pressen konstruiert, wo der Füll- und Ausdrückapparat nicht nur unter Niederdruck füllt und ausdrückt, sondern auch die Niederdruckarbeit der Hauptpresse leistet, so daß die Hauptpresse nur mit Hochdruck zu arbeiten braucht.

Eine solche Kombinierung ist die Gröbersche Zweipressenbatterie, die aus zwei Drehpressen besteht, zwischen denen ein Füll- und Entleerapparat eingebaut ist. Es ist dadurch möglich, die Seiher doppelt solange unter der Effektivpresse zu lassen. Auch Amerika, das bisher den Etagen- und Boxpressen den Vorzug gegeben hat, baut jetzt Seiherpressen. Es schenkt den deutschen Ölmühleneinrichtungen mit ihren Pressen und auch wegen der Extraktion mit Recht große Aufmerksamkeit.

3. Kontinuierliche Pressen.

Bei den bisher genannten Pressen kann von einer kontinuierlichen Arbeit nicht die Rede sein. Das Vorpressen, das Füllen, das Hauptpressen, das Leeren der Pressen, sind, sowohl zeitlich als auch räumlich voneinander getrennte Arbeiten, wobei für die einzelnen Arbeiten besondere Maschinen in Frage kommen. Der Traum des Pressenkonstruktors ist die kontinuierliche Arbeitsweise, das Ideal auch hier, die gemahlene Saat oben einzuwerfen und unten entölt ausgestoßen zu erhalten, zwangsläufig von einer Maschine, ohne Menschenhandarbeit und Beaufsichtigung. Bei den kontinuierlichen Pressen ist noch alles in regstem Fluß, während die anderen Pressen in ihren prinzipiellen Anordnungen in ihrer Entwicklung als abgeschlossen betrachtet werden können und nur in Einzelheiten noch verbesserungsfähig sind. Auch bei den kontinuierlichen Pressen hat man zu unterscheiden zwischen solchen, die mit hydraulischem Druck arbeiten, und solchen, die mechanischen Antrieb besitzen.

H. Bessemer und J. Haywood¹⁾ haben zuerst eine kontinuierliche Presse in ihrem Patent beschrieben. Ein Kolben wird in einen siebartigen Zylinder gepreßt, der sich gegen das Ende zu verjüngt, wodurch das Preßgut allmählich einem beträchtlichen Druck unterliegt.

¹⁾ Engl. Pat. 12611.

Müller, Eßlingen¹⁾, hat später versucht, in einem liegenden Preßseihier kontinuierlich zu entölen. Es läuft dabei eine Vollwalze in einer Hohlwalze, die sich auf zwei in ihr befindliche, im Gestell gelagerte Friktionswellen stützt, sie ist fein gelocht und beiderseitig mit vorspringenden, die Vollwalze umfassenden Seitenscheiben versehen. Der

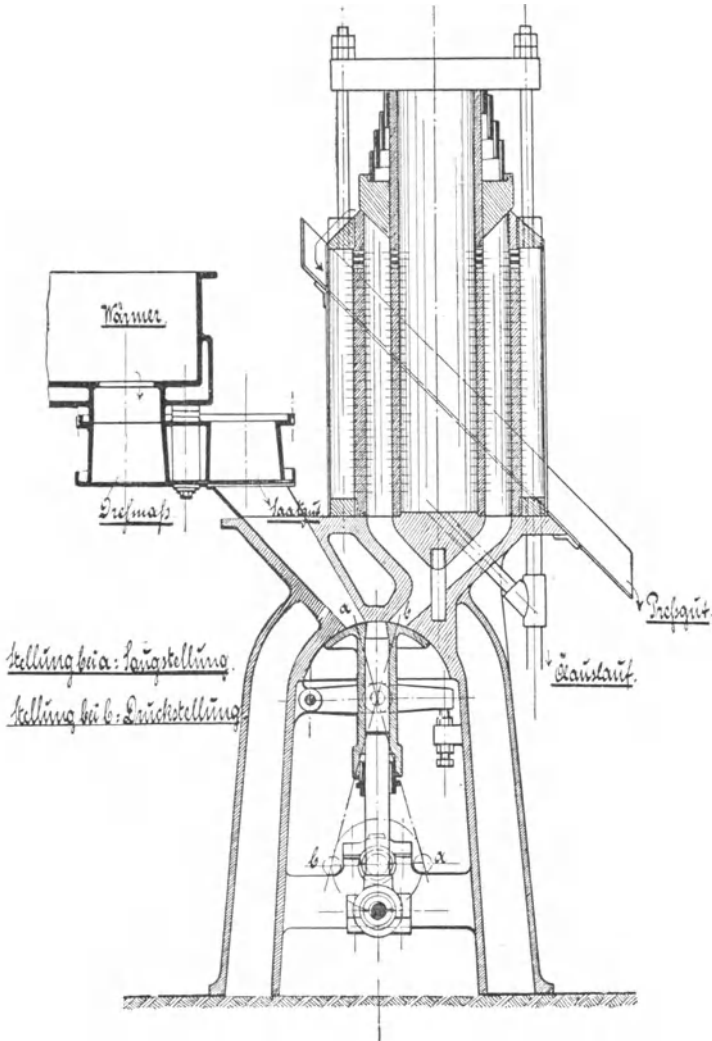


Abb. 52. Kontinuierliche Presse von Fritz Müller, Eßlingen.

Raum zwischen beiden exzentrisch gelagerten Walzen erweitert sich von einer einzigen Stelle aus beiderseits sichelförmig. Das zu pressende Material wird an der weitesten Stelle aufgegeben, durch die beiden sich mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit drehenden Walzen bis zur engsten Stelle hin mit fortgezogen und dabei mehr und mehr ausgepreßt, um

¹⁾ D. R. P. 26 343, 35 781.

dann wieder in den sich allmählich erweiterten sichelförmigen Hohlraum zu gelangen, aus welchem es durch einen Abstreicher entfernt wird. Das ausgepreßte Öl fließt durch die feinen Löcher der Rinnwalze in das darunter stehende Sammelgefäß. Eine weitere Konstruktion von Müller ist in der Abb. 52 wiedergegeben.

W. Fritsche¹⁾ hat eine rotierende Keilpresse konstruiert, wobei das Preßgut aus einem Fülltrichter in eine an einer rotierenden Scheibe angebrachte Nut gedrückt wird, in welcher es durch einen an derselben Scheibe befestigten Keil zu verbleiben gezwungen wird. Beim Umdrehen der Scheibe muß das auszupressende Material den Druck eines Widerlagers aushalten und einen sich sichelförmig verjüngenden Raum passieren, wodurch das Auspressen erfolgt.

J. M. Tissot²⁾ hat schon 1877 ein Patent auf eine kontinuierliche Presse, die eine Kombination von Druckwalzen und Filtertüchern darstellt. Zwei endlose Filtertücher sind über zwei Systeme von Walzen derart gespannt, daß das auf das untere Filtertuch gebrachte Preßgut durch das sich nähernde obere Filtertuch allmählich verdichtet und ausgepreßt wird, bis endlich beim Durchgang der beiden Filtertücher durch die belasteten Druckwalzen die vollständige Auspressung des zwischen den Tüchern eingeschlossenen Materials stattfindet. Da der ausgeübte Druck mit dieser Maschine sehr gering ist, so kommt sie für den allgemeinen Gebrauch nicht in Frage.

Dujardin hat eine Walzenpresse konstruiert, welche ohne Filtertücher nur mit zwei gegeneinandergepreßten Walzen arbeitet, die aus fein gelochten Blechen gebildet werden.

Berggreen³⁾ hat eine kontinuierliche Presse, die stehend ist, bei der oben durch einen Trichter das Material eingebracht wird. Die Presse besteht wiederum aus einem sich verjüngenden Siebzylinder, in dem eine Schraubenwelle geht, die mit ihren Schraubenflächen das Gut nach abwärts befördert und es entsprechend der Verjüngung auspreßt, wobei auch die Welle hohl und durchbrochen ist, so daß das Öl sowohl durch die Zylinderwand als auch durch die durchbrochene Wand der hohlen Welle austreten kann.

Die American Process Compagny in New York hat eine ähnliche, nur umfangreichere Maschine vom gleichen Prinzip, deren Zylinder liegend sind.

Alle diese Pressen sind heute nicht mehr im Gebrauch. Die kontinuierlichen Pressen, die heute gebaut werden, sind die Anderson-Pressen, die in Amerika Eingang gefunden und auch in Deutschland von den Krupp-Grusonwerken gebaut werden.

Die Anderson-Presse unterscheidet sich von den bisher besprochenen kontinuierlichen Pressen vor allem dadurch, daß der Mantel, in dem

¹⁾ D. R. P. 16 549. — ²⁾ D. R. P. 39. — ³⁾ D. R. P. 65 165.

die Schnecke sich bewegt, nicht konisch zuläuft, sondern gerade ist. Der Mantel oder Preßbehälter ist ein Stabseiher. Die einzelnen Stäbe sind in zwei Reihen angeordnet, deren jede durch starke Bänder zusammengehalten werden. Durch Abheben der oberen Hälfte der Bänder ist es möglich, den Preßseiher zu öffnen und das Innere der Presse zu kontrollieren. Die Preßspindel, die, in dem Teil, wo sie im Seiher liegt, die Gestalt einer Schnecke hat, liegt horizontal. Das Eingeben des Materials geschieht durch die in der Abb. 53 deutlich sichtbare, über der Presse aufgehängte Rinne, die ebenfalls ein Schneckengetriebe und Doppelmantel hat, so daß sie durch Dampf heizbar ist, um das Saatgut warm zu halten. Am Ende der Rinne liegt der Füllschlauch, der das Material in den Seiher gibt. Die Schraube ist durch Riemen

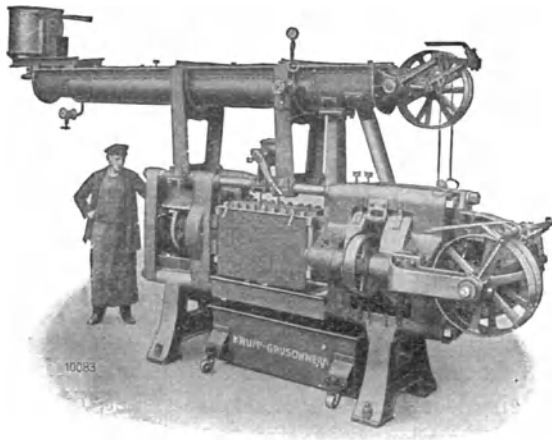


Abb. 53. Kontinuierliche Presse nach Anderson.

derart angetrieben, daß beim Vorwärtsbewegen des Preßgutes der auf dieses ausgeübte Druck sich fortlaufend erhöht, bis die Höchstgrenze, auf die sie eingestellt, erreicht ist. Wird der Druck aus irgend einem Grunde überschritten, so sorgt der Riemen der in der Abbildung gut sichtbar eingebauten Riemenscheibe mit erhöhten Rändern, indem darauf der Riemen zum Gleiten kommt, dafür, daß Bruch vermieden wird. Die Welle, die in dem hohlen Schneckengetriebe geht, geht nunmehr intermittierend. Trotz dieser Vorrichtung kommen doch gelegentliche Brüche an einzelnen Teilen vor.

Schneiders Seiherpresse. Die ununterbrochen arbeitende Doppelseiherpresse Bauart Schneider, die wieder eine typische hydraulische Presse ist, beruht auf ein anderes Prinzip als das der eben beschriebenen Schneckenpressen. Auch sie arbeitet kontinuierlich. Das Material wird oben eingeführt, geht allmählich nach unten, wird dabei immer höherem Druck ausgesetzt, um dann allmählich unten angelangt, freigegeben zu werden. Die Abb. 54 zeigt eine solche Presse mit Vorwärmer usw., während die Abb. 55 einen Durchschnitt durch den Pressenteil der Kruppschen gibt, wo man den Weg des Preßgutes verfolgen kann. Das zerkleinerte, in der Wärmepfanne angewärmte Preßgut läuft regelmäßig durch das Rohr *n* zu und wird von dem Rührer *h* in den Raum zwischen dem Außen- und Innenseiher verteilt. Hier

beim Vorwärtsbewegen des Preßgutes der auf dieses ausgeübte Druck sich fortlaufend erhöht, bis die Höchstgrenze, auf die sie eingestellt, erreicht ist. Wird der Druck aus irgend einem Grunde überschritten, so sorgt der Riemen der in der Abbildung gut sichtbar eingebauten Riemenscheibe mit erhöhten Rändern, indem

preßt der Kolben *m* das Gut zusammen, verdichtet es in dem nach unten zu immer enger werdenden Zwischenraum mehr und mehr, so daß das Öl nach innen und außen durch die Seihewände austritt. Die Spaltweite des Zwischenraumes kann am unteren Ende durch Tiefer- oder Höherstellen des äußeren Seihers verengert oder erweitert werden, wodurch der Druck auf das Preßgut zu- oder abnimmt. Der Kolben bewegt sich abwechselnd durch das Umsteuerventil *r* und das Gestänge *s* selbsttätig auf und ab und gibt dadurch regelmäßig den oberen

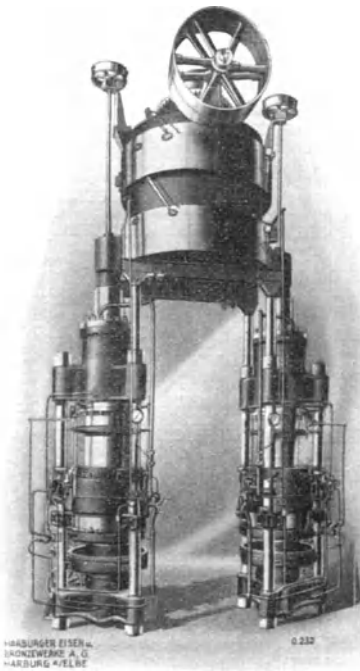


Abb. 54. Selbsttätige automatische Seiherpresse.

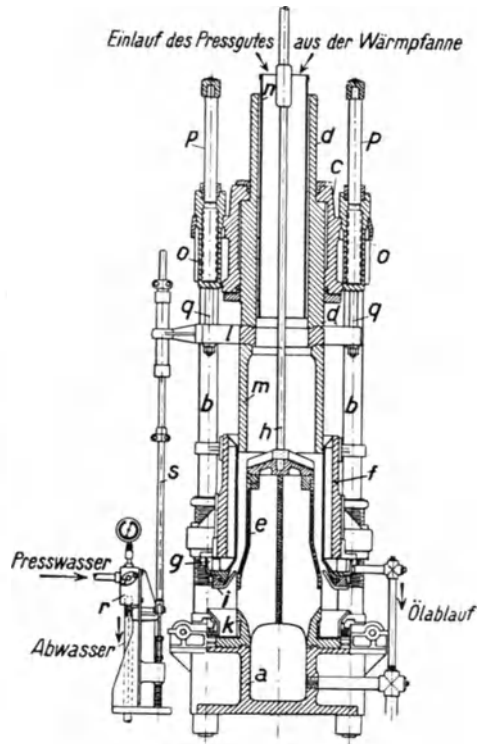


Abb. 55. Durchschnitt der automatischen Seiherpresse von Krupp.

Teil zur Neuauffüllung mit Preßgut frei. Das Tiefer- und Höherstellen des äußeren Seihers zur Einstellung der unteren Spaltweite erfolgt durch Einrücken einer Kupplung und braucht allgemein nur bei Betriebsbeginn vorgenommen zu werden.

Zum Schluß sei noch ein Verfahren von Ph. Schneider zur Gewinnung von Öl aus Ölsaaten u. dgl. erwähnt, bei dem die Ölsaaten in einer Presse gepreßt werden, deren Siebplatten, Zylinder, Preßdruckstücke usw. luftdicht nach außen abgeschlossen sind und mit einer Saugvorrichtung in Verbindung stehen, wodurch das gewonnene Öl unterhalb der Presse in einen Vakuumkessel gelangt, in welchem es

dauernd, also auch während des Frischfüllens der Presse, unter Luftabschluß gehalten wird. Bekanntlich muß zu Beginn der Pressung der Druck langsam gestaltet werden, um das Material zusammenzupressen und die Luft herauszudrücken, ohne daß Preßgut mitgeführt wird. Dieses langsame Pressen sucht er dadurch zu vermeiden, daß er das Material evakuiert. Die Zeichnung (Abb. 56) gibt schematisch eine solche Ablage wieder. *a* stellt eine Seierpresse mit selbsttätigem Betrieb wie oben beschrieben

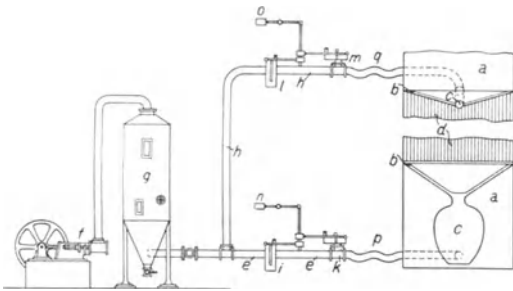


Abb. 56.

Gewinnung von Öl, Verfahren von Ph. Schneider.

dar, *b* sind Sammelkanäle, *c* Ölräume. Bei *d* sind Sieblöcher oder Sitze angebracht, durch welche die Flüssigkeit hindurchtreten kann. Das Öl, das sich bei *c* angesammelt hat, wird durch die Leitung *e* bzw. *h* mittels der Pumpe *f* in das Vakuumgefäß *g* gesaugt. Die Leitung *e* hat eine Abzweigung *h*, die zur Seierpresse *a* führt, durch welche die Luft aus der Presse aufgesaugt werden kann. An den Leitungen *e* und *h* sind die Ventile *l* und *k* bzw. *l* und *n* vorgesehen. Zur Betätigung des Ausrückhebels *n* bzw. *o* wird die Leitung nach dem Vakuumapparat verschlossen und die Luftzuführung nach der Presse *a* gleichzeitig hergestellt. Die Absaugrohre sind bei *q* und *r* beweglich eingerichtet. Schwenkt man den Siebteil *d*, welcher sich unter vermindertem Luftdruck befindet, mitsamt dem Ölkuchen heraus und läßt die Luft durch Umstellen des Hebels *o* hinzutreten, so kann der Preßkuchen abfallen.

Hilfsapparate für Pressen.

Preßtücher. Der Betrieb der Pressen, besonders der hydraulischen, erfordert die Benutzung einer Reihe Maschinen und Materialien. Für die meisten Pressen sind Preßtücher oder Preßdeckel notwendig. Das Gewebe und das Material, aus welchen sie bestehen, muß bestimmte Eigenschaften haben. Als Ausgangsmaterial kommen tierische Haare, wie die Haare von Pferd, Kamel, Rind, Ziege und Schaf, in Frage. In zweiter Linie kommt Baumwolle in Betracht, die mehr für ebenfalls in der Ölpresserei gebrauchte Filtertücher benutzt wird. Die besten Preßtücher und Preßdeckel sind die aus den Schweif- und Mähnenhaaren der Pferde. Rind- und Ziegenhaare sind, da kürzer und feiner, weniger geeignet und haften auch dem Kuchen mehr an, Baumwolltücher haben nicht die nötige Festigkeit und reißen daher schnell. Die Preßstoffe sind, sofern sie aus feinerer Faser hergestellt, gewebt, sonst.

geflochten. Für Topf- und Seierpressen sowie auch für Marsseiler Pressen werden die Preßtücher und Deckel schon in der benötigten Form von den Fabriken geliefert. Gegen den Verschleiß der Preßtücher stellen D. u. W. Hillers¹⁾ Abdichtfilterdeckel für Ölpresen her, wobei der aus Faserstoff bestehende Filterdeckel an seinem Rande mit einer Metallfassung versehen ist. Die Metalleinfassung kann aus einem den Rand des Deckels U-förmig umgreifenden Blechstreifen aus Kupfer oder anderem Metall bestehen. Um die Festigkeit bzw. die Haltbarkeit des dünnen Metallstreifens zu erhöhen, verbesserten sie den Deckel dadurch, daß sie²⁾ über den Metallstreifen noch einen massiven Metallring zogen, wobei, zur Erhöhung des Zusammenhanges zwischen Gewebe, Metallstreifen und Metallring, der Metallring auf der einen Seite mit einer Rille versehen wurde, in die der Metallstreifen eingreift.

Pumpwerke. Für die hydraulischen Pressen sind zur Druck-erzeugung hydraulische Pumpen nötig, die von allen Fabrikanten und in allen Ländern fast gleich hergestellt werden. Für einfache kleine Pressengenügen Pumpen mit einem Kolben für Handbetrieb oder Kraftbetrieb allgemein bekannter Ausführung oder auch ventillose Pumpen (Abb. 57). Für größere Anlagen sind mehrkolbige oder mehrstufige Pumpen im Gebrauch,

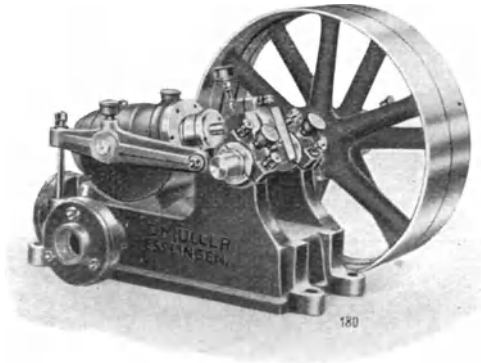


Abb. 57. Ventillose Schwingpumpe.

um verschiedenen Druck nebeneinander erzeugen und um auch hohe Drucke von 300 bis 400 Atm. aufbringen zu können, sowie um es zu ermöglichen, den Druck beliebig zu variieren. So ist es zur Zeitersparnis nötig, nach dem Beschicken der Presse zur Überwindung des sogenannten toten Raumes bis das Preßgut an dem Preßkopf anliegt, möglichst rasch den Kolben steigen zu lassen, wozu viel Wasser in kurzer Zeit nötig ist, dagegen nur so viel Druck, um das Eigengewicht des Kolbens und des darauf lastenden Gutes zu überwinden. Wenn die Presse aber einmal Spannung zeigt, so muß sich der Zulauf des Wassers durch die Pumpe sofort verringern lassen, um ein Platzen der Preßtücher zu vermeiden. Diese verschiedenen Leistungen werden am besten erreicht, wenn man eine große Pumpenanlage hat, in der man mit Kolben von verschiedenen Durchmesser arbeitet. Es sind daher meist drei bis

¹⁾ D. R. P. 388 154, 25. Juni 1922 [12. Januar 1924]. — ²⁾ D. R. P. 388 155, 9. März 1923 [12. Januar 1924].

vier Kolben vorhanden (Abb. 58). Bei vorgelegten Akkumulatoren arbeiten die zwei äußeren Kolben auf Niederdruck und die beiden inneren auf Hochdruck. Sind drei Drucke nötig, so arbeitet einer der inneren Kolben auf Mittel- und der andere auf Hochdruck. Der Antrieb der Kolben erfolgt nicht wie bei den einfacheren Pumpen durch Exzenter, sondern durch Kurbel, stets durch eine Riemenscheibe und nur in einigen ameri-

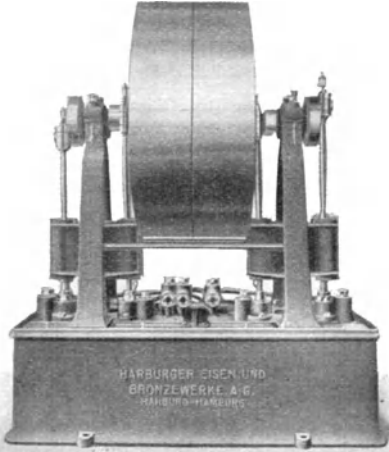


Abb. 58. Vierkolbenpumpwerk mit zwei Scheiben.

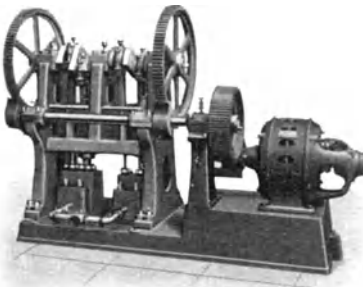


Abb. 59. Vierkolbenpumpe mit direkt gekuppeltem Motor.

kanischen Konstruktionen direkt elektrisch (Abb. 59). Hat man keine mehrkolbigen Pumpen, so ist ein Variieren nur durch Langsamerlaufen der Pumpe und demnach Verminderung der Hubanzahl in der Zeiteinheit zu erreichen. Bei Inbetriebsetzung der Pumpe arbeiten gewöhnlich alle Kolben, mit Steigerung des Druckes scheiden sich die einzelnen Kolben automatisch aus. Die Pumpwerke sind durchweg stehend gebaut.

Akkumulatoren. Der Druck bzw. die Wassermenge wird bei größeren Betrieben den Pressen nicht direkt und unvermittelt, sondern über Akkumulatoren, zugeführt, um die Kolbenstöße nicht unmittelbar auf die Pressen zu übertragen und um auch bei mehreren Pressen den Druck verteilen zu können.

Wie in den Windkesseln die Luft aufgespeichert wird und außerdem die Druckstöße der Pumpe ausgeglichen werden, so wird bei den Akkumulatoren das Druckwasser aufgespeichert. Sie bestehen aus einem Zylinder, in dem ein Kolben dicht geführt ist, der entsprechend dem Druck, den der Akkumulator weitergeben soll, belastet wird. Nach den Drucken, mit denen man arbeitet, hat man gewöhnlich zwei Akkumulatoren, einen für Niederdruck und einen für Hochdruck. Niederdruckakkumulatoren werden auf 40 bis 50 Atm., Hochdruckakkumulatoren auf 250 bis

400 Atm. gebaut und eingestellt, ganz große Betriebe haben auch noch einen dritten Mitteldruckakkumulator von 120 bis 150 Atm. Es wird hier auch jeder Akkumulator durch eine eigene Pumpe gefüllt. Die

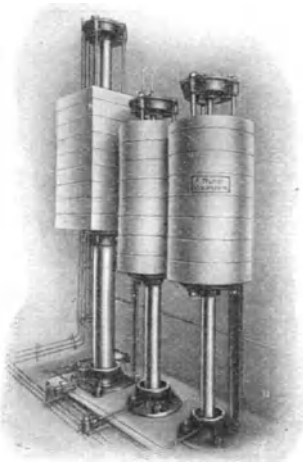


Abb. 60.

Hydraulische Akkumulatoren-
anlage.

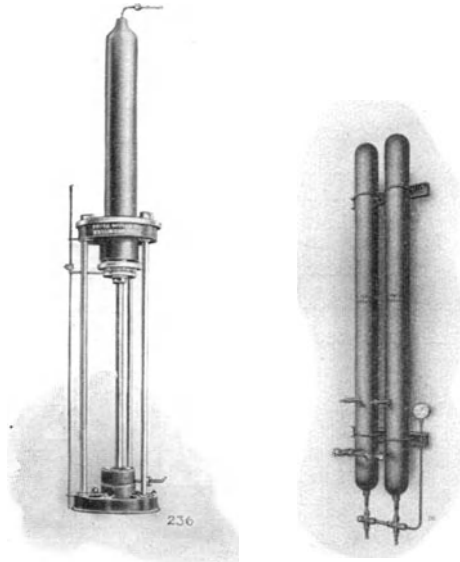
Abb. 61 a u. b. Akkumulatoren
mit Luftdruckbelastung.

Abb. 60 zeigt eine derartige Ausführungsform, bei der zum Teil die Belastung durch billiges Mauerwerk hergestellt wird. An Stelle von Belastungsakkumulatoren kann man auch pneumatische Akkumulatoren verwenden (Abb. 61 a u. b), die darin bestehen, daß in Windkesseln das Wasser eingedrückt wird, in denen sich Luft befindet. Die Luft, welche für diese Drucke unbegrenzt komprimierbar

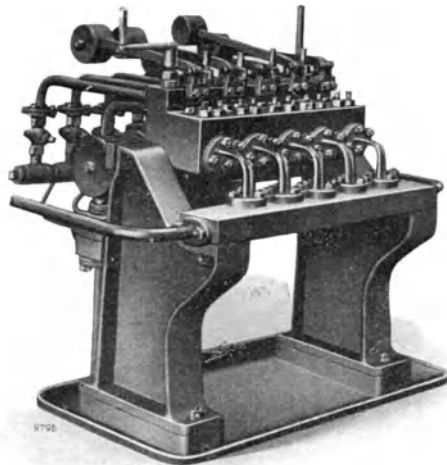


Abb. 62. Selbststeuerbare Druckverteilungsventile.

ist, wird durch die eingedrückte Wassermenge auf den entsprechenden Druck gebracht. Beim Ablassen des Wassers nach der Presse geschieht der Antrieb des Kolbens sehr elastisch, da die Ausdehnung der Luft viel elastischer vor sich geht, als wenn nur Wasser in Frage kommt.

Zur Verteilung dieser mannigfach zur Verfügung stehenden Drucke aus den einzelnen Akkumulatoren nach den verschiedensten Verbrauchsstellen dienen Vorstopfer. Für die Reihe der Hauptpressen, für die Ausdrückvorrichtung usw. bedient man sich sogenannter Druckverteiler (Schalthahnaggregaten), so daß von einer Zentralstelle aus die ganze Druckregelung und Verteilung geschehen kann. Die hydrantischen Druckverteilungsventile werden zum Teil schon selbststeuerbar hergestellt, die Abb. 62 zeigt ein solches für fünf Pressen.

Preßanlagen.

Nach Beschreibung der einzelnen Apparate und Maschinen, die zum Pressen von Öl aus Saaten dienen, soll kurz gezeigt werden, wie die Einzelteile technisch zur Ölpreßanlage zusammengestellt und für die verschiedensten Saaten und je nach der Menge des in der Zeiteinheit zu verarbeitenden Materials angeordnet werden.

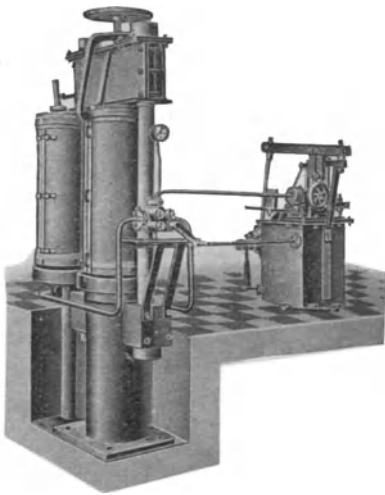


Abb. 63.

Seiherpresse mit einfacher Pumpe.

Von den kleinen Betrieben, die Öl als Nebenbetrieb pressen, vor allem kleinen landwirtschaftlichen Unternehmungen, bei denen die Aufstellung der einzelnen Teile nicht vom technisch-praktischen Gesichtspunkte aus geschieht, sondern rein nach dem vorhandenen Raum, sei abgesehen. Hier sind meist Zerkleinerungsmaschine, Wärmer und Presse nebeneinander gestellt, ohne miteinander in organischem Zusammenhang zu stehen. Das Material wird von Hand von einer Maschine zur anderen getragen. Eine

billige Seiherpresse mit einfacher Pumpe wird von Haacke gebaut (Abb. 63). Anders ist es schon bei den ebenfalls nur für geringe Leistungen gebauten Anlagen, den sogenannten Kolonialölmühlen, wie sie Farmer, die ihre Produktion an Ölsaaten selbst auf Öl verarbeiten, sich aufstellen. Hier sind meist zwei Apparate oder auch alle zu einem organischen Ganzen aneinanderkonstruiert. Abb. 64 zeigt eine ganz kleine Kolonialmühle, bestehend aus einem Vorbrechwalzwerk mit zwei geriffelten Walzen und einem Glattwalzenstuhl mit drei übereinanderliegenden Walzen, ferner einer Wärmepfanne für Feuerheizung mit Rührwerk. Die beiden Walzenstühle und das Rührwerk der Wärmepfanne sind durch eine gemeinsame Achse angetrieben. Die Presse ist eine Seiherpresse mit Tisch zum Stopfen des Seiher von Hand. Die

Pumpe ist ein einfaches Pumpwerk für Handbetrieb mit zwei Kolben, einem, wie aus der Abbildung erkenntlich, Nieder- und einem Hochdruckkolben, aber schon mit automatischer Auslösung. Die Seiher der Presse sind einfache Stahlringe mit herumgelegtem Blechmantel. Die Presse arbeitet

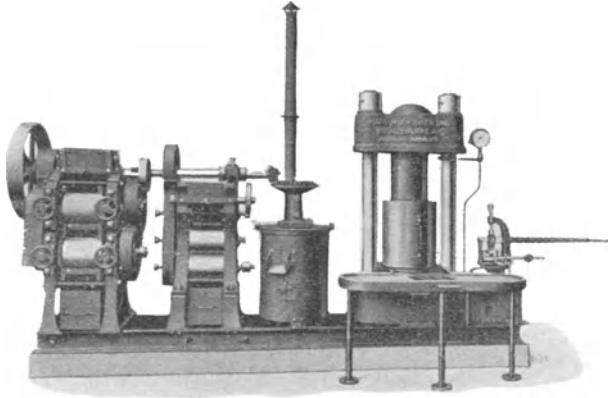


Abb. 64. Einfache Kolonialmühle.

bereits mit 350 Atm. Eine Kolonialmühle, die alle Teile als organisches Ganzes an- und in-einander gebaut enthält, ist die Etagenpreßanlage (Abb. 65). Umgekehrt sind hier von rechts nach links angeordnet: der Walzenstuhl mit vier Walzen, daneben eine doppelte Wärmepfanne mit Dampfheizung, darunter eine Kuchenformmaschine, daneben die kleine Etagenpresse und wieder daneben die Pumpe. Die Anlage nimmt den denkbar

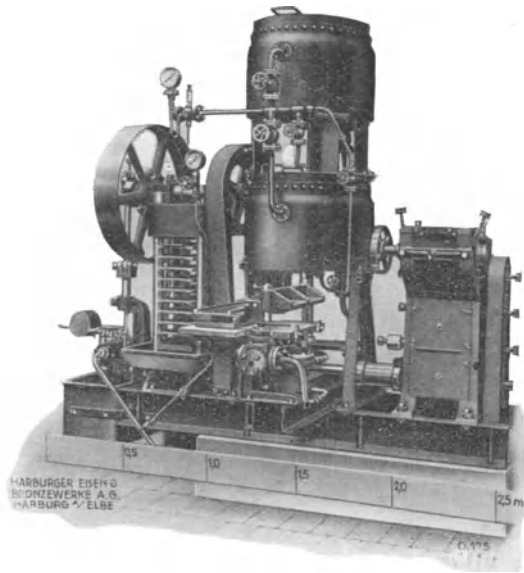


Abb. 65. Kolonialmühle mit Etagenpresse.

kleinsten Raum ein; wie der angebrachte Maßstab zeigt, hat die ganze Anlage eine Länge von $2\frac{1}{2}$ m, so daß sie sozusagen in einem freien Winkel aufgestellt werden kann. Die Anlage ist im Anschluß an einen größeren Betrieb, der Dampf und Kraft hat, gedacht. Die Betriebskosten sind gleich Null, da die geringen Mengen Kraft und Dampf, die für

diese Anlage benötigt werden, in einem größeren Betriebe stets überflüssig und unausgenutzt vorhanden sind.

Eine Anlage, bei der eine Batterie von Pressen aufgestellt ist, und die schon als selbständiges Werk betrieben wird, zeigt die Abb. 66. Sie hat einen Vorbrecher mit zwei Paar Walzen, darunter ein Glattwalzwerk, von dem aus die Saat durch Paternoster und Schnecke zu der ebenfalls sichtbaren Doppelwärmepfanne gebracht wird. Das an der Wärmepfanne befindliche Entleerungsmaß gibt das Material in den ebenfalls sichtbaren Vorstopfer. Durch den Seiherwagen wird der dort vor-

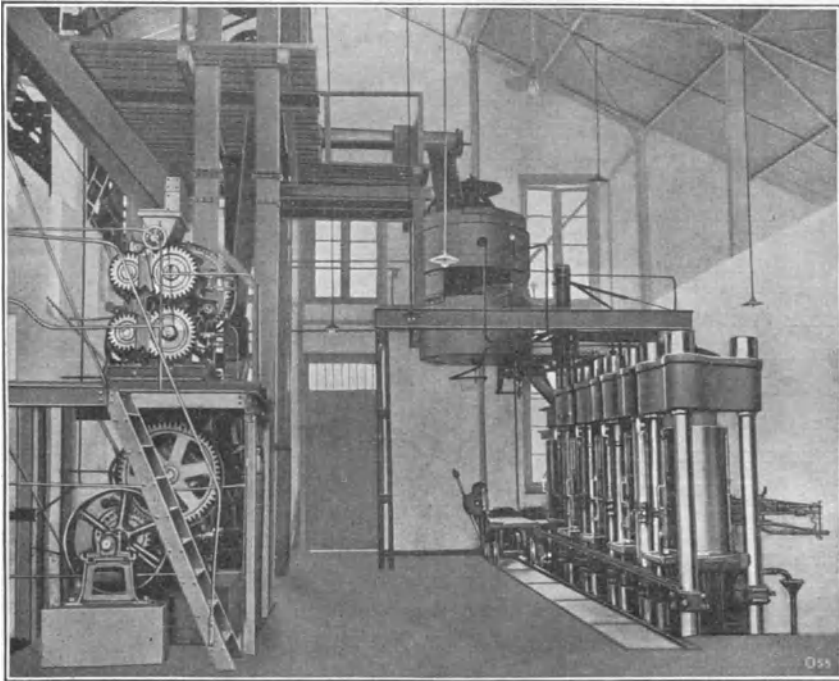


Abb. 66. Seiherpreßanlage mit Walzwerk.

gestopfte Seiher zu den vier Pressen gebracht. Die Hauptapparate sind in einem Raum, übersichtlich und leicht von wenig Personal bedienbar, aufgestellt.

Die Preßanlage (Abb. 67) ist eine Packpresse mit einer Grundseiher-Füllpresse. Auf der Abbildung sind die Packpresse und drei Pressen bezeichnet. Die beigetzten Erklärungen geben die Benennung der einzelnen Stücke. Die Grundseiher-Füllpresse vermag bei normaler Preßdauer bis zu sieben Stück Fertigpressen zu bedienen. In dem Wärmer *B* wird das Preßgut vorgewärmt. Die Packpresse *A* dient zum Füllen der Seiher, Vorpressen und Ausstoßen der fertig entölten Kuchen aus den Seihern. Die Seiher werden wie üblich mit dem Wagen aus-

gewechselt. Das Typische der Packpresse ist, daß unter dem eigentlichen Seiher ein Hilfsseiher, außerdem über dem Seiher ein Hut aufgesetzt ist, so daß fast die doppelte Seiherhöhe für das lose Material zur Verfügung steht und durch einmaliges Vorpressen der ganze Seiher gefüllt werden kann. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Vor-

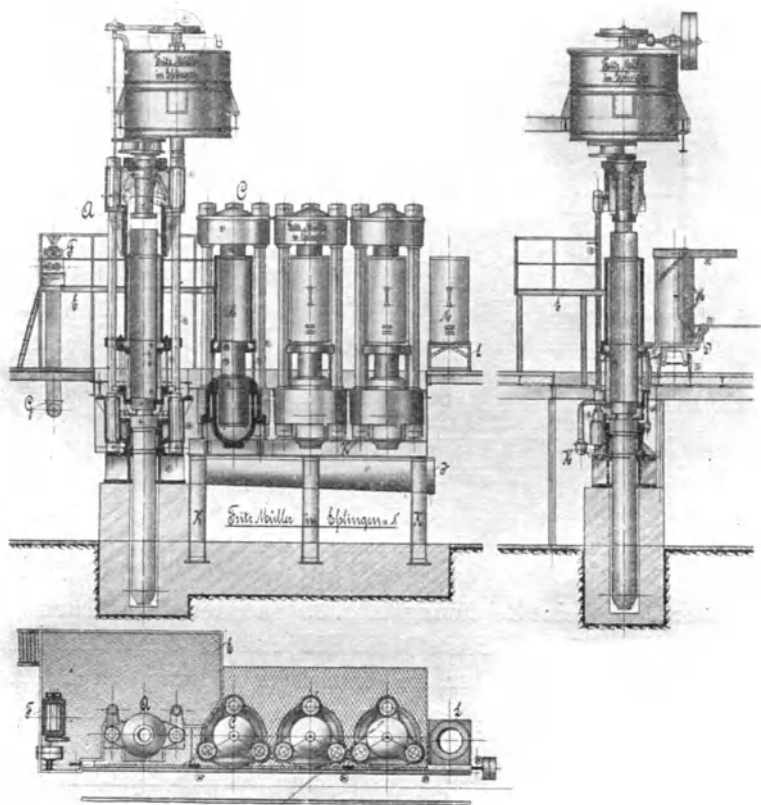


Abb. 67.

Preßanlage mit Grundseiher-Füllpresse mit aufgesetzten Wärmern.

<i>A</i> Packpresse	<i>F</i> Kuchenbrecher	<i>K</i> Traggerüst und Pressenrost
<i>B</i> Wärmer	<i>G</i> Förderschnecke für Kuchenbrocken	<i>L</i> Seiherputz-Tisch
<i>C</i> Fertig-Prese	<i>H</i> Ölrinne	<i>M</i> Preß-Seiher
<i>D</i> Seiher-Wagen	<i>J</i> Tropföl-Schale	
<i>E</i> Arbeitsbühne		

presse natürlich sehr erhöht, weil das öftere Auf- und Abgehen des Preßkolbens der Vorpresse unnötig wird.

Die Preßanlagen mit Packpresse und Grundseiherfüllpresse von Müller-Eßlingen stellen gleichsam den Typ der modernen Seiherpressenanlagen dar. Sie gestatten eine größtmögliche Ausnutzung der

Fertigpressen. Die Anordnung wird nicht nur von deutschen, sondern auch von ausländischen Baufirmen gewählt.

Eine ähnliche Preßanlage wie die eben gezeigte Müllersche wird von der French Oil Mill Machinery gebaut (Abb. 68). Es ist eine dreiteilige Wärmepfanne *A* vorgesehen mit einem Füllmaß *B*, dessen Aus-

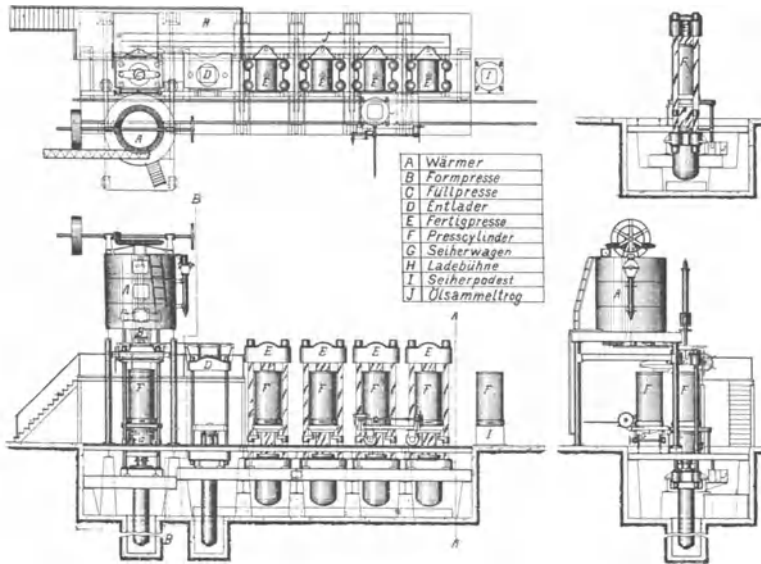


Abb. 68. Preßanlage der French Oil Mill Machinery.

föhrungsform die kleine Zeichnung (Abb. 69) in ihren Einzelheiten wieder gibt. Unter dem Füllmaß *B* steht die Füllpresse *C*, die, da in einfacher Ausführung ohne Grundseiher, bei einmaliger Füllung der Preßkolben wiederholt auf und ab bewegt werden muß; daneben der Ausstoßer

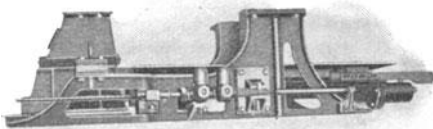


Abb. 69. Automatisches Füllmaß.

für die entölteten Preßkuchen und daran anschließend die vier Fertigpressen *E* mit dem Seiherwagen davor. Die obere Zeichnung stellt die Draufsicht dar, die nebenstehenden zwei Skizzen geben Seitenansichten vom Vorpresse und der Fertigpresse.

Der Plan einer Ölpreßanlage für große Leistung wird im Aufriß und Grundriß in Abb. 70 a und b gezeigt. Man sieht das Kesselhaus mit zwei liegenden Kesseln 1, die Dampf- und hydraulische Kraftstation mit zwei Akkumulatoren 2, die Dampfkraftmaschine, die die Antriebskraft für die ganze Anlage liefert 3, drei Pumpwerke 4. In dem daran anschließenden Zerkleinerungsraum sind in einer Reihe drei Fünfwalzenstühle 5 angeordnet, daran anschließend ein Kollergang 6.

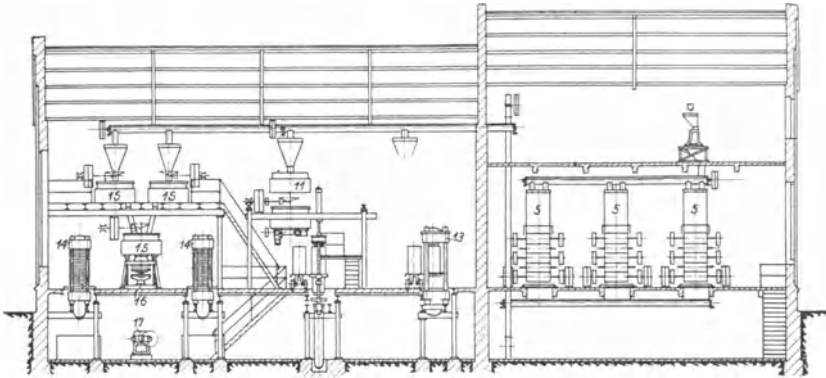


Abb. 70 a. Aufriß.

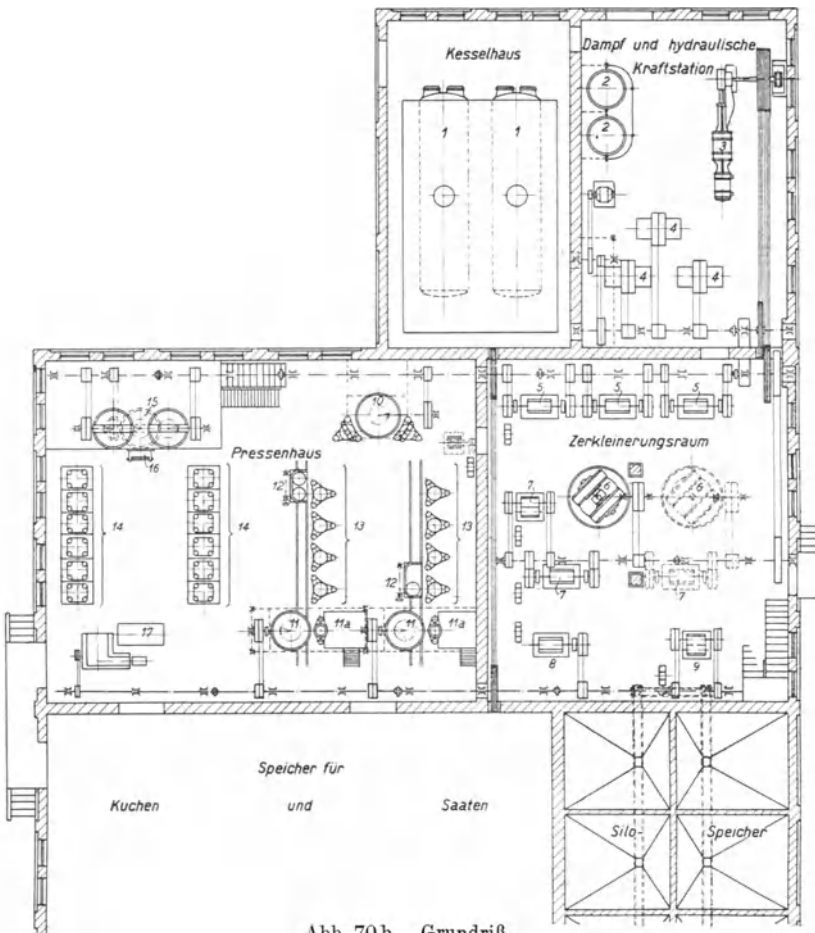


Abb. 70 b. Grundriß.

Abb. 70a u. b. Plan einer Ölpreßanlage für große Leistung.

Ein Vierwalzenstuhl und ein Zweiwalzenstuhl 7 und ein weiterer angedeuteter Zweiwalzenstuhl. Zum Zerkleinern dienen die Kuchenbrecher 8 und 9. Es schließt sich ein Speicher an für zu speichernde Saaten, wie Kopra, und ein Silo für im Silo lagernde Saaten. An den Zerkleinerungsraum ist das Pressenhaus angebaut, das für die beiden Pressenbatterien zwei Gruppen von je drei übereinandergelagerten Wärmepfannen 10 enthält und die mit ihnen in Verbindung stehenden Füllpressen 11, von denen aus die Seier mit den Wagen 12 zu den Seierpressen 13 gebracht werden. Außer den Seierpressen hat die Anlage noch zwei Batterien von je fünf Stück Etagenpressen 14, für die das Gut in einer Gruppe von drei Wärmepfannen 15 mit doppelter Kuchenformmaschine 16 vorbearbeitet wird. Das in die darunter liegenden Bassins abfließende Rohöl wird durch die Filterpresse 17 filtriert. Da die großen Ölmühlen erst allmählich diesen Umfang angenommen haben, so bilden die meisten in ihrer Apparatur nur selten ein einheitliches Ganzes. Der Entwicklungsgang ist meist noch deutlich an den vorhandenen älteren Preßsystemen und sonstigen Hilfsmaschinen zu erkennen. Nur in seltenen Fällen sind die Maschinen, wie z. B. die Pressen, von einem System und einem Alter. Nur wenn elementare Ereignisse, wie Zerstörung durch Feuer, einen völligen Neubau nötig machen, kommen ganz einheitliche große Neuanlagen zustande.

Wenn moderne Ölpreßanlagen rationell arbeiten sollen, muß der Preßanlage stets noch eine Extraktionsanlage angegliedert sein, da es viel rationeller ist, keine Zweitpressung der Kuchen vorzunehmen, sondern an deren Stelle die Extraktion treten zu lassen. Nachdem auch der bisherige größte Hinderungsgrund für die Extraktion, nicht ganz geruchloses Extraktionsmehl zu erhalten, beseitigt ist, ist damit auch im allgemeinen die Abneigung der Landwirte gegen Extraktionsmehl als Futtermittel überwunden.

Drittes Kapitel.

Gewinnung durch Extraktion.

Hie Pressung, hie Extraktion, das ist seit langen Jahren der Feldruf der Techniker auf dem Gebiete der Ölgewinnung aus Saaten, und das noch 1924, obwohl der Franzose Deiss wohl als erster die Extraktion schon 1856 für die Fettextraktion anwandte, und Jesse Fischer in Birmingham, der erste Produzent für Schwefelkohlenstoff, bereits 1843 versucht haben soll, Fette durch Schwefelkohlenstoff zu extrahieren. Somit dürfte es wohl an der Zeit sein, zu einem abschließenden Urteil zu kommen. Worüber herrscht Unklarheit und Streit? Die strittigen

Punkte seien aufgezählt. Als erster, um den am hartnäckigsten gekämpft wurde: Extraktionsöl ist für Speisezwecke nicht verwendbar. Hefter schreibt sogar noch: „Da die durch die Extraktion gewonnenen Öle und Fette niemals zu Speisezwecken dienen usw.“ Das ist nicht richtig, man darf heute wohl sagen, ob das Öl durch Pressen oder Extraktion gewonnen wurde, nach der Raffination ist das Öl das gleiche, es ist nicht besser und nicht schlechter. Die Raffination ist nicht schwieriger und nicht kostspieliger. Gegner dieser Meinung, die die gepreßten Öle als feiner im Geschmack erachteten, konnten Proben von extrahierten und gepreßten Ölen nach der Raffination nicht unterscheiden. Etwas anderes ist es, wenn das Öl, wie es z. B. beim Olivenöl üblich ist, in getrennten Partien aufgefangen wird und die zuerst ausgeflossenen Teile für sich genommen werden. Für die Margarineherstellung und für Kunstspeisefette kommt dieses aber heute nicht mehr in Betracht. Auch die Differenz in den unraffinierten Ölen, wie von den Extraktionsverteidigern angeführt wird, daß extrahierte Öle weniger Farbstoffe, Schleim und Eiweißstoffe enthalten, ist unwesentlich. Die Unterschiede sind nicht so bedeutend, daß sie bei der Raffination in Betracht kämen. Es handelt sich auch heute fast nur um raffinierte Öle. Der zweite strittige Punkt sind die Rückstände. Hier kann man schon verschiedener Meinung sein. Der Widerstand gegen Extraktionsmehl für Futterzwecke ist vom Abnehmer bzw. Verbraucher in verschiedenem begründet. Ein Grund für die Abneigung in Amerika war und ist der, daß noch vielfach Spuren von Lösungsmitteln im Material wahrzunehmen sind. Ein Rückstandsmehl herzustellen, das keine Spur von Lösungsmitteln enthält, ist heute ohne größere Unkosten möglich; Bedingung ist nur, daß genügend reines Lösungsmittel verwendet wird. Wenn, was heute durchweg der Fall, die Apparatur beim Durchblasen richtig bedient oder nachgetrocknet wird, kann dieser Einwand als gegenstandslos beiseite gelassen werden. Ein anderer Grund gegen das Extraktionsmehl ist der geringere Fettgehalt. Der Einwand ist stichhaltig; Mehl aus Extraktion hat etwa 1 Proz. Fett, Mehl aus Preßkuchen 6 bis 10 Proz., Nachgepreßtes 4 bis 6 Proz. Für den Extrakteur ist die Fettarmut des Rückstandes gleichgültig, da das Mehl nach Prozenten von Fett plus Rohprotein gehandelt und bezahlt wird. Für den Verbraucher gilt, daß er bei Extraktions- und Kuchenmehl die gleichen Nährstoffprozentage erhält, und wenn auch Rohprotein an Kalorienzahl bzw. an Nährwert zahlenmäßig etwas geringer angeschlagen wird, so wird dies durch den nachgewiesenen Resorptionsgrad von Rohprotein und Fett durchaus aufgehoben, da Rohprotein zu 80 bis 90 Proz. aufgenommen wird, das Fett in den Kuchen jedoch zwischen 20 und 40. Wenn daher der Verbraucher statt 1 Proz. Fett 1 Proz. Protein erhält, so entsteht ihm dadurch kein Nachteil.

Der dritte strittige Punkt ist die rein kaufmännische Kalkulation. Diese besagt, die Extraktion liefert im Durchschnitt 7 Proz. mehr Öl, die Fabrikationskosten und die Kosten der Anlage sind geringer.

Die Kalkulation bei einer Rapssaat ergibt beispielsweise im Hinblick auf die Mehrausbeute an Öl folgendes: Durchschnittliche Zusammensetzung der Saat: 6 Proz. Wasser, 21 Proz. Rohprotein, 40 Proz. Rohfett, 13 Proz. N-freier Extrakt, 12 Proz. Rohfaser bei einem Preise von 38 *M* für 100 kg.

Die Pressung ergibt:

32 kg Öl, à <i>M</i> 1,02	<i>M</i> 32,64
68 kg Kuchen mit 29 Proz. Protein + Fett	
1 Proz. zu <i>M</i> 0,50	„ 9,88
	<hr/>
	Sa. <i>M</i> 42,52

Bei Extraktion:

39 kg Öl, à <i>M</i> 1,02	<i>M</i> 39,78
61 kg Kuchen mit 22 Proz. Protein + Fett	
1 Proz. zu <i>M</i> 0,50	„ 6,71
	<hr/>
	Sa. <i>M</i> 46,49

Differenz zugunsten der Extraktion *M* 3,97.

Somit bleibt bei der Pressung

ein Bruttonutzen von	<i>M</i> 4,52
bei der Extraktion von	„ 8,71

Die Aufteilung des Bruttonutzens auf Betriebskosten und Amortisationskosten der Apparatur — die Fabrik sei hinsichtlich der Baulichkeiten als gleich angenommen — wird von den Betrieben verschieden angegeben. Es sind aber in allen Angaben sowohl Betriebs- als Amortisationskosten bei der Pressung höher, ja manchmal um so viel, daß als Nettonutzen sich ein solcher in doppelter Höhe für die Extraktion als für die Pressung ergibt. Die Entscheidung fällt somit zugunsten der Extraktion. Höchstens kämpft noch zum Teil die Voreingenommenheit der Landwirte dagegen, die nur Preßkuchenschrot verfüttern wollen, da sie dem augenscheinlichen Fettgehalt des Produkts wohl übertriebenen Wert beimessen.

Merz sagt und berechnet über Preßarbeit und Extraktion:

1. Die Ölausbeute ist wesentlich größer als beim Preßverfahren. Selbst mit den stärksten Pressen ist man nicht imstande, alles in den Saaten enthaltene Öl herauszubringen; es bleiben in den Preßkuchen immer noch 8 bis 12 Proz. und oft noch mehr Öl zurück, welches auf mechanischem Wege nicht mehr zu gewinnen ist.

Dagegen gewinnt man mittels Extraktion in einer Operation fast das ganze in der Saat befindliche Öl bis auf $\frac{1}{2}$ bis 1 Proz., welches im Rückstand verbleibt.

2. Das extrahierte Öl ist reiner als das gepreßte. Während beim Warmpressen Zell-, Eiweiß- und Schleimstoffe mit dem Öl mitgehen, es verunreinigen und die Raffination erschweren, liefert die Extraktion reineres Öl, da die angeführten Verunreinigungen vom Lösungsmittel nur in geringem Maße aufgenommen werden. Solches Öl läßt sich daher leichter raffinieren als warmgepreßte Öle.

Im extrahierten Öl bleibt auch keine Spur vom angewandten Lösungsmittel zurück; es macht sich weder im Geruch noch im Geschmack des Öles bemerkbar. Entsprechend raffiniert, findet es deshalb zu Speisezwecken, namentlich zur Herstellung tadelloser Speisefette ausgedehnte Verwendung. Zu technischen Zwecken kann das extrahierte Öl zumeist auch ohne vorherige Raffination verwendet werden.

Feinste aromatische Speiseöle (Salatöle), bei welchen es auf den spezifischen Geruch und Geschmack ankommt, lassen sich allerdings nur durch kalte Pressung gewinnen. Bei der Extraktion und der nachfolgenden Behandlung der Öle mit Dampf werden nämlich die feinen Riechstoffe zum großen Teil zerstört. Fabriken, welche derartige Speiseöle erzeugen wollen, kann das „kombinierte Verfahren“ bestens empfohlen werden. Es besteht darin, daß die Saat oder Frucht einmal kalt gepreßt und hierauf der Preßrückstand extrahiert wird. Man erzielt hierbei die größte Ausbeute und ein besseres Öl, als es sonst die nachfolgenden, warmen Pressungen liefern. Auch dieses Öl läßt sich, wie oben bemerkt, zu Speisezwecken verwenden bzw. verarbeiten.

Das kombinierte oder gemischte Verfahren ist auch in Fabriken, welche bereits über eine Preßeinrichtung verfügen und deren Leistung erhöhen wollen, mit großem Vorteil anzuwenden.

Zur Verarbeitung von Oliven und Rizinussaat wird das kombinierte Verfahren empfohlen.

3. Das entölte Saatmehl ist ein tadelloses Futtermittel. Das in den Preßkuchen enthaltene Öl ist bekanntermaßen kein Nährstoff im eigentlichen Sinne, wie die Proteinstoffe und Kohlenhydrate. In dem vorzüglichen Handbuch von E. Wolf über „Landwirtschaftliche Fütterungslehre“ heißt es wörtlich: „Glücklicherweise spielt das Fett bei der Ernährung der Pflanzenfresser keine so wichtige Rolle wie im Futter der Fleischfresser. Es ist auch in allen Grün- und Rauhfutterarten der Gehalt an Rohfett ein ziemlich niedriger, wechselnd zwischen 1 und 3 Proz. der Trockensubstanz.“

Fütterungsversuche haben ergeben, daß der Fettgehalt des Futtermittels, der über 3 Proz. hinausgeht, keine erhöhte Fett- und Gewichtszunahme nach sich zieht. Das Mehrfett wird vom Organismus nur aufgenommen, wenn entweder das fetthaltige Futtermittel die für den Aufbau nötigen Eiweißstoffe und Salze enthält, oder diese durch Beifutter zugegeben werden.

Das extrahierte Mehl ist, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, an wirklichen Nährstoffen um so reicher, je vollständiger es vom Öl befreit ist; es enthalten beispielsweise

	Protein Proz.	Extraktivstoffe Proz.	Fett Proz.
Baumwollsam en, geschält:			
Preßkuchen	43,6	19,7	14,9
Extrahiertes Mehl	49,7	22,8	0,9
Leinsa at:			
Preßkuchen	28,7	32,1	10,7
Extrahiertes Mehl	33,2	38,7	2,3
Palmkerne:			
Preßkuchen	16,1	41,9	9,5
Extrahiertes Mehl	19,0	45,2	1,5
Maiskeime:			
Preßkuchen	13,5	50,1	10,8
Extrahiertes Mehl	14,8	55,1	0,8

In E. Wolfs „Landw. Fütterungslehre“ (6. Aufl., 1894) sind die Werte für Preßkuchen und extrahiertes Mehl wie folgt angegeben:

Berechneter Futterwert von 50 kg:

	Raps <i>M</i>	Lein <i>M</i>	Palmkerne <i>M</i>	Kokosnuß <i>M</i>	Sesam <i>M</i>
Preßkuchen	6,26	6,77	6,50	5,90	7,67
Extraktionsmehl	6,13	6,85	6,33	5,52	8,18

Aus diesen wenigen Beispielen ersieht man, daß der Wertunterschied zwischen Preßkuchen und Extraktionsmehlen sehr gering ist und in manchen Fällen sogar zugunsten der letzteren ausschlägt. Der intelligente Landwirt rechnet bereits mit dieser Tatsache, zieht in vielen Fällen die „Mehle“ den Kuchen vor, und die befriedigenden Fütterungserfolge haben dahin geführt, daß die Mehle als bewährtes und bekömmliches Kraftfuttermittel immer mehr begehrt werden. Sie finden zu ähnlichen Preisen wie beste Preßkuchen guten Absatz.

Es ist allgemein bekannt, daß Ölpressekuchen bei längerem Lagern „ranzig“ und dann zu Futterzwecken unbrauchbar werden, weil das in den Kuchen ranzig gewordene Öl giftig wirkt. Solche verdorbene, ranzige Kuchen können durch die Extraktion wieder genießbar gemacht und das aus ihnen gewonnene Öl gut verwertet werden.

Die Extraktionsmehle dagegen behalten stets einen vorzüglichen Geruch und Geschmack — zumeist nach frisch gebackenem Brot —, werden von den Tieren, auch von Pferden gern genommen, sind sehr bekömmlich und verändern sich auch bei längerem Lagern nicht.

Es scheint die Zeit nicht mehr fern, wo die extrahierten Mehle mancher Ölsaaten und Ölfrüchte, welche sich durch hohen Nährwert, guten Geschmack und leichte Verdaulichkeit auszeichnen, für menschliche Nahrungszwecke ausgedehnte Verwendung finden werden. Die Versuche, die bisher nach dieser Richtung hin gemacht worden sind, sollen sehr befriedigende Resultate ergeben haben.

4. Eine Extraktionseinrichtung ist billiger als eine Preßanlage für die gleiche Leistung. Die modernen hydraulischen Pressen sind sehr kostspielig, erfordern große Kraft, daher große, teure Dampfmaschinen, Kessel, Röst- und Packvorrichtungen und ausgedehnte Fabrikräume. Da die Pressen nur für eine bestimmte Saat konstruiert sind, so sind für die eventuelle Verarbeitung verschiedener Saaten auch verschiedene Pressen usw. erforderlich; die Anlagekosten werden so noch mehr erhöht.

In der Extraktion ist man dagegen in der Lage, ohne neue Installationen oder Änderungen der Anlage jede Ölsaart oder Ölfrucht gleich gut zu verarbeiten und so die jeweilige Marktlage auszunutzen.

In den gleichen Apparaten können auch die sich in der Fabrikation ergebenden öligen Abfälle oder Rückstände, wie Filtermaterial, gebrauchte Fullerserde, Saatabfall usw. entölt werden, so daß fast keine Ölverluste vorkommen.

Trotz dieser großen Vorteile stellt sich eine Extraktionsanlage viel billiger als eine Preßeinrichtung für die gleiche Leistung. So kostet eine Extraktion für eine Tagesleistung z. B. von 20 000 kg Saat, bestehend aus einem Dampfkessel (80 bis 100 m²), einer Wasserpumpe (100 hl stündlich), zwei Extraktoren, einer Dampfmaschine (15 PS), einer Walzenmühle, Transportvorrichtungen, Reservoiren, Transmissionen und Rohrleitungen, nur etwa 30 000 *M*.

5. Die Betriebskosten der Extraktion sind geringer als die der Preßarbeit. Während sich die Betriebskosten bei einer mittelgroßen Preßanlage durchschnittlich auf 12 bis 15 *M* für 1000 kg stellen, betragen sie bei der Extraktion (für Kohle, Benzinverbrauch, Bedienung, allgemeine Unkosten), deutsche Mittelwerte angenommen, nur

M 6,— bis *M* 8,— für 1000 kg Saat.

Demnach beträgt die Differenz zugunsten der Extraktion durchschnittlich *M* 6,50 für 1000 kg verarbeiteter Saat.

Um die Vorteile der Extraktion gegenüber dem Preßbetrieb auch ziffernmäßig festzustellen, diene die folgende Berechnung für eine mittelgroße Ölfabrik, welche täglich 20 000 kg einer Ölsaart verarbeitet und hierbei mittels Pressen 7000 kg Öl und 13 000 kg Kuchen mit einem Gehalt von 10 Proz. Öl gewinnt.

Würden die Kuchen extrahiert werden¹⁾, so würde man bei 9 Proz. Ausbeute erhalten:

$\frac{13\,000 \times 9}{100} = 1170$ kg Öl à \mathcal{M} 66,— für 100 kg . . . \mathcal{M}	772,20
13 000 — 1170 = 11 830 kg Mehl à \mathcal{M} 10,— für 100 kg „	1 183,—
zusammen . . . \mathcal{M}	1 955,20
Nicht extrahiert, würden die 13 000 kg Kuchen etwa	
à \mathcal{M} 12,— für 100 kg \mathcal{M}	1 560,—
bringen, daher Überschuß \mathcal{M}	395,20
Hiervon ab für erforderliche Mehlsäcke und Barrels . . . „	95,20
Reiner Überschuß für den Tag . . . \mathcal{M}	300,—
Zuzüglich Differenz der Betriebskosten (s. o.) bei	
20 000 kg à \mathcal{M} 6,50 für 1000 kg \mathcal{M}	130,—
so daß ein Gewinn von \mathcal{M}	430,—
für den Tag, oder ein Jahresgewinn von \mathcal{M}	129 000,—

bei Anwendung der Extraktion resultiert.

Dieser Gewinn erhöht sich nicht unwesentlich noch dadurch, daß der Ölfabrikant, wie oben angeführt, alle Rückstände und Abfälle aus der Fabrikation vollkommen entölen und bestens verwerten kann.

Noch günstiger gestaltet sich die Rechnung bei direkter Extraktion der Saaten, ganz besonders von minder ölhaltigen, wie Kottonsaat, Sojabohnen u. dgl., bei welchen etwa 80 Proz. Rückstände resultieren, denn die große Menge Preßkuchen solcher Saaten hält mehr als ein Drittel des in den letzteren enthaltenen Öles zurück! Die Erhöhung der Ölausbeute um einen so großen Anteil des Gehaltes beeinflusst natürlich, wie die nachstehende Tabelle zeigt, die Rentabilität ganz außerordentlich.

Angesichts so bedeutender Vorteile, welchen keinerlei Nachteile gegenüberstehen, kann die Extraktion als das rationellste und beste Verfahren zur Erzeugung vegetabilischer Öle bezeichnet werden.

Sie gewinnt deshalb immer größere Bedeutung und Verbreitung, und jeder praktische Ölfabrikant wird ihr in seinem eigenen Interesse erhöhte Beachtung zuwenden müssen.

Sie findet auch in Ländern, wie Italien, die an sich noch keine intensive und rationelle Bewirtschaftung und Verarbeitung ihrer Landesprodukte vornehmen, langsam Eingang. Die Olivenöl gewinnenden Betriebe haben die Unzulänglichkeit der bisher noch geübten zweiten und dritten Pressung eingesehen.

¹⁾ Man wird natürlich in den meisten Fällen nicht erst die Kuchen, sondern direkt die Saat extrahieren; die Extraktionskosten sind fast die gleichen wie bei den Kuchen, die Preßkosten entfallen vollständig.

Tabelle über Gehalt, Ausbeute und Verluste an Öl aus verschiedenen Saaten beim Preßverfahren.
(Der Ölgehalt der Preßkuchen wurde mit 10 Proz. angenommen.)

Benennung der Ölsaaten und Früchte	Ölgehalt	Durchschnittliche Ölausbeute		Ölverlust durch Preß- kuchen
		v. d. Saat	v. Ölgehalt	
Prozent				
Arachide (Erdnüsse, Katjang)	46—50	42	87	13
Bankulnüsse (Licht- oder Candle- nüsse) mit Schale	26—28	19	70	30
Baumwollsaat (Kotton)	23—25	17	67	33
Buchecker	40—42	34	80	20
Kopra (Kokos)	64—66	61	94	6
Kurkas (Purgiernüsse)	38—40	32	81	19
Hanfsaat	30—35	25	76	24
Hederichsaat	24—26	17	68	32
Kapok (Seidenwollbaum)	24—26	17	68	32
Kürbiskerne	32—34	25	76	24
Leinsaat, europäische	34—36	28	75	25
Leinsaat, ostindische	39—42	33	81	19
Leindotter	28—30	21	72	28
Lorbeer	24—26	17	68	32
Madia	36—38	29	76	24
Maiskeime	17—22	12	60	40
Mohnsaat	48—50	42	84	16
Mowrah (Illipé)	50—52	46	89	11
Nigersaat	42—45	36	82	18
Ölattich	36—38	30	81	19
Ölrettich, chines.	45—50	41	87	13
Palmkerne	48—52	44	88	12
Rapssaat (Rübsen, Kolza)	39—42	33	82	18
Ravison (französ. Hederich)	35—40	30	81	19
Rizinussaat	45—55	45	90	10
Sesamsaat	51—53	47	90	10
Sheanüsse	46—48	41	87	13
Sojabohnen	17—19	10	55	45
Sonnenblumen	29—34	23	74	26
Stillingia (chines. Talgbaum)	30—32	23	74	26
Tung, chinesischer Ölfirnisbaum (Holzöl)	48—57	47	90	10
Traubenkerne	16—18	8	47	53

Nach Borsig ist das Verhältnis über die Ausbeute zwischen Preß- und Extraktionsverfahren durch folgende Aufstellung gegeben, zu der nur gesagt sei, daß die Zahlen, welche in der Rubrik Ölverlust angegeben wurden, für das Preßverfahren noch sehr günstig angenommen sind. In der Praxis sind die Zahlen stets mindestens 1 bis 2 Proz. höher. So bleiben beispielsweise bei kleineren Preßanlagen bei nicht geschälten Sonnenblumenkernen nicht 8 Proz., sondern meist 10 bis 11 Proz. in

den Kuchen, bei kontinuierlichen Pressen 12 bis 14 Proz., so daß es nicht einmal gelingt, bei erster Pressung die Hälfte des Öls zu gewinnen.

Benennung der Ölsaaten und Früchte	Mittlerer Ölgehalt in Prozenten	Preßverfahren		Extraktionsverfahren	
		Durchschnittliche Ölausbeute von der Saat in Prozenten	Ölverlust d. Verbleiben desselben in dem Preßkuchen in Prozenten	Durchschnittliche Ölausbeute von der Saat in Prozenten	Ölverlust durch Verbleiben desselben in dem Extraktions- schrot in Prozenten
Arachide (Erdnüsse)	49	42	7	48	1
Baumwollsaat (Kotton)	24	17	7	23	1
Kopra (Kokos)	65	60	5	63	2
Kürbiskerne	33	25	8	32	1
Leinsaat (europäische)	35	28	7	33	2
Leinsaat (indische) . .	41	33	8	39	2
Maiskeime	22	14	8	21	1
Mowrah (Illipé)	51	46	5	49	2
Palmkerne	50	44	6	49	1
Rapssaat (Rübsen, Kolza)	41	33	8	40	1
Sanza (Olivenrück- stände)	10	—	—	9 ¹ / ₄	³ / ₄
Sesamsaat	52	47	5	50	2
Sojabohnen	18	10	8	17	1
Sonnenblumenkerne . .	32	24	8	31 ¹ / ₄	³ / ₄
Traubenkerne	17	8	9	16	1

Lösungsmittel.

Aus dem Vorhergesagten geht hervor, daß für die Extraktion das Lösungsmittel vielfach wichtiger ist als die Wahl dieses oder jenes Extraktionssystems. Nach Hefter bzw. A. Ganswindt müßte ein ideales Extraktionsmittel, das aber bis heute noch nicht gefunden ist, folgende Eigenschaften haben. Es soll:

1. weder feuer- noch explosionsgefährlich sein;
2. sich leicht und vollständig ohne Hinterlassung eines Geruchs verflüchtigen lassen;
3. einen einheitlichen chemischen Körper bilden, der beim Abdestillieren keine Fraktionierung erleidet;
4. nur das im Extraktionsgut enthaltene Öl und Fett, nicht aber die anderen Bestandteile des ersteren lösen, dieses aber rasch durchdringen;
5. keine für die Gesundheit der Arbeiter schädlichen Dämpfe entwickeln;
6. das zu gewinnende Öl und den Extraktionsrückstand nicht angreifen oder verändern, ebensowenig wie die Apparatur;
7. auch bei Temperaturen unter Null nicht gleich fest werden;
8. nicht zu hoch im Preise stehen.

Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff ist das Lösungsmittel, das zuerst zur Extraktion benutzt wurde, und der die extrahierten Öle anfangs in Verruf brachte, weil die Verunreinigungen, die der Schwefelkohlenstoff enthält, die verschiedenen Schwefelverbindungen, sich gerade im Öl hartnäckig festhalten. Seine physikalischen Konstanten sind:

Mol.-Gew.	76,12
Spez. Gew. $0^{\circ}/4^{\circ}$	1,2922
„ „ $46,25/4^{\circ}$	1,2209
Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs durch Wärme	
bei $46,04^{\circ}$	1,0570 Vol.
Kp. (760 mm)	46,25
Erstarrungspunkt	— 116° C
Schmelzpunkt	— $112,8^{\circ}$ C
Dampfdichte	2,63
Dampfspannung bei 2°	298 mm
„ „ 3°	435 „
„ „ 4°	618 „
„ „ 5°	857 „
Spez. Wärme bei 30° C	0,240 Cal.
„ „ „ 80° C	0,260 „
Latente Verdampfungswärme (Temperatur der Verdampfung $46,1^{\circ}$) für 1 kg	83,81 „
Ganze Verdampfungswärme (Temperatur der Ver- dampfung $46,1^{\circ}$) für 1 kg	94,78 „
Spez. Wärme des Dampfes bei konstantem Druck, bezogen auf H_2O von 86 bis 190°	0,159 „
Löslichkeit in Wasser in Prozenten:	
bei 0°	0,258 g
„ 10°	0,239 „
„ 20°	0,101 „
„ 30°	0,195 „

Er ist also schwerer als Wasser, dennoch leichtflüssig und leicht entzündlich, er besitzt keinen scharfen Entzündungspunkt. An Metallflächen, die über 150° erhitzt sind, entzündet er sich. Die Explosionsgrenze, in der sich Schwefelkohlenstoffluftgemische entzünden, ist sehr groß, noch mit 4,1 Proz. mit Luft gemischt vermag der Schwefelkohlenstoff sich zu entzünden und Anlaß zur Explosion zu geben. Die Angreifbarkeit gegen Eisen, Kupfer und Zink ist bei reinem Schwefelkohlenstoff gering. Schwefelkohlenstoff ist giftig, längeres Einatmen erzeugt Erbrechen, Gliederschmerzen, Benommenheit und alle Erscheinungen einer typischen Vergiftung. Als Gegenmittel wird Natriumbicarbonat genannt. Er zersetzt sich allmählich, wird unter Ausscheidung von Schwefel gelb, riecht dann wieder unangenehm. Die Lagerung erfolgt überall feuersicher, entweder über Kohlensäure oder Wasser. Man verwendet ihn heute nur noch in Ausnahmefällen.

Benzin.

Benzin ist ein Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe, vor allem der normalen Kette, angefangen vom *n* Pentan C_5H_{12} bis *n* Oktan C_8H_{18} , mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 76,0. Ein Extraktionsbenzin soll folgende Eigenschaften haben:

Siedegrenze	80—120°
davon sollen bis 80° höchstens übergehen . .	3 Proz.
von 80 bis 90°	12—15 "
„ 90 bis 110°	80—85 "
„ 110 bis 120° ebenfalls nur	3 "
Größere Spitzen nach unten bedingen höhere Extraktionsverluste; größere Spitzen nach oben Rückstände im Extraktionsgut.	
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,7461
Kp.	80—120°
Flammpunkt	— 0°
Dampfspannung bei 20°	88 mm
Verdampfungswärme: Benzin spez. Gew. 0,750 mit Siedepunkt im Mittel 115°	80 Cal.
Spezifische Wärme	0,5 "
Löslichkeit in Wasser ist klein, nach Herz bei einem Benzin vom spez. Gew. 0,6646 bei 22° in 100 g Wasser	0,227 Proz.

Der Explosionsbereich des Benzins ist 2,5 bis 4,8. Der Prozentgehalt ist demnach ebenso niedrig wie beim Schwefelkohlenstoff, infolgedessen ist auch die Explosionsgefahr fast gleich groß. Dagegen ist eine Selbstentzündung nicht vorhanden, auch ist die Schädlichkeit der Benzindämpfe viel geringer; die meisten Arbeiter sind dagegen unempfindlich.

Benzol.

Benzol ist ein an sich einheitlicher Körper, die handelsüblichen Produkte sind jedoch nicht völlig frei von Homologen. Die Entzündlichkeit ist geringer als bei den beiden vorher genannten. Der Explosionsbereich ist auch hier nur 2,7 bis 6,3. Als Extraktionsbenzol wird gewöhnlich sogenanntes 90er Benzol verwendet, bei dem bis 100° 90 Proz. und bis 120° der Rest übergeht und das ein spezifisches Gewicht von 0,80 bis 0,883 hat. Außerdem befinden sich im Handel 50er Benzol, 50 Proz. bis 100°, Rest bis 120°, spez. Gew. 0,875 bis 0,877; 30er Benzol, 30 Proz. bis 100°, Rest bis 120°, spez. Gew. 0,872.

Äther.

Die Verwendung von Äther ist deshalb gering, weil der Preis zu hoch ist. Seine Flüchtigkeit, ebenso wie seine Löslichkeit in Wasser, sind sehr groß, wodurch sich der Lösungsmittelverlust prozentual als auch absolut im Geldwert höher stellt. Obwohl augenblicklich in der

ganzen Welt eine Überproduktion an Alkohol besteht und der Äther bei Entgegenkommen der Steuerbehörde sehr billig sein könnte, auch die neuen Absorptionsmethoden mit aktiver Kohle die Verluste sehr herabsetzen würden, hört man doch von keiner Seite über Verwendung von Äther für Saatenextraktion. Die physikalischen Daten für Äther sind:

Spez. Gew. 0,7285 bei 17,5° C, Kp. 35° C, die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 17,5° 10 Teile Wasser und 1 Teil Äther, 35 Teile Äther lösen andererseits nur 1 Teil Wasser auf. Er ist eingeatmet in kleinen Mengen unschädlich, in größeren bewirkt er Bewußt- und Empfindungslosigkeit, aber ohne längere Folgen irgendwelcher Art. Der Handel kennt drei Sorten Äther:

- absoluter Äther, spez. Gew. 0,720 bei 15°,
- gewöhnlicher Äther (Apotheker- und Drogistenware), spez. Gew. 0,724 bei 15°,
- roher Äther, spez. Gew. 0,730 bis 0,745 bei 15°.

Aceton.

Aceton wird durch Erhitzen von essigsäurem Kalk auf 300 bis 400° hergestellt. Aceton ist farblos, leicht brennbar, mit eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Er ist mit Wasser mischbar. Aceton wird wenig gebraucht, da die Verluste darin bei der Extraktion infolge seiner Wasserlöslichkeit bedeutend höher als bei Benzin sind, er ist auch beträchtlich teurer als dieses. Demgegenüber kommt die leichte Abscheidung des Fettes aus der Acetonlösung durch einfaches Verdünnen mit Wasser nicht in Betracht, da das nachherige Aussalzen des Acetons aus dem Wasser teurer zu stehen kommt als die Destillation, ganz abgesehen von dem schon erwähnten Verlust durch die leichte Löslichkeit in Wasser.

Trichloräthylen.

Trichloräthylen ist ein synthetisch hergestelltes Produkt, welches den einen Hauptvorzug hat, daß es unbrennbar ist. Die hohe Versicherungsprämie wird vermieden. Die Verluste sind bei Trichloräthylen nicht größer als bei anderen Lösungsmitteln, dagegen löst es Schleim und Eiweißsubstanzen, auch Harz und Farbstoffe mehr heraus als Benzin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Nachteilig ist, daß sein spezifisches Gewicht fast doppelt so hoch als das des Benzins ist; die Anschaffungskosten sind daher bedeutend höher. Das Lösungsvermögen ist mindestens so gut wie bei den übrigen Extraktionsmitteln.

Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff wurde bereits 1873 von O. Braun in Vorschlag gebracht, jedoch noch 1889 erhielten die Gebr. Lever ein Patent

für die Verwendung zur Saatextraktion. Er wird hergestellt durch direkte Chlorierung des Methans. Die physikalischen Konstanten sind:

Molekulargewicht	153,80
Spezifisches Gewicht bei 0/4°	1,6319
" " " 76,74/4°	1,4799
Ausdehnung des Tetrachlorkohlenstoffs durch	
Wärme bei 76,74°	1,0268 Vol.
Kp. 760 mm	76,75° C
Erstarrungspunkt	— 24,75° C
Schmelzpunkt	— 23,77° C
Dampfdichte	5,30
Dampfspannung bei 20°	100 mm
" " 70°	621 "
" " 75°	723 "
Spezifische Wärme bei 70°	0,215 Cal.
" " 80°	0,216 "
Latente Verdampfungswärme (Temperatur der	
Verdampfung 76,2° C) für 1 kg	46,35 "
Ganze Verdampfungswärme (Temperatur der	
Verdampfung 76,2° C) für 1 kg	61,96 "
Spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem	
Druck, bezogen auf H ₂ O gleichen Gewichts .	0,131 "
Löslichkeit in Wasser in Prozenten:	
Bei 0°	0,097
" 10°	0,083
" 20°	0,080
" 30°	0,085

Tetrachlorkohlenstoff, gewöhnlich Tetra genannt, ist nicht brennbar, genau wie Tri, in Wasser ist er unlöslich, dagegen greift er andererseits Eisen und Kupfer an, weshalb die Apparatur verbleit oder verzinkt werden muß. Er wirkt ähnlich wie Chloroform und Tri und Äther; in größeren Mengen eingeatmet, erzeugt er Bewußt- und Empfindungslosigkeit. An sich ist er neutral, aber er spaltet im Gebrauch allmählich Salzsäure ab, worauf man auch die korrodierende Wirkung zurückführt. Im übrigen gilt in der Kalkulation und wegen der Verluste das beim Tri Gesagte.

Schweflige Säure.

W. Grillo und M. Schröder empfehlen schon 1889 die Verwendung von schwefliger Säure zur Extraktion von Fetten und Ölen infolge ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften. Der Siedepunkt liegt bei minus 10° C. Die Verwendung bietet Schwierigkeiten, besonders die Apparatur gestaltet sich sehr kompliziert. Man ist der Schwierigkeiten jetzt Herr geworden. Edeleanu und Hess haben brauchbare Apparaturen ausgearbeitet, die ein technisches Arbeiten im großen gestatten. Praktisch wird die Extraktion mit schwefliger Säure in diesen Apparaten heute nur für die Extraktion bzw. Trennung der

verschiedenen chemischen Körper des Erdöls angewendet. Verfasser dieses hat in der Versuchsapparatur auch bereits die Extraktion von pflanzlichen und tierischen Fetten vorgenommen. Gerade diese dürfte, nachdem die Apparateschwierigkeiten überwunden sind, ein ideales Lösungsmittel für Speisefett- und Ölextraktion sein. A. Sachs ist die Extraktion mit flüssiger Kohlensäure unter D. R. P. 163 057, 29. September 1904, patentiert, doch ist das Patent bereits abgelaufen.

Extraktionsapparate und Extraktionsverfahren.

Die Extraktion geschieht dadurch, daß das wie bei der Pressung zerkleinerte Material — meist wird vorgebrochen und dann in Blättchen ausgewalzt — manche schlagen weniger zerkleinertes Material vor — mit dem Lösungsmittel übergossen wird, und zwar praktisch mit der 1- bis $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichtsmenge des Extraktionsmittels. Je nach der Arbeitsweise unterscheidet man:

1. Einfache Extraktion nach dem Verdrängungsprinzip,
2. Extraktion durch systematische Anreicherung,
3. Extraktion unter Verwendung der Zentrifugalwirkung,
4. Kontinuierliche Extraktion,
5. Extraktion mit Rührwerk und verschiedene Spezialsysteme.

Die Teile, die zu jedem Extraktionsapparat gehören, sind:

1. Der Extraktor ist der Behälter, der das zu extrahierende Gut entsprechend der Feinheit mehr oder minder fest eingepreßt enthält (Abb. 71). Er ist gewöhnlich rund, enthält eine Vorrichtung zum Erwärmen, meist Dampfschlange, seltener Dampfmantel oder Doppelboden, eine Füllöffnung, Siebplatte, Siebkorb und Ab- und Zuleitungsstutzen für das Lösungsmittel. Bei schweren Lösungsmitteln, Tri, Tetra, treten die Lösungsmittel von unten in den Apparat ein, bei leichteren als Öl, wie Benzin, von oben. Man hat Einrichtungen getroffen, die Stromrichtungen des Lösungsmittels zu ändern, um den sich bildenden Nestern durch die veränderte Bewegung leichter beizukommen.

2. Der Destillator ist ein einfacher Verdampfer mit Dampfschlange oder seltener mit Mantel. Oft besitzt er eine offene Dampfschlange zum Abtreiben der letzten Reste von Lösungsmitteln aus dem Öl (Abb. 72).

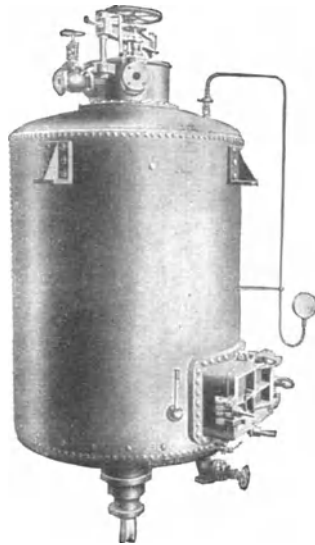


Abb. 71. Extraktor.

3. Der Kondensator oder Kühler ist ein gewöhnlicher Schlangenkühler, zuweilen Flächenkühler. Manchmal werden auch Einspritzkondensatoren verwendet. Von dem guten Funktionieren des Kühlers hängt die Höhe des Verlustes an Lösungsmitteln ab. Um den Verlust möglichst klein zu gestalten, sind an den Kühler fast stets Vorrichtungen angebaut, in denen die Reste der Lösungsmittel kondensiert oder absorbiert werden.

1. Einfache Extraktionsapparate nach dem Verdrängungsprinzip. Bei der Extraktion wird das Material in den Extraktionskessel (Extraktor) möglichst dicht eingebracht. Aus einem höher stehenden Lösungsmittelbehälter fließt das Lösungsmittel auf das Material. Der Extraktor kann dabei mit Heizschlangen oder sonstigen Wärme-

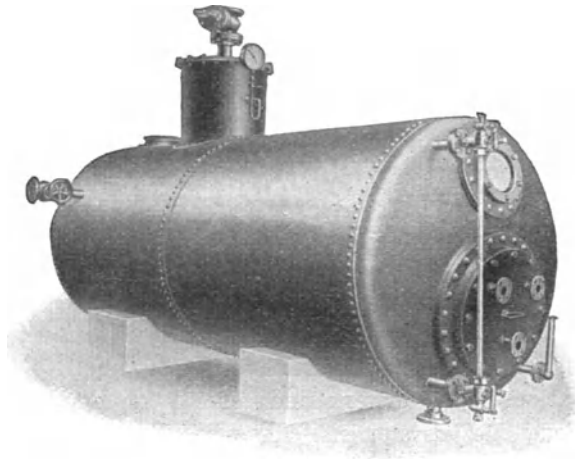


Abb. 72. Destillierblase.

vorrichtungen versehen sein. Nachdem sich das Lösungsmittel völlig mit Öl gesättigt hat, wird es in ein Destillationsgefäß unter dem Extraktor abgelassen, es wird hier abgedampft, und kehrt dann durch einen Kühler konzentriert in den Lösungsmittelvorbehälter zurück. Für diesen einfachen Vorgang sind im Verlauf der Jahre eine ganze Reihe Extraktionsapparate gebaut worden. Von den in den Standardwerken eingeführten werden nachstehend nur die Namen und einige Literaturangaben gegeben, da die meisten dieser Apparate heute nicht mehr gebaut werden, ja meistens gar nicht mehr im Betriebe sind. Es seien genannt der Apparat von E. Deiss¹⁾ und dessen Verbesserung²⁾, ihm nachgebildet der von Deprat³⁾; der von Moussusche⁴⁾, von Deprat und Pignol⁵⁾,

¹⁾ Engl. Pat. 390, 14. Febr. 1856, Borneman, Die fetten Öle, S. 111—114. Weimar 1889. — ²⁾ Derselbe, ebenda, S. 115. Weimar 1889. — ³⁾ Mon. scient., S. 298, 1865. — ⁴⁾ Payen, *Precis de chimie Industrielle* 1, 134, 1859. — ⁵⁾ Dinglers polyt. Journ. 169, 69, 1863.

Moison¹⁾ und Lunges²⁾; G. G. Boggio³⁾, der zuerst Vakuum anwendet; F. Loy⁴⁾, J. A. Barral⁵⁾ und C. Thiel⁶⁾, Hädicke⁷⁾ und Seyforth, die zuerst die Extraktion der Preßrückstände in ihrem Apparat vorschlugen; und der van Haecht⁸⁾ für Preßrückstände. Roth⁹⁾ baute einen Apparat für Oliven, der mit Schwefelkohlenstoff arbeitete, ebenso wie der von W. Schneider¹⁰⁾. Vohl¹¹⁾ baute einen Apparat für Benzin, dessen Aufriß (Abb. 73) hier wiedergegeben sei, da er den Anstoß für 50 Patente¹²⁾ in Amerika im Jahre 1879 gab. Seltsam¹³⁾ schuf im gleichen Jahre einen Benzinextraktionsapparat für Knochen, der als erster unter Druck arbeitete, während Th. Richters¹⁴⁾ ohne Druck und später sogar im Vakuum¹⁵⁾ arbeitete, wobei er zwei Extraktoren benutzte. A. Leuner¹⁶⁾ benutzt einen Extraktor, dämpft zuerst mit Dampf zur Einleitung der Leimbildung und extrahiert dann mit Benzin. Diese Extraktion ist für Ölsaaten unmöglich. Wilh. Büttner¹⁷⁾ hat dazu eine Verbesserung vorgeschlagen. Eine Knochenfettextraktionsanlage ließen sich J. Wellstein und B. Birkenheuer¹⁸⁾ schützen. Der Apparat von Pöppinghausen¹⁹⁾ und W. Schneider²⁰⁾ ist kippbar. Hierher gehört auch der Apparat von Weber & Co.²¹⁾ und

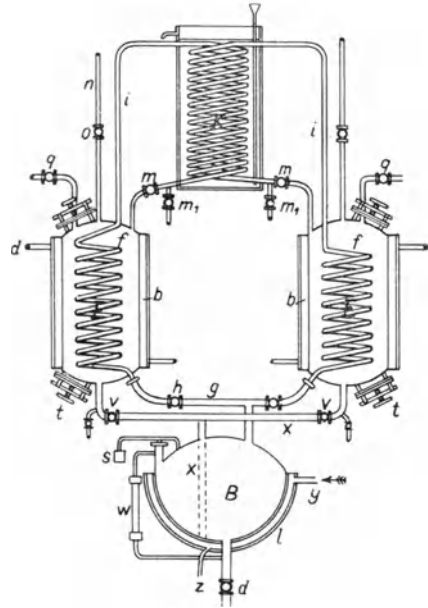


Abb. 73.

Aufriß des Vohlschen Extraktionsapparates.

H. Neumeyer²²⁾ sowie M. Friedrich & Co.²³⁾. Büttner hat an seinem Apparat 1884²⁴⁾ und 1886²⁵⁾ Änderungen vorgenommen. Konstruktionen aus späterer Zeit, von denen heute noch da und dort ein Apparat steht, sind von J. Kalleczok²⁶⁾ und Jul. Gerr²⁷⁾ sowie Lutze & Hei-

¹⁾ Dinglers polyt. Journ. **170**, 290, 1863. — ²⁾ Ebenda, S. 378. — ³⁾ Engl. Pat. 2076, 23. Aug. 1864. — ⁴⁾ Österr. Anstellungsbericht 1868, Heft 7, S. 47. — ⁵⁾ Rapp. du Jury intern., S. 106, Paris 1868. — ⁶⁾ Kultur-Ingenieur, S. 118, 1868. — ⁷⁾ Dinglers polyt. Journ. **201**, 427, 1871. — ⁸⁾ Ebenda **229**, 388, 1878. — ⁹⁾ Prakt. Maschinenkonstrukteur, S. 225, 1880. — ¹⁰⁾ Dinglers polyt. Journ. **239**, 295. — ¹¹⁾ Ebenda **201**, 165, 1871. — ¹²⁾ Scient. Amer. 1879, S. 228. — ¹³⁾ D. R. P. 10 196, 7. Dez. 1879. — ¹⁴⁾ D. R. P. 14 934, 3. Dez. 1880. — ¹⁵⁾ D. R. P. 15 984, 23. Sept. 1880. — ¹⁶⁾ D. R. P. 17 171, 5. März 1881. — ¹⁷⁾ D. R. P. 25 011, 6. Okt. 1882; D. R. P. 31 657, 6. Dez. 1883. — ¹⁸⁾ D. R. P. 19 774, 23. Sept. 1881. — ¹⁹⁾ D. R. P. 16 810, 24. April 1881. — ²⁰⁾ D. R. P. 22 295, 31. Mai 1882. — ²¹⁾ D. R. P. 32 849, 30. Jan. 1885. — ²²⁾ D. R. P. 26 882, 17. März 1883. — ²³⁾ D. R. P. 28 453, 28. Dez. 1885. — ²⁴⁾ D. R. P. 32 955, 18. Juni 1884. — ²⁵⁾ D. R. P. 40 001, 24. Febr. 1886. — ²⁶⁾ D. R. P. 81 560, 2. Juni 1894. — ²⁷⁾ Seifenfabrikant 1898.

mann¹⁾ ausgeführt. Sie bauten zuerst einen rotierenden Extraktionsapparat (Abb. 74). Einfachere Formen, die aus Extraktor, Verdampfer, Lösungsmittelbehälter mit Kühler bestehen, weisen die Apparate von A. Hirzel²⁾, Wegelin & Hübner³⁾ sowie der dem letzteren ganz ähnliche von F. H. Meyer auf. Mit dem Patent 20 742 tritt Merz⁴⁾ mit seinem Extraktionsapparat hervor, der als typisch das Ineinanderschachteln des Extraktors mit dem Verdampfer hat, bei dem durch einen Heber die Extraktlösung in den darunter angebrachten Verdampfer abläuft (Abb. 75). E. Hübner⁵⁾ baute 1894 einen Extraktor,

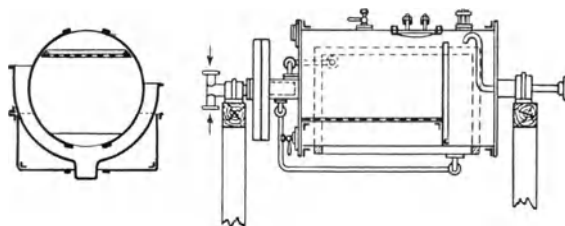


Abb. 74. Extraktionsapparat von Lütze & Heimann.

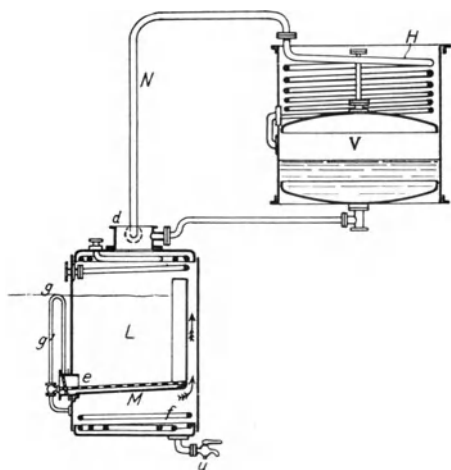


Abb. 75. Extraktor von Merz.

bei dem noch weitergehend als bei Merz Extraktionsraum, Verdampfung und Kühler zu einem gemeinsamen Ganzen vereinigt sind. Die Braunschweigische Maschinenfabrik baute Extraktoren, die in mehrere Abteilungen unterteilt wurden, so daß kontinuierliche Arbeit möglich war. Für Tetrachlorkohlenstoff bauten Apparate F. W. Meyner & Emil Dietrich⁶⁾ und Lever Brothers Ltd.⁷⁾ sowie Ahrens⁸⁾ und Paul Benard⁹⁾.

2. Anreicherungs-
batterien. Die Anreicherungs-
batterie besteht aus mehreren
gleichen Extraktoren,

zwei bis zehn Stück; sie arbeiten genau wie die Diffuseure oder Auslaugapparate in der Zuckerindustrie, nach dem Gegenstromprinzip, d. h. das reine Extraktionsmittel fließt zuerst in den Extraktor, der das schon am weitesten ausgelaugte Extraktionsgut enthält und geht dann

1) D. R. P. 97 100, 24. Febr. 1897. — 2) Borneman, Die fetten Öle 1889. — 3) Dammer, Handb. d. chem. Technol. 3, 35. Stuttgart 1896. — 4) D. R. P. 20 742, 18. Mai 1882. — 5) D. R. P. 118 449, 10. Mai 1894. — 6) D. R. P. 65 186, 14. Juli 1891. — 7) D. R. P. 68 175, 9. Juni 1891. — 8) D. R. P. 74 432, 21. Sept. 1892. — 9) Franz. Pat. 338 354, 24. Dez. 1903.

in den zweiten, dritten und so fort bis zum letzten mit frischer Saat gefüllten Kessel der Batterie, von dem aus die hochkonzentrierte Öllösung in den Destillations- oder Abdampfapparat fließt, um vom Kühler aus in den Vorratsbehälter und von da wieder von neuem, nun nach Ausschaltung des ersten Behälters, der entleert wird, in den nächsten zweiten zurückzulaufen. Das Schema für den Gang des Lösungsmittels und für den Wechsel der Reihenfolge geben untenstehende Skizzen nach Übelohde (Abb. 76).

Die ersten dieser Apparate waren von A. Seyferth¹⁾ und von Löwenberg²⁾ sowie C. O. Heyl³⁾, der später⁴⁾ seinen Apparat noch verbesserte. Ihm folgten O. Braun⁵⁾, dann J. A. Bang und Sanguetti⁶⁾. Anreicherungsapparate mit Kammern baute E. von Boyen⁷⁾, die er zusammen mit Schliemann weiter durchkonstruierte.

Hefter führt noch Anreicherungsapparate nach Pimont und Risler-Beunat an, die unter Vakuum arbeiten und Luft zur Vertreibung der letzten Reste Lösungsmittel verwenden. An neueren Apparaten und Verfahren ist zu nennen: W. Wurl baute einen liegenden Extraktionsapparat⁸⁾, der als Besonderheit einen Siebboden mit einer Transportschnecke hat. Der Siebboden ist zweiteilig; die beiden Teile sind schräg zur Zylinderwandung so angeordnet, daß eine unten offene Rinne zur Aufnahme der Transportschnecke gebildet wird.

H. Bollmanns⁹⁾ Apparat ist zur abgestuften Auslösung von Fett und Öl gebaut. Das Rohgut wird dabei in Behältern, welche mit Siebböden versehen und oben offen sind, in einer allseits geschlossenen Kammer fortbewegt, während das Lösungsmittel in entgegengesetzter Richtung im freien Fall der Reihe nach durch alle Behälter hindurchgeführt wird. Eine weitere Ausbildung¹⁰⁾ dieses Patents besteht darin, daß die Behälter nicht horizontal fortbewegt werden, sondern zuerst abwärts, dann aufwärts, während das Lösungsmittel durch das aufwärts

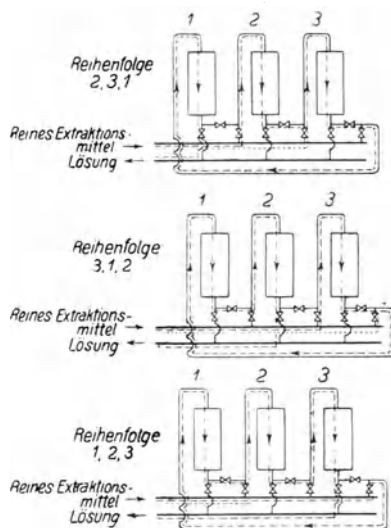


Abb. 76.

Schema für den Gang des Lösungsmittels nach Übelohde.

¹⁾ Hannoversches Pat. 4. Sept. 1857. — ²⁾ Polyt. Zentralbl. 1862, S. 933. — ³⁾ Engl. Pat. 3010, 7. Nov. 1862. — ⁴⁾ Engl. Pat. 1887, 28. Juni 1867; Engl. Pat. 2786, 19. Sept. 1871. — ⁵⁾ Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873. — ⁶⁾ Dinglers polyt. Journ. 252, 412. — ⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 1172. — ⁸⁾ D. R. P. 266 131, 28. Dez. 1911 [20. Okt. 1913]. — ⁹⁾ D. R. P. 303 846, 28. Sept. 1916 [30. Dez. 1919]. — ¹⁰⁾ D. R. P. 322 446, 30. Mai 1918 [2. Juli 1920].

bewegte Gut in entgegengesetzter Richtung fließt; beim Abwärtsbewegen der mit Extraktionsgut gefüllten Behälter aber in gleicher Richtung befördert wird. Der Vorzug gegenüber der zuerst gedachten Konstruktion ist vor allem, daß der Apparat viel weniger Flächenraum einnimmt, das Lösungsmittel nur einmal, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, gepumpt wird und zudem viel weniger Lösungsmittel für eine Charge notwendig ist. Der Arbeitsgang geht aus der Abb. 77 hervor. In den Kammern sind die Behälter B_1 bis B_{14} in der Richtung der Pfeile bewegt. Das Lösungsmittel tritt durch die Leitung C ein und wird durch den Verteiler D auf die gemahlene Saat, oder, wofür der Apparat ursprünglich bestimmt war, auf die Getreidekeime gespritzt, geht dann durch eigenes Gefälle durch die übereinander aufgestellten Behälter durch die jeweiligen Böden hindurch, um zuletzt im Sammelbecher E aufgefangen und durch die Pumpe G nach dem zweiten Verteiler J gepumpt zu werden, fließt hier wieder im eigenen Gefälle durch die zweite Batterie der übereinandergestellten Behälter, sammelt sich in dem Becher K , von wo es zum Verdampfer geleitet wird. Das Entleeren der Behälter geht über den Schacht N vor sich, während über U die Füllung

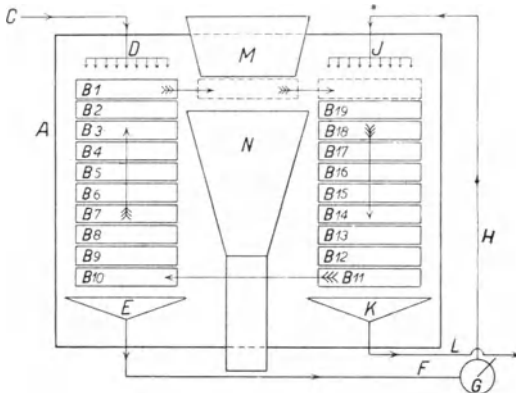


Abb. 77. Extraktor nach Bollmann.

vorgenommen wird. Bollmann¹⁾ hat sich auch noch eine andere Vorrichtung zum Auslaugen, vor allem feiner staubförmiger, ölhaltiger Stoffe schützen lassen. Auch diese Apparatur besteht aus einer Anzahl übereinandergelagerter Behälter, deren Boden durch Filter abgeschlossen werden, durch welche nur das Lösungsmittel geht. Jede Stufe steht mit der darunter gelegenen durch ein Rückschlagventil in Verbindung, durch welches die besten Bestandteile, mit etwas Lösungsmittelflüssigkeit gemischt, von Behälter zu Behälter gepumpt werden.

Schlotterhose & Co.²⁾ verwenden ebenfalls wie Wurl den Extraktionskessel liegend und haben wieder in dem liegenden Kessel der Länge nach Filtervorrichtungen, welche beim Ablassen oder Abnutschen der Extraktionsflüssigkeit so eingestellt werden können, daß sie von der Extraktionsflüssigkeit oder dem Extraktionsgut voll bedeckt sind, so daß nicht nur die dekantierte, sondern auch die dem Extraktionsgut an-

¹⁾ D. R. P. 366 923, 20. Mai 1921 [13. Jan. 1923]. — ²⁾ D. R. P. 347 394, 29. Aug. 1919 [16. Jan. 1922].

haftende Flüssigkeit abgesaugt wird. Der Patentanspruch ist später noch dadurch ergänzt, daß beim Umlaufen des Extraktionsgefäßes die Filtrationsvorrichtungen mit einer mit dem Extraktionsgefäß umlaufenden Kammer in Verbindung stehen, in welcher die aus dem Filter austretende Extraktionsflüssigkeit gesammelt und durch festangeordnete Heber oder Saugvorrichtungen abgezogen werden kann. Auch diese Filtervorrichtungen besserte die Firma weiter dadurch, daß sie in einzelne Kammern untergeteilt wurden, welche zusammen und unabhängig voneinander bedient werden können. O. Rosenthal¹⁾ hat einen Apparat konstruiert, wobei er sich besonders zur Aufgabe macht, den Wärmeverbrauch herabzusetzen, indem er die durch die so häufige Kondensation des Lösungsmittels verbrauchte Verdampfungswärme ersparen will. Dies, indem er das Lösungsmittel als ständig kreislaufenden Dampfstrom durch das Extraktionsgut schiebt. Den das Extraktionsgut verlassenden Lösungsmitteldampf kühlt er durch fraktionierte Kondensation nur so weit, daß der darin enthaltene Wasserdampf kondensiert wird. Dabei kann durch Unterdruck vorübergehende Teilkondensation des Lösungsmittels im System erzeugt werden. Das Verfahren kann darin abgeändert werden, daß der Lösungsmitteldampf in den Extraktor abwechselnd in der Mitte und oben, in der Mitte und unten oder oben und unten ein- und austritt. Die Beschreibung der (Abb. 78) lautet:

Gemäß der Erfindung wird der große Wärmeverlust dadurch ganz oder doch wesentlich vermindert, daß man die sich ständig wiederholende Kondensation des Lösungsmittels ausschaltet. Man kühlt das aus dem Extraktor austretende Gemisch von Lösungsmittel- und Wasserdampf in einem Kolonnenapparat nur so weit ab, daß sich der Wasserdampf kondensiert, der auf diese Weise entwässerte Lösungsmitteldampf also unmittelbar von neuem dem Extraktionsgut zugeführt werden kann.

Der Lösungsmitteldampf beschreibt einen vollständigen Kreislauf, der durch ein Gebläse o. dgl. aufrechterhalten wird. Der Wärmeinhalt des Extraktionsmittels, vor allem der Wärmeinhalt, den die latente Verdampfungswärme darstellt, bleibt hierbei vollständig unberührt.

Diese Arbeitsweise hat den weiteren Vorzug, daß man ohne die üblichen komplizierten Luftpumpenanlagen und die dadurch bedingte weitgehende Kondensation der Auspuffdämpfe mit Unterdruck arbeiten kann. Der Unterdruck kann nämlich durch vorübergehende Kondensation von einem Teil des Lösungsmitteldampfes ohne weiteres erreicht werden.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren besteht darin, daß der Lösungsmitteldampf das Extraktionsgut ständig in derselben Strömungsrichtung durchstreicht. Demgegenüber arbeitet das Verfahren gemäß der Erfindung mit wechselnder Strömungsrichtung. Der Lösungsmitteldampf tritt abwechselnd oben und unten ein, so daß die Entfettung an zwei Stellen begonnen und dadurch die Entfettungsdauer außerordentlich abgekürzt wird. Die Verkürzung des Verfahrens und die dadurch bedingte Ersparnis an Dampf wird noch gesteigert, wenn man das Lösungsmittel gleichzeitig von oben und unten eintreten bzw. austreten und an zwei seitlichen einander gegenüberliegenden Stellen austreten bzw. eintreten läßt. Dann setzt die Entfettung nicht mehr wie früher an einer Stelle, sondern an vier Stellen ein.

Auf der Zeichnung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens in einem Ausführungsbeispiel dargestellt.

¹⁾ D. R. P. 378 550, 26. Sept. 1919 [9. Juli 1923].

Die Lösungsmitteldämpfe treten durch die Leitung 1, das Gehäuse 2 der Wechselklappe 3 und die Leitung 4 in den Extraktionsbehälter 5 ein, durchströmen diesen von oben nach unten und gelangen durch die Leitung 6 sowie das Gehäuse 2 in die Leitung 7. Wird die Wechselklappe 3 um 90° verstellt (gestrichelte Lage der Abb. 78), so treten die Lösungsmitteldämpfe aus der Leitung 1 durch die Leitung 6, also unten in den Extraktionsbehälter ein, durchströmen diesen von unten nach oben und treten durch die Leitung 4 und 7 aus.

Die Lösungsmitteldämpfe gelangen aus der Leitung 7 durch den Dreiweghahn 8 in den Behälter 9, welcher zwischen zwei perforierten Böden poröses Material, wie z. B. Bimsstein o. dgl. enthält, um die den Dämpfen beigemengten Fetteilchen zurückzuhalten. Das abgeschiedene Fett gelangt durch die Leitungen 10, 11 in die Fettblase 12, welcher auch das Fett aus dem Extraktionsbehälter 5 zufließt.

Die gereinigten, insbesondere von Fett befreiten Dämpfe gelangen aus dem Behälter 9 durch die Leitung 13 in einen Wärmeaustauschapparat 14 und von diesem in einen darunter angeordneten Kühlapparat 15 mit Wassereintritt 16 und Wasseraustritt 17, um nunmehr durch die Leitung 18 in eine, den Spirituskolonne ähnliche

Spezialkonstruktion 19 und dann in einen darüberliegenden, wassergekühlten Nachkühler 20 einzutreten. Aus diesem treten die von Wasserdampf befreiten Dämpfe in den Leitungen 21, 22 durch den Wärmeaustauschapparat 14 hindurch und gelangen durch den Hahn 23 und die Leitung 24 in ein Gebläse 25, das zweckmäßigerweise als Ventilator ausgebildet ist. Aus dem Gebläse strömen die Gase durch die Leitung 26, den Hahn 27, die Leitung 28 in den Vorwärmer 29, welchen sie durch die Leitung 30 verlassen, um durch den Dreiweghahn 31 und die Leitung 1 wieder in den Extraktionsbehälter 5 zu gelangen.

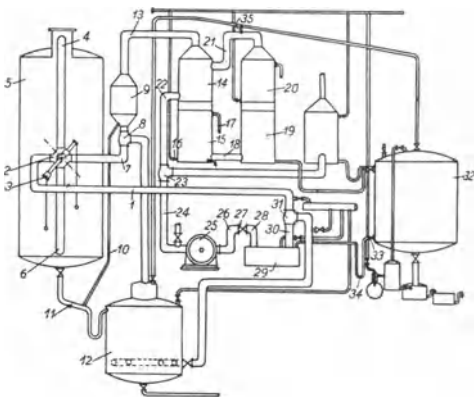


Abb. 78. Apparatur nach O. Rosenthal.

Die Kühlttemperaturen in den Kühlern 15 und 20 wird so reguliert, daß lediglich der den Lösungsmitteldämpfen beigemengte Wasserdampf kondensiert wird, das Lösungsmittel selbst aber nicht. Der wasserfreie Lösungsmitteldampf nimmt im Wärmeaustauschapparat 14 Wärme auf, während der wasserhaltige Dampf Wärme abgibt.

Bei Beginn des Arbeitsvorganges wird die Leitung 24 durch den Hahn 23 und die Leitung 26, 28 durch den Hahn 27 abgesperrt. Dann läßt man aus dem Lösungsmittelbehälter 32 durch den Hahn 33 und die Leitung 34 Lösungsmittel, z. B. Benzol, in den Verdampfer 29 einfließen. Das dort verdampfte Lösungsmittel dringt durch die Leitungen 30, 1 in den Behälter 5 ein und treibt die im System vorhandene Luft vor sich her, welche durch eine in der Leitung 21 befindliche Vorrichtung entweicht.

Die Luft gelangt in den Stutzen 35, da die Leitung 21 hinter diesem zunächst abgesperrt ist. Der Stutzen 35, welcher ein Rückschlagventil 36 enthält und von einem Kühlmantel 37 umgeben ist, steht mit einem Schwimmergefäß 38 in Verbindung. Im Gefäß 38 spielt ein Schwimmer 40, dessen spezifisches Gewicht so bemessen ist, daß er im flüssigen Lösungsmittel schwimmt. Zunächst entweicht die Luft durch den Auslaßstutzen 41 des Schwimmergefäßes 38. Enthält die Luft Anteile des Lösungsmittels, so verdichten sich diese durch die Kühlwirkung des Mantels 37. Die niedergeschlagene Flüssigkeit sammelt sich im Gefäß 38 und hebt den Schwimmer 40, bis dieser mittels eines mit ihm verbundenen Ventils 42 den am Auslaßstutzen 41 vorgesehenen Ventilsitz 43 abschließt. Mit dem Schwimmer 40 ist ein Seilzug verbunden, der über Führungsrollen zum Stellorgan des Absperrorgans der Leitung 21 geht. Beim Aufstieg des Schwimmers wird gleichzeitig mit dem Abschließen des Luftaustrittsstutzens 41 dieses Absperrorgan geöffnet. Ferner

geht ein abgezwigter Seilzug zum Anlaßorgan des Gebläses 25, so daß beim Aufstieg des Schwimmers auch das Gebläse und damit die Dampfzirkulation in Gang kommt. Gleichzeitig wird dann das Ventil 27 geöffnet und der Weg von der Leitung 22 nach der Leitung 24 durch Umstellung des Dreiweghahnes 23 freigemacht.

Der Benzinzufuß wird so lange aufrechterhalten, bis das ganze System unter normalem Dampfdruck steht. Sobald die Zirkulation im Gange ist und die Entfettung in der gewünschten Weise erfolgt, geht man zur Entfettungsarbeit unter vermindertem Druck über. Diese wird dadurch erreicht, daß man einen Teil des Lösungsmitteldampfes durch Kondensation bei erhöhter Kühlerarbeit aus dem Kreislauf nimmt. Die Kondensation wird so lange fortgesetzt, bis sich ein bestimmtes Gleichgewicht einstellt, welches naturgemäß von der Dichtigkeit der gesamten Apparatur abhängig ist.

Unter vermindertem Druck verläuft die Entfettung und Trocknung des Gutes rascher. Der Kreislauf der Dämpfe erfolgt so lange, bis die Entfettung und Trocknung beendet ist.

Das im entfetteten Gut und im extrahierten Fett enthaltene Lösungsmittel wird durch eine zweckentsprechende Einrichtung zurückgenommen, verdampft und dem oben geschilderten kreisenden Lösungsmittelstrom zugeführt. Die Strömungsrichtung des Lösungsmitteldampfes durch den Extraktionsbehälter 5 wechselt man periodisch durch Umstellen der Wechselklappe 3.

Der Lösungsmitteldampf strömt durch die Leitung 1a und das Gehäuse 2a der Wechselklappe 3a in die Leitung 4a und von dieser durch die Leitungen 4b, 4c oben und unten in den Extraktionsbehälter 5a. Aus dem Extraktionsbehälter 5a entweicht der Lösungsmitteldampf durch die Leitungen 6b, 6c und gelangt durch die Leitung 6a und das Gehäuse 2a in die Austrittsleitung 7a. Wird die Wechselklappe 3a um 90° gedreht, nimmt sie also die gestrichelte Stellung der Abbildung ein, so gelangt der Lösungsmitteldampf aus der Leitung 1a durch das Gehäuse 2a und die Leitungen 6a, 6b, 6c in den Extraktionsbehälter 5a und aus diesem durch die Leitungen 4b, 4c, 4a und das Gehäuse 2a in die Leitung 7a. Bei periodischer Umstellung der Wechselklappe tritt der Lösungsmitteldampf in den Extraktionsbehälter, also abwechselnd oben und unten bzw. in der Mitte ein und entweicht in der Mitte bzw. oben und unten.

3. Zentrifugalapparate. Der Gedanke, die Fettlösung aus dem Extraktionsgut intermittierend oder ständig auszuschleudern, ist sehr verführerisch, da ein Übelstand der anderen Apparate zweifellos der ist, daß das Extraktionsgut durch Adhäsion viel Lösungsmittel zurückhält, wodurch sich die völlige Extraktion sehr verzögert, während beim Zentrifugieren $\frac{9}{10}$ dieses Rückstandes, der in den anderen Apparaten mechanisch nicht abläuft, hier durch die Zentrifugalkraft abgeschleudert wird. Th. H. Müllings¹⁾ hat das erste Patent auf einen solchen Zentrifugalapparat erhalten, ihm folgte A. Lommatsch²⁾,

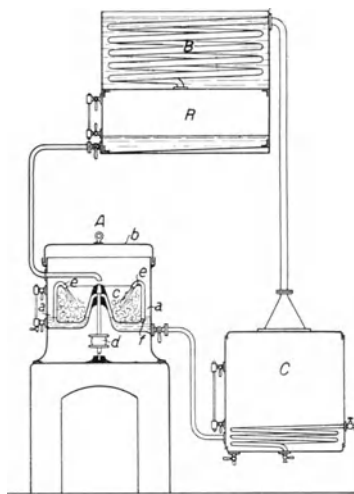


Abb. 79.

Zentrifugalapparat nach A. Schulze.

solchen Zentrifugalapparat erhalten, der seine Zentrifuge 1892³⁾

¹⁾ D. R. P. 13262, 27. April 1880. — ²⁾ D. R. P. 59563, 24. März 1891. — ³⁾ D. R. P. 68124, 15. Jan. 1892.

noch verbesserte. Dem Müllingschen nachgebaut ist der von A. Schulze¹⁾ (Abb. 79).

Extraktionsapparate mit bewegtem Extraktionsgut. In den ganzen bisher beschriebenen Konstruktionen war stets das Lösungsmittel in Bewegung, das Extraktionsgut dagegen war möglichst fest in den Extraktionsapparat gepreßt. Das hatte den Nachteil, daß sich sowohl beim Durchgang des Extraktionsmittels als auch beim nachherigen Abdampfen leicht Kanäle bildeten, wenn zu locker geladen oder aber der Durchgang des Lösungsmittels und auch im Anfang die Benetzung zu langsam vor sich ging. Diesem Umstand suchte man dadurch abzu- helfen, daß man entweder, wie es in einigen Konstruktionen der Fall ist, das Extraktionsgut bewegte oder daß, wie es vielfach durchkonstruiert worden ist, Extraktionsgut und Lösungs- mittel beide bewegt werden, sei es einfach durch ein Rührwerk miteinander oder wie in dem D. R. P. 322 446 Lösungsmittel und Extraktionsgut gegeneinander.

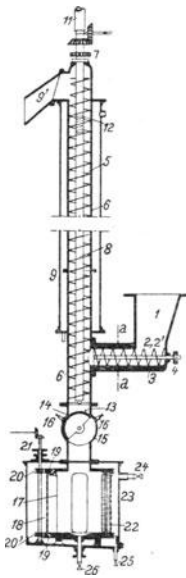


Abb. 80.
Kontinuierlicher
Extraktionsapparat
von Olivier.

4. Kontinuierliche Extraktionsapparate. Die Konstruktionen, welche kontinuierlich arbeiten, d. h. wo im Gegensatz zu den Verdrängungsapparaten das Lösungs- mittel nicht durch die Saat im Kreislauf geht, sondern das zu extrahierende Produkt durch das Lösungsmittel geführt wird, gleichen in gewisser Hinsicht den konti- nuierlichen Pressen. An der einen Seite wird dauernd zu extrahierendes Material eingegeben, an der anderen Seite wird kontinuierlich das extrahierte Material aus- gestoßen. Obwohl diese Apparate bei Saaten sich nie einbürgern konnten, vor allem schon weil sie zu kompliziert gebaut waren, so haben sich bis in die neueste Zeit Konstrukteure bemüht, derartige brauchbare Apparaturen zu finden. Der erste Apparat dürfte der von A. Fricke²⁾ sein, dem S. A. Dombrain³⁾ und Georg Mitchel⁴⁾ folgten. Im Gegenstromprinzip arbeitet der Apparat von Delattre⁵⁾, in dem in langen geneigten Zylindern mit Schneckenrührwerk das Extraktionsgut nach abwärts ge- drückt wird, während das Lösungsmittel nach aufwärts fließt.

Kontinuierlich durch miteinander in Verbindung stehende Kammern schafft ebenfalls mit Schneckenrührwerken Ed. Bataille⁶⁾ die Saat und sonstiges Material, während M. Minne ähnlich wie Delattre arbeitet. Einfach ist der von H. Hirzel⁷⁾ gebaute Apparat.

1) D. R. P. 41 772, 13. März 1887. — 2) D. R. P. 2644, 17. April 1878. — 3) D. R. P. 55 052, 5. Jan. 1890. — 4) D. R. P. 111 068, 27. April 1899; D. R. P. 119 134, 27. April 1899. — 5) Öster. Pat. 8409, D. R. P. 127 091, 29. Mai 1901. — 6) D. R. P. 145 622, 8. April 1902. — 7) D. R. P. 56 846, 10. Juli 1890.

Von den Neukonstruktionen der letzten Zeit sind zu erwähnen der Apparat von Olivier¹⁾ (Abb. 80). Da der Apparat unter Zunutmachung der oben angeführten konstruiert ist und ein Gegenstück zur kontinuierlichen Presse von Anderson bildet, sei auch ein Auszug aus der Patentschrift wiedergegeben:

Vorrichtung zur ununterbrochenen Gewinnung von Ölen und Fetten aus Körnerfrüchten. Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zum ununterbrochenen Ausziehen von Öl oder anderen fetthaltigen Bestandteilen aus Körnerfrüchten durch ein Lösungsmittel, welches bei Gegenstrom durch das in ständiger Bewegung gehaltene Arbeitsgut hindurchgeleitet wird. Die bisher bekannte Einrichtung für diesen Zweck bestand aus einer geneigten Rinne oder einem solchen Rohr mit einer Förderschnecke, welche das Arbeitsgut von unten nach oben durch den Rohrkörper hindurchzuführen hatte, während das Lösungsmittel gleichzeitig von oben nach unten strömte.

Die Neigung des Rohrkörpers gegen die Wagerechte durfte aus praktischen Gründen einen Winkel von 40° nicht überschreiten, infolgedessen beanspruchte die Einrichtung einen verhältnismäßig erheblichen Raum in wagerechter Richtung. Bei längerer Ausführung der Schnecke war ihr Durchhang praktisch unvermeidlich, so daß der Schneckengang sich mit entsprechendem Gewicht bzw. Druck auf die geneigte Rohrfäche auflegte und eine erhebliche Reibungsarbeit bedingte. Da nur eine Förderschnecke Anwendung fand, so war es nicht möglich, den Rohrkörper aus seinem ganzen Querschnitt mit dem Arbeitsgut auszufüllen, dieses führte die Schneckengänge nur etwa bis zur Hälfte, und das hatte die besonders üble Folge, daß das Lösungsmittel den vom Arbeitsgut freien Raum des Rohrkörpers ausfüllte, das Arbeitsgut selbst aber nicht genügend durchdrang, um es in dem gewünschten Maße auszuziehen.

Um diese Übelstände zu vermeiden, ist die Einrichtung erfindungsgemäß so getroffen, daß ein senkrechter Rohrkörper zur Aufnahme der Förderschnecke benutzt wird, wodurch zunächst der Raumbedarf erheblich herabgesetzt wird. In dem Rohrkörper werden zwei rechts- und linksgängige entgegengesetzt gedrehte Schnecken so angeordnet, daß ihre Gänge zum Teil ineinandergreifen und sich dabei zum Teil berühren, während sie an der Wandung des im Querschnitt achtförmig ausgebildeten Rohrkörpers anliegen. Eine derartige Doppelschnecke ermöglicht es, das körnige Arbeitsgut so aufwärts zu bewegen, daß der gesamte Rohrkörper mit ihm angefüllt ist, und daß freie Räume vermieden werden. Die Schneckengänge selbst werden dabei mit Durchbrechungen von so kleinen Abmessungen versehen, daß durch sie die

¹⁾ D. R. P. 398486, 29. März 1922 [11. Juli 1924].

Lösungsflüssigkeit hindurchdringen kann, während das Arbeitsgut zurückgehalten wird, wobei natürlich die Abmessungen der Durchbrechungen der Größe des Arbeitsgutes anzupassen sind. Ein wirkungsvolles Ausziehen der fetthaltigen Teile aus dem Arbeitsgut ist die Folge. Der Rohrkörper mit den Förderungsschnecken kann infolgedessen verhältnismäßig niedrig ausfallen.

Das Arbeitsgut läßt sich dem Rohrkörper durch zwei ähnlich den senkrechten Förderschnecken ausgebildete wagerechte Förderschnecken zuführen. Diese Schnecken münden zweckmäßig im unteren Teil des Rohrkörpers in solcher Höhe über dem unteren Ende der senkrechten Schnecken ein, daß die letzteren durch ihre Förderwirkung das Abfallen des körnigen Arbeitsgutes, d. h. das Durchgleiten desselben durch die letzten unten frei ausmündenden Schneckengänge verhindern, indem sie das Fördergut sofort erfassen und aufwärts bewegen. Zur Sicherheit wird der Rohrkörper am unteren Ende durch ein zweckmäßig bewegliches Filter in der Form eines Halbzylinders abgeschlossen, um etwa mit an diese Stelle gelangtes Arbeitsgut zurückzuhalten bzw. von dem weiter abwärts strömenden Lösungsmittel zu trennen.

Das zu behandelnde Material wird in einen Trichter 1¹⁾ gegeben und alsdann durch eine doppelte horizontale Schnecke den später zu beschreibenden doppelten vertikalen Schnecken zugeführt. Die doppelte horizontale Schnecke besteht aus zwei Schnecken 2 und 2' mit entgegengesetzter Steigung, die sich im entgegengesetzten Sinne drehen. Die beiden Schnecken liegen in einem Rohr 3 geeigneter Gestalt, derart, daß sie in diesem unter Wirkung der Zahnradgetriebe 4 ohne Spiel arbeiten. Die beiden Gänge der Schnecken 2 und 2' berühren einander und die Wandungen des Rohres 3.

In einem dem Rohr 3 ähnlichen vertikalen Rohr 6 liegen zwei den Schnecken 2 und 2' ähnliche Schnecken 5 und 5', die ebenfalls entgegengesetzte Steigung haben und sich in dem Rohr 6 unter Wirkung der an ihren Wellen 8 vorgesehenen Zahnräder 7 im entgegengesetzten Sinne drehen.

Um das Rohr 6 der Schnecken liegt ein Blechmantel 9, um das Material während seiner Erschöpfung zu erwärmen. Die Gänge 10 der Schnecke sind mit kleinen runden oder ovalen Aussparungen versehen, damit das Lösungsmittel durch diese sowohl als auch durch das zu behandelnde Material in der ganzen Höhe hindurchströmen kann.

Am unteren Teile der Säule ist ein halbzylindrischer Sektor 13 vorgesehen, der mit kleinen Aussparungen geeigneten Durchmessers ausgerüstet ist, um die von der Lösungsflüssigkeit mitgerissenen festen Bestandteile aufzufangen, trotzdem aber die Flüssigkeit selbst durchzu-

¹⁾ Die beigefügten Zahlen beziehen sich auf die Abb. 80 bzw. der Patentschrift 398 486.

lassen. Der Sektor 13 liegt in einem rohrförmigen Gußkörper 15 aus zwei Rohren, die Schulteransätze 14 zwischen diesen und dem Sektor aufweisen, wodurch eine Kammer gebildet wird, die unter Druck durch die Hähne 16 mit reiner Flüssigkeit gefüllt werden kann, um den Sektor auszuwaschen, falls seine Durchbrechungen verstopft sind.

Unterhalb des Sektors 13 liegt innerhalb eines Gehäuses 23 ein an einem Rippenkörper 17 gelagertes umlaufendes zylindrisches Filter, welches aus einem durchbrochenen Blechzylinder 18 oder einem Metallgitter besteht und mit einem geeigneten Gewebe für die Filtrierung bekleidet ist. Der Blechmantel ist an zwei beweglichen verzahnten Kränzen 19 und 19' befestigt, und die Verzahnungen dieser Kränze kämmen mit Zahnrädern 20 und 20', die von einer Welle 21 aus in Umdrehung versetzt werden. Um das Gewebe an der Innenseite zu reinigen, ist eine zylindrische Bürste 22 vorgesehen.

Die Flüssigkeit tritt von oben her in das zylindrische Sieb 18 ein, durchströmt es und gelangt in den Behälter 23. Durch den Umlauf des Filters in der Flüssigkeit werden Ablagerungen auf dem Gewebe tunlichst vermieden. Die filtrierte Flüssigkeit strömt durch das Rohr 24 aus. 25 ist ein Entleerungshahn für den Behälter und 26 ein solcher für das Filter.

Die Vorrichtung arbeitet in folgender Weise:

Wenn die Schnecken 2, 2' und 5, 5' in Umdrehung versetzt werden und das zu behandelnde Material in den Trichter 1 eingeführt wird, so üben die beiden horizontalen Schnecken 2 und 2' einen ununterbrochenen Stoß auf dieses Material aus, wodurch letzteres nach dem vertikalen Rohr gefördert wird. Das Material wird alsdann durch die beiden einander und die Wandungen des Rohres 6 berührenden Schnecken 5 und 5' erfaßt und nach dem oberen Teil des Rohres geleitet, woselbst es durch die Rinne 9' fortgeführt wird. Dieses bei 9' abgegebene Material wird vollständig von fetthaltigen Körpern befreit, weil ein geeignetes Lösungsmittel am oberen Teil der Vorrichtung eingeführt wird und ununterbrochen abwärts strömt, während das Material sich aufwärts bewegt. Die Höhe des Rohres wird so gewählt, daß eine vollständige Erschöpfung des Materials erfolgt.

Das Lösungsmittel wird durch die axialen Bohrungen 11 der Wellen 8 der Schnecken 5 und 5' eingeführt, die zu diesem Zwecke rohrförmig ausgebildet sind. Das Lösungsmittel strömt unter geringem Druck durch die Aussparungen 12 der hohlen Schneckenwellen und streicht alsdann infolge seines Eigengewichtes durch die Materialsäule hindurch, wobei es die in dem Material enthaltenen Öle löst.

Am unteren Ende der Säule wird das Lösungsmittel, welches die fetthaltigen Körper gelöst hat, jedoch eine geringe Menge fester Bestandteile mitreißen kann, zunächst durch den durchbrochenen Sektor 13

und alsdann durch das umlaufende Filter 17 filtriert, worauf es schließlich bei 24 gesammelt wird.

Abänderungen in der Bauart können selbstverständlich getroffen werden, ohne von dem Wesen der Erfindung abzuweichen.

5. Extraktion mit Rührwerk und verschiedene Spezialsysteme. An Stelle das Extraktionsmittel zu bewegen, oder das Extraktionsgut, oder Lösungsmittel und Extraktionsgut zusammen, und dies im Gleichstrom oder nach dem Gegenstromprinzip durchzuführen, kann man beide gemeinsam und in gleicher Richtung während der Extraktion natürlich auch dadurch in Bewegung setzen, daß man einfach rührt. Gegen das Rühren hat man sich aus folgenden Gründen lange gesträubt:

1. Weil mit viel mehr Lösungsmittel pro Einheit Saatmehl gearbeitet werden muß, um eine durch die gewöhnlichen Rührer bewegliche Masse zu erhalten.

2. Weil selbst dann noch bei Rührwerken mit etwas größeren Rührflügeln großer Kraftverbrauch zu verzeichnen ist; so sollen für Apparate von 2 m Durchmesser 60 bis 80 PS. nötig sein, welcher Verbrauch allerdings, wenn das Rührwerk im Gange, bis auf den zehnten Teil fallen kann. Ganz abgesehen von der für die Elektromotoren in so großen Intervallen schädlich wirkenden wechselnden Beanspruchung, sind eine weitere Folge abspringende Riemen und damit unerwünschte Betriebsstörungen. Auch die Riemen leiden durch die ungleiche Beanspruchung, noch dazu bei einer in den Extraktionsräumen oft herrschenden Temperatur von 30 bis 40°.

3. Ist das Material sehr leicht gefüllt, so wird es zwar ohne die oben angegebenen Schwierigkeiten gerührt, aber es findet eine Trennung und damit auch eine Sichtung des Saatmehles statt, die schwereren, größeren Partikelchen setzen sich bei Einstellen des Rührwerks zuerst zu Boden, das leichtere Pulver lagert sich erst später darauf, wodurch dann ungleiches Futtermehl mit sehr verschiedenen Analysen aus dem Apparat und oft auch aus der Fabrik geht.

4. Ist fester gefüllt, tritt außer den Übelständen für Krafterzeuger und Transmissionen noch der hinzu, daß die Rührflügel durch das Material Kanäle ziehen; sie mischen dann ständig nur das wenige Material, das in diesen Gängen eben lagert.

5. Will man, um die Transmissionen zu umgehen und um auch sonst Kraft zu sparen, direkten Antrieb mit Motor anlegen, so steht dem wieder die Feuers- und Explosionsgefahr bei entzündlichen Lösungsmitteln durch Funken des Motors entgegen. Die Versicherungsgesellschaften verbieten es meist direkt.

Der einfachste Apparat mit Rührwerk ist konstruiert, wenn man in einen gewöhnlichen Verdrängungsapparat bzw. in eine Batterie solcher

ein Rührwerk einbaut und statt fest zu stopfen nur so viel Saat einbringt, daß, nach Sättigung der Masse mit Lösungsmitteln, diese beweglich bleibt.

A. Lorenz¹⁾ hat als erster in Deutschland ein Patent auf einen solchen Apparat genommen. Er charakterisiert ihn: Vorrichtung zum Extrahieren von Fetten aus fetthaltigen Massen, feinkörnigen oder staubförmigen Stoffen, bei welcher das Lösungsmittel in einem geschlossenen Kessel durch das auf einem Siebboden lagernde Gut von unten hindurchgeführt oder oberhalb des letzteren wieder abgeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Siebboden *C* (Abb. 81) von einem als Verteilungskopf für das Lösungsmittel ausgebildeten mit schräg nach unten

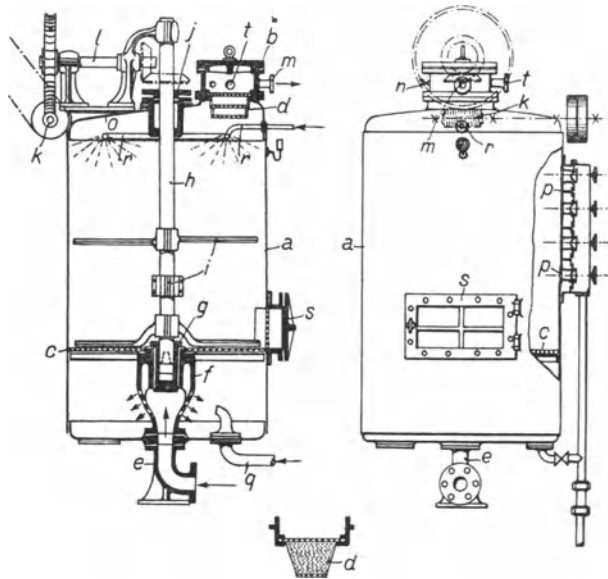


Abb. 81. Extraktion mit Rührwerk von A. Lorenz.

gerichteten großen Löchern versehenen mittleren Lager gestützt wird, welches gleichzeitig zur Aufnahme der Spurlager für die Rührwelle derart eingerichtet ist, daß das in dem Verteilungskopf einströmende kalte Lösungsmittel das Spurlager umspült und infolgedessen eine schädliche Erwärmung des Lagers verhütet wird.

Diesen Apparat seines ersten Patents verbesserte er, indem er wegen des Schutzes einen Patentanspruch²⁾ darauf macht, daß der Deckel *O* der Zeichnung einseitig schräg ansteigt und daß an der höchsten Stelle des Deckels die zur Ableitung des fetthaltigen Lösungsmittels angebrachte Öffnung seitlich des zentralen Rührwerkes aufgesetzt ist. Eine Vorrichtung, die ebenfalls das erste Patent schon

¹⁾ D. R. P. 319 664, 25. Juli 1917 [27. März 1920]. — ²⁾ D. R. P. 333 942, 25. Juli 1917 [25. Febr. 1921].

enthält (wie die Abbildung zeigt), ist in einer weiteren Zusatzanmeldung¹⁾ geschützt, nämlich die seitlich am Kessel übereinander angeordnete Gruppe von Ventilen *P* mit vorgeschaltetem Filter, die in einem gemeinschaftlichen Gehäuse untergebracht ist, das wiederum mit der Abflußleitung in Verbindung steht, so daß das Lösungsmittel nach der Entfettung für den Wiedergebrauch aus dem Kessel abgelassen werden kann.

Otto Ruf²⁾, ein alter Fachmann, sucht in seiner bekannten Bau-
firma für Aufarbeitung von fett- und leimhaltigen Rohstoffen, die Nach-

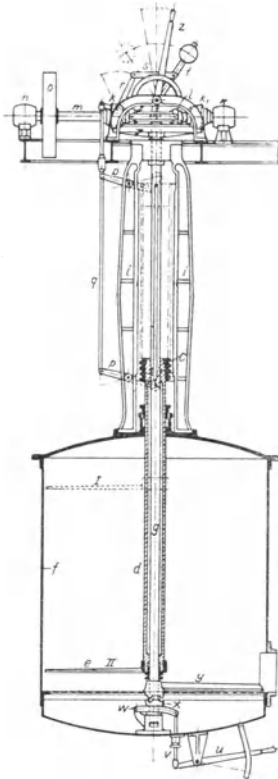


Abb. 82.

Rührwerk von W. Hewel.

teile der üblichen Rührwerke, besonders den großen Kraftverbrauch, Ablaufen der Riemen, Explosionsgefahr usw., dadurch zu vermeiden, daß er ein liegendes Rührwerk mit kurzen, nicht viel Kraft verbrauchenden Flügeln mit Schneckenantrieb anbringt. Diese können aber bei kleineren Apparaten mit Hand und sonst mit Riemen angetrieben werden. Im Patent ist gesagt, daß die großen stehenden Rührwerke während der ganzen Extraktionsdauer laufen müssen und das kleine liegende Rührwerk nur zum Ausdämpfen in Tätigkeit sein muß. Glaubhaft ist diese Behauptung durch Angaben nicht gemacht.

W. Hewel³⁾, Harburg, hat ein anderes Rührwerk konstruiert, das eine senkrechte Welle hat, die von einer Hohlwelle umgeben ist. Beide Wellen tragen am Ende außerhalb des Extraktionskessels *f* einen Führungskeil, der innerhalb einer Leitspindel *c* liegt. Oberhalb der Leitspindel *c* sind Kegelräder *k k'* auf einer horizontal in den Lagern *n* laufenden Welle angeordnet. Die Kegelräder *k k'* greifen in ein großes Kegelrad *g* ein, das zwischen ihnen auf einem Führungskeil in der horizontalen Welle mit nach links und rechts verschiebbaren Klauenkupplungen liegt, wobei die Kegelräder die horizontale Welle durch die Leitspindel *b* und *c* und deren senkrechte Zahnstangen *h*, die an Ständern *l* befestigt sind, tragen (Abb. 82).

Die Konstruktion des Hewelschen Rührwerks besteht also darin, daß an der massiven Welle unten über dem Siebboden ein dünner Rührflügel angebracht ist, während an der darüber gezogenen hohlen Welle ein messerartig ausgebildeter Rührflügel befestigt ist, der durch

¹⁾ D. R. P. 333 493, 25. Juli 1917 [28. Febr. 1921]. — ²⁾ D. R. P. 362 156, 25. Dez. 1919 [23. Nov. 1922]. — ³⁾ D. R. P. 372 276.

das Getriebe automatisch Spiralen beschreibend von oben nach unten, und an der tiefsten Stelle angekommen, umkehrend, von unten nach oben ebenfalls in Spiralen die Füllmasse durchschneidet und so besonders beim Abdämpfen das Bilden von Klumpen oder Benzinnestern vermeiden soll.

Neuérdings bauen die Bamag und die Taifunrührwerke Extraktionsapparate mit Taifunrührwerk.

6. Eine Spezialkonstruktion zum Arbeiten mit ganz leichtflüchtigen Flüssigkeiten wie Petroläther und bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck Gase darstellenden Lösungsmitteln wie SO_2 und CO_2 , ist in dem D. R. P. 405 395 der The Solvent Extraction Refrigeration Co. Ltd.¹⁾ beschrieben. In dem Verfahren ist auf besonders große Wärmeökonomie Rücksicht genommen, da man, wie schon bei den Lösungsmitteln gesagt, zur Anregung von W. Grillo und M. Schröder aus dem Jahre 1889 zurückkehrt. Diese Extraktionsmethode hat vielleicht noch eine große Zukunft, der Wortlaut des Patents und die Schemaskizze für die Apparatur seien deswegen hier wiedergegeben (Abb. 83).

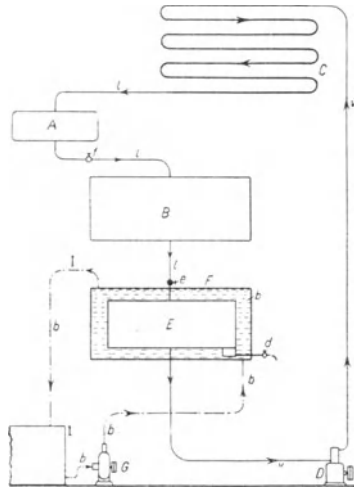


Abb. 83.

Schema zu D. R. P. 405 395.

Verfahren zur Extraktion von Fetten, Ölen, ätherischen Ölen u. dgl. aus solche enthaltenden Materialien.

Ein bekanntes Verfahren zur Extraktion von Ölen, Fetten, Fettsäuren u. dgl. aus Nüssen und anderem mehl förmigen Material ist die Anwendung von flüchtigen Lösungsmitteln, wie Benzin, oder von leicht verflüssigbaren Gasen, wie Schwefeldioxyd, und die nachträgliche Trennung mittels der Destillation oder Verflüchtigung durch Anwendung von äußerer Hitze, während das Mehl nachträglich dem Dämpfen unterworfen wird, um das zurückgebliebene Lösungsmittel zu entfernen, wonach es noch getrocknet wird, so daß großer Verbrauch an Brennmaterial erforderlich ist.

Der Zweck der vorliegenden Erfindung ist, die bei der Destillation bzw. Verflüchtigung aufzuwendende Wärme einem anderen Wärmeaustauschsystem derart zu entnehmen, daß dieses letztere in seiner Arbeitsweise nicht beeinträchtigt wird, und zwar durch Anwendung eines solchen Lösungsmittels, welches aus dem Mehl entfernt werden kann und dasselbe in trockenem Zustand zurückläßt, und gleichzeitig als Kältemittel in dem bekannten Kältesystem benutzt werden kann. Beispielsweise eignet sich das Äthylchlorid für diese Wirkungsweise.

Die Zeichnung veranschaulicht die Erfindung in schematischer Weise.

Es wird eine bekannte Kältemaschine mit Kompressor *D*, Kondensator *C* und Verdampfer *E* benutzt, wobei zwischen dem Kondensator *C* und dem Verdampfer *E* ein oder mehrere Behälter *B* angeordnet sind, in welchen das Material Aufnahme

¹⁾ D. R. P. 405 395, 16. März 1923.

findet, aus welchem das Öl usw. extrahiert werden soll. Das flüssige Äthylchlorid aus dem Kondensator *C* wird in einem Kessel *A* gesammelt und dann durch diese Behälter *B* zirkulieren gelassen, wobei es sich mit Öl anreichert und zu einem nicht dargestellten Kessel fließt, welcher mit entsprechenden Scheidewänden und Sumpfen zwecks Ansammlung von Unreinigkeiten und festen Beimischungen versehen ist. Die gereinigte Flüssigkeit, welche das in Äthylchlorid gelöste Öl enthält, wird mittels des üblichen Expansionsventils *e* in dem Verdampfer *E* verflüchtigt, in welchem sich das Öl ausscheidet und von Zeit zu Zeit mittels des Abfließhahnes *d* entfernt werden kann.

Zwecks Entfernung des Materials bzw. extrahierten Mehles aus dem bzw. den Behältern *B* sind Mittel vorgesehen, um diese Behälter unter Vakuum zu setzen, wodurch das Mehl vollständig getrocknet wird und für weitere Verwendung gebrauchsfertig ist. Zu diesem Zweck wird das Zuflußventil *f* geschlossen und der Verdampfer so lange an den Kompressor *D* angeschlossen, bis in der Pumpenleitung praktisch kein Äthylchlorid mehr vorhanden ist. Die voll gezeichneten Leitungen *v* und *l* zeigen den Kreislauf des dampfförmigen bzw. flüssigen Lösungsmittels. Der Verdampfer *E* steht im Wärmeaustausch mit der zu kühlenden Flüssigkeit, z. B. Sole *b'*, welche in dem Behälter *F* eingeschlossen ist und durch die strichpunktiert gezeichneten Leitungen *b* mit der Pumpe *G* und dem Behälter *J* zur Eisherstellung in Verbindung steht.

Es ist ersichtlich, daß durch Verwendung des Lösungsmittels in beschriebener Weise zwecks Ölextraktion in Kombination mit dem Kältesystem sehr wesentliche Ersparnisse an Arbeit und Brennstoffmaterial erzielt werden können.

Das Verfahren eignet sich für die Extraktion von Flüssigkeiten oder festen Fetten, Speiseölen, Drogen, ätherischen Ölen u. dgl. aus Wolle, Geweben, Früchten, Blumen, Blättern, Rinden usw. und ferner für die Extraktion solcher Öle, Fette, Drogen u. dgl. aus ihren Lösungen in Flüssigkeiten, welche in dem angewendeten Lösungsmittel nicht löslich sind.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Extraktion von Fetten, Ölen, ätherischen Ölen usw. aus solche enthaltenden Materialien unter Verwendung von leicht verflüchtigbaren Gasen oder hochflüchtigen Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt für die Extraktion, dadurch gekennzeichnet, daß man das kondensierte Lösungsmittel zum Lösen des Fettes benutzt, bevor es dem Verdampfer *E* eines Kältesystems zugeführt wird, wobei das in dem Verdampfer ausgeschiedene Fett gesammelt und zeitweise entfernt wird.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Kondensator *C* und dem Verdampfer *E* ein oder mehrere Behälter *B* für die Beschickung des zu extrahierenden Materials eingeschaltet sind, welche von dem Kondensator bzw. einem eingeschalteten Sammelkessel *A* mittels des Ventils *f* abgeschlossen und mit dem Kompressor *D* in Verbindung gesetzt werden können.

Das englische System gleicht dem schon früher erwähnten System Edeleanu und Hess, in dem das Problem der Wärmeökonomie auch soweit als möglich gelöst ist.

Es bleiben noch Extraktionsverfahren zu erwähnen, die nicht auf Apparaturen beruhen. Die Harburger Ölwerke Brinkmann und Mergell, Harburg¹⁾, besitzen ein Verfahren zur Gewinnung des Öls aus Ölsamen, bei dem die Samen vor oder während der Trennung des Öls gegebenenfalls unter Mitbenutzung von Extraktionsmitteln mit aliphatischen, sauerstoffhaltigen Stoffen, welche die Methylengruppe enthalten, versetzt werden, wobei also Zusatz von Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein,

¹⁾ D. R. P. 269195, 12. Mai 1912 [12. Jan. 1914].

Chloral bis zu 2 bis 3 Proz. gegeben wird. Das Verfahren ist auch bei der Pressung anwendbar und sieht die Vorteile darin, daß dadurch die Eiweiß- und Schleims-substanzen gefällt werden, das Öl dünnflüssig wird und leicht austritt. Wie sehr geringe Mengen Eiweiß- und Schleims-substanzen in kolloidaler Lösung das Öl zu verdicken vermögen, weiß jeder Fachmann. Über die Anwendung des Verfahrens ist allerdings meines Wissens nichts bekannt geworden.

C. Schwalbe¹⁾ gewinnt Fett, Wachs und Harz aus pflanzlichen zellulosehaltigen Rohstoffen dadurch, daß er die Pflanzenstoffe zunächst mit Säuren, sauren Salzen oder säureabspaltenden Salzen unter Erwärmen oder heißer Trocknung, gegebenenfalls nach Neutralisierung der Säure, mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert.

F. Ad. Richter²⁾ gewinnt die fett- und harzhaltigen Substanzen der koniferen Nadeln dadurch, daß er vor der eigentlichen Extraktion die Nadeln einige Zeit mit siedendem Wasser behandelt, wodurch jedenfalls die Zellen zum Quellen und Zerreißen gebracht werden, was wieder ein leichteres Eindringen des Lösungsmittels zur Folge hat.

Ph. L. Fauth³⁾ bringt in seinem Patent als Neuerung, daß bei der sonst normalen Extraktion das Extraktionsgut in einer in sich geschlossenen Apparatur wiederholt einer Pressung unterworfen wird. Eine Zeichnung zu diesem Patent findet sich nicht; aus der Beschreibung geht jedoch hervor, daß dem Patentnehmer eine Kombination von Extraktion und Pressung vorschwebt. Er preßt das mit Lösungsmitteln eingefeuchtete Material mit automatischen, d. h. kontinuierlich arbeitenden Konuspressen (Andersonpressen), führt es einem neuen Extraktionsapparat und neuem Lösungsmittel zu und läßt es abermals an eine an den Extraktionsapparat angeschlossene solche Presse gehen und dämpft das so bearbeitete Material wahrscheinlich am Schlusse aus. Er will dadurch die Extraktionsdauer von 6 bis 10 Stunden auf $\frac{3}{4}$ bis 2 Stunden herabsetzen. Nicht gefällt an den Ausführungen des Patents, daß bei 40 bis 50 Proz. Ölgehalt der Saat 4 bis 5 Proz. zurückbleiben. Wir haben also Zwischenleistung zwischen 1 Proz. der Extraktion und 7 bis 9 Proz. der Pressung, aber dafür den Aufwand an Apparatur für beide.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin⁴⁾, hat ein Verfahren zum Extrahieren von Fetten, Ölen, Wachsen usw. mit Cyclohexan, Cyclohexanol oder deren Homologen, das für die Saatextraktion und besonders für Fettextraktion für Genußzwecke nicht in Frage kommt, weil die angegebenen Lösungsmittel einen zu hohen Siedepunkt haben und die letzten Reste nach meinen Erfahrungen sich schwer aus dem Rückstand abtreiben lassen. Außerdem enthalten die technischen

¹⁾ D. R. P. 309 555, 3. Aug. 1917 [25. Nov. 1918]. — ²⁾ D. R. P. 311 291, 29. Sept. 1917 [15. März 1919]. — ³⁾ D. R. P. 356 304, 6. Juni 1919 [19. Juli 1922]. — ⁴⁾ D. R. P. 372 347, 21. Jan. 1921 [26. März 1923].

hydrierten Phenole stets nicht zu vernachlässigende Mengen Phenol und Kresole, die es durch den hartnäckig im Material feststehenden Geruch für Futtermehl unmöglich machen würden.

Ein neueres Verfahren, das besonders für das viel Baumwollsaat verarbeitende England von Bedeutung sein könnte, hat H. Bollmann¹⁾ sich patentieren lassen, um den Farbstoff aus der Baumwollsaat zu entfernen, der bekanntlich dem Öl die schlechte nicht mehr zu beseitigende Mißfarbe gibt. Er extrahiert zunächst Farbstoff und harzige Bestandteile mit Alkohol und darauf erst das Öl mit einem der üblichen Lösungsmittel. Das dadurch gewonnene Öl soll nur einen grünlichen Stich haben, der sich durch Raffination leicht beseitigen läßt, so daß man ein hellgelbes auch für Speisezwecke brauchbares Öl erhält.

Extraktionsanlagen.

Nachdem die Grundlagen des Extraktionsverfahrens gegeben worden sind und der lange Weg durch die einzelnen Systeme durchschritten ist, seien als Schluß des Abschnittes einige Anlagen von Systemen angeführt, die heute im Betrieb sind bzw. neu gebaut werden und die sich in der Praxis absolut brauchbar erwiesen haben.

1. Einzelapparate. Anlagen nach dem System Merz. Das Wesentliche des Merzschen Extraktionsapparates ist bereits bei Besprechung der einzelnen Systeme erläutert worden; hier möge noch erwähnt werden, daß dieser nach dem Prinzip der einfachen Verdrängung arbeitet. Das Material wird wiederholt und stets mit reinem Lösemittel ausgelaugt. Obwohl man den Apparat, wie der gegebene Grundriß (Abb. 84) zeigt, für vergrößerte Leistung nicht jeweils größer bis ins Ungemessene baut, man gleichfalls eine Serie von Apparaten nebeneinander stellt, so arbeitet doch jeder Apparat für sich. Eine Vereinigung zur gemeinsam arbeitenden Batterie findet also nicht statt.

Den Plan für eine Anlage mit drei Extraktoren von je 6000 kg Fassungsraum gibt Abb. 84. Der Schnitt *A/B* zeigt das Kesselhaus mit Steilrohrkessel, Werkstätte und Maschinenhaus sowie den Trakt für die Zerkleinerung der Saat. Drei Paternosterwerke bedienen die zwei rotierenden Siebe, von denen das Material zuerst in einem Vorbrecher mit drei Walzen und dann in je zwei Feinwalzwerken mit vier Walzen in dünne Schuppen gewalzt wird, um die für die Extraktion günstigste Form zu erreichen. Der Schnitt *C/D* zeigt das Saatenmagazin mit den besprochenen Zerkleinerungsmaschinen, von wo die gebrochene und gewalzte Saat durch das Transportband nach dem 20 m von dem Saatenmagazin entfernten Extraktionshaus transportiert wird, um hier in eine Transportrinne mit Schneckenförderung zu fallen, die es den drei Ex-

¹⁾ D. R. P. 393 072.

trakteuren durch eine Zubringerutsche eingibt. Der Schnitt *D* zeigt den Grundriß des Extraktionshauses, dort wiederum die Transportschnecke, mit den drei angeschlossenen Extraktionsapparaten und den gegenüber angeordneten drei Kühlern mit darunter liegenden Lösemittelvorratsbehälter. Der Grundriß *C* deutet das Ölmagazin und die darüber angebrachte Raffinerie an.

2. Extraktionsbatterien. Das eben beschriebene System ist auch für die größten Anlagen geeignet, hat aber den speziellen Vorteil,

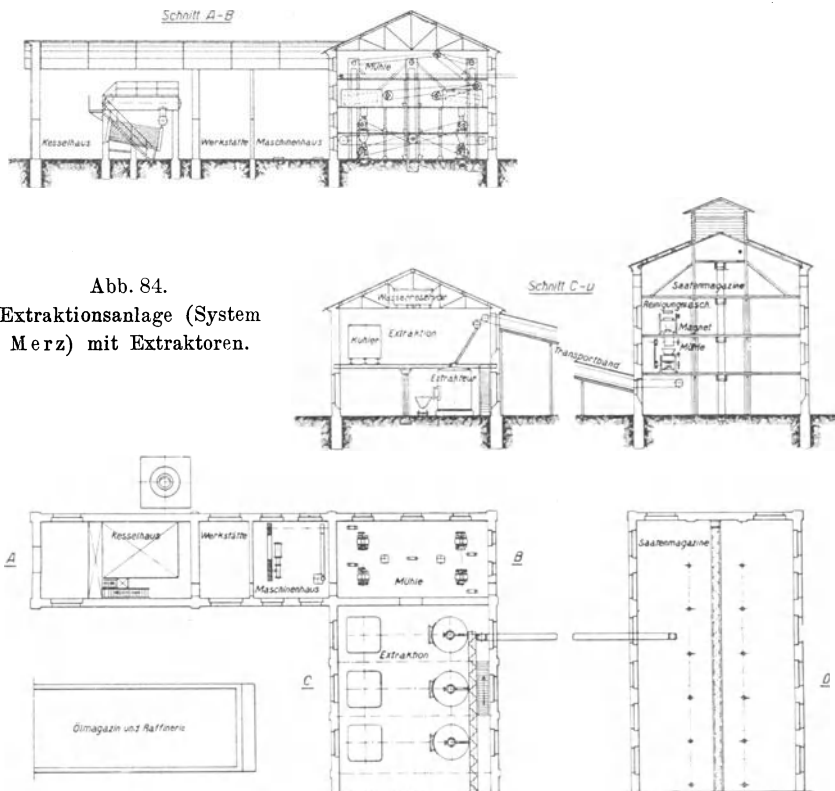


Abb. 84.
Extraktionsanlage (System Merz) mit Extraktoren.

daß es für kleine zu extrahierende Mengen verwendbar ist, und jeder einzelne Apparat mit je einer Saat beschießt werden kann. Bei den Systemen, die durch systematische Anreicherung des Lösemittels arbeiten, sind stets eine ganze Reihe von Apparaten, mindestens drei Stück, nötig, um rationell arbeiten zu können, d. h. um überhaupt des Vorteils der systematischen Anreicherung, der in der Hauptsache eine Ersparnis an Wärme ist, teilhaftig zu werden. Die von den Baufirmen hergestellten Anlagen gleichen sich in der Konstruktion durchweg. Immerhin werden Anlagen mit Rührwerk und ohne Rührwerk für Extrakteure erbaut. Von einer Anlage mit Rührwerk sei nachstehend ein Arbeitsschema der von Borsig gebauten Anlagen gegeben (Abb. 85).

Wir sehen die Abteilung für Zerkleinerung, die die mit 1 bis 6 bezeichneten Zerkleinerungsmaschinen, Aspirator mit Magnet, Reinigungsmaschine, ebenfalls mit Magnet, Riffelwalzenstuhl zur Zerkleinerung, Glattwalzwerk für die Schuppenform der Saat sowie die dazu

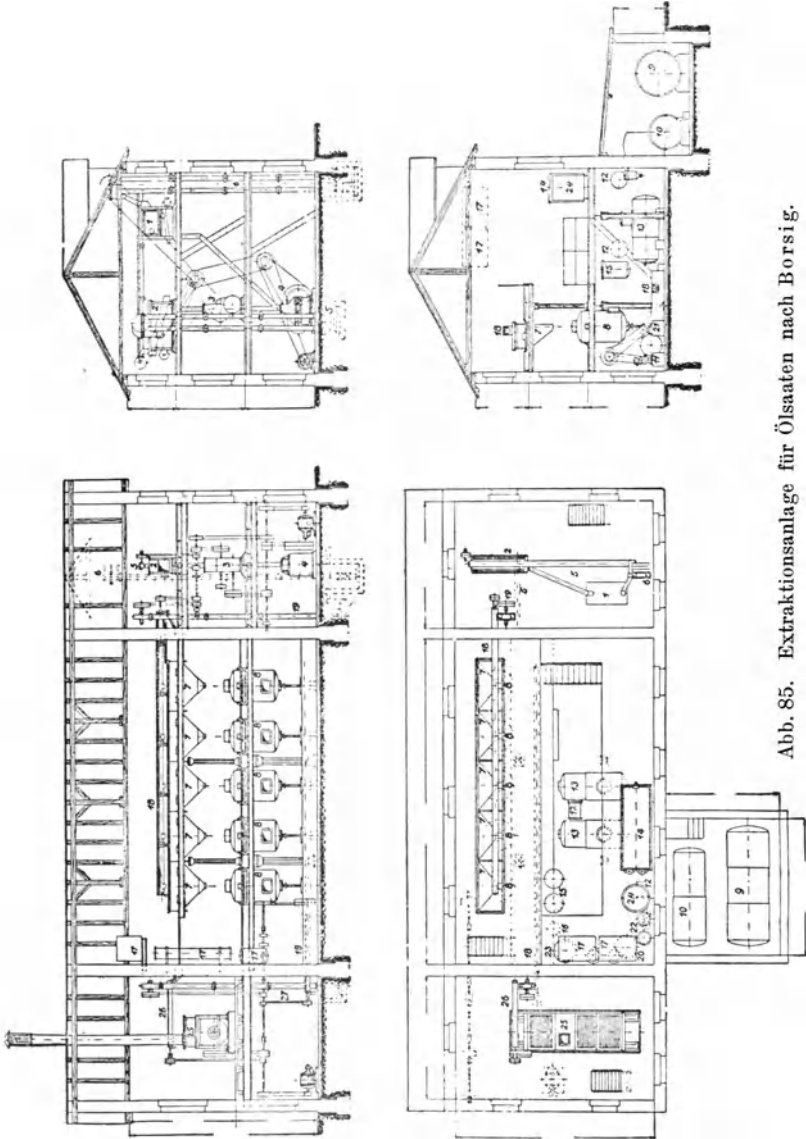


Abb. 85. Extraktionsanlage für Ölsaaten nach Borsig.

nötigen Transportanlagen, Schnecken und Elevator, enthält; ebenso den Trakt, der nur für die Extraktion bestimmt ist, in dem sich die mit 7 bis 20 bezeichneten Extraktionsapparate mit den Nebenapparaten, Verdampfer, Kühler, Absorptionsapparate usw., befinden, zugleich mit den für Vakuumbetrieb nötigen Maschinen. Das Arbeiten mit Vakuum

nebst der dabei nur nötigen niederen Temperatur gestaltet sich für Großanlagen infolge Wärmeersparnis rationeller. Die ausgebrachte extrahierte Saat wird in einer dritten Abteilung, welche den Trockenapparat, der mit 25 bezeichnet ist, nachgetrocknet und dort gesackt. Der Arbeitsgang der Extraktion selbst geht aus dem Arbeitsschema (Abb. 86) hervor. Die Ölsaaten-Transportschnecke 1 bringt die Saat von der Zerkleinerungsanlage in die kleinen Füllsilos 2, die über den Extrakteuren hängen. Die Extrakteure 3 haben die allgemein übliche Form, die auch in anderen Industrien, wie z. B. in der Zuckerindustrie, allgemeine Anwendung findet. Die Lösungsmittelpumpe 4 führt dem jeweils frisch gefüllten Apparat das frische Lösemittel zu. Die Miszella-

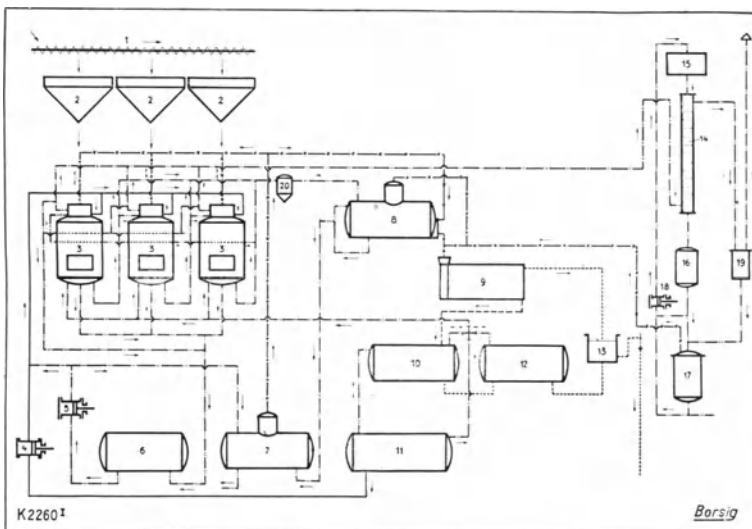


Abb. 86. Arbeitsschema einer Extraktionsanlage.

pumpe 5 saugt zu gleicher Zeit den Extrakt nach dem Miszellagefäß 6, um ihn dann durch den Filter 20 nach dem Vorwärmer 8 zur Destillierblase 7 zu bringen. Die aus der Destillierblase abziehenden Lösemitteldämpfe gehen nach dem Kondensator 9 und nach dem Wasserabscheider 10, um von hier in den Lösemittelbehälter 11 zurückzukehren. In dieses Zirkulationssystem ist zum Druckausgleich das Gefäß 12 eingeschaltet. Der beim Ausdämpfen des jeweils auszuschaltenden Extraktors aus diesem abziehende Brügendampf wird zum Vorwärmen der Extraktionsflüssigkeit in 8 benutzt und durch dieses Gefäß hindurchgeführt, bevor er ebenfalls in den Kondensator geht. Die in den Apparaten umlaufende, durch das Füllen in das System gebrachte Luft, die mit Lösungsmittel geschwängert ist, sammelt sich in dem Druckausgleichsgefäß 12. Sie wird von dort durch frische Saat eines neu gefüllten Extraktors geschickt, wobei der größte Teil des in der Luft ent-

haltenen Lösemittels von dem Öl der Saat gebunden wird. Erst diese lösungsmittelarme Luft verläßt den Kreislauf der Extraktionsanlage selbst und wird, um die letzten Lösemittelmengen zurückzugewinnen, durch die Ölabsorptionsanlage 14 bis 19 geführt. Die Anlage besteht aus dem Ölabsorptionsturm 14, durch den aus dem Ölzulaufgefäß 15 Öl zur Waschung der Luft und Absorption der letzten Lösemittelreste fließt. Das mit dem Lösemittel beladene Öl sammelt sich im Ölzwischengefäß 16, um von da nach der Absorptionsdestillierblase zu laufen, wo es von dem Lösemittel befreit, dessen Dämpfe ebenfalls nach dem Kühler 9 geleitet werden, und in den Kreislauf zurückkehrt. Eine kleine Ölpumpe 18 sorgt für den Transport des nun lösemittelfreien Öles nach dem Ölzulaufgefäß 15, von wo es erneut durch die Absorptionsanlage geht. Zum Druckausgleich und zur Verbindung mit der Atmosphäre dient der Schlußtopf 19. Die Verwendung so zahlreicher Gefäße macht es erklärlich, daß solche Anlagen nur für Bearbeitung großer Mengen in Frage kommen. Den an sich hohen Anschaffungskosten gegenüber kleineren und einfacheren Apparaten stehen hier die geringen Betriebskosten. Dampfverbrauch, Kühlwasserverbrauch und Lösemittelverluste, ebenso ist die Bedienung auf das möglichste Mindestmaß herabgesetzt. Der Dampfverbrauch beträgt bei einer mittleren Anlage für 100 kg Saat 60 bis 100 kg bei dem üblichen Druck von 6 bis 8 Atm. Der Kraftverbrauch ist für eine Anlage mit einer Tagesleistung von 25 bis 30 Tonnen 8 bis 10 PS. Diese Kraft wird aus dem Heizdampf der Anlage dadurch gebracht, daß man den Abdampf aus der Kraftmaschine als Heizdampf für die Anlage benutzt. Der Wasserverbrauch bei 10 bis 20°C Außentemperatur und Wasserzulauftemperatur ist 1,5 bis 3 cbm pro 100 kg Saat. Der Lösemittelverlust ist im Mittel 1 Proz., bezogen auf das Gewicht der zu verarbeitenden Saat. Zur Bedienung für eine Anlage von 10 Tonnen Saat sind pro Arbeitsschicht zwei Mann, für 30 Tonnen drei Mann und für 100 Tonnen etwa 4 bis 5 Mann nötig, unter der Voraussetzung, daß die Saat sowohl als auch das Extraktionsmehl auf mechanischem Wege zu- und abgeführt wird.

Den Plan einer großen Extraktionsanlage mit sechs Extraktoren von 4000 Litern Inhalt zeigt die Abb. 87. Man baut derartige Anlagen, wo es sich entweder um die Verarbeitung von Ölsaaten nur durch Extraktion oder auch um die Extraktion von Preßkuchen aus großen Preßanlagen an Stelle einer Zweitpressung handelt. Der Aufriß 1 zeigt in der Abteilung A den Silo, in der Abteilung B sechs Walzenstühle, in der Abteilung C den Extraktionsraum mit der Batterie von sechs Füllsilos, die durch ein darüber hin laufendes Transportband gefüllt werden, und darunter die sechs Extraktoren, die ein Rührwerk besitzen, das durch Zahnräder angetrieben wird. Der Antrieb findet von unten statt, die Rührwelle geht durch den Boden der Extraktoren. Das extrahierte

Material wird in der Abteilung D, die einen großen Trommeltrockner enthält, nachgetrocknet und sackfertig oder lose lagerfertig gemacht. Der Grundriß 2 zeigt außer den schon im Aufriß sichtbaren und eben besprochenen Apparaten noch die Abteilung E, die drei Verdampfer für die Extraktlösung und dazu drei Kondensatoren, sowie die Wasserabscheider und die Depflegmatoren für die Brühdämpfe aufweist. Der Arbeitsgang gleicht im großen und ganzen dem der Anlage von Borsig.

Die Anlage arbeitet kontinuierlich. Zu Beginn werden alle Extraktoren gefüllt; das Lösungsmittel tritt, wenn man der Zeichnung folgt,

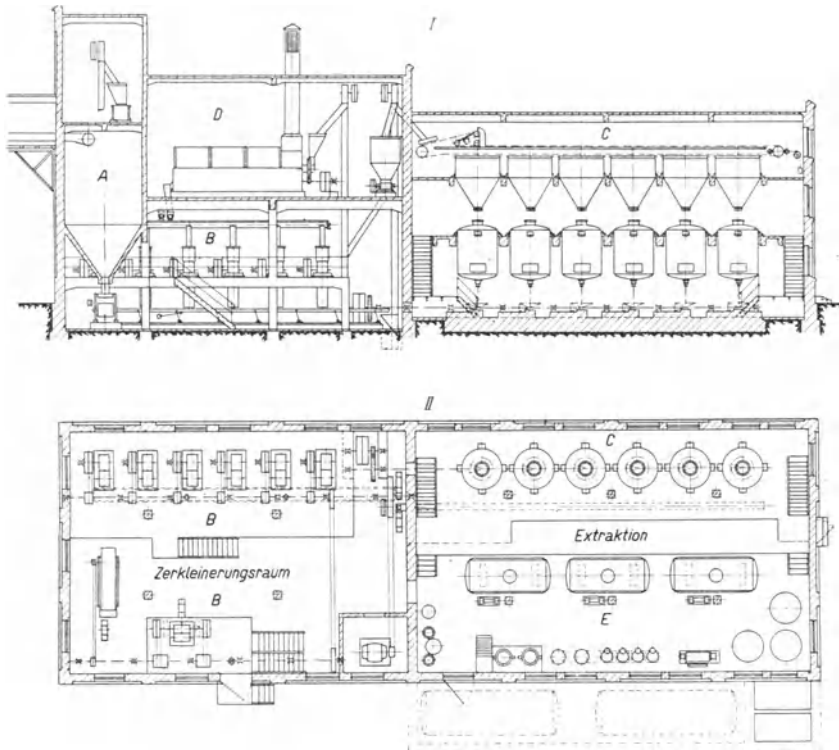


Abb. 87. Extraktionsanlage mit sechs Extraktoren (4000 Liter Inhalt).

in den ersten Apparat links von oben ein, um ihn unten zu verlassen, wobei etwa 80 Proz. des Ölgehaltes der Saat nach dem Durchlaufen der Menge Lösungsmittel, welche das einmalige Volumen des Extraktors ausmacht, herausgelöst werden. Das Lösungsmittel gelangt hierauf so beladen von oben in den zweiten Apparat, nimmt hier etwa 60 Proz. des Ölgehaltes mit, um im dritten sich gewöhnlich schon so anzureichern, daß die weitere Aufnahme von Öl, die Lösung den gleichen Ölgehalt, im dritten, vierten und fünften Apparat nunmehr verhältnismäßig gering ist. Zur völligen Erschöpfung des ersten Apparats genügt gewöhnlich ein dreifaches Volumen Lösungsmittel. Der Rest von 1 bis

2 Proz. Öl ist meist so schwer für das Lösungsmittel zugänglich, daß es sich nicht lohnt, auch dieses noch durch eventuell ein viertes Volumen Lösungsmittel auf $\frac{1}{2}$ Proz. oder weniger herauszunehmen. Man schaltet vielmehr den ersten Apparat aus, das frische Lösungsmittel dringt indirekt in den zweiten Apparat ein, der ebenfalls schon ziemlich erschöpft ist und durch Zufluß von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Volumen Lösungsmittel ebenfalls für den Ausschluß reif wird. Der Apparat 1 ist inzwischen unter Dampf gesetzt und ausgedämpft; wenn der zweite außer Betrieb gesetzt wird, ist der erste zum Entladen fertig, und der zweite wird unter Dampf gesetzt. Der dritte ist jetzt erster geworden. Bis er zum

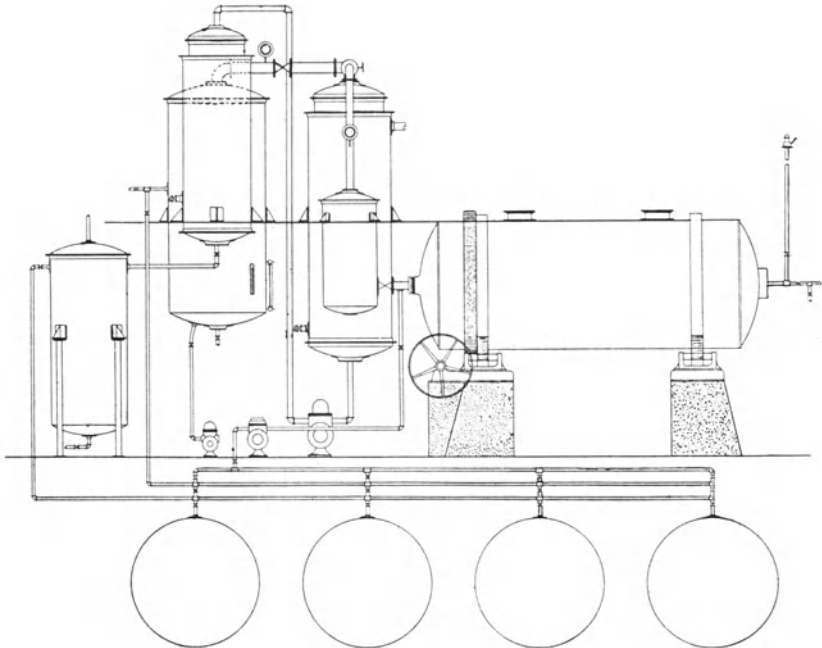


Abb. 88. Extraktionsanlage mit liegender rotierender Trommel.

Dämpfen reif ist, ist der erste bereits wieder geladen, und das frische Lösungsmittel wird in den ersten oben einlaufen lassen und geht von unten nach dem Extraktor 4. Diese kontinuierliche Arbeitsweise erfordert natürlich ein etwas kompliziertes Rohrnetz mit vielen Absperrhähnen, um diese Wegänderungen des Lösungsmittels und auch des Dampfes zur Heizung der Extraktoren zu ermöglichen. Da außerdem noch Zuleitungen für direkten Dampf zum Abdämpfen nötig sind, so ist die Bedienung der vielen Ventile und Hähne für ungeübte Arbeiter, die im Auslande meist nur zur Verfügung stehen, anfangs nicht leicht. Eine Inbetriebsetzung und Einarbeitung der Bedienungsmannschaften durch einen Fachmann macht sich daher stets bezahlt, da sich andernfalls die Arbeiter oft monatelang nicht an ein striktes und präzises schematisches

Arbeiten gewöhnen können und dadurch selbst nach Monaten noch Verluste und Betriebsverzögerungen entstehen.

Bei einen weiteren Extraktionsverfahren, das zur Saatenextraktion immer wieder empfohlen wird und auch im Betrieb ist, wird als Extraktionsbehälter eine liegende rotierende Trommel benutzt. Die Abb. 88 zeigt im Aufriß eine solche Anlage, die mit Vakuum arbeitet. Das Gut wird durch die zwei auf den Bildern sichtbaren Mannlöcher eingebracht, die dann verschlossen werden, worauf man den Apparat in Rotation versetzt. Dann wird das Lösungsmittel durch das zentral angebrachte und durch Stoffbuchse abgedichtete Zuleitungsrohr eingeführt und verläßt ebenso zentral am anderen Ende den Apparat, wobei es von einer Pumpe abgesaugt und in die unten gezeichneten Extraktionsbehälter gepreßt wird. Von hier aus wird es zum Separator gedrückt, wo es

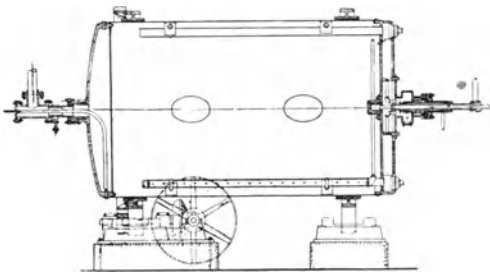


Abb. 89. Längsschnitt

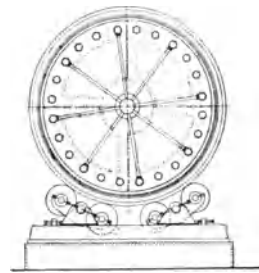


Abb. 90. Querschnitt

eines Revolverextraktors.

vom Wasser getrennt wird, um dann im Vakuum abdestilliert zu werden, im Vakuumkühler zu kondensieren und erneut den rotierenden Extraktoren zugeführt zu werden.

Die Abb. 89 und 90 zeigen einen Längs- und Querschnitt durch Revolver-Extraktoren. Nach den bekannt gewordenen Urteilen über diese Apparate, die in Amerika und auch in Deutschland angeboten werden, sind die Anlagen für Saatenextraktion unrentabel. Die Anschaffungskosten sind zu hoch. Die Apparate eignen sich nur für ganz bestimmte Zwecke, so verwendet man sie mit nachweisbarer Rentabilität bei der Extraktion von Bleicherden oder Fischabfällen.

Viertes Kapitel.

Gewinnung der tierischen Fette und Öle.

Alle Tiere halten in ihrem Organismus Fett aufgestapelt, das, vor allem zu Speisezwecken, in größeren Mengen von den Haustieren gewonnen wird (Rindvieh, Schafen, Schweinen, Ziegen, Gänsen und Pferden); von Seefischen aller Art, besonders von den zahlreich vorhandenen

Menhaden, von denen jährlich 400 000 Tonnen gefangen werden, von Walfischen und Robben. Das Fett entstammt entweder verschiedenen Körperteilen oder von den ganzen Tieren. Bei den Haustieren kommen vor allem die Eingeweidefette, Nierenfett, Netzfett, Taschenfett und Herzfett sowie das Fett der Knochen, Klauen und Hufe in Betracht, auch der Wollschweiß der Haare wird als Rohstoff verwendet. Bei den Fischen wird oft der ganze Fisch verarbeitet, beim Dorsch jedoch nur die Leber. Eine weitere Fettquelle stellt, wie bekannt, die Milch der Säugetiere dar.

Aufbewahrung. Das Fett der Schlachttiere wird bei der Trockenaufbewahrung aufgehängt oder in dünner Schicht ausgelegt. Es kann auch in Salzwasser oder für kurze Zeit nur in fließendem Wasser aufbewahrt werden, wobei es gleich gekühlt und gewaschen wird. Das Einlegen in Melasse wurde von A. Hlawatschka empfohlen sowie von Schädler in Wasser mit 3 bis 4 Proz. Sauerteig, was beides nur des historischen Interesses wegen erwähnt sei. Eine kühle und trockene Aufbewahrung, wie sie in den modernen Kühlhäusern heute durchgeführt ist, sind Haupterfordernisse. Ist diese Aufbewahrungsart und eine baldige Verarbeitung nicht möglich, wie bei Knochen und Fischen, so kann nur minderwertiges Fett gewonnen werden.

Reinigung des Rohmaterials. Eine weitgehende Reinigung findet nur bei Verarbeitung als Speisefett statt. Sie besteht im Waschen in Behältern oder Waschtrommeln. Die Trommeln, die rotieren, sind in Tröge eingebaut. Die Tröge werden etwas über die Hälfte der Trommelhöhe mit Wasser gefüllt und so das in den Trommeln eingeschlossene Fett gewaschen. Bei schräg stehenden Trommeln wird das Material an der einen Seite eingegeben und langsam nach dem unteren Ende fortbewegt, während es von einem zentralen Rohr mit Wasser besprengt wird. Soweit es sich um Abfallfette handelt, werden diese nach Möglichkeit vorher durch Auslese und Abtrennen von Hand von den anhaftenden Sehnen, Fleisch, Knochen befreit. Das beim Waschen ablaufende Wasser reißt Fetteilchen mit sich fort, weshalb das Waschwasser Vorrichtungen zur Wiederabscheidung dieser Teile zugeleitet wird, bei älterer Ausführung Scheidegruben, den Sümpfen aller Fett verarbeitenden Fabriken, bei denen das Fett und die Fetteilchen oben mit Hilfe eines Seihers abgeschöpft werden. Besonders konstruierte Fettabscheider werden in den Abschnitt der Fettgewinnung aus Abwässern besprochen werden.

Zerkleinerung des Rohfettes. Das Rohfett, Vliese, Nierenfett usw. wird vorgeschnitten, um den wirklichen Zerkleinerungsmaschinen besser und gleichmäßiger zugeführt werden zu können. Das Zerschneiden oder Zerhacken geschieht in kleineren Betrieben von Hand. Größere Betriebe haben Schneidemaschinen, die aus auf einer Walze angebrachten runden

Messern bestehen, sogenannten Schneidewalzen. Die weitere Zerkleinerung besteht in einem Zerreißen der Zellwände, das durch Reißvorrichtungen und auch durch Quetschen und Zermahlen vorgenommen werden kann. Für das Zerkleinern des Fettes von Landtieren bedient man sich dreier Systemapparate, die in ihrer äußeren Ausführung verschieden, aber generell auf dem gleichen Prinzip beruhen. Der bekannteste ist der Wolf oder Wurster, der in zahlreichen Industrien Eingang gefunden hat. Ein kleines Modell in einfacher Ausführung dürfte sich in jedem Haushalt finden. Beim Wolf (Abb. 91) wird das Arbeitsgut einer innerhalb eines Gehäuses sich drehenden Vorschubschnecke zugeführt. Die Vorschubschnecke hat außer dem Transport gegen die eigentliche Schneidvorrichtung die Bestimmung, für die gleichmäßige Verteilung des Gutes zu sorgen. Sie drückt das schon durch ihre reibende Bewegung zerquetschte und zerfaserte Fettgewebe gegen ein Messerwerk, das aus einem oder mehreren drehenden sternförmigen Messern besteht, die vor einer oder mehreren Lochscheiben kreisen. Die Schnecke preßt an den Stellen, wo die Messer sich zum Teil gerade nicht befinden, das Fett in die Löcher der Scheibe. Die nachfolgenden Messer schneiden das in das Loch eingepreßte Stückchen Fett von der dahinter zwischen Schnecke und Scheibe, liegenden Hauptfettmasse ab. Sowie das Messer das betreffende Loch passiert hat, drückt die Schnecke erneut etwas Fett in die Öffnung, das abermals von dem Messer

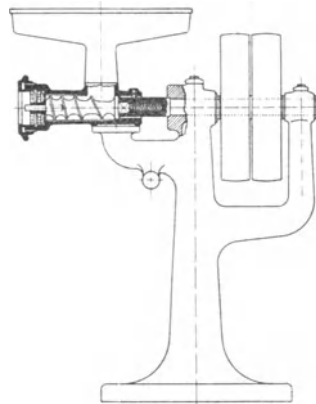


Abb. 91.
Der Wolf oder Wurster.

von der Hauptmasse getrennt wird. So entstehen durch die Messer und die Scheiben lauter kleine runde Scheibchen in der Größe der Lochöffnungen, die aber durch den Druck der Schnecke aneinandergedrückt werden und als Würstchen erscheinen. Die Platten und Messer sind durch einen Schraubenring in das Mundstück eingepreßt und können durch Abschrauben des Ringes leicht herausgenommen, gereinigt bzw. geschärft werden. Der hier im Bilde wiedergegebene Wolf enthält eine neuartige Vorrichtung und Verbesserung. Die Schnecke, welche gegen die Messer preßt, ist an ihrem anderen, dem Antrieb zugekehrten Ende, mit einer Feder versehen, die in einer Höhlung der Antriebswelle, in einer Klauenkupplung lose steckt. Die Anordnung hat den Vorzug, daß beim Lösen des Schraubenringes durch die Federwirkung die Schnecke mitsamt den Schneidewerkzeugen, hier den beiden Messern und den beiden Lochplatten, aus dem Gehäuse herausgedrückt, mit der Hand erfaßt und ohne jede Schwierigkeit aus dem Gehäuse herausgezogen werden

kann. Auch wird mit dem Vorschieben der Schnecke durch die Feder die Kupplung samt Schnecke von der Antriebswelle losgelöst, so daß bei einem zufälligen nochmaligen Drehen der Antriebswelle, wie das bei den großen, maschinell angetriebenen Apparaten oft vorkommt, durch Verrutschen des Riemens usw., die Schnecke mit dem an ihr sitzenden Messerwerk nicht mehr gedreht wird. Früher häufig vorkommende Unfälle werden so verhindert werden können.

Fleisch- oder Fettmühlen dienen weiter zur Zerkleinerung des Rohfettes (Abb. 92). Die Mühlen haben ebenfalls eine Eingabeschüssel mit daran anschließendem kurzen Schlund, der zu einem Gehäuse führt, in dem zwei Wellen gelagert sind, die von Zahnrädern zwangläufig zueinander Drehbewegung erhalten. Das Gehäuse ist nach der dem Antrieb entgegengesetzten Seite verjüngt. In dem erweiterten Teile des

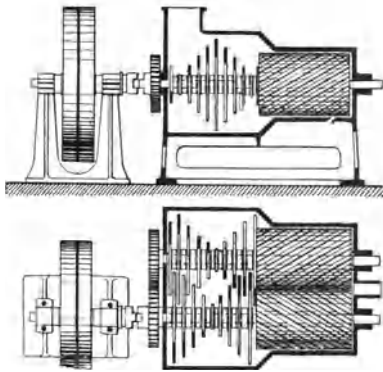


Abb. 92. Fettmühle.

Gehäuses sind an den beiden Wellen Messer sternförmiger Form angeordnet, die verschiedene Längen haben. Die Messer sind trapezförmig und können durch Stellringe in gewünschter Entfernung voneinander gehalten werden. Sie bilden mit ihren Spitzen beim Rotieren eine Schraubenlinie um die Wellen, und zwar so, daß je ein Messer der einen Welle durch den Zwischenraum zweier Messer der anderen Welle hindurchschlagen kann.

Auf dem hinteren Teile der Wellen schließen sich schraubenförmig geriffelte Walzen an. Je eine Vertiefung der einen Walze entspricht einer Erhöhung der anderen Walze und paßt ineinander. Durch die Walzen werden so die von den Messern zerkleinerten und auch regelmäßig zugeführten Fettgewebe zerquetscht; die Gewebezellen werden zum Zerreißen gebracht, so daß ein möglichst vollständiges Ausschmelzen durchgeführt werden kann.

Neuerdings hat man Maschinen gebaut, welche an Stelle der einen Schnecke des Wolfs zwei sich gegeneinander bewegende Förderschnecken im Gehäuse enthalten, wobei das Arbeitsgut zuerst genau wie beim einfachen Wolf gegen die Schneidevorrichtungen bewegt wird, während die andere die geschnittene Masse zurückbringt und zum nochmaligen Zerschneiden der ersten Schnecke wieder zuführt. Dabei gehen die beiden Förderschnecken, wie bei der amerikanischen Ausführung, mit verschiedenen Geschwindigkeiten, wodurch das geschnittene Gut von einer Schnecke schneller aus der Schneidekammer herausgedrückt wird, als es von der anderen Kammer zurückbefördert werden kann, wodurch auch ein Mischen des Fettes oder bei anderem Material von Fleisch und Fett hervorgerufen wird.

Trockenschmelze.

Die einfachste Art, Fett aus tierischen Rohstoffen zu gewinnen, die täglich auch im Haushalt geübt wird, ist, das zuerst zerkleinerte Fett auszuschmelzen. Hierbei treten zwei Nachteile auf: 1. wird das Fett, besonders wenn nicht ganz reine Rohstoffe verwendet sind, minderwertig und 2. wird die Umgebung durch die bei der Schmelze auftretenden Gerüche belastigt. Man bedient sich einfacher Kessel, welche direkt in der Feuerung hängen. Das hat zwar den Vorteil, daß das Feuerungsmaterial bestens ausgenutzt wird, aber auch den großen Schaden der Wertminderung des erhaltenen Fettes, bzw. des Anbrennens. Man stellte deshalb zur Vervollkommnung dieses Verfahrens Kessel mit doppeltem Boden her und ließ die Feuergase nicht direkt an den Boden des Kessels gehen, sondern an die Seitenwände. Die Seitenwände füllte man mit Sand aus als Wärmeleiter und Verteiler¹⁾.

Eine andere Konstruktion läßt den äußeren Boden durchlöchert und als Wärmeverteiler, ähnlich dem Drahtnetz im Laboratorium wirken.

Fr. Wirth²⁾ bringt einen Apparat (Abb. 93), bei dem um den lose in den Heizraum eingesetzten Schmelzkessel ein zweiter Behälter angeordnet ist, der am Boden mit einer in der Mitte offenen, feuerfesten Einlage versehen und unter dieser mit einem rechteckig gebogenen Abzugsrohr verbunden ist. Die Heizgase sollen dadurch zwischen den Wandungen des Heizraumes und des Schmelzkessels zuerst aufwärts und dann abwärts geleitet, also verteilt werden. Nach Verbesserung des Apparates³⁾ wird dem durch direkte Feuerung geheizten Kesselboden kalte Luft zugeführt, deren Menge regulierbar ist, wobei für die Verteilung dieser Luft fünf verschiedene Ausführungsarten angegeben sind.

Ein neuer Apparat zur Trockenschmelze ist der von J. Barth⁴⁾ (Abb. 94). Bei diesem wird das Fett auf Roste gelegt geschmolzen. Die Roste bestehen im wesentlichen aus heizbaren, hochkantig gestellten,

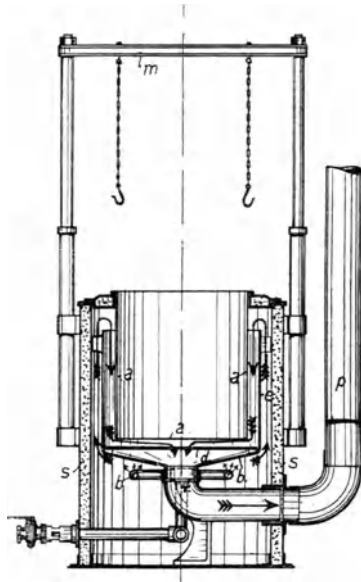


Abb. 93.

Trockenschmelze von Fr. Wirth.

¹⁾ D. R. P. 81554, 4. Febr. 1894 [14. Juni 1895]. — ²⁾ D. R. P. 217278. — ³⁾ D. R. P. 223559, 9. März 1909 [24. Juni 1910]. — ⁴⁾ D. R. P. 410733, 20. Jan. 1922 [9. Sept. 1924].

flachen Gliedern; oder aus heizbaren Hohlkörpern mit verschieden gestalteten Querrippen. Die Vorrichtung hat den Vorteil, daß das Fett sich nicht mehr wie bei den gelochten Böden an die Flächen des Apparates ansetzen, die Öffnungen sich zusetzen und daß das Fett nunmehr durch diese genügend ablaufen kann, wodurch eine viel kürzere Schmelzdauer als ohne Verwendung dieses Rostes erreicht ist. Der Rost mit heizbaren Hohlrippen, „Daqua-Schmelzrost“, wird auch zum Aufschmelzen von Hartfett aus Fässern (Abb. 95) benutzt. Er gestattet ein sauberes einfaches Schmelzen ohne Verlust und Verunreinigung des Fettes.

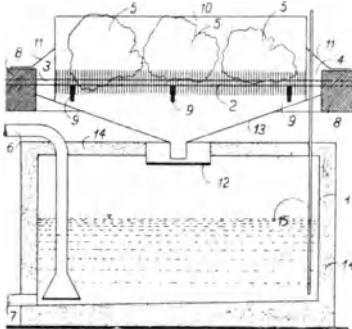


Abb. 94.

Trockenschmelze von J. Barth.

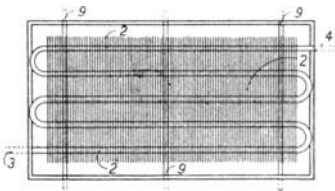


Abb. 95. Daqua-Schmelzrost.

1877 hat Jaroslowski¹⁾ Talg für Speisezwecke, Nierentalg, zur Herstellung von Oleo-Margarin und Butterin, wie er es in seiner Patentschrift nennt, durch indirektes Erhitzen geschmolzen, indem er das Rohmaterial in einen doppelwandigen, mit Warmwasser geheizten Kessel mit Rührwerk brachte und nur auf 40 Grad erhitze. Wenn alles Fett geschmolzen war, ließ er von unten Wasser eintreten, so daß oben das Fett durch eine an der Kesselhaube angebrachte Öffnung, der ein Sieb vorgelegt war, ausgedrückt und durch ein Ansatzrohr in flache Wannen abgelassen wurde.

C. Müller & Co.²⁾ haben sich eine größere Vorrichtung schon 1882 schützen lassen, um ebenfalls mit Dampf indirekt trocken auszuschmelzen. Sie haben bereits das Problem zu lösen versucht, den beim Schmelzen auftretenden Geruch unschädlich zu machen, indem sie die aus dem Kessel austretenden Dämpfe mit einer Pumpe absaugten und durch Einspritzen von Wasser in den Luftkessel der Pumpe unwirksam machen wollten.

H. Flottmann³⁾ hat einen Talgschmelzapparat mit direkter Heizung, der bereits mit Vakuum arbeitet und mit einem rotierenden oder auch nur schwingende Bewegung machenden Schmelzkessel, der allseitig von einem Dampfmantel umgeben ist. Die Dampfzuleitung geschieht durch die Achse, ebenso die Ableitung der Dämpfe. Beide Hohlachsen sind durch Stoffbuchsen gedichtet.

Auch der Apparat von L. Mühleisen⁴⁾ wird indirekt mit Dampf geheizt. Das Fett wird in eingeschobenen Wannen, die etagenförmig

¹⁾ D. R. P. 1591. — ²⁾ D. R. P. 19783. — ³⁾ D. R. P. 49240. — ⁴⁾ D. R. P. 64403.

aufeinander gestellt sind, geschmolzen. Die einzelnen Wannen sind zum Ablauf des geschmolzenen Fettes mit Trichterröhren verbunden, die gemeinsamen Abfluß haben.

Die Schmelze von Scheffel & Schiel¹⁾ arbeitet in gleicher Weise. Sie hat außerdem zum ungehinderten und vollständigen Ableiten des Fettes Schmelzgefäße mit wellenförmig gestaltetem Boden mit winkelförmigen Einlagen. Eine Verbesserung²⁾ für das Hohlliegen und leichte Abfließen des geschmolzenen Fettes ist dadurch geschaffen, daß die Wannen an sich zwar flachen Boden haben, daß aber in den Wannen sich Einlagen befinden, die wellenförmig und mit vierkantigen Einsätzen versehen sind. Der Apparat von H. Digneff³⁾ nimmt zur indirekten Schmelzung statt Wasser oder Dampf Sand; er ist einfacher Natur. Um den Kessel befindet sich ein gewöhnlicher Blechmantel, der mit Sand ausgefüllt ist.

Für das Ausschmelzen von Fetten, die zu Speisezwecken Verwendung finden, werden allgemein Kessel mit indirekter Heizung fast durchweg mit Dampf oder Heißwasser benutzt. Das ausgeschmolzene Gut, die Grieben, fällt ohne Öffnen des Apparates in darunter angebrachte Schneckenpressen. Wie bei jeder kontinuierlichen Pressung, ist das Gehäuse der Schnecke durchlöchert, die Schnecke verjüngt sich; das Gut wird immer mehr zusammengepreßt, bis es fast trocken am Ende der Schnecke kontinuierlich ausgestoßen wird. Die so erhaltenen, durch die Schnecke nochmals zerkleinerten Grieben, die ein Griebenmehl darstellen, werden schließlich noch extrahiert, so daß auch im Gegensatz zu früher bei den tierischen Fetten nur mit einem Rückstand, der 1 bis 3 Proz. Fett enthält, gearbeitet wird.

Schmelzen mit Wasser.

Das zweite Schmelzverfahren besteht im Auskochen des Fettes unter Zusatz von Wasser. Das Naßschmelzen hat den Vorzug, Anbrennen der Gewebeteile zu verhindern und Verschlechterung des Fettes und starken Geruch zu vermeiden. Technisch gibt es zwei Ausführungsarten, man kocht direkt im Wasser in flüssiger Form, gegebenenfalls auch über seinen Siedepunkt oder man bearbeitet das Rohmaterial nur mit Wasserdampf. Die letzte Art ist die heute praktisch meist angewandte (Abb. 96).

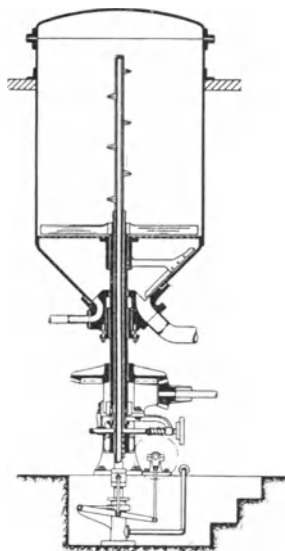


Abb. 96. Naßschmelze.

1) D. R. P. 68829. — 2) D. R. P. 72228. — 3) D. R. P. 81554.

Ein älterer Apparat für Heißwasser ist der Pfütznorsche¹⁾ Apparat, der aus einem liegenden doppelwandigen Kessel besteht, dessen Zwischenwände mit Wasser gefüllt sind. In dem Kessel geht ein Rührwerk, dessen Welle innen hohl ist, ebenso wie dessen zahlreiche Rührfinger, durch die heißes Wasser strömt.

Eine ähnliche Konstruktion ist die von Miller²⁾. Auch hier dient ein liegender Zylinder als Schmelzraum, der eine Schnecke oder Spirale als Rührvorrichtung enthält, die durch eine lose Riemenscheibe und einen einschiebbaren Keil plötzlich gehemmt werden kann, außerdem axial verschiebbar ist, um alle Flächenteile des Apparates wechselweise zu berühren und ein Mitschleifen von Griebenstauungen zu vermeiden.

Im allgemeinen werden in der Praxis jedoch komplizierte Apparate, besonders mit eingebauten Rührwerken, weniger verwendet, zum mindesten nicht für die Fettgewinnung in den Schlachthöfen und Fettschmelzereien, die Speisefette herstellen. Man benutzt dazu die meist vorhandenen Fleischdämpfer, liegende oder stehende Kessel, in die das Fett, mehr oder weniger zerkleinert, auf durchlochtem Böden oder Drahtmulden eingesetzt und darauf der ganze Kessel unter Dampf gesetzt wird. Bei geringerer Temperatur, d. h. je weniger über dem Schmelzpunkt das Ausschmelzen vor sich geht, desto weniger talgigen Beigeschmack erhält das gewonnene Fett, was für die ganze Speisefettfabrikation von größter Wichtigkeit ist, da es fast nie möglich ist, durch Nachraffination diesen einmal vorhandenen Talggeschmack völlig zu beseitigen.

An modernen Apparaten haben wir Hartmanns Fleischdämpfer, bei denen das Fett in Mulden eingehängt ist, ebenso wie bei Hönnickes Dämpfer, während bei dem Frankeschen Apparat Siebböden Verwendung finden.

Bei den Apparaten der Firma Hesselbach-Kitzingen liegt das Fett stark zerkleinert auf einem Siebboden, unter dem sich das Wasser befindet, das bis zur Dampfbildung, jedoch ohne Überdruck, erhitzt wird.

Als Anlagen zum Schmelzen großer Mengen tierischer Fette, wie des Schweinefettes in Amerika, werden im allgemeinen stehende Kessel benutzt, wobei die Grieben in einen zweiten liegenden Kessel abgelassen werden können, worin sie durch Kneten noch weiter entfettet werden. Die Spezialfirma für diese großen Apparate ist Brecht, St. Louis.

Um das Arbeiten mit Dampf so zu gestalten, daß alle Stellen von dem Dampf möglichst rasch erreicht werden, hat K. Niessen³⁾ ein in der Achse des Dämpfers eingebautes Rohr konstruiert, das mit Düsen versehen, drehbar ist und außerdem durch eine Exzentervorrichtung gehoben und gesenkt wird, um so eine gut gleichmäßige Verteilung zu bewirken (s. Abb. 96).

¹⁾ D. R. P. 63537, 19. Juli 1891 [22. Aug. 1892]. — ²⁾ D. R. P. 114408, 13. Aug. 1899 [25. Okt. 1900]. — ³⁾ D. R. P. 381517, 20. Nov. 1921 [21. Sept. 1923].

P. Wild¹⁾ schmilzt in einem einfachen doppelwandigen Apparat, in dem außer dem Wasserdampf auch noch Heißluft verwendet wird.

A. Seifert²⁾ hat einen Apparat gebaut, den Verfasser selbst in einer Seifenfabrik noch heute arbeiten sah. Die Abb. 97 zeigt eine Ausführung für direkte Feuerung. Es stehen drei Behälter ineinander. Der erste äußere ist bei direkter Feuerung mit Heißwasser gefüllt. In dem zweiten, dem eigentlichen Schmelzkessel, steht ein Korb, der das Material enthält und der einen Deckel hat, der mit einer Spindel nach Art einer Griebenpresse versehen ist. Die Spindel geht durch den Deckel des Apparates und ermöglicht es, während des Schmelzens das Schmelzgut durch Anziehen der Schraube auszupressen. Der Korb mit den so ausgepressten Grieben kann herausgenommen werden; das Material mehrerer Körbe kann nochmals durch den Wurster geschickt werden. Auch ist es möglich, den Korb mit den Grieben direkt aus dem Schmelzkessel in einen gleich großen Extraktionsapparat einzuhängen und dort auf einfache Weise nach dem ähnlichen schon beschriebenen System Merz zu extrahieren.

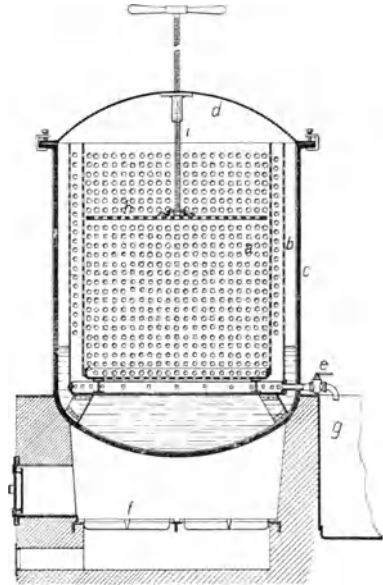


Abb. 97.
Talg- und Wabenschmelzapparat.

Besondere Konstruktionen.

Das Bestreben des Konstrukteurs geht dahin, ständig arbeitende Apparate zu bauen, worin das zerleinerte Schmelzgut in konstanter Bewegung gehalten wird.

Haas in Wien³⁾ hat einen durch eine heizbare Rinne gekennzeichneten Fettschmelzapparat konstruiert. Die Rinne ist mit einer heizbaren Transportschnecke verbunden, durch welche das Schmelzgut in konstanter Bewegung gegen das Rinnenende erhalten wird, und wobei die Rinne derart geneigt gelagert ist, daß beim Einleiten eines Heizmittels zwischen ihren Doppelwandungen das Schmelzgut in dem umschmelzenden Fett schwimmend erhalten wird. Die verschiedensten Vorrichtungen sind konstruiert worden, um das Fett aus den Fischen bzw. deren Teilen zu gewinnen. Die Herstellung von Fischöl und Tran war und ist zum Teil noch heute eine sehr primitive. Die Ausbeuten sind deshalb teilweise mangelhaft. Die erhaltenen Produkte sind minderwertig, dunkelfarbig, leim- und eiweißhaltig und wasserreich. Zur

¹⁾ D. R. P. 55050. — ²⁾ D. R. P. 56585. — ³⁾ D. R. P. 86201.

Menhadenverarbeitung (es handelt sich um große Mengen, 400 000 Tonnen) hat sich besonders Amerika bemüht, kontinuierlich arbeitende Apparate zu bauen. Das nicht zu weit zerkleinerte Rohmaterial kommt in große, stehende Kessel auf einen Siebboden. Man kocht entweder unter Zusatz von Wasser bei direkter Feuerung und dann unter Druck oder leitet Dampf in den Apparat und läßt von Zeit zu Zeit das obenschwimmende Öl ab, dämpft dann aus, brüht die extrahierten Reste aus; trocknet etwas nach und bringt diese sofort zur Vermahlung auf Futter- oder Düngemittel.

Der kontinuierliche Apparat von Ch. Wacker¹⁾ wendet zur laufenden Fortbewegung das technische Mittel der Schnecke an. Er führt damit das Material durch einen Behälter und erhitzt im Wasser. Das Material wird dabei in einer Röhre aus durchlochtem Blech unter Wasser von der Schnecke fortbewegt, wobei die Vorrichtung zunächst eine gleich-

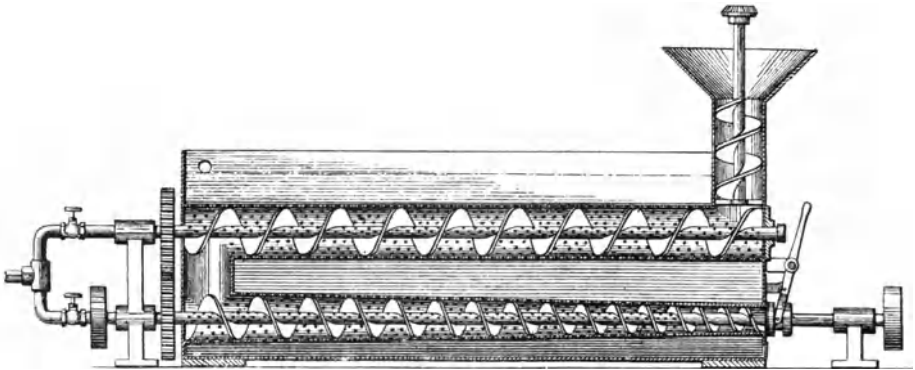


Abb. 98. Kontinuierlicher Apparat zum Abscheiden von Fett aus Fischen, Fleisch u. dgl. von Ch. Wacker, Baltimore.

mäßige Schnecke enthält, die dann in eine spitz zulaufende Schneckenpresse übergeht. Das Material ist so entsprechend der Entfettung einem immer höheren Druck ausgesetzt. Das Öl fließt an die Oberfläche des Wassers und wird fortgeleitet. Das extrahierte Material wird aus dem Apparat in kompaktem feuchten Zustand ausgepreßt und wie üblich auf Trockenapparate gebracht. Die Abb. 98 zeigt eine Ausführungsart eines solchen Apparates.

Eine Verbesserung der gewöhnlichen Ausschmelzapparate findet Speltie²⁾ durch Einbau eines Rührwerkes. Er empfiehlt, die Fische in Form eines gleichförmigen Breies zuzuführen und während des Kochens mit hochgespanntem Dampf kräftig zu rühren. Der Patentschutz ist einzig auf die Rührarme beschränkt, die aus senkrechten, in den unteren Teil der Masse greifenden Stangen bestehen, so daß in dieser senkrechte Kanäle zum Zutritt des Dampfes und zur Erleichterung des Aufsteigens der Tranteile entstehen sollen.

¹⁾ D. R. P. 135566, 15. Mai 1901 [14. Nov. 1902]. — ²⁾ D. R. P. 151553.

Dem Apparat von Wacker ist der von Ch. Whellwright und J. Th. Fiske ¹⁾ ähnlich. Auch dieser arbeitet mit Schnecken; er arbeitet aber im Gegensatz zu Wacker trocken, so daß auch die nach der Extraktion verbleibenden Rückstände fast trocken den Apparat verlassen und einer weiteren Verarbeitung zwecks Verwertung entweder gar nicht oder nur in geringem Maße bedürfen. Über eine Verwendung des nach der Zeichnung recht komplizierten Apparates ist nichts bekannt.

Whewell und Fiske nahmen ebenso das Patent 199 945 ²⁾. Der in diesem beschriebene Apparat besteht aus einem mit einem zentralen Erhitze versehenen Kochkessel und einem darüber befindlichen konischen Behälter, dessen Deckel mit einem Steigrohr versehen ist, durch das das Öl abfließen kann.

Eine Vorrichtung zur ununterbrochenen Behandlung von fett-haltigem Material, ähnlich der von Wacker, ebenfalls unter Zuhilfenahme einer Schnecke, aber sehr viel einfacher, rührt von G. Hönnicke ³⁾ her. Dem Apparat ist ein Wurster aufgebaut, durch den das Fett zerkleinert wird und direkt in den Kessel fällt, der schräg gestellt ist und in dem sich die Welle bewegt. Die Förderschnecke ist durchlocht. Das Rohfett wird nur etwa bis zur halben Höhe eingeschickt. Die Schnecke dreht sich so langsam, daß das Material beim einmaligen Durchgang fertig ausgeschmolzen ist.

Ein Zusatzpatent ⁴⁾ erstrebt eine Vervollkommnung des Apparates; zur wirklichen Vorbehandlung des Rohstoffes soll durch Anbringung einer Hilfsvorrichtung die Trennung des dem Rohstoffe anhängenden Fleisches dadurch ermöglicht werden, daß der zerschnittene Rohstoff in einen besonderen Raum gebracht wird, der mit Wasser gefüllt ist und in dem sich durch Röhren infolge des Unterschiedes des spezifischen Gewichtes die Fleischteile zu Boden senken (Abb. 99).

Durch alle die vorgenannten Verfahren ist es, ebenso wie bei den Saaten durch Pressen, nicht möglich, das Fett vollständig zu gewinnen. So enthalten Grieben 20 bis 50 Proz. ihres Gewichtes Fett, oft sogar noch mehr. Auch Fisch- und Fleischmehle enthalten oft noch 20 bis 35 Proz. ihres ursprünglichen Fettgehaltes. Bei den Rückständen aus viel Fett haltenden Rohstoffen — Grieben — wählt man daher zur völligen Entfettung als Nachbehandlung Pressen oder Extraktionsapparate.

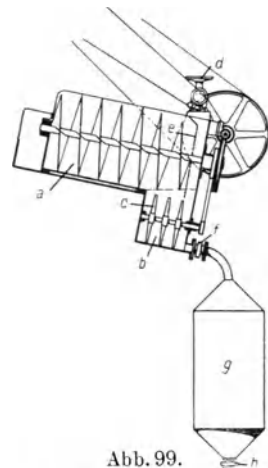


Abb. 99.
Schmelzvorrichtung nach
G. Hönnicke.

¹⁾ D. R. P. 165 676, 27. Jan. 1903 [20. Nov. 1905]. — ²⁾ D. R. P. 199 945, 1. Juli 1904 [2. Juli 1908]. — ³⁾ D. R. P. 229 004, 16. Sept. 1908 [29. Nov. 1910]. — ⁴⁾ D. R. P. 247 322, 21. Aug. 1911 [25. Mai 1912].

In dem Dampfschmelzapparat von Seifert ist die Griebenpresse schon mit enthalten. Griebenpressen sind einfache Pressen, die von Hand bedient werden und die bei größeren Ausmaßen hydraulisch arbeiten. Über sie ist für den Techniker eigentlich nur zu sagen, daß es sich um einfach gebaute Korb- und Seiherpressen handelt.

Extraktion.

Die Extraktion wird bei Grieben und wohl fast ausschließlich bei Knochen angewendet. Die hierzu im Gebrauch befindlichen Extraktionsapparate sind denen der Saaten-Extraktionsanlagen nach dem Verdrängungsprinzip gleich. Es werden im allgemeinen die einfacheren und billigeren Bauarten gewählt. Als Extraktionsmittel können natürlich auch hier die gleichen wie dort gebraucht werden. In der Hauptsache findet die Knochenfettextraktion mit Benzin statt. Da es sich nur um die Gewinnung technischer Fette handelt, wird etwas schwereres Benzin verwendet, auch der Wasserverdrängung aus dem Rohmaterial wegen, besonders wo stark überhitzter Dampf zur Verfügung steht.

Die bei den Knochen meist notwendige Trocknung findet nach A. Löb¹⁾ dadurch statt, daß die rohen Knochen vorher mit Alkohol entwässert werden. Diese werden damit einer Vorextraktion unterworfen, wobei schon die vorhandene freie Fettsäure entfernt werden soll.

Convey-Girsewald²⁾ schlägt für die Extraktion von Knochen, Leimleder und ähnlichem Material zunächst Vakuum vor, um das Eindringen des Lösungsmittels in die Poren des Rohmaterials zu erleichtern, dann will er durch Überhitzen des Lösungsmaterials das Gefäß auf etwa 1 Atm. Druck bringen und so die Ausbeute an Fett erhöhen und die Extraktionsdauer verkürzen.

E. Berliner³⁾ will die wasserhaltigen Rohmaterialien dadurch entwässern, daß er sie vor der Extraktion in demselben Fett oder Öl, welches extrahiert werden soll, so lange erhitzt, bis das Wasser völlig ausgetrieben ist. Als besonderen Fall gibt er in dem Zusatzpatent⁴⁾ Knochen an, die er durch Zusatz von Talg entwässern will.

Außer durch Extraktion hat man noch versucht, Fett, auch tierisches Fett, durch Zentrifugieren, nachdem das Material vorher erwärmt wurde, zu gewinnen.

Konstruktionen von H. Moltrecht, Ubbelohde und Weigelt, W. Wenski haben in der Praxis keine Anwendung gefunden.

Für die Extraktion von Knochen hat Niessen eine Extraktionsanlage gebaut, die mit kleinen Änderungen sowohl die Extraktion mit Wasserdampf als auch mit Dampf und Lösungsmittel sowie auch nur

¹⁾ D. R. P. 379 218, 22. Dez. 1921 [3. März 1923]. — ²⁾ D. R. P. 243 243 —

³⁾ D. R. P. 197 725, 16. Sept. 1906 [23. März 1908]. — ⁴⁾ D. R. P. 208 443, 29. Sept. 1907 [26. März 1909].

mit Lösungsmitteln allein gestattet. Der dabei verwendete Extraktor besteht (Abb. 100) aus einem stehenden Kessel allgemein üblicher Form mit Siebboden aus dachziegelförmig übereinanderliegenden Blechabschnitten *g*, die dem Fett, dem Dampf und der Knochenbrühe den Durchtritt ermöglichen. Bei der Extraktion mit Dampf fallen außer den 8 bis 22 Proz. Fett, im Durchschnitt ungefähr 12 Proz., und je nach dem Material, mindestens die gleiche Menge Leim, die als Brühe mit dem Fett abfließt, an. Um die dabei erhaltene Knochenbrühe in möglichst konzentrierter Form zu gewinnen, sind (Abb. 101) mehrere Extraktionsapparate zu einer Diffusionsbatterie zusammengestellt, die die nötigen Hilfsapparate besitzen. Die Fett-Leimbrühe wird in einem Fettabscheider getrennt und die Leimbrühe in einem ebenfalls in die Apparatur eingeschalteten Knochenbrühverdampfer konzentriert.

Da bei der Entfettung mit Dampf ein erheblicher Teil des Fettes in den Knochen zurückbleibt, kann der Apparat auch mit kombinierter Dämpfung und Lösungsmittelextraktion betrieben werden, wobei die Apparatur zur Kondensation des Lösungsmittels einen speziellen Kondensator (Abb. 102) mit einer selbsttätigen Kondensattemperatur- und Kühlwasserregulierung aufweist. Das Lösungsmitteldämpfegemisch tritt bei *a* ein und wird im Vorkühler *K* durch die Kühlschlange *Z* gerade unter den Siedepunkt des Lösungsmittels abgekühlt. Das Lösungsmittelwassergemisch fließt bei *b* nach dem Wasserabscheider *A*, tritt bei *w* aus, wenn es schwerer als Wasser, z. B. Trichloräthylen, und bei *v*, wenn es leichter als Wasser ist. Der nichtkondensierte kleine Teil geht durch die Leitung *i*, ebenso wie auch eventuelle Dämpfe aus *A* durch die Leitung *f* nach dem Sicherheitskühler *S*, wo durch *Z* der Rest völlig kondensiert

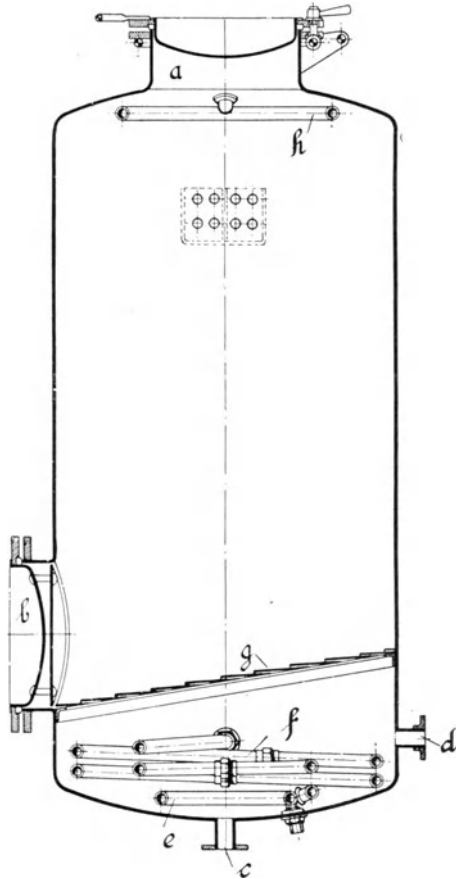


Abb. 100. Stehender Knochenextraktor für große Leistungen zur Verwendung von Wasserdampf oder dampfförmiger Lösungsmittel.

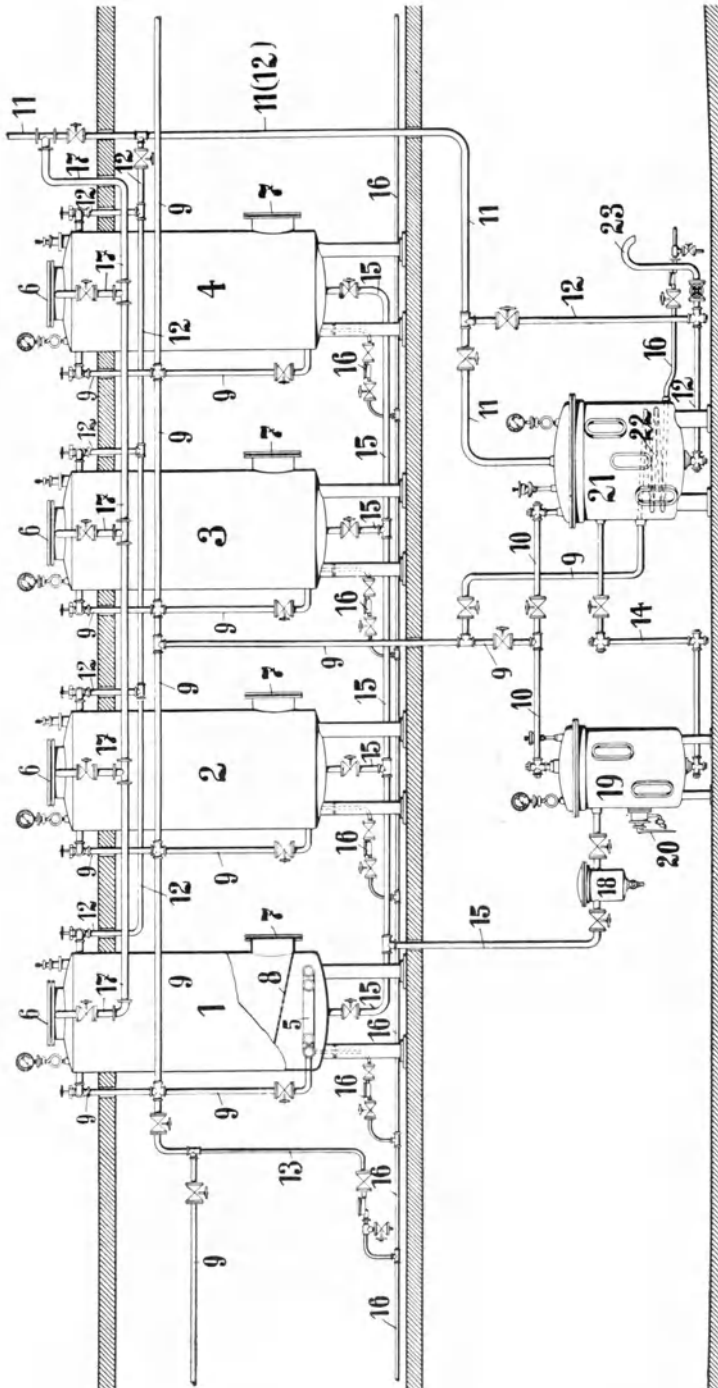


Abb. 101. Diffusionsbatterie zur Entfettung größerer Knochenmengen mittels Wasserdampf.

- | | | | | | | | |
|-----|-----------------|----|---------------------------|----|-------------------------------------|----|-------------------------|
| 1-4 | Extraktoren | 9 | Dampfleitungen | 14 | Leitung für entfettete Knochenbrühe | 19 | Fettscheider |
| 5 | Heizschlange | 10 | Druckausgleichleitung | 15 | Fett- und Knochenbrühleitung | 20 | Fettentnahmevertil |
| 6 | Einfüllöffnung | 11 | Knochenbrühendampfleitung | 16 | Kondenswasserleitungen | 21 | Knochenbrühenverdampfer |
| 7 | Entnahmeöffnung | 12 | Knochenbrühenleitung | 17 | Abdampfleitung | 22 | Heizschlange |
| 8 | Siebboden | 13 | Entwässerungsleitung | 18 | Schlammensammler | 23 | Extraktentnahme |

wird. Durch den Kondensatregler R , der durch die Leitungen d_1 mit der Kondensleitung b in Verbindung steht und durch die Leitung d den Kühlwasserzufluß regelt. Um den Lösungsmittelverlust durch Ver-

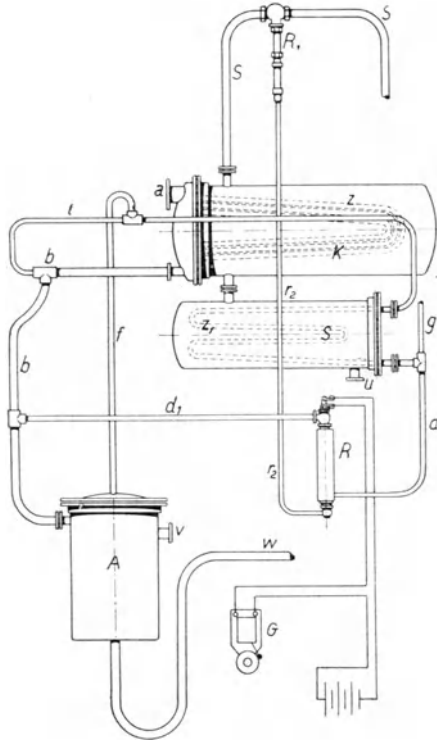


Abb. 102. Selbsttätige Kondensattemperatur- und Kühlwasserregulierung (System Niessen).

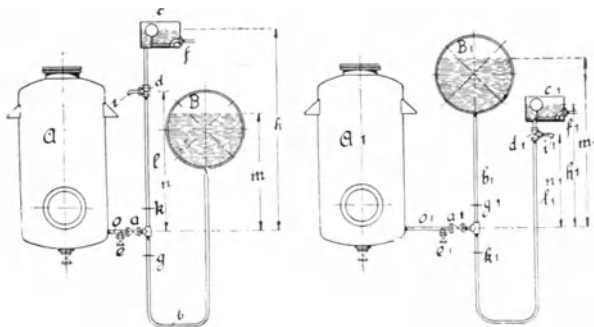
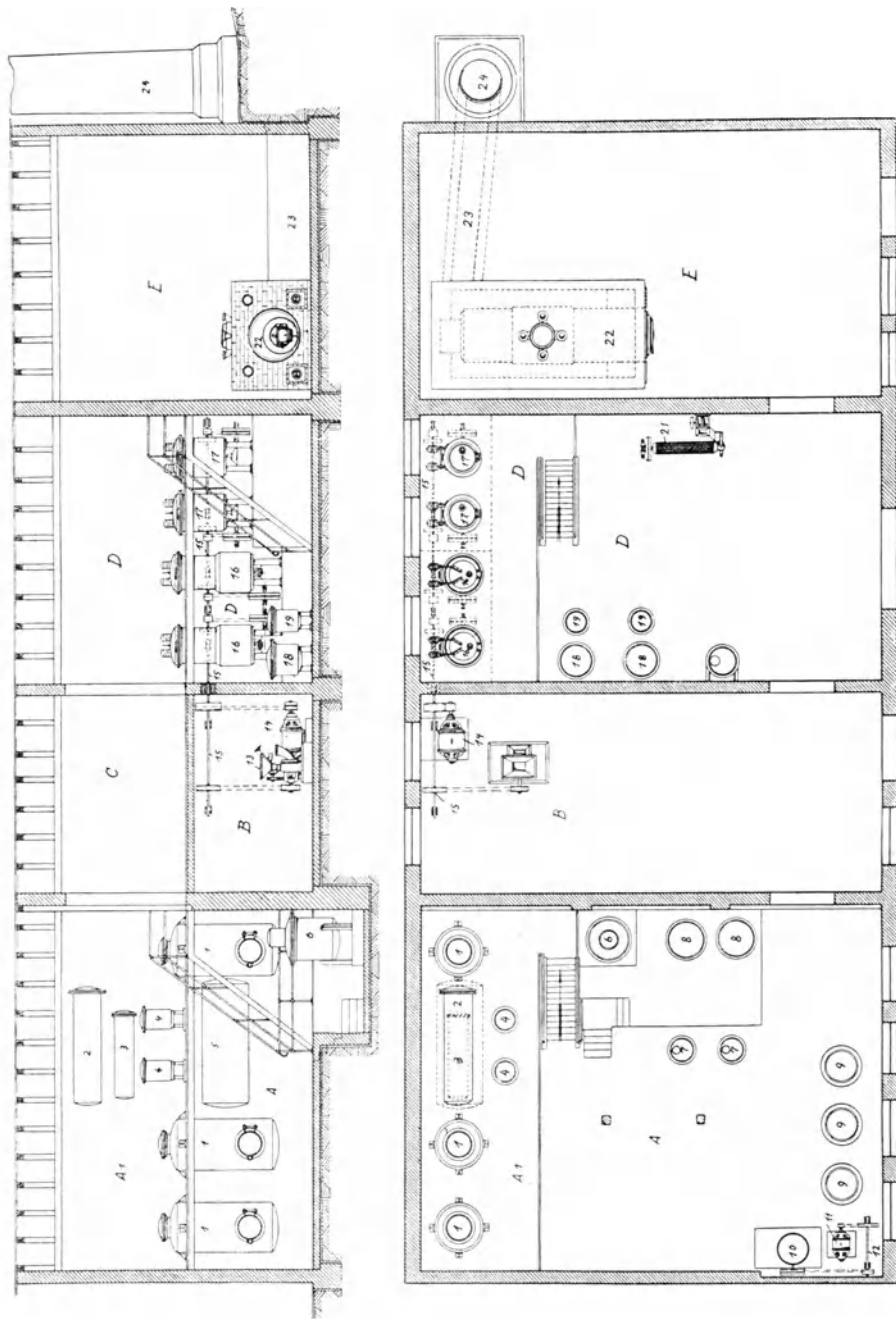


Abb. 103. Sicherheitswasserverschluß (Patent Niessen).
Für spezifisch schwere bzw. spezifisch leichte Lösungsmittel.

dampfen durch die Luftleitung möglichst zu verhindern, ist ein Sicherheitswasserverschluß (Abb. 103) angebracht. Die Abb. 104 zeigt Aufriß und Grundriß einer Knochenfett-Extraktionsanlage, einer der größten deutschen Fett- und Fleischwarenfabriken.



Zeichenerklärung:

- A Extraktionsraum
- B Mahlraum
- C Lagerraum
- D Apparaturraum
- E Kesselhaus
- 1 Extraktore
- 2 Hauptkühler
- 3 Sicherheitskühler
- 4 Abscheidegefäße
- 5 Lösungsmittelbehälter
- 6 Verdampfer
- 7 Fettklargefäße
- 8 Rezipienten
- 9 Koehgefäße
- 10 Fettwolf
- 11 Motor
- 12 Vorgelege
- 13 Knochenmühle
- 14 Motor
- 15 Transmission
- 16 Verwertungsapparat Mod. II
- 17 Verwertungsapparat Mod. I
- 18 Leinwasserverdampfer
- 19 Fettabscheider
- 20 Fettklargefäß
- 21 Siebtrommel
- 22 Dampfkessel
- 23 Rauchkanal
- 24 Kamin

Abb. 104. Extraktionsanlage für Knochen und sonstige fettartige Abfälle mittels dampfförmiger Lösungsmittel.

Fettgewinnung aus Kadavern.

Mit der Gewinnung von Fett aus Kadavern, d. h. den Körpern eingegangener Tiere, beschäftigten sich schon von jeher die Abdecker. Die Gewinnung fand ursprünglich in offenen Kesseln statt. Die mehr oder weniger zerkleinerten Tierkadaver wurden mit oder ohne Wasser ausgekocht, das Fett wurde abgeschöpft. Von einer modernen Aufarbeitung von Kadavern kann man in Deutschland erst nach 1870/71 sprechen. Man begann damit, nicht nur das Fett, sondern auch alle Teile des Kadavers zu brauchbaren Produkten, vor allem Leim und Tierkörpermehl zu verarbeiten. Das Typische für alle im nachfolgenden genannten Apparate ist, daß in diesen die Tierkörper ganz oder bei größeren Tieren in einzelne Teile zerlegt unter Druck gedämpft werden, nicht nur um den Tierkörper aufzulösen, sondern auch um alle Keime zu töten. Trotzdem bei einer mehrstündigen Kochdauer und bei mehreren Atmosphären Druck lebende Keime auf keinen Fall mehr vorhanden sein können, haben doch lange Zeit selbst wissenschaftliche Kreise gegen die Verwendung des Fettes, wenn auch nur zu technischen Zwecken, und insbesondere gegen die Verwendung des aus den Kadavern hergestellten Fleischmehles für die Viehfütterung die schwersten Bedenken geäußert. Auch heute noch sind selbst in wissenschaftlichen Abhandlungen die Bedenken nicht ganz überwunden.

Die für die Aufarbeitung der Kadaver dienenden Apparate müssen also vor allem absolut steriles Material liefern. Sie sollen nicht nur zum Gewinnen des Fettes der Tierkörper dienen, sondern auch in einem Arbeitsgange zur Bearbeitung der Leimbrühe, des Fleischmehles, sowie der Knochen.

Der älteste Apparat, der in Deutschland weiteren Eingang fand, ist der von Rietschel & Henneberg, Berlin. Er besteht aus einem Kaffil-Desinfektor, bei dem in einen Kessel, das Schmelzgefäß, Wasser eingebracht wird. Der Desinfektor wird mit eingepaßten Drahtkörben, die das Material enthalten, geladen, verschlossen und dann durch ein am Boden des Autoklaven angebrachtes Rohr Dampf von einigen Atmosphären eingeleitet, so daß das darin befindliche Wasser ins Kochen gerät. Man läßt, wenn ein Druck von 1 Atm. erreicht ist, unter Drosseln des Dampfes den Inhalt 2 bis 3 Stunden dämpfen, wodurch aus dem Fleisch die die Fleischfasern zusammenhaltende Leim- und Muskelsubstanz gelöst wird, das Fett austreten kann und das Fleisch von den Knochen fällt. Man zieht die Leim-Fettbrühe ab, dämpft noch etwas aus und nimmt hierauf das in den Körben befindliche zerfallene Material heraus.

Um das Ein- und Ausheben der Körbe bei dem stehenden Apparat zu vermeiden, haben Venuleth & Ellenberg den Apparat unter dem

gleichen Grundprinzip liegend gebaut. Die Drahtkörbe werden ein- und ausgeschoben.

Ein besseres Auslaugen des Tierkörpers durch das Heißwasser ermöglicht der Apparat von Podewils, bei dem der erfahrungsgemäß leichter zu bedienende, liegende Kessel benutzt wird. Charakteristisch ist, daß der Einsatz in dem liegenden Kessel aus einer um ihre Längsachse rotierenden durchlochenden Trommel besteht; die Füllung erfolgt durch ein luftdicht abschließendes Mannloch in der Längsseite des Kessels. Der Apparat arbeitet mit direktem Dampf, wie die beiden vorher genannten, mit Druck von 5 bis 6 Atm. Um jedoch den Rückstand trocken ausbringen zu können, ist der Apparat mit Doppelmantel für indirekte Heizung versehen. Nach Abzug der Leim-Fettbrühe kann so weiter erhitzt und das restliche Wasser abgetrieben werden, es ist möglich, nach 7- bis 10 stündiger Trocknung der Kadaver, diese als trockenes Gemensel aus dem Kessel, der ebenso wie die innere Trommel drehbar ist, durch Drehen der Füllöffnung nach unten zu entleeren. Zu gleicher Zeit mit dem Podewilsschen Apparat kam F. Otto mit einem ähnlichen Apparat heraus. Auch Venulet & Ellenbergèr verbesserten ihren Apparat, indem sie nicht mehr mehrere Einsatzkörbe in ihren liegenden Autoklaven bauten, sondern ebenfalls eine Trommel, die an den seitlichen Verschußdeckel des Apparates festmontiert und mit ihm ausziehbar war.

Es folgten eine Unzahl von neuen Apparaten und Verbesserungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, da die Neuerungen vielfach sich nicht auf die Fettgewinnung oder Abscheidung, sondern allgemein auf die Verarbeitung des ganzen Tierkörpers erstreckten. Für den Techniker, der sich mit der Aufarbeitung von Kadavern und sonstigen Abfällen der Schlachtung befaßt, sei hier nur die nebenstehende Liste der deutschen Patente gegeben. Soweit diese praktische Bedeutung erlangt haben, hatten sie auch entsprechende Auslandspatente zur Folge, wie ja gerade auf diesem Gebiet nach den deutschen Patenten und von den deutschen Konstrukteuren erbaute Apparate in der ganzen Welt stehen. Kein Land hat sich mit diesem Problem in nur einigermaßen vergleichbar eingehender Weise befaßt.

Von den modernen Apparaten, die heute gebaut werden, sei eine Anlage der Firma Rudolf A. Hartmann und von der Carl Niessen A.-G. kurz beschrieben.

Bei dem System Niessen-Heiss ist der Arbeitsgang folgender: Die Gewinnung des im Rohmaterial enthaltenen Fettes sowie der gesamte Herstellungsprozeß des Trockenpräparates, also das Sterilisieren, Aufschließen, Zerkleinern, Mischen, Trocknen des Rohmaterials und die Entnahme des fertigen Futtermehls, erfolgt in einem Arbeitsgang der Maschine, ohne daß hierbei eine zwischenzeitliche Öffnung des Apparats

oder ein Umladen in Nebenmaschinen erforderlich wäre. Der Einwurf der Tierkadaver ist selbstverständlich peinlich streng getrennt von der Entnahme des Trockenprodukts bzw. des Fettes, so daß eine nachträgliche Infektion der sterilen Futtermittel ausgeschlossen ist. Während die Sterilisation des Rohmaterials unter Temperaturen von 150 bis 155° C stattfindet, erfolgt dessen Trocknung unter ständig abnehmenden Wärme-graden in den Grenzen von 90 bis 60° C. Dabei kommt das Trockenmaterial mit zunehmender Entfeuchtung allmählich in ein Wasserbad zu liegen, das sich im Heizmantel durch Kondensation des Dampfes

D. R. P.	D. R. P.	D. R. P.	D. R. P.
1 535	99 111	189 922	299 860
2 268	100 552	199 174	302 779
4 563	106 515	207 483	303 092
12 349	117 347	211 420	305 276
13 426	122 922	212 643	307 722
18 647	124 870	216 012	308 152
21 290	127 296	222 537	308 752
27 670	127 383	229 598	317 818
31 742	132 165	258 689	318 542
34 015	143 421	261 146	319 335
36 094	146 795	261 147	319 336
40 360	154 332	262 739	319 403
44 447	155 097	270 576	340 993
52 834	163 628	274 856	354 640
57 425	164 149	275 168	363 459
57 439	165 137	277 281	378 448
59 957	172 451	278 609	383 193
81 493	174 326	278 891	385 236
82 246	176 390	279 730	402 063
82 872	176 391	282 705	403 324
83 384	181 338	289 525	
12 798	187 387	289 571	

bildet, so daß ein Anbrennen ausgeschlossen ist. Die Temperaturregung sowie der Übergang der Dampf- in die Wasserbeheizung erfolgt vollkommen selbsttätig.

Der Apparat besteht aus dem kombinierten Sterilisator und Trockner, welcher in seinem oberen Teile einwandig, im unteren Teile sowie im Boden dagegen doppelwandig ausgeführt ist. In der oberen Abteilung, in welcher der eigentliche Sterilisationsprozeß vor sich geht, befindet sich zur Aufnahme der Tierkörper und Knochen oder der sonstigen Abfälle ein Siebbehälter mit eingebautem Rühr- und Quetschwerk, während der untere Teil, der Trockner, einen Heizmantel besitzt, der mit einem vorgebauten Heizregister verbunden ist. Dieses Heizregister dient gleichzeitig zur Luftvorwärmung und als Kondensator. Außerdem ist in dem

Trockner noch ein Rühr- und Zerkleinerungswerk eingebaut. Der kombinierte Luftvorwärmer und Kondensator steht einerseits mit einem kräftigen Exhaustor, andererseits vermittelt einer abstellbaren Luftleitung mit dem Innenraum des Trockners und einer Dampf- bzw. Heißwasserleitung mit dem Doppelmantel desselben in Verbindung. Seitlich neben dem Sterilisator und Trockner wird der Fettabscheider und Leimwasserrezipient aufgestellt, welcher, wie aus der schematischen Zeichnung ersichtlich ist, aus einem eigenen Fettabscheidegefäß und einem mit diesem in Verbindung stehenden Leimwasserverdampfer besteht.

Der Antrieb des Rührwerkes erfolgt durch irgend eine Kraftquelle, wie Elektro- oder Benzinmotor bzw. durch eine Dampfmaschine.

Zur Wärmeerzeugung wird im allgemeinen eine Hochdruckdampfkesseanlage verwendet. Für den Fall jedoch, daß aus irgendwelchen Gründen die Aufstellung eines Hochdruckdampfkesseles nicht möglich ist, werden die Apparate für Heißwasserbeheizung gebaut (Abb. 105).

Der Betrieb der Apparatur gestaltet sich in groben Umrissen folgendermaßen:

Die Tierkörper oder sonstige zur Verwertung gelangenden organischen Abfälle werden nach Öffnen des Deckels geteilt oder ungeteilt samt den Knochen und Köpfen bzw. Gräten in den Siebbehälter des Sterilisators geworfen und hier nach Anstellen des Heizventils und Verschlusses des Deckels, des Frischluftventils und des Wrasenschiebers vermittelt ihres eigenen Wassergehalts bei anfänglich geringer Sprühdampfzuführung unter einem Druck von 5 Atm. und etwa 150° C Temperatur abgeschlossen, zum Zerfall gebracht und sterilisiert. Dieser Prozeß, durch welchen eine sichere und einwandfreie Abtötung aller in dem Rohmaterial enthaltenen Krankheitserreger erzielt wird, dauert bei Verarbeitung von Tierkörpern etwa vier bis fünf Stunden, Schlachthofabfällen etwa drei Stunden, Fischen dagegen etwa zwei Stunden. Während des Vorgangs tropft das aus dem Rohmaterial ausscheidende Fett und die Leimbrühe durch den Siebkorb in den unteren Teil des Apparats, um von dort in den Fettabscheider, in welchem eine Trennung des Fettes vom Leimwasser erfolgt, zu gelangen. Das spezifisch schwerere Leimwasser fließt, sobald sich der Fettabscheider ganz angefüllt hat und daher dem Fett genügend Zeit zur Absonderung gegeben war, durch die Verbindungsleitung zwischen Fettabscheider und Leimwasserverdampfer in letzteren über und wird dort eingedickt. Die entstehenden Leimwasserdämpfe werden zur Beheizung des Luftvorwärmerregisters verwendet. Bei sehr stark knochenhaltigem und abgemagertem Tierkörpermaterial wird zweckmäßig das Leimwasser vor Beginn des Trocknungsprozesses nochmals zum Sterilisator zurückgeführt, da hierdurch die nachfolgende Trocknung des Rohmaterials beschleunigt wird. Auch bei sehr fetthaltigen Materialien empfiehlt sich das Zurückdrücken des

Leimwassers, da dieses die Fettausbeute wesentlich erhöht. Nach Beendigung des Sterilisations- und mit Beginn des Trocknungsprozesses wird das Fett aus dem Fettabscheider selbsttätig in ein untergestelltes

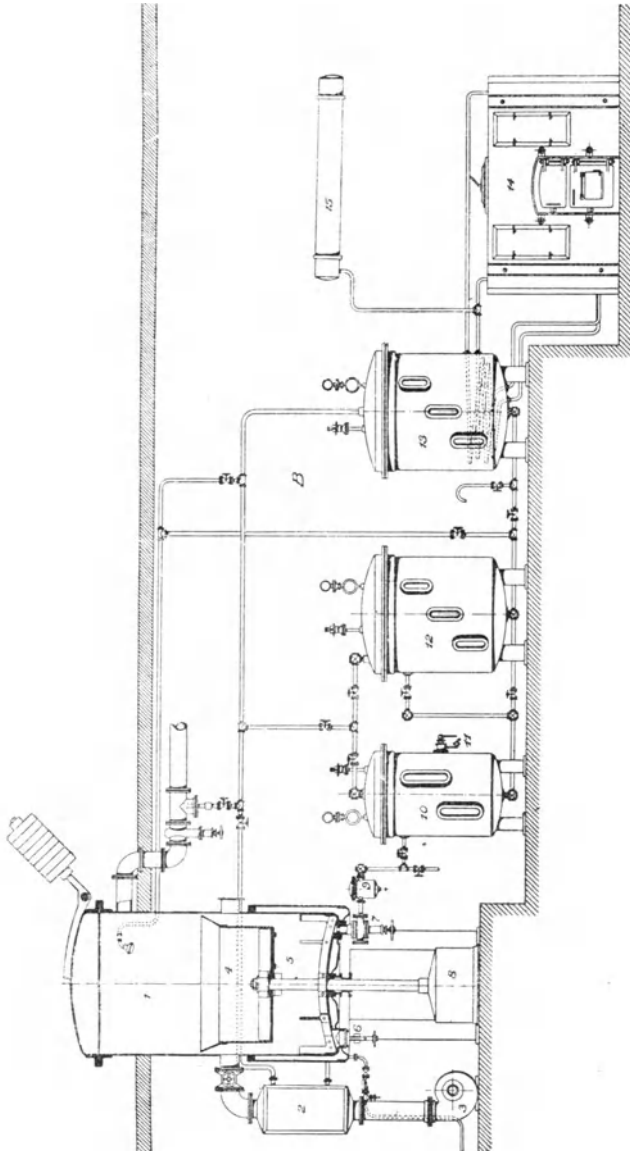


Abb. 105. Anlage zur Fett- und Leimgewinnung nach Niessen.

Gefäß entleert oder aber durch eine eigene Leitung in ein Fettklärgefäß bzw. einen Fettsammelbehälter hinübergelassen, während das Leimwasser entweder in den Apparat zurückgeleitet und dort mit dem Rohmaterial zu leimhaltigem Tierkörpermehl verarbeitet oder aber im Verdampfer als eigenes Nebenprodukt, der sogenannten Leimgallerte, eingedickt wird.

Diese kann dann unmittelbar in untergestellte Fässer entleert oder durch eine besondere Leitung in einen Sammelbehälter übergepreßt werden. Die Herstellung von leimhaltigen Futtermehlen empfiehlt sich nur dann, wenn außer Tierkörpern größere Mengen von Schlachthofabfällen verwertet werden, weil andernfalls das Trockenprodukt infolge des hohen Leimgehaltes einen ungünstigen Einfluß bei der Verfütterung des Mehles hat. Bei Verarbeitung von Fischmaterial ist das Überdrücken des Leimwassers und dessen Eintrocknen mit dem Fischmehl ausgeschlossen, da hierdurch sowohl die Qualität verschlechtert, als auch der Trocknungsprozeß ganz außerordentlich verlängert wird.

Die Herstellung des Tierkörper- bzw. Fischmehles in dem kombinierten Sterilisator und Trockner erfolgt dadurch, daß nach Entweichen des Dampfdruckes aus dem Innenraum des Sterilisators die zerfallenen Fleisch- und Knochenteile mittels des Quetschwerkes durch den Siebbehälter in den unteren Raum gepreßt werden. Dort mischt sich der Fleischbrei durch das Rührwerk innig mit der etwa übergeleiteten Leimwasserbrühe, während die sich entwickelnden Dämpfe durch die Wrasenleitung abziehen. Hierdurch findet bereits eine teilweise Entfeuchtung und Eindickung des Fleischbreies statt. Seine Massentemperatur sinkt während dieses Arbeitsganges auf etwa 95°C herab, doch wirkt diese Temperatur noch nicht schädlich auf die Verdaulichkeit der Eiweißkörper ein, da das Material noch genügend Feuchtigkeit enthält.

Nunmehr beginnt nach Anstellen des Ventilators und Einführung vorgewärmter frischer Luft in den unteren Teil des Sterilisators der eigentliche Trocknungsprozeß. Das Rührwerk vermittelt hierbei eine ständige und innige Mischung der zur Aufnahme des im Trockengut befindlichen Feuchtigkeitsgehaltes bestimmten Luft mit der zu trocknenden Masse und verhindert gleichzeitig durch die während der Luftzufuhr erfolgenden Kühlung der Gefäßwandung ein Anbrennen des Trockengutes an dieser. Mit der ständig zunehmenden Entfeuchtung des Rohmaterials würde aber eine hohe Temperatureinwirkung nachteilig auf die Erhaltung der Verdaulichkeit des Eiweißes sein, es muß aus diesem Grunde sowohl die Temperatur des Heizmittels in dem Doppelmantel des Trockners als auch die Massentemperatur des Trockenmaterials sowie die Temperatur der zuzuführenden, die vollständige Austrocknung des Materials bewirkenden Frischluft ständig und selbsttätig in den Grenzen von 95 bis 60°C abnehmen. Dieses wird ausschließlich durch die Doppelwirkung des Heizregisters als Luftvorwärmer und Kondensator erreicht, ohne daß hierbei irgendwelche von Hand vorzunehmende Regulierung oder eine Veränderung des Heizmittels notwendig wäre. Gleichzeitig wird bei den dampf-beheizten Verwertungsapparaten das Trockengut mit zunehmender Entfeuchtung nicht mehr wie vorher von Hochdruckdampf, sondern von warmem Kondenswasser umspült, so daß ein Anbrennen des Gutes ausgeschlossen ist.

Abwässer.

Aus Fett gewinnenden oder verarbeitenden Fabrikbetrieben wie Schlachthöfen, Seifenfabriken, Fettschmelzereien usw. fallen Abwässer an, deren Gewinnung von jeher versucht wurde. Die einfachste Art der Gewinnung ist die mechanische durch Absetzenlassen.

Apparate, die als Grundprinzip mechanische Abscheidung von Fett aus Abwässern bezwecken, sind im Verlauf der letzten 20 Jahre äußerst zahlreich gebaut worden. In Anbetracht der Fülle des Materials, die in einem gewissen Gegensatz zum Wert der Sache steht, ist es nicht möglich, auf die einzelnen Konstruktionen näher einzugehen.

Bekanntere Apparate, die Patentschutz genießen und somit wenigstens das Recht auf Neuheit beanspruchen können, sind die von Ch. Kremer¹⁾ und der Gesellschaft für Abwässerklärung²⁾.

Der Kremersche Apparat beruht auf dem Prinzip der Florentiner Flasche.

Die Verwertung städtischer Abfälle G. m. b. H.³⁾ hat im Zuleitungsrohr zum Scheider ein mit feinen Öffnungen versehenes Röhrechen, durch welches behufs besserer Trennung von Öl und Wasser Gase oder Luft eingeführt werden.

Sie⁴⁾ verbessert den Apparat von Kremer, indem sie mehrere Zuleitungsrohre anbringt, um eine gleichmäßige Verteilung der Abwässer und auch damit des abgeschiedenen Fettes zu ermöglichen.

Eine weitere Verbesserung des Kremerschen Apparates der gleichen Gesellschaft⁵⁾ besteht darin, daß zur Regulierung der Strömung in den Abwässern, nicht ein Behälter, der die Scheidewand bildet, eingesetzt ist, sondern zwei solche Behälter, damit auch dort noch Wasser abgeschieden werden kann.

Später⁶⁾ baut sie in den unten offenen Fettträger einen Einsatz derart ein, daß zwischen beiden ein Ringkanal gebildet wird, der eventuell noch mit einem Siebe abgedeckt werden kann.

Diese Ausführungsform wird nun noch einmal so geändert, daß auch der Innenbehälter einen nach oben geneigten Ansatz erhält⁷⁾. Auch diese Form wird umgebaut; das Abwasser tritt jetzt zentral von oben ein⁸⁾.

In einem neueren Patent⁹⁾ ist der Weg, den das Abwasser zu machen hat, noch mehr verlängert. Es sind weitere Knickungen und Stoßflächen einkonstruiert, die vor allem eine starke Reibung der Senk-

1) D. R. P. 126 672, 3. April 1901 [31. Dez. 1901]. — 2) D. R. P. 153 330, 18. Juni 1903 [12. Juli 1904]. — 3) D. R. P. 140 399, 20. Nov. 1901 [11. April 1903]. — 4) D. R. P. 149 551, 20. April 1916 [15. März 1904]. — 5) D. R. P. 150 778, 27. Jan. 1903 [3. Mai 1904]. — 6) D. R. P. 153 331, 2. April 1903 [13. Juli 1904]. — 7) D. R. P. 157 372, 12. Jan. 1904 [4. Jan. 1905]. — 8) D. R. P. 168 305, 2. April 1905 [17. März 1906]. — 9) D. R. P. 172 959, 21. Sept. 1905 [10. Juli 1906].

stoffe, welche ja das Fett durch Adhäsion in Emulsion halten, bewirken sollen. Auch diese Konstruktion findet noch einmal eine Abänderung¹⁾.

F. Otte hat einen Fettabscheider konstruiert²⁾, bei dem in einem geschlossenen Behälter über der Mündung des Zuleitungsrohres für die Flüssigkeit eine Haube angeordnet ist, die oben mit einem in einer Stoffbuchse drehbar gelagerten, mit Gelenken versehenen Ableitungsrohr für das Fett verbunden ist, um durch Drehung des Ableitungsrohres die Haube heben und senken zu können.

Die von A. E. Andersson³⁾, L. W. O. Schumann⁴⁾, Ph. Keusen⁵⁾, G. Hönnicke⁶⁾ stammenden Fettabscheider sind neuerer Konstruktion und zum Teil durch die Fettnot während des Krieges angeregt.

Ein komplizierterer Apparat zur Trennung, insbesondere von Öl und Wasser, stammt von G. B. Bibolini und C. Paulino⁷⁾.

Größere Anlagen zum Entfetten sind von J. Diehl und E. Hess⁸⁾ hergestellt. Diese suchen die Ableitung dadurch herbeizuführen, daß die fett- und ölhaltige Flüssigkeit in Kühlwasser geleitet wird und gleichzeitig durch ein quer zur Strömungsrichtung verlaufendes Gitter von Kühlwasserstrahlen geführt wird.

M. Penschuck und R. Schilling⁹⁾ wollen die Trennung unter Zusatz von Natriumbisulfat bewirken, indem sie das Wasser ansäuern. Sie verbessern¹⁰⁾ die Anlage dadurch, daß sie zur Erzielung der gewünschten Azidität durch Schieber oder andere Flüssigkeitsregler die Geschwindigkeit des Abwassers über das Bisulfat entsprechend regeln.

F. Seiffert & Co.¹¹⁾ suchen die Abwässer dadurch zu entfetten, daß sie Niederschlagstoffe zusetzen und dann das Wasser einer Reihe stehender, nach unten konisch zulaufender Behälter zuführen, in denen das Wasser oben abläuft und durch Filter geht, während das Öl mit den Niederschlagstoffen sich zu Boden setzt und nach einem Extraktionsapparat gedrückt wird.

E. Müller¹²⁾ hat eine große teure Apparatur zum Entfetten des Klärschwamms konstruiert. Die Arbeit wird in zwei übereinander angeordneten Behältern vorgenommen. Aus der Patentschrift geht hervor, daß die relativ fettarmen Ausscheidungen der Kläranlagen der kommunalen Kanalisation usw. sich mit den bisher bekannten Mitteln nur verlustbringend entfetten ließen. Da die Entfettung unter Verwendung von

¹⁾ D. R. P. 175 218, 8. Aug. 1905 [2. Sept. 1906]. — ²⁾ D. R. P. 192 988, 1. Dez. 1906 [27. Dez. 1907]. — ³⁾ D. R. P. 200 570, 7. März 1907 [23. Juli 1908]. — ⁴⁾ D. R. P. 222 207, 10. Sept. 1909 [20. Mai 1910]. — ⁵⁾ D. R. P. 256 864, 9. Juni 1912 [22. Febr. 1913]; D. R. P. 234 520, 4. Jan. 1910 [13. Mai 1911]. — ⁶⁾ D. R. P. 378 551, 26. Febr. 1921 [17. Juni 1923]. — ⁷⁾ D. R. P. 208 601, 26. Mai 1907 [1. April 1909]; D. R. P. 168 083, 16. Juli 1904 [3. März 1906]. — ⁸⁾ D. R. P. 309 095, 28. Juni 1916 [12. Nov. 1918]. — ⁹⁾ D. R. P. 330 542, 9. März. 1917 [16. Dez. 1920]. — ¹⁰⁾ D. R. P. 331 286, 23. Jan. 1919, [5. Jan. 1921]. — ¹¹⁾ D. R. P. 372 591, 2. Febr. 1921 [29. März 1923]. — ¹²⁾ D. R. P. 378 925, 20. Mai 1922 [9. Aug. 1923].

Benzin vor sich geht, scheint die Wirtschaftlichkeit noch fraglicher als dies bei den einfachen Fettabscheidern war.

Von größerer Wichtigkeit und auch von finanziellem Erfolg ist die Aufarbeitung von Wollwaschwässern. Für die Gewinnung des Rohwollfettes, das seiner chemischen Zusammensetzung nach aus unverseifbaren Teilen Alkoholen und Aldehyden, verseifbarem, leicht emulgierbarem Wollfett, sowie zur Wäsche zugesetzter Seife und kohlen-saurem Alkali besteht, sind im Verlauf der Jahre die verschiedensten Vorschläge gemacht worden. Bei einer historischen Aufzählung genügt es, wenn man die Periode der letzten 40 Jahre berücksichtigt.

Das hauptsächlich angewendete Verfahren bestand lange Zeit darin, die Abwässer Suinters mit Chlorcalciumlösung zu fällen, wobei die voluminöse Kalkseife und der kohlen-saure Kalk auch die suspendierten Schmutzteilchen mitriß. Man mußte sehen, wie man im Niederschlag nur Kalkseife und Wollfett und möglichst wenig andere unerwünschte die Masse vermehrenden und die weitere Verarbeitung erschwerenden Bestandteile beseitigen könne.

W. Graff¹⁾ schlägt vor, um wenigstens, wie es heute allgemein geschieht, keinen kohlen-sauren Kalk mitzufällen, den Suinters zuerst anzusäuern oder mit Chlorcalcium, das Salzsäure enthält, zu versetzen.

A. von Rad²⁾ sucht den für die Extraktion bestimmten Niederschlag mit so konzentrierter Schwefelsäure zu versetzen, daß dadurch der Extraktionsrückstand eine feste, fast wasserfreie Masse bildet.

Die Fabrik chemischer Produkte hat ein Patent „Zum Lanolisieren von Wollfett“. Sie zentrifugiert die Waschwässer und extrahiert das Zentrifugat mit Benzol oder anderem Lösungsmittel und versetzt diese Lösung dann mit Aceton. Statt des Zentrifugierens schlägt sie auch das Versetzen mit kalkhaltigem Wasser vor.

Rad³⁾ hat noch zwei Verfahren zur Gewinnung von Lanolin, also gereinigten Wollfettes sowohl aus Suintern wie auch aus rohem Wollfett. Er gibt 100 Teile von diesen, 200 Teile Methyl- oder Äthylalkohol und 100 Teile Schwefelsäure von 66° zu und ätherisiert so die freien Ölsäuren.

Die Norddeutsche Wollkämmerei wendet gleichzeitig fettlösende Mittel und eine Lösung von Chlornatrium, Chlorkaliummagnesium, Natriumsulfat oder Carbonat an. Sie empfiehlt zur Ansäuerung, um die Bildung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, schweflige Säure.

E. Vial⁴⁾ fällt mit Säure und versetzt zur leichteren Entwässerung und zum Absetzen des Schmutzes das ausgeschiedene mit einer gewissen Menge Wollfett.

¹⁾ D. R. P. 41 557, 16. Sept. 1886 [30. Nov. 1887]. — ²⁾ D. R. P. 42 172, 25. Sept. 1886 [17. Jan. 1888]. — ³⁾ D. R. P. 44 507, 12. Juli 1887 [8. Aug. 1888]. — ⁴⁾ D. R. P. 48 803, 11. Dez. 1888 [27. Aug. 1889].

J. Smith¹⁾ und Sons²⁾ dampfen zuerst auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ des Volumens ein und zentrifugieren dann.

Der Aufarbeitung des Rohwollfettes, d. h. der Raffination und der Trennung in seine einzelnen chemisch gleichen Bestandteile, vor allem in Verseifbares und Unverseifbares, dienen die nachstehenden Verfahren. Es handelt sich dabei darum, das Wollfett von groben Verunreinigungen, den anorganischen Bestandteilen Kalk usw. zu befreien, es zu bleichen und erst dann die Trennung vorzunehmen.

J. Hopkinson³⁾, Th. Cowling⁴⁾ und Fr. Ilingworth⁵⁾ verseifen teilweise und scheiden dann das Neutralfett mit Kochsalzlösung ab. Das Gemisch von Seife und Fettalkohol und Cholestrin wird mit Alkohol unter Benzolzugabe in eine Seifen- und Cholesterinschicht geschieden. Lifschütz⁶⁾ hat ein Verfahren für die Trennung der Bestandteile des Wollfettes. Er versetzt mit Benzin oder Benzol, läßt dann über Knochenkohle laufen, um den wässerigen Teil zurückzuhalten, der in der Kohle aufgesaugt zurückbleibt. In einem weiteren Patent ändert er das Verfahren dadurch, daß er die gesättigte Kohle mit frischem Wollfett oder anderen Fettlösungen extrahiert. Nach einem weiteren Verfahren⁷⁾ gewinnt er eine Wachsmasse aus Wollfett durch Teilverseifungen. Wenn eine gezogene Probe einen Schmelzpunkt über 50° hat, wird mit Methyl- oder Äthylalkohol extrahiert. In einem neueren Verfahren zur Verseifung⁸⁾ gibt er an, wie Wollfett mit wässriger Alkalilösung so lange bei mäßiger Temperatur digeriert wird, bis die aus einer Probe freigemachte Säure die der Verseifungszahl des benutzten Rohwollfettes entsprechende Säurezahl ergibt. Aus den so erhaltenen Seifen⁹⁾ gewinnt er durch Extrahieren der Seife mit nur das Unverseifbare lösenden Lösungsmitteln und Ansäuern der extrahierten Seife hochschmelzende Fettsäuren.

Fünftes Kapitel.

Die Raffination der Fette und Öle.

Fette und Öle, gleichgültig ob pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, die man durch Pressen, Extrahieren, Ausschmelzen oder auf eine andere Weise erhält, werden im Handel als Rohfette und Rohöle bezeichnet und gehandelt. Sie enthalten mehr oder minder große Mengen Ver-

¹⁾ D. R. P. 55 056, 15. Juni 1890 [17. Dez. 1890]. — ²⁾ D. R. P. 99 953, 18. Aug. 1897 [22. Okt. 1898]. — ³⁾ D. R. P. 113 894, 31. Jan. 1899 [27. Aug. 1900]. — ⁴⁾ D. R. P. 134 183, 4. Jan. 1898 [17. Sept. 1902]. — ⁵⁾ D. R. P. 163 254, 15. Okt. 1903 [6. Okt. 1905]; D. R. P. 171 178, 18. Febr. 1903 [26. Mai 1906]. — ⁶⁾ D. R. P. 185 987, 21. Jan. 1904 [16. Juli 1907]. — ⁷⁾ D. R. P. 280 244, 25. Nov. 1913 [3. Aug. 1915]; D. R. P. 280 245, 28. Jan. 1914 [29. Juni 1915]. — ⁸⁾ D. R. P. 324 668, 28. Mai 1918 [1. Sept. 1920]. — ⁹⁾ D. R. P. 329 232, 8. Juni 1915 [16. Nov. 1920].

unreinigungen. Zur Verwendung, besonders zu Speisezwecken, und auch für die Konsumenten aus der Technik für Firnisse, Lacke, Seifen usw., müssen sie von diesen, entweder von allen oder nur von bestimmten, gereinigt, raffiniert werden.

Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen, die zu beseitigen sind, kann man praktisch einteilen in mechanische und chemische und solche, die zwischen beiden stehen, die in den Ölen emulgiert oder kolloid gelöst sind.

1. Die mechanischen Verunreinigungen zerfallen in fremde und in durch den Rohstoff bedingte. Die ersteren bestehen aus Teilen der Verpackung oder den Herstellungsapparaten, wie Kork, Holz, Stroh, Eisenflitter, Wasser; die letzteren aus Partikelchen der Saat, Schalen teilen usw. oder Fasern, Hautpartikelchen, Eiweißflocken usw.

2. Die chemischen Verunreinigungen sind, im Öl löslich, meist selbst ölähnlicher Natur und chemisch Alkohole, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe und Säuren. Obwohl nur in verhältnismäßig geringen Mengen vorhanden, machen sie doch den Geruch und den Geschmack des Öles aus. Sie lassen sich infolge ihrer Wesensähnlichkeit aus dem Öl durch Fällung usw. nicht beseitigen, sondern, da sie flüchtiger sind als die Glycerinester, aus denen das Öl besteht, nur abdestillieren, allgemein mit Hilfe von Wasserdampf, anderen Dämpfen oder inerte Gase, wie Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Die Vorlagen der Dämpfer enthalten alle diese Stoffe, und der Inhalt der Vorlagen der Desodorisieranlagen wäre eine Fundgrube für neue chemische Verbindungen, das Material für Hunderte von Doktorarbeiten. Auch die Farbstoffe sind in Öl gelöst und werden durch das Dämpfen teilweise zerstört, wobei die Spaltstücke zum Teil mit übergehen.

3. Die kolloidalen oder emulsierten Verunreinigungen. Hierzu rechnet das Wasser, das durch Eiweiß- und Schleimsubstanzen in feinsten Verteilung gehalten wird und selbst in geringen Mengen das Öl stumpf macht. Die obengenannten wasserhaltenden Eiweiß- und Schleimstoffe selbst. Als pflanzliches Eiweiß sind zu nennen Kleber, Phytoglobuline und die Nucleoproteine; als tierische die Albumine, Globuline und Nucleoalbumine und die unter dem Namen Albuminoide, eiweißähnliche Stoffe, zusammengefaßten Körper, die vor allem in Knochen und Lederfett befindlichen Keratin, Fibrin und Gluteinstoffe, die zu dem benachbart stehenden stickstofffreien Pflanzengummi und den Schleimstoffen führen. Diese, unter dem Namen Mucine zusammengefaßt, sind schon meist keine stickstoffhaltigen Körper mehr, sondern Kohlenhydrate. Je mehr sie sich den Kohlenhydraten nähern, um so wasserlöslicher und um so fettunlöslicher werden sie, aber auch um so weniger durch Er-

hitzen ausfällbar, wodurch eine Beseitigung auf mechanische Weise sehr erschwert wird. Es sind weiter zu nennen die Enzyme und Fermente, die an der Grenze zwischen den kolloidalen und den gelösten Verunreinigungen stehen. Fast alle Pflanzen und Tiere enthalten chemische Verbindungen, welche für den Aufbau und den Stoffwechsel von Tier und Pflanze sehr wichtig sind, da sie die einzelnen Lebensvorgänge, Auf- und Abbau veranlassen und gleich den Katalysatoren an dem neuen Gebilde nicht teilen, sondern weitere Mengen der Substanzen in Reaktion versetzen. Die wichtigste Reaktion und zugleich auch die schädlichste dieser Reaktivstoffe, ist die Spaltung der Fette in Glycerin und Fettsäuren, also das Sauerwerden. Ihrer chemischen Natur nach sind diese katalytisch wirkenden Stoffe noch völlig unbekannt. Es steht nicht fest, ob ein Körper oder mehrere an der Wirkung beteiligt sind. Man hat ihnen nach dem Material, in dem sie sich finden und in dem sie zur Wirkung kommen, Namen gegeben, wie Emulsin, Myrosin, Ricin, Lipase, Olease, von denen die letzteren nicht nur hydrolytisch spalten, sondern direkt zersetzend, d. h. das ganze Molekül in kleine Stücke zerlegend, wirken, sofern dafür nicht Mikroorganismen mit in Frage kommen.

Raffinationsmethoden.

Die Methoden zur Reinigung hat man eingeteilt in physikalische und chemische, jedoch ist meines Erachtens eine solche Einteilung einer natürlichen Besprechung, besonders in einer Technologie, die kein wissenschaftliches Schachtelwerk, sondern eine Arbeit für die Praxis ist, nur hinderlich. Es seien die einzelnen Methoden nach der Reihenfolge, in der sie in der Praxis geübt werden, besprochen.

Klären. Das erste, was Laie und Fachmann an einem Öl aussetzen, ist, daß es trübe ist. Trübe ist eine Flüssigkeit nur durch mechanisch beigemengte Stoffe, nicht durch darin gelöste Körper. Das Beseitigen der suspendierten oder emulgierten Stoffe geschieht:

1. Durch Selbstklärung event. unter Zusatz klärungsbeschleunigender Mittel. Sie wird erzielt durch Stehenlassen des Öles in hohen Gefäßen mit konischem Boden, die gewöhnlich doppelwandig und heizbar, und die unter dem Namen Marienbäder allgemein bekannt sind. In dem konischen Teil setzen sich die Verunreinigungen ab; das klare Öl kann oben mit möglichst wenig Verlust abgelassen werden. Das in dem Schlamm sack zurückbleibende Gemisch von Verunreinigungen mit Öl, der Öltrub (foots), der auch ein Handelsartikel ist, wird durch den an der Spitze befindlichen Hahn abgelassen, für den Verkauf gleich in Holzbarrels oder in größere Sammelgefäße umgefüllt, ohne filtriert zu werden.

Bei dem Absetzen ist zu beachten, daß die Marienbäder nicht durch Dampf auf 45 bis 50° angewärmt werden, sondern möglichst gleichmäßig durch Warmwasser, damit im Öl Wärmeströmungen vermieden werden. Den Verunreinigungen, die sehr fein verteilt oder kolloidal gelöst sind, sich auch bei längerem Stehen nicht absetzen wollen, gibt man ausflockende, entwässernde und diese Substanz mitreißende Mittel zu, wie Kohlepulver, Bleicherde, Kalk usw., die ja auch in anderen Industrien zur Klärung Anwendung finden, sowie auch die wasserentziehenden Mittel Magnesiumchlorid, Chlorcalcium, kalziniertes Natriumsulfat und Magnesiumcarbonat. Andere Mittel, wie Walkerde, Torf, Ölkuchenmehl usw., werden empfohlen, jedoch erhält das Öl durch diese Substanzen sehr oft einen Beigeschmack.

2. Durch Filtration. Sie stellt die heute am meisten angewendete Art der Klärung dar. Da die Filtrierapparate in jeder Weise und für jede Flüssigkeit durchgearbeitet sind, so ist kein Grund vorhanden, von der Filtrierung des feinsten Speiseöls oder Fettes abzusehen. Bei der Öl- oder Fettiltrierung handelt es sich darum, festzustellen, ob das Öl wasserhaltig ist oder nicht. Wasserfreies Öl kann ohne weiteres filtriert werden, wasserhaltiges muß, um ein klares Filtrat zu bekommen, entwässert werden.

Entwässerung. Die Entwässerung kann entweder als eine selbständige Operation vor sich gehen oder mit der Filtration vereint werden. Zur Entwässerung ohne Filtration benutzt man zwei Methoden. Man entfernt das Wasser entweder durch Zentrifugieren oder Abdestillieren im Vakuum.

Beim Zentrifugieren benutzt man Schalen- oder Trichterzentrifugen, wobei die Differenz der spezifischen Gewichte von Wasser und Öl durch höchstmögliche Auswirkung der Zentrifugalkraft bedeutend erhöht wird, das Gemisch sich scheidet, das Öl oben und das Wasser unten in der Zentrifugenschale zu stehen kommt und dort austritt.

Die kontinuierlich arbeitende Zentrifuge (Abb. 106 a) eignet sich zum Trennen zweier Flüssigkeiten von verschiedenen spezifischen Gewichten. Die ungeklärte Flüssigkeit gelangt durch den Verteilkonus *D* unter dem Grundring *B* in die rotierende Trommel, ohne die schon geklärte Flüssigkeit zu berühren. Die Schlamnteilchen sammeln sich an der Trommelwand, während die spezifisch schwere Flüssigkeit über den Kammerring *A* mit dem Schälrohr *E* abgeschöpft wird. Die spezifisch leichte Flüssigkeit scheidet sich unter dem Kammerring *A* nach innen ab und wird durch das Schälrohr *F* abgenommen. Schöpft das Schälrohr *E* keine Flüssigkeit mehr, so wird die Trommel zum Stillstand gebracht. Die in der Trommel befindliche ungeklärte Flüssigkeit fließt durch die Bodenöffnungen *C* ab. Angesetzter Rückstand wird von Hand entfernt.

Bei der Zentrifuge (Abb. 106 b) wird die geklärte spezifisch leichte Flüssigkeit mit dem Schälrohr E_1 abgeschöpft. Der Rückstand wird auch hier von Hand entfernt.

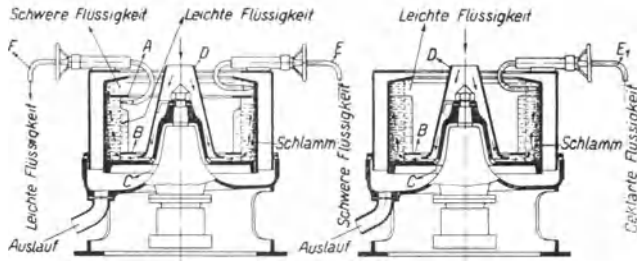


Abb. 106 a.

Abb. 106 b.

Abb. 106 a. Zentrifuge mit fest gelagerter Trommelwelle, zwei Schälrohren, Kammerring A , Grundring B , Bodenöffnungen C und Verteilikonus D .

Abb. 106 b. Die gleiche Zentrifuge wie Abb. 106 a, jedoch mit einem Schälrohr.

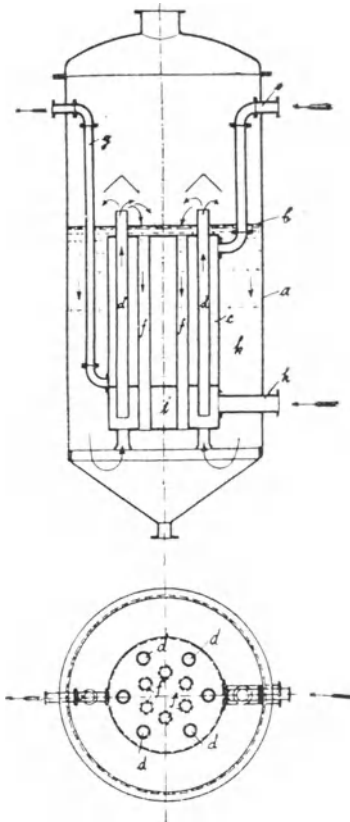


Abb. 107. Entwässerungsapparat.

Zur Entwässerung durch Dämpfen wird das Öl in einen Destillierapparat eingefüllt, wo es durch eine Dampfschlange auf 60 bis 70° höchstens erwärmt wird, worauf beim Anlegen des Vakuums und beim Rühren das Wasser in kurzer Zeit abdestilliert ist. Eine Apparatur zum Entwässern oder Trockenblasen ist von der Metallbank Frankfurt ausgearbeitet. Bei dem Verfahren wird ein Dampfkessel mit einem besonders konstruierten Oberflächenheizsystem benutzt (Abb. 107). Die Patentbeschreibung gibt folgende Erklärung: Die Zeichnung, die eine zur Ausführung des neuen Verfahrens geeignete Vorrichtung beispielsweise darstellt, diene zur näheren Erläuterung des Erfindungsgedankens. a ist der Ölbehälter, der bis zur Höhe b mit Öl gefüllt ist. c ist das Heizsystem, welches vertikale Heizrohre d und f hat. Der Heizdampf wird durch das Rohr e zugeführt, das Heizdampfkondensat durch g abgeleitet. Die zum Durchblasen erforderliche Luft wird durch h in einen Raum i geführt, tritt in die Rohre d unten ein und treibt innigst gemischt mit dem Öl dieses mit erheblicher Geschwindigkeit nach oben. In die Rohre f tritt unten keine

Luft ein, sie dienen vielmehr als Rücklaufrohre, ebenso kann das Öl durch den Ringraum k nach unten zurückfließen. Man kann natürlich die Luft auch durch die gesamten Rohre des Heizsystems hindurchtreten lassen.

Der Vorteil soll in dem Vermeiden eines Rührwerkes bestehen. Man arbeitet mit ähnlichen Mitteln, wie die Firma Borsig mit ihrer Mammutpumpe in der Härtungsapparatur. Ein entsprechend gebautes Rührwerk scheint mir aber doch angebrachter, weil hier eine gute Dichtung, wie bei der Fetthärtung, nicht so nötig und auch die Apparatur um so praktischer ist, je einfacher und freier das Kesselinnere geschaltet wird.

Wo die Entwässerung zugleich mit der Filtration vor sich geht, handelt es sich meist um sehr geringe Mengen von Wasser. Man rührt einfach in das Öl vor der Filtration die schon genannten wasserentziehenden Mittel ein, die dann mit im Filterschlamm bleiben, oder man schaltet den Filtrierapparat, der Filterpresse, einen Behälter vor, der mit hygroskopischem Fasermaterial, Baumwolle, Flachs, entharzten Sägespänen oder Zellstoffmasse, gefüllt ist. Die Filtrierung des jetzt wasserfreien Öls besorgen zahlreiche Filterapparate.

Der **Filtersack** ist die einfachste Vorrichtung, die aus einem aus Filterstoff genähten, unten spitz zulaufenden, am Rande eingefassten und mit Aufhängeösen versehenen Sack besteht. An Stelle des gewöhnlichen Sackes konstruierte man später zur Filtration größerer Mengen nebeneinander aufgehängte, aus einem gemeinsamen Gefäß bediente Taschenfilter, wie das allgemein bekannte Delosfilter. Die Filter haben vor der am meisten gebrauchten Filterpresse nur den Vorzug, daß die Flüssigkeit unter ihrem eigenen, ohne äußeren Druck, filtriert.

Die **Filterpresse** entsteht dadurch, daß über Platten oder Rahmen Filtertücher gelegt werden. Die Platten oder Rahmen und Platten werden nebeneinander in ein Gestell gehängt und an den Rändern aneinandergespreßt. Durch die Presse sind Filterflächen von größten Ausmaßen auf kleinstem Raume möglich.

Die Filtrationsgeschwindigkeit bzw. die Menge, die pro Zeiteinheit durch eine Filterpresse filtriert werden kann, hängt ab von

- der Viskosität des Öles oder Fettes,
- der Menge und Form der in der Einheit enthaltenen Schwebeteilchen,
- der Porengröße des Filters,
- dem Druck,
- dem System und
- der Filterfläche.

Die Viskosität kann man durch Erwärmen verringern, denn unter sonst gleichen Verhältnissen ist im Durchschnitt die Filtrationsgeschwindigkeit

keit eines Öles oder Fettes bei 40 bis 50° die zwei- bis dreifache als bei etwa 15°. Die Menge der Schwebeteile läßt sich nicht ändern, ihre Form und ihre physikalischen Eigenschaften lassen sich jedoch durch Erhitzen und Zusatz von auflockernden Substanzen für die Filtration günstiger gestalten. Die Porengröße des Filters ist ebenfalls fest an die Größe der Schwebeteile gebunden. Die Geschwindigkeit wird durch die einzelnen Systeme beeinflusst; sie ändert sich je nach der Spannung des Filtertuches und der Stützung an den einzelnen Stellen (Bedeckung geringerer Teile der Filtertuchfläche durch die Stützpunkte); sie hängt von der Lagerung des Zulaufs vom und zum Filter zur ganzen Filterfläche ab, weil hierdurch auch die Menge der Ablagerung und vor allem die gleichmäßige Ablagerung der Schwebeteile bedingt ist.

Man unterscheidet generell zwei Systemarten von Filterpressen, Rahmenfilterpressen und Plattenfilterpressen.

Die Filterpressen arbeiten wie folgt: Das zu filtrierende Öl ergießt sich durch einen durchlaufenden Eingangskanal in alle Kammern. Es wird durch die Filterpresse entweder durch eigenes Gefälle gedrückt, und zwar so, daß das unfiltrierte Öl einige Meter über der Filterpresse aus einem Vorratsgefäß zufließt, oder daß es mit Hilfe einer Pumpe durchgedrückt oder gesaugt wird. Um Vibrationen auf dem Filtertuch zu vermeiden, läßt man den Druck nicht direkt von der Pumpe aus wirken, sondern indirekt, indem man den Vorratsbehälter unter Druck setzt oder einen Windkessel dazwischen schaltet. Das eingepumpte Öl breitet sich über die ganze Filterfläche aus, die klare Flüssigkeit durchdringt das Filtertuch und sammelt sich in den an den Platten angebrachten Rinnen und Kanälen, von wo es abläuft und durch die Hähne abgelassen werden kann. Die Unreinigkeiten, die auf dem Preßtuch zurückbleiben, sammeln sich zwischen den Tüchern in den Kammern an. Der Unterschied zwischen Rahmen- und Kammerpressen besteht darin, daß bei Kammerfilterpressen der rings um die Filterfläche der Platten laufende glatte Dichtungsrand erhaben ist, so daß je zwei zusammenstoßende Platten eine Kammer bilden, während bei den Rahmenpressen der Dichtungsrand mit der Filterfläche der Platten eben liegt und die Kammern durch die zwischen zwei Vollplatten eingeschalteten Hohlrahmen gebildet werden.

Der Rückstand in den Filterpressen, der immerhin noch beträchtliche Mengen Öl enthält, wird von Hand herausgenommen, oder beim Vorhandensein von Destillationsanlagen, wie in allen Extraktionsbetrieben, durch Auswaschen mit Lösungsmitteln beseitigt. Größere Betriebe haben für die Bearbeitung des Schlammes eigene Pressen mit Auslaugung zur Vornahme der Entfettung. Kopfansichten von Auslaugpressen für eine Kammer- und eine Rahmenpresse geben die Abb. 108 a und b. Der Schlamm, der eventuell mit Trub vermischt wird, so daß

er gerade noch pumpbar ist, wird durch das Schlammventil *a* so lange eingesaugt, bis sich in den Kammern feste Kuchen gebildet haben. Das Zeichen hierfür ist, daß das Filtrat aus dem Hahn *i* nur noch tropft. Das hierauf durchzudrückende Lösungsmittel tritt bei *b* ein und kommt durch den hinten anschließenden Kanal in die erste, dritte, fünfte usw.

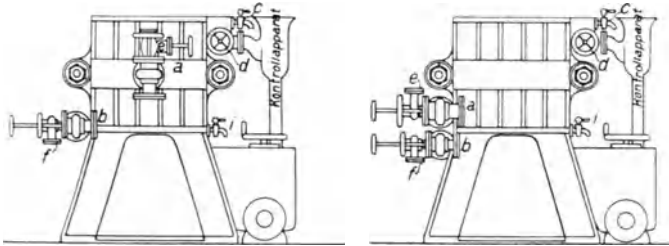


Abb. 108 a. Kammerpresse.

Abb. 108 b. Rahmenpresse.

Typ	Anordnung												
	Einfache Form	Einmalige Auslaugung		Vollständige Auslaugung									
		ohne separate Führung für die Waschung	mit separater Führung für die Waschung	ohne separate Führung für die Waschung	mit separater Führung für die Waschung								
Vertiefte Rillen Hahn- Ableitung	11			17	18	110	111						
	21			27	28	310	311						
Erhabene Rillen Hahn- Ableitung	31	32	33	34	35	36	37	38	39	310	311	312	
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	410	411	412	
	51	52						57	58	59	510	511	512
	61	62						67	68	69	610	611	612

Abb. 109. Filterpresse amerikanischer Ausführung.

Platte, hat aber keinen Zugang zur zweiten, vierten usw. Platte. Der oben angebrachte Hahn *c* ist ein Lufthahn, um, wenn nötig, die in der Presse befindliche Luft ablassen zu können. Das Lösungsmittel mit dem Öl tritt bei *d* aus, nachdem es die Kuchen durchdrungen hat. Die Mündung führt in den sogenannten Kontrollapparat, in welchem durch ein schwimmendes Aräometer das spezifische Gewicht der ablaufenden Flüssigkeit und damit auch das Ende der Auslaugung festgestellt werden kann.

Die Filterpressen verschiedener Konstruktion unterscheiden sich nur unwesentlich in der Abführung und Zuführung der Flüssigkeiten und in der Form der Bearbeitung der Filterplatten. Die Abb. 109 gibt die Ausführung einer amerikanischen Firma.

Die Zahl der Filterplatten ist an sich unbegrenzt, aber Filterpressen mit mehr als 60 Platten, wie sie die Abb. 110 zeigt, werden im allgemeinen nicht

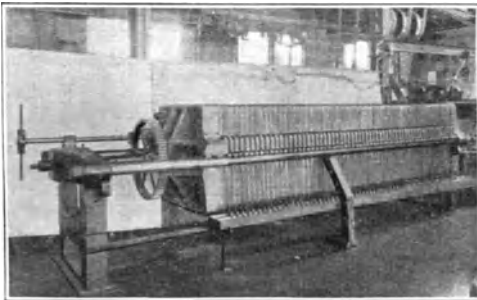


Abb. 110. 60 Platten-Filterpresse.

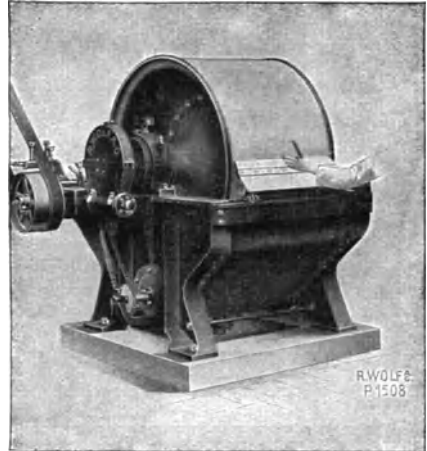


Abb. 112. Wolfs Zellenfilter.

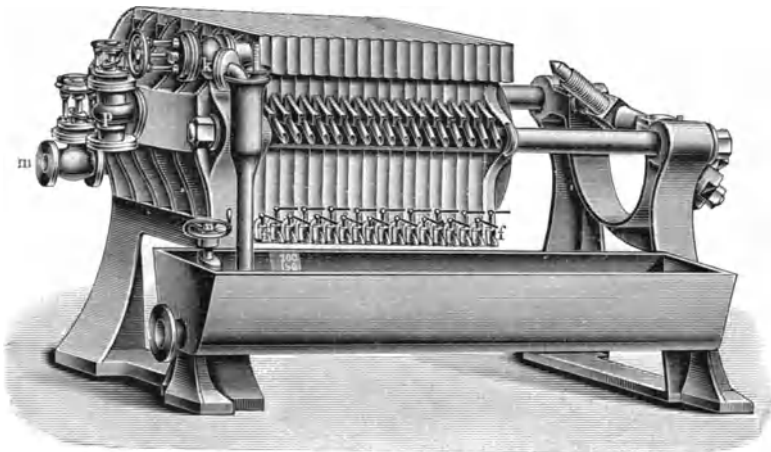


Abb. 111. Filterpresse in Eisen mit absoluter Auslaugung
von A. L. G. Dehne-Halle.

hergestellt, weil beim Wechseln der Filter jeweils zuviel Quadratmeter Filterfläche dem Betrieb entzogen werden, so daß ein gleichmäßiges Arbeiten nicht zu erreichen ist. Für Kokosfett oder für die Filtration in kalten Gegenden werden heizbare Filterpressen gebaut (Abb. 111), die selbst für Dampf von 8 bis 10 Atm. Betriebsdruck verwendbar sind.

Die **Saugfilter**. Bei ihnen liegt umgekehrt nicht ein Druck auf der zu filtrierenden Flüssigkeit, vielmehr steht der Raum, in der das

filtrierte Öl abläuft, unter Vakuum. Die Anwendung der Saugfilter zur Öl- und Fettiltration ist seltener.

Es gibt zwei Arten von Saugfiltern: das Nutschfilter, das nur die jedem Fachmann bekannte Laboratoriums-Nutsche in vergrößerter Form

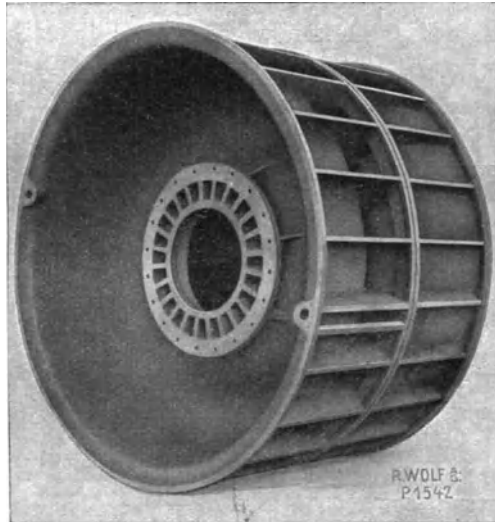


Abb. 113. Zellenfiltertrommel.

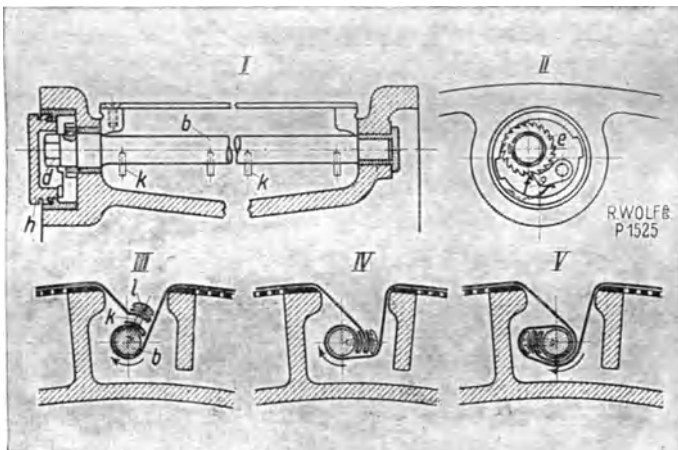


Abb. 114. Filtertuchspanvorrichtung.

und technischer Ausführung darstellt, und die für große Leistungen bestimmten rotierenden Saugfilter. So ist das Wolfsche Zellenfilter (Abb. 112) eine Nutsche, die die Gestalt einer Trommel hat, deren Einzelheiten aus Abb. 113 ersichtlich sind. Über die Trommelwand ist ein Filter gezogen, das durch einen Spanrahmen festgehalten wird, dessen beide Enden zur Spannung des Filtertuches der Länge nach mit

einer besonderen Spannabe (Abb.114) festgezogen werden. Das zu filtrierende Gut, z. B. das Öl, fließt aus einem Behälter *R* (Abb.115) in den Trog, in dem das Trommelfilter langsam rotiert, wird durch das zentral von der Trommel abgehende Rohr in den Filtratbehälter *VK* gesogen und kann durch die Pumpe *LP* aus dem Filtratgefäß durch *W* in die Zisterne *SV* abgelassen werden. Der Schlamm, der sich auf

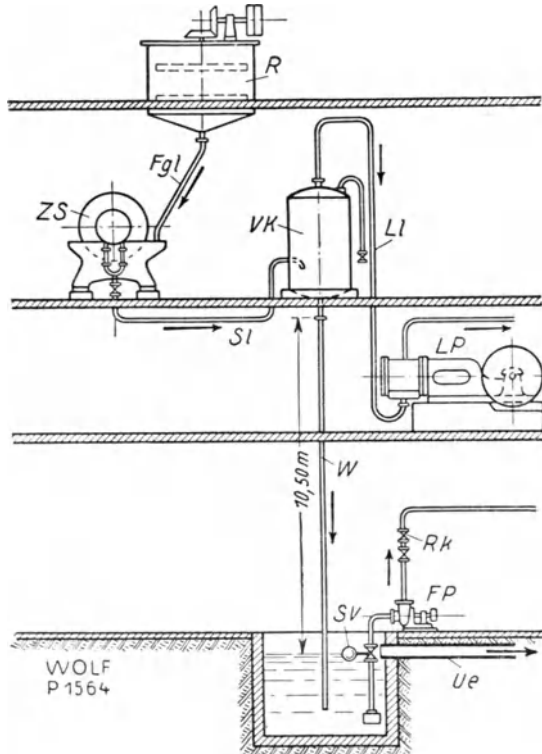


Abb.115. Arbeitsvorgang beim Wolfschen Tellerfilter.

dem Filtertuch ansammelt, wird, um ihn möglichst auszupressen, durch eine anliegende Walze an das Filtertuch angedrückt und durch eine Abschabvorrichtung dauernd abgenommen. Dieses Filter erspart das bei den Filterpressen oft so zeitraubende Abnehmen der Filtertücher.

Reinigung von Eiweißschleim und Leimsubstanzen.

Tierische und pflanzliche Fette und Öle enthalten Eiweißverbindungen, Leimsubstanzen, Pflanzenschleim, Glykoside und andere ähnliche Stoffe, die als Verunreinigungen anzusprechen sind. Die Entfernung erfolgt in der Hauptsache nach zwei Methoden: durch Koagulation und Ausfällung oder durch Abbau und Auswaschen.

Das Gerinnen oder Ausflocken gelöster, kolloidal gelöster oder äußerst fein suspendierter Stoffe genannter Art kann vielfach schon durch Erhitzen bewirkt werden. Bei Temperaturen von etwas über 100°, wird das lose oder chemisch gebundene Wasser zum Verdampfen gebracht, den Stoffen wird das lösende Mittel entzogen. So wird Leinöl, das bekanntlich durch den sehr schleimreichen Samen selbst viel Schleim frisch gepreßt enthält, durch Erhitzen auf ungefähr 250° gereinigt bzw. entschleimt. Die dabei sich gallertartig abscheidenden organischen und anorganischen Stoffe werden, wenn man das Leinöl rührt und das Gefäß so unter Vakuum steht, daß das Wasser abdestilliert, flockig ausgeschieden. Auch bei Rizinusöl wird durch gleiches Erhitzen entschleimt, wobei überhitzter Wasserdampf durchgeblasen werden kann.

Außer durch Wasserentziehung kann man Eiweiß und Schleimstoffe auch durch ihre bekannten Fällstoffe, Alaun und Gerbstoffverbindungen fällen, wobei nach dem Zusatz dieser Stoffe geringe Mengen Alkalien zugesetzt werden, da vielfach erst dann die Ausfällung vor sich geht. Bei der Entsäuerung und auch beim Bleichen und Dämpfen werden die Stoffe in den einzelnen Arbeitsgängen mitentfernt. Ein eigener Arbeitsvorgang nur für die Reinigung von den genannten Stoffen ist nicht nötig, da die Öle heute bei der guten technischen Behandlung der Saaten nicht mehr so viele dieser Stoffe wie früher enthalten. Bei einigen Ölen, vor allem beim Rüböl, nimmt man die Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure vor. Die Stoffe werden dadurch teils bis zur Verkohlung oxydiert, teils zu in Öl unlöslichen und in Wasser löslichen und damit auswaschbaren Verbindungen umgewandelt (siehe Rüböl). Mit den Alkalien gehen die Stoffe in labile Verbindung über und werden im Öl unlöslich. Sie finden sich in der absetzenden wässerigen Lauge gelöst vor oder setzen sich doch flockig mit ihr zu Boden. Die alkalische Raffination zum Zwecke der Fällung der Stoffe wird hauptsächlich für Kottonöl benutzt (siehe Kottonöl).

Reinigung von freien Fettsäuren.

Mit der Entfernung von Eiweiß und Schleim durch Alkalien findet zugleich eine Entfernung der freien Fettsäuren statt, da ja ein geringer Überschuß von Alkali vorhanden sein muß, um ein leichtes Auswaschen und völliges Ausfällen zu ermöglichen.

Die hauptsächliche Reinigung der freien Fettsäuren geschieht in der Technik mit Natronlauge, und zwar mit konzentrierter Natronlauge. Zur Entsäuerung wird das Öl in einem offenen, mit einem Rührwerk versehenen Kessel, mit Natronlauge von 18 bis 20 Proz. in feinem Spray versetzt, wobei lebhaft gerührt wird. Die Menge Natronlauge wird vorher im Laboratorium festgesetzt. Nachdem das Öl mit Alkoholäther gemischt und bis zum Klarwerden erwärmt worden ist, titriert man es

mit $n/2$ bis $n/10$ Natronlauge. Man setzt Phenolphthalein zu und titriert, bis kurze Zeit Rotfärbung bestehen bleibt. Danach berechnet sich die in der Fabrik zuzusetzende Laugenmenge, zuzüglich eines Überschusses von 5 bis 8 Proz. Man setzt dann weiter ungefähr die gleiche Menge gesättigter Kochsalzlösung zu, worauf man das Rührwerk abstellt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Seife, der sogenannte Soap-Stock, ab. Das Öl wird in einem zweiten Behälter, der geschlossen ist, gewöhnlich mit Vakuum übergezogen und dort mindestens dreimal mit $1/4$ bis $1/5$ der Ölmenge Wasser von 70 bis 80° ausgewaschen, bis das Waschwasser seifen- und alkalifrei ist. Sollten sich Emulsionen bilden, so gibt man aus dem über diesem Apparat angebrachten Salzlösungsbehälter Kochsalzlösung zu.

An Stelle von konzentrierter Natronlauge kann man auch verdünnte Natronlauge verwenden, wie es schon E. S. Dangiville 1882 tat, der Öl in Vakuumapparaten bei 35 bis 40° mit $1/4$ - bis $1/2$ proz. Kali- oder Natronlauge mischte. Bei Verwendung dünnerer Laugen wird die Verwendung von Emulsionsapparaten, von Haubolzentrifugen oder von den durch de Lavale bereits 1884 empfohlenen Lavale-Emulsionszentrifugen zur Entsäuerung vorgeschlagen.

Die Apparate werden in der Praxis wenig benutzt. Es gelingt durchaus schon mit einem intensiveren Rührwerk, wie dem Taifunrührwerk oder dem Turbinenrührwerk, zu mischen, um ein selbst hohen Ansprüchen in bezug auf Säurefreiheit genügendes Öl herzustellen. Zur Entfernung der letzten Reste Seife aus dem Öl wurde vorgeschlagen, Barium- oder Calciumchlorid oder sonst lösliche Salze dieser beiden Elemente in geringem Maße zuzusetzen und so die Fettsäure als unlösliches Salz abzuscheiden. Für die Abscheidung der Alkaliseifen, wenn diese einmal nicht leicht erfolgen sollte, werden zwei Mittel angewandt, Zusatz von etwas Glycerin in einer Menge von 5 bis 10 Proz. der Seifenlösung, um dadurch wie angegeben wird, die Seife im Öl unlöslich zu machen. Dabei sollte allmählich auf 100 bis 110° erhitzt werden, nicht höher, um Schäumen zu vermeiden, auch sollte die Temperatur nicht sehr darunter liegen, da sonst der Zusatz von Glycerin keine Wirkung hätte. Da es dem Verfasser noch immer gelungen ist, die Seife glatt abzuscheiden, hat er eine Prüfung des Verfahrens noch nicht vorgenommen; ebenso wie er davon Abstand nahm, die Anweisung, bei der Raffination Alkohol zuzusetzen, anzuwenden, da im Kleinversuch die Behauptung Busseks, daß durch Alkoholzusatz erst eine völlige Abscheidung der Seife erreicht werde, sich nicht bestätigte.

An Stelle von Natronlauge kann auch Kalilauge verwendet werden. Es liegt aber kein Grund vor, mit der teuren Kalilauge und der sich weniger schön abscheidenden Kaliseife zu arbeiten.

An Stelle der ätzenden Alkalien ist auch ein Arbeiten mit kohlen-sauren Alkalien möglich, doch vermeidet man es besonders bei höherem

Säuregrad, da die frei werdende Kohlensäure mit der Seife zu starkem Schäumen Veranlassung gibt. Der Schaum verschwindet zwar im geschlossenen Wäscher, wenn er unter Vakuum gesetzt ist, rasch wieder. Im Entsäurer ist er aber vorher schon oft die Ursache, daß die Seife sich nicht gleichmäßig abscheidet, der größte Teil erst im Waschkessel weggenommen werden muß und sich in den verdünnten Waschwässern findet. Für Sodalösung hat Hagemann¹⁾ vorgeschlagen, in das Öl Kristallsoda in Stücken zu rühren. Die Nachprüfung im Laboratorium ergab die Möglichkeit einer Raffination, aber auch, daß kein Vorzug vor Natronlauge erzielt wird.

Auch die alkalischen Erden sind angewandt worden. Man hat Kalkhydrat als feuchtes Pulver zu Kalkmilch oder auch nur als Brei angerührt. Zur Neutralisation geringer Mengen freier Fettsäuren ist das Verfahren zu empfehlen. Die Kalkseifen haben nur den Nachteil, daß sie aus dem Öl, besonders wenn sie in feiner Verteilung sind, praktisch nur durch Filtration abgeschieden werden können, selten völlig durch einfaches Auswaschen im Waschgefäß. Wenn das Öl nachher mit Bleicherde versetzt, gebleicht und dann doch filtriert wird, hat die Trübung durch die Kalkseife nichts zu sagen. Bei der Verwendung von Kalk arbeitet es sich gut, wenn man im Waschkessel das Öl unter Vakuum setzt und bei 80 bis 90° völlig entwässert. Das Eintragen des Kalks, gleichgültig in welcher Form, hat, das ist zu beachten, in möglichst feiner Verteilung zu geschehen.

Magnesiumoxyd und Carbonat, möglichst frisch gefällt, nicht völlig getrocknet oder auch nur als Milch, sind in gleicher Weise verwendbar. Magnesiaseifen sind erfahrungsgemäß noch feiner, wasserhaltig, lassen sich noch länger nicht absetzen, ihre Abfiltration ist noch schwieriger.

Die Verwendung von Blei, Zink und sogar Eisensalzen, sowie Boraten und Silikaten, wie Wasserglas, seien nur kurz erwähnt. Die Raffination mit Wasserglas wurde nachgeprüft. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Natronlauge konnte nicht gefunden werden, ein Nachteil aber ist das Hineinbringen von Silikat, da ja der Soap-Stock den Seifenfabriken zugeht. Nur wenn auf Eschweger Seife verkocht wird, ist der Silikatgehalt unbedenklich.

Mit den Seifen scheidet sich bzw. in die Seife geht stets ein entsprechender Prozentsatz Neutralöl. Die geringen Prozentzahlen für Neutralöl in der Seife sind ein beliebtes Reklamemittel für die Fabrikanten und auch für den tüchtigen Betriebsleiter. Es steht jedoch fest, daß bei allen sachgemäß ausgeführten Anlagen und bei fachkundiger Leitung im Durchschnitt 50 Proz. der im Öl vorhandenen Fettsäure mit in die Seife gehen. Alle Behauptungen von sogenannten „besseren Resultaten“

¹⁾ D. R. P. 50 944.

haben sich als nicht stichhaltig erwiesen. Das Gewinnen dieser 50 Proz. Neutralöl, wenn auch nicht ganz, so wenigstens mit 80 Proz., ist dadurch möglich, daß man die Seife, falls es sich um Kali- oder Natronseife handelt, möglichst heiß in Schalenzentrifugen zentrifugiert, wobei sich natürlich infolge der durch die Zentrifugalkraft mehr differenzierenden spezifischen Gewichte Öl abscheidet und über die Schalenwand hinweg im oberen Ausfluß abläuft, während die Seife unten erscheint. Falls die Fettsäure als unlösliche Seife ausgeschieden ist und sich in der Filterpresse befindet, kann man in dieser durch Abpressen Öl zurückgewinnen.

Auf den Vorschlag, die Fettsäuren zur Entsäuerung einfach abzudestillieren, ist später noch einzugehen. Über Temperatur und Laugenkonzentration beim Entsäuern war man sich lange nicht einig. Bareswil empfiehlt konzentrierte Lauge heiß, gibt aber keine besonderen Zahlen. Evrard entsäuert kalt und mit schwachen Laugen, ohne Zahlen zu geben. Dongiville entsäuert mit verdünnten Laugen im Vakuum. Engelhardt bei 50° R mit verdünnten Laugen und Kochsalz; Schmidt¹⁾ bei 30° C und starker Lauge.

E. Jaeschke²⁾ entsäuert bei 65°, indem er der Lauge, z. B. auf 100 kg Kokosfett 2 kg Kalilauge von 50° Bé, 3 kg Zucker und 2 Liter Wasser zur besseren Trennung gibt.

W. Gleitz³⁾ will den Neutralfettverlust beim Entsäuern verringern, mit der Behauptung, daß die Seife nicht 40 bis 80, sondern nur 5 bis 15 Proz. Neutralöl enthält. Er versetzt das Rohöl mit einem Lösungsmittel in beliebiger Menge (!) und setzt erst dann die Lauge zu, wodurch die Seifen ausfallen, die nur geringe Mengen Neutralöl enthalten. Im Patent heißt es: „Je nach der Menge des in der Rohöllösung enthaltenen Lösungsmittels erhöht sich das Volumen des zu entsäuern den Rohmaterials unter gleichzeitiger entsprechender prozentualer Reduktion des Fettsäuregehaltes in demselben, so daß man in der Lage ist, sogar Öle mit bedeutendem Fettsäuregehalt, die in anderer Weise, das heißt ohne Lösungsmittelzusatz bzw. Verdünnung überhaupt nicht mehr oder nur unrationell entsäuert werden können, noch mit gutem Erfolg, das heißt mit zufriedenstellenden Ausbeuten an Neutralöl zu verarbeiten. Förderlich hierbei ist auch — nein einzig ausschlaggebend, d. Verf. —, daß die Rohöllösung wesentlich leichtflüssiger ist als das ungelöste Öl“.

Das Verfahren ist nicht neu. Es würde vielleicht seinen Zweck erfüllen, wenn man es in Extraktionsbetrieben bei der in den Verdampfer ablaufenden Extraktlösung vor dem Abdampfen anwendete.

C. und G. Müller⁴⁾ entsäuern dadurch, daß sie das Öl mit Lösungsmitteln, genannt ist Pyridin, versetzen. Die Mittel lösen Fette und

¹⁾ D. R. P. 76 615. — ²⁾ D. R. P. 254 024, 23. Febr. 1911 [21. Nov. 1912]. —

³⁾ D. R. P. 306 361, 26. Aug. 1915 [7. Sept. 1922]. — ⁴⁾ D. R. P. 339 027, 23. Nov. 1918 [11. Juli 1921].

Fettsäuren in der Kälte, und sind mit Wasser mischbar, wobei die Verdünnung mit Wasser gerade so weit getrieben wird, daß eben die Neutralfette ausgeschieden werden, nicht aber die Fettsäuren. Nach Abscheiden des Neutralfettes kann die abgezogene Fettsäurelösung weiter so lange verdünnt werden, daß nun auch die Fettsäuren sich abscheiden. Die Fettsäurelösung läßt sich auch abdestillieren. Die Extraktion der Fettsäuren mit Alkohol oder Aceton in der Kälte, durch Abkühlung der flüssigen Öle unter ihren Erstarrungspunkt und Vermahlung mit dem Lösungsmittel ist im übrigen schon früher vorgeschlagen worden. Höhere Fettsäuren lösen sich aber in der Kälte bekanntlich nur zum geringen Teile.

M. Berberich¹⁾ entsäuert mit ganz dünner Lauge 0,1 Proz. Alkali oder Erdalkali bei 40 bis 70° C.

H. Bollmann²⁾ entfernt Fettsäuren, Harze, Bitter- und Schleimstoffe aus Fetten und Ölen, indem er sie mit verdünntem Methyläthyl- oder Amylalkohol, Aceton, Essigester auszieht. Das Auswaschen erfolgt wie bei allen seinen übrigen Verfahren stufenweise, und zwar so, daß beim Übergang von einer zur nächstfolgenden Stufe Öl oder Fett einerseits und Lösungsmittel andererseits für sich übergeführt werden, dabei bemerkt er in der Patentschrift, daß die extrahierten Bestandteile entfernt werden, ehe das Lösungsmittel wieder in Gebrauch kommt. Er verbessert das Verfahren noch dadurch, daß er die Lösungsmittel konzentriert anwendet³⁾, im Gegenstrom, wozu er eine neue Apparatur schafft.

Eine weitere Ausbildung seines Verfahrens besteht darin, daß man den Extrakt nach dem Verdampfen des zur Entsäuerung benutzten Alkohols mit verdünntem Alkohol von 40 bis 50 Proz. auswäscht; oder man kann den Alkohol nur teilweise abdampfen und den noch zurückgelassenen auf diese Konzentration verdünnen.

H. Bollmann ändert sein Verfahren wiederholt. Er wäscht mit verdünntem Alkohol vor und führt dann die Hauptwaschung mit starkem Alkohol aus. Die Vorwäsche bezweckt die Entfernung der Harze, Schleim- und Bitterstoffe, die Schuld an dem Übergang von so viel Neutralöl in die Extraktlösung tragen. Aber auch diese Ausführung seines Patents genügt ihm scheinbar noch nicht; er ergänzt es noch dahin, daß er nach der Vorwäsche eine gewisse Menge Fettsäure zugibt und erst dann die zweite konzentrierte Waschung vornimmt. Er hat die Beobachtung gemacht, daß um so weniger Neutralöl gelöst wird, je mehr freie Fettsäure vorhanden ist.

H. Schlink⁴⁾ entsäuert mit Glycerin oder mit Glykol. Das Patent steht auf sehr schwachen Füßen — der Verfasser hat seinerzeit dagegen

¹⁾ D. R. P. 246 954. — ²⁾ D. R. P. 345 550, 13. März 1819 [12. Dez. 1921]; D. R. P. 344 633, 27. März 1920 [14. Jan. 1922]. — ³⁾ D. R. P. 214 937, 12. Aug. 1906 [19. Okt. 1909]; D. R. P. 371 813. — ⁴⁾ D. R. P. 315 222, 11. Juni 1916 [9. Okt. 1919].

Einspruch erhoben —, heute ist es wohl bedeutungslos. Es gelang nicht, weder mit Glycerin noch mit Glykol in praktisch möglicher Zeit und in praktisch rationellen, d. h. den auch im Patent genannten theoretischen Mengen der Alkohole und Fettsäuren, die Veresterung vollständig durchzuführen. Das behandelte Öl hat stets noch mindestens 2 bis 3 Proz. Fettsäuren. Das Patent behauptet jedoch, daß bei Glykol nach der zweiten Stunde der Prozentgehalt an freier Fettsäure von 6,8 auf 4,6 herabging und daß die Veresterung durch Weiterführung der Versuche selbstverständlich hätte vollendet werden können(?). Die Firma hat das Patent noch dadurch erweitert, daß durch Zugabe von Katalysator und Wasserstoff zugleich gehärtet wird.

N. Goslings¹⁾ Verfahren besteht darin, daß zur Neutralisation Erdalkali oder Metallhydroxyde, die wasserunlösliche Seifen geben, gewonnen werden, d. h. daß man den Basen Salze von diesen Elementen beimischt, wodurch die unlöslichen Verbindungen entstehen.

Ch. Bormann²⁾ hat eine Vorrichtung zum Waschen und Entsäuern von Ölen mit Hilfe eines Lösungsmittels in einer Gegenstromkolonne. Der Waschprozeß wird bei möglichst hoher Temperatur durchgeführt, während die gewaschene Flüssigkeit und auch die gewonnene Extraktlösung vor oder nach ihrem Austritt aus der Washkolonne möglichst tief abgekühlt werden.

Plauson³⁾ neutralisiert, indem er mit kristallisiertem Ätzbaryt versetzt, bis zu dessen Schmelzpunkt auf 85 bis 92° erhitzt und dann mit einem Gase wie Kohlensäure neutralisiert. Es wird so nicht nur die freie Fettsäure neutralisiert, es koagulieren auch die Verunreinigungen.

Die Fett-Verwertungs-Gesellschaft⁴⁾ neutralisiert wie folgt: 100 kg Rohöl werden mit 25 kg flüssiger oder geschmolzener Fettsäure mit gleichem Volumen Benzol so gemischt, daß das Öl klar aufgelöst wird. Die Mischung wird auf 22° C gebracht und zwecks Entsäuerung unter starkem Rühren mit etwa 10,7 kg 35 proz. Natronlauge — 5 Proz. Sicherheit — versetzt. Dadurch steigt die Temperatur an sich schon, es wird jedoch von außen weiter bis 81° C, dem Siedepunkt des Benzols, erhitzt. Kühlt man hierauf, so steigt die Seife borken- oder schuppenartig an die Oberfläche. Durch Rühren zerschlägt man die Seife, kühlt bis 22° herab und filtriert. Die Seife im Filter wird noch ein- bis dreimal mit bei 22° je 80 kg Benzol gewaschen. Das Verfahren erfordert viel Arbeit, ganz abgesehen davon, daß ja auch das Benzol erst wieder abgetrieben werden muß. Es ist für Speiseöl des Benzolzusatzes wegen nicht zu empfehlen und für technische Öle, von denen ja auch keine so hohe Säurefreiheit verlangt wird, zu teuer.

¹⁾ D. R. P. 357 694, 18. Juni 1921 [30. Aug. 1922] und D. R. P. 358 627, 18. Juni 1921 [12. Sept. 1922]. — ²⁾ D. R. P. 410 169, 3. April 1921 [25. Febr. 1925]. — ³⁾ D. R. P. 372 277, 2. April 1920 [26. März 1923]. — ⁴⁾ D. R. P. 374 158, 15. März 1921 [20. April 1923].

Société Rocca Tassy et de Roux¹⁾ neutralisieren mit pulverförmigem Alkalicarbonat, das sie zu einer Lösung des Öles in flüchtigem Lösungsmittel zugeben. Das Wesentliche aber ist, daß man der Lösung der Fettkörper das trockene Carbonat in mindestens der doppelten theoretischen Menge zugibt.

Bleichen.

Nach dem Säuregrad ist die Farbe der nächste Punkt der Prüfung, der man ein Öl unterwirft. Soviel Berechtigung die Prüfung auf Säuregrad hat, so wenig berechtigt ist die Kritik an der Farbe. Mögen die Farbstoffe zum Teil als harzige Verbindungen Teil am Geschmack des Öles haben, so ist dieser jedoch gering und auch wenig beachtet. Für die Farbe kommt wohl nur das Auge in Frage. Soweit die Farbe am Geschmack beteiligt ist, rührt sie von freier Säure oder Eiweiß- und Schleimsubstanzen her und wird bei deren Entfernung mitbeseitigt. Die verbrauchende Industrie, besonders die Margarineindustrie, stellt nun einmal die Forderung, farblose Öle zu erhalten, weil die Farbe des Öles manchmal auch die Farbe der Margarine beeinflusst, d. h. praktisch mit den zugesetzten Margarinefarben etwas stumpfe Lehmtöne gibt, worunter das frische Aussehen der Margarine leidet. Wenn nicht auf der ganzen Welt eine Überproduktion an Margarine herrschte, würde sich an diesen Nuancen auch der Händler nicht stoßen, und die Nuance dunkler, die man durch ungebleichtes Öl hinnimmt, würde durch Vermeiden auch des geringsten Beigeschmackes der durch Bleicherden doch oft hineinkommt, weit aufgehoben werden. Bleichen kann man, indem man

1. den Farbstoff ab- oder adsorbiert,
2. zerstört, oxydiert oder reduziert.

Man hat außerdem versucht, die Farbe durch Zusatz von Komplementär-
farben zu verdecken. Auf diese Weise arbeitet praktisch jedoch nur der Verarbeiter, nicht der Erzeuger der Öle, da es sich lediglich darum handelt, ganz geringe Nuancen zu verdecken. Vortäuschen läßt sich hellere Farbe bekanntlich dadurch, daß man das Lichtbrechungsvermögen durch Emulsionieren von Wasser oder Luft, etwas Kalkseife usw. verändert; man wendet dieses Verfahren in Amerika bei der Herstellung von Schweinefett an.

Bleichen durch Absorption.

Das Entfernen des Farbstoffs durch Absorption findet dadurch statt, daß durch Zusatz unlöslicher Stoffe Körper in Flüssigkeiten, die sich in einem Grenzstadium von gelöst zu unlöslich befinden, die Eigenschaft haben, bei den geringsten Veränderungen, meist physikalischer oder auch chemischer Natur, wie Erhitzen, Sauer- oder Alkalischemachen, also

¹⁾ D. R. P. 409894, 8. Sept. 1920 [9. Febr. 1925].

Umschlag der Reaktion, unlöslich werden und dabei sich an vorhandene bereits unlösliche Körper anhängen, von ihnen absorbiert werden. Als derartige Absorptionsmittel sind bekannt Kohle aus tierischer Substanz, und fein verteilter feinporiger oder sonst große Oberfläche besitzender Kohlenstoff. Diese Kohle wird aus den verschiedensten organischen Rohstoffen, aus Knochen, aus Blut, aus Cellulose, aus Zellstoffablauge und Zellpech durch konzentrierte Schwefelsäure, wie auch aus Melasse und anderem mehr gewonnen. Auch der aus der Herstellung von Blutlaugensalz entstehende Abfall wird hierzu verwendet.

Die Praxis ist im allgemeinen der längst benutzten Walkerde, fuller's earth, treugeblieben, noch dazu, nachdem in dem letzten Jahrzehnt immer mehr Lager dieser Erde nicht nur in Florida, sondern auch in Deutschland aufgefunden worden sind, und es außerdem gelungen ist, die Roherde noch durch verschiedene Verfahren vielseitig zu verbessern. Bei der hohen Bedeutung der Bleicherde dürfte von Interesse sein, diese näher zu behandeln.

Chemisch gesprochen sind alle Bleicherden Aluminiumsilikate, die ihre reinsten Vertreter in der Kieselgur haben, die bekanntlich aus Ablagerungen von mikroskopisch kleinen Panzerschalen der Infusorien-tierchen und nur aus Kieselsäure besteht. Die heute aufgefundenen Lager der Bleicherden haben weder organisch geformte, noch anorganisch kristallinische Form, sie sind sogar als amorph und als ausgetrocknete kolloidale Schlämme anzusprechen. Der Verfasser hat in seiner Jugend die erste der derartigen Erden mitentdeckt, die Pfirsinger Mineralerde, die heute unter dem Namen Frankonit in alle Welt als Bleicherde geht.

Außer dem Frankonitlager sind in Ober- und Niederbayern noch eine ganze Reihe solcher Lager gefunden worden, von denen die heutigen Erden Tonsil, Isarit usw. stammen. Die in Florida gefundene und gegrabene Silikaterde ist die älteste. Es sind, um es zu wiederholen, in der Hauptsache Aluminiumsilikate in Mischung in geringerer Menge mit Magnesiumsilikat und mit dem als Verunreinigung zu betrachtenden Eisen und Alkaliverbindungen. Eine Analyse von Floridaerde gibt nach Hirscl nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	56,53 Proz.
Aluminiumoxyd	11,57 „
Magnesia	6,29 „
Eisenoxyd	3,32 „
Kaliumoxyd	3,06 „
Wasser	17,95 „
Alkali + Diff.	1,28 „
	<hr/>
	100,00 Proz.

Die Zusammensetzung der modernen Bleicherden wechselt, schließt sich aber im großen und ganzen der oben gegebenen Analyse an. Viel

wichtiger als die chemische Zusammensetzung sind die physikalischen Eigenschaften dieser Hydrosilikate.

Die Wirkung der Bleicherden wird verschieden erklärt. Es gehen besonders die Meinungen darüber, ob ein chemischer oder physikalischer Vorgang bei der Bleichung vorliegt, auseinander. Das Richtige wird auch hier in der Mitte liegen; es wird sich um einen Absorptionsvorgang handeln, der auch durch chemische Veränderungen des Farbstoffs im Öle, aber auch des Bleichmittels hervorgerufen wird. Es ist möglich, daß sich chemische Verbindungen zwischen Farbstoff und Erde bilden, wie etwa beim Fällen der Farblacke auf der Faser. In der Hauptsache wird es sich aber doch um ein mechanisches Niederschlagen der Farbstoffe auf die Erdteilchen handeln, wobei das Niederschlagen durch die Reaktion des Farberdenteilchens an der Berührungsstelle, deren Oberfläche mit dem Öle verursacht werden mag.

Um diese Ansicht zu stützen, hat Verfasser eine Reihe Versuche unternommen, indem er basische Aluminiumsilikate, Aluminium-Magnesiumsilikate in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen ausfällte. Auch Kieselsäuregel wurde nach verschiedenen Vorschriften hergestellt. Wird Gummiarabikumlösung mit Wasserglas gemischt, so findet hier in ziemlich großer Verdünnung die Fällung mit verdünnter organischer Säure statt. Wenn man das so erhaltene Gel abtropfen läßt oder auch mechanisch abpreßt, so daß es immer noch die drei- bis vierfache Menge Wasser enthält, und davon bei 60 bis 70° in Öl einrührt, so ist von einer Bleichung anfangs nichts zu sehen, erst wenn man auf 80 bis 90° erhitzt, dann bis 115° geht, tritt die Entfärbung ein, wobei dann die vorher trübe Mischung die milchige Trübung verliert und sich bricht. Das Brechen ist aber nichts anderes als ein Ausfallen des Gels infolge Wasserentziehung durch Erhitzen. Während sich Kieselsäuregel nur bei großer Vorsicht und genauer Innehaltung der Vorschriften bis ins einzelne immer gleich herstellen läßt, sind die Aluminium- und Magnesium-Hydrosilikate leicht gleichmäßig herzustellen.

Von den im Handel befindlichen Bleichpulvern sind die Frankonit-Bleicherden die bekanntesten. Frankonit wird in vier Arten hergestellt: Frankonit „S“, „C1“, „F“, „FC“. Die Unterschiede der Sorten in der Verwendung sind nach den Ausführungen der Herstellerin die folgenden.

Frankonit „S“ besitzt ein mindestens ebenso hohes Bleichvermögen wie bestes Hydrosilikat und wirkt insbesondere sehr günstig beim Bleichen von Fettsäuren und stark fettsäurehaltigen Ölen und Fetten.

Frankonit „S“ eignet sich infolge seines Gehaltes an kieselsauren Alkalien auch sehr gut zum Neutralisieren solcher Fette, Öle oder Wachse, die einer Raffinierung mit Schwefelsäure unterworfen waren.

Die betreffenden schwach säurehaltigen Produkte werden also nicht mit Alkalien oder dergleichen neutralisiert, sondern zu diesem Behuf

mit 1 bis 2 Proz. Frankonit „S“ bei 105 bis 110° C $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt.

Durch das Arbeiten mit Frankonit „S“ erfolgt einerseits die Neutralisierung, andererseits wird gleichzeitig eine Vorbleiche erzielt, die an sich schon die Kosten für den Aufwand an Frankonit „S“ bezahlt macht, so daß die Neutralisierung ohne besonderen Kostenaufwand erfolgt.

Genügt die durch die vorerwähnte Behandlung mit 1 bis 2 Proz. Frankonit „S“ erzielte Raffinatfarbe noch nicht, dann wird unter Zusatz von Frankonit „F“ oder „FC“ die Bleiche fortgesetzt und vollendet.

Frankonit „C1“ ist ein sehr beliebtes Material zum Bleichen aller für Speisezwecke in Frage kommenden Öle und Fette und beeinflußt den Wohlgeschmack und Geruch der letzteren viel günstiger als alle bekannten Fullererden (Hydrosilikate). Die Bleichwirkung ist mindestens doppelt so stark wie diejenige bester Hydrosilikate.

Namentlich für leicht bleichende Öle ist diese Marke in hervorragendem Maße geeignet.

Kokosöl, Palmkernöl werden durch Frankonit „C1“ mit Leichtigkeit auf eine reinweiße Farbe gebracht.

Frankonit „F“ besitzt eine mindestens 2- bis $2\frac{1}{2}$ mal stärkere Entfärbungskraft als die besten Hydrosilikate und ist zur Entfärbung aller Arten vegetabilischer, animalischer und mineralischer Öle, Fette und Wachse hervorragend geeignet.

Frankonit „FC“ besitzt eine mindestens dreimal stärkere Entfärbungskraft als die besten Hydrosilikate und wird mit großem Erfolg da angewandt, wo es sich um die letzte, völlige Entfärbung handelt. Dunklere Öle werden entweder mit Frankonit „F“ vorgebleicht oder mittels Lauge oder Säure einer weitgehenden Raffinierung unterworfen. Erst die letzte Entfärbung soll mit Frankonit „FC“ vorgenommen werden.

Wichtig für die Bleichung mit Bleicherden für die Praxis ist: 1. der gewichtsprozentuale Verbrauch an Erde pro 100 kg Öl = Bleichkraft, 2. der Preis pro 100 kg Bleichmittel, 3. das Aufsaugervermögen pro 100 kg Erde.

Diese drei Faktoren sind bei sonst gleicher Güte bzw. Verwendbarkeit entscheidend für die Wahl der Erde. Das wichtigste ist jedenfalls die Bleichkraft, da die anzuwendende Menge ihr umgekehrt proportional ist und andererseits wieder je größer die Menge bei sonst gleichem Preis die Kosten um so größer auch der Verlust an Öl durch Zurückhalten im Bleichpulver. Wenn man annimmt, daß das erhöhte Aufsaugervermögen pro Einheit nur halb so ins Gewicht fällt wie Preis und Bleichkraft, so resultiert sich der Wert einer Bleicherde nach der Formel

$$W = \frac{B}{P \cdot \frac{A}{2}}$$

Das Aufsaugevermögen wird von der Frankonit-Gesellschaft wie folgt angegeben:

Fullererde	100—120	Proz.	
Kohlen	200—250	„	
Frankonit „S“ etwa	35	Proz.	
„ „C1“ „	40	„	
„ „F“ „	50	„	
„ „FC“	60	„	ihres Eigengewichtes Öl.

Will man den tatsächlichen Aufsaugeverlust im Betrieb feststellen, so ist auf folgendes zu achten:

1. Die Presse darf nicht geöffnet werden, bevor sie tatsächlich voll und — wenn möglich — mit Luft oder trockenem Dampf ausgeblasen ist. Es sollen feste und trockene Kuchen in der Filterpresse entstehen, nicht aber weiche, zu stark ölhaltige Kuchen oder gar ein Schlamm.

2. Das beim Ausdämpfen erhaltene Öl usw. muß getrennt gehalten und für sich gewogen werden. Wird die Presse mit Dampf ausgeblasen, so ist damit zu rechnen, daß das dabei erhaltene Öl usw. von geringerer Qualität sein kann als die Hauptmenge des Raffinats. Es muß daher festgestellt werden, wieviel Öl zweiter Qualität sich ergeben hat. Dieses Öl muß vor dem Wiegen von der etwa im Dampf mitgeführten Wassermenge befreit werden. Die durch Ausblasen mit Luft gewonnenen Öle sind in der Regel dem Raffinat gleichwertig.

3. Das Rohöl muß auf seinen Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen (Asche) untersucht werden, da der Verlust durch Feuchtigkeit und Verunreinigungen kein Aufsaugeverlust ist.

Die Berechnung des Aufsaugeverlustes geschieht in der Regel nach einer der nachfolgend beschriebenen Methoden:

A. Rohmaterial und Raffinat werden gewogen. Es ist notwendig, das zu 5 bis 10 Bleichoperationen verwendete Rohmaterial sowie das daraus erzielte Raffinat in Rechnung zu ziehen und nicht schon auf Grund einer Bleichoperation die Berechnung vorzunehmen. Denn es ist unvermeidlich, daß im Rührgefäß, in der Pumpe und in den Leitungen Öl usw. verbleibt, das als Verlust gerechnet wird. Der Fehler wird um so kleiner, je mehr Operationen als Basis für die Berechnung dienen. Dieser Weg ist bei Beachtung der obigen Punkte 1., 2., 3. der zuverlässigste.

B. Die erhaltenen Preßkuchen werden auf ihren Gehalt an Öl usw. untersucht und nur daraufhin der Verlust berechnet. Dieser in den meisten Fällen gewählte Weg ist zwar sehr einfach, jedoch durchaus unrichtig. Bekannt sind: 1. das zur Bleiche gelangte Rohölquantum, 2. die hierzu gebrauchte Pulvermenge, 3. der Ölgehalt der Preßkuchen.

Die Berechnung geschieht in der Regel auf folgende, hier in einem Beispiel erörterte Weise: Es sind 5000 kg Rohöl gebleicht worden

mit 250 kg Entfärbungspulver. In den Preßkuchen ist ein Ölgehalt von 30 Proz. bestimmt worden.

Sonach bestehen die Preßkuchen aus 30 Teilen Öl und 70 Teilen Entfärbungspulver, d. h. also, je 70 Teile Entfärbungspulver haben 30 Teile Öl aufgesaugt, 250 kg Entfärbungspulver haben daher einen Aufsaugeverlust von 107 kg Öl verursacht, sonach 2,15 Proz. des zur Bleiche gelangten Öles.

Die Berechnung ist aus folgenden Gründen unrichtig:

a) Die Preßkuchen enthalten außer Entfärbungspulver und Öl noch die im Rohöl vorhanden gewesenen Verunreinigungen. Sie enthalten aber auch das im Rohöl enthalten gewesene Wasser, sofern die Bleiche nicht bei einer über 85 bis 90°C liegenden Temperatur vorgenommen wurde.

b) Sind die Preßkuchen in der Presse ausgedämpft worden, so enthalten sie einen gewissen Prozentsatz von Wasser, das im Dampfe mitgeführt wurde.

c) Ist das Entfärbungspulver in völlig getrocknetem oder gar ge-
glühtem Zustand dem Öle zugesetzt worden (wie dies bei Hydrosilikaten geschieht), dann ist die obige Rechnung — abgesehen von den unter Punkt a) und b) genannten Fehlerquellen — in Ordnung. Anders aber, wenn das Entfärbungspulver in der ursprünglichen Form zur Anwendung kam — wie dies bei unseren Frankonit-Entfärbungspulvern der Fall ist.

Die nicht getrockneten Entfärbungspulver verlieren ihre Feuchtigkeit in allen Fällen, wo Temperaturen über 80 bis 90°C in Anwendung kommen, im Laufe der Bleiche teilweise oder ganz. Die Preßkuchen enthalten also nicht mehr das ganze Gewicht des zugesetzten Entfärbungspulvers, sondern nur noch etwa 88 Proz. desselben. Daher würden in dem oben angeführten Beispiel 30 Teile Öl nicht 70 Teilen, sondern vielmehr 80 Teilen von ursprünglich zugesetztem Entfärbungspulver entsprechen.

Es entsprechen also nicht 70 Teile, sondern 80 Teile Entfärbungspulver gleich 30 Teilen Öl. Demgemäß haben die verwendeten 250 kg Entfärbungspulver nicht 107 kg, sondern nur 93,8 kg Ölverlust verursacht, also auch nicht 2,15 Proz., sondern nur 1,88 Proz. vom Rohöl.

C. Kann die Raffinatausbeute nicht festgestellt werden, ist also der unter A. genannte Weg nicht anwendbar, so muß der Ölverlust auf folgende Weise ermittelt werden:

Vorausbemerkt sei, daß bei dieser Berechnungsart Sorge dafür getragen werden muß, daß das ganze der Bleichoperation entstammende Schlammquantum sich auch tatsächlich in der Presse befindet, ferner aber auch, daß das genannte Quantum die Presse so füllt, daß feste Kuchen entstehen.

Es muß also durch einige vorhergegangene Bleichoperationen festgestellt werden, welches Rohölquantum mit dem bestimmten Prozentsatz von Entfärbungspulver zur Bleiche zu gelangen hat, damit die aus einer Operation stammenden Preßkuchen die Presse genau füllen, derart, daß

kein Rest im Rührgefäß verbleibt, daß aber auch keine zu weichen und daher zu stark ölhaltigen Preßkuchen entstehen.

Bekannt muß sein: 1. das Rohölgewicht, 2. das Gewicht des ganzen aus der betreffenden Bleichoperation stammenden Preßkuchenquantums, 3. der Ölgehalt der Preßkuchen.

Kann die Fettbestimmung ohne vorheriges Trocknen des zur Untersuchung gelangenden Preßkuchens geschehen, dann beziehen sich die gefundenen Ölprozente ohne weiteres auf den erhaltenen Preßkuchen.

Muß die Probe jedoch bei der Untersuchung vor der Extraktion erst getrocknet werden, dann ist der durch das Trocknen entstandene Gewichtsverlust mit zu berücksichtigen.

Beispiel. Es wurde festgestellt:

a) Zur vollständigen Füllung der Presse sind erforderlich:	
Rohöl	4900 kg
5 Proz. Entfärbungspulver	245 „
b) Das Gewicht der erhaltenen Preßkuchen beträgt	420 „
c) Die Untersuchung der Preßkuchen ergab:	
Feuchtigkeit	20 Proz.
Fettgehalt der wasserfreien Probe = 30 Proz., daher Fettgehalt der feuchten Preßkuchen . .	24 „
Sonach enthalten die 420 kg Preßkuchen 24 Proz. = 100,8 kg Öl, das sind von 4900 kg Rohöl Ölverlust	2,06 „

Eine vergleichende Feststellung des Aufsaugeverlustes nach dem Modus C dürfte in der Praxis ungefähr folgende Zahlen ergeben:

	Hydrosilikat	Frankonit „F“
Zur Füllung der vorhandenen Presse müssen behandelt werden: Öl	—	5000 kg
mit 5 Proz. Frankonit „F“	—	250 „
Um die gleiche Presse zu füllen, können nur behandelt werden: Öl	1700 kg	—
und zwar, um zu gleichem Raffinat zu gelangen, mit 10 Proz. Hydrosilikat	170 „	—
Beim Ausdämpfen der Preßkuchen werden erhalten (etwa $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Öles) IIa Öl	57 „	40 kg
das sind von der Rohölmenge	3,3 Proz.	0,8 Proz.
Beim Entleeren der Presse ergeben sich Preßkuchen	312 kg	335 kg
Darin wurde festgestellt		
Feuchtigkeit	10 Proz.	10 Proz.
Ölgehalt der getrockneten Probe	40 „	27,5 „
Sonach enthalten die ursprünglichen Preßkuchen Öl	36 „	24,75 „
Die Gesamtmenge der Preßkuchen enthält demnach Öl	112,3 kg	82,9 kg
Das sind von der verarbeiteten Rohölmenge Aufsaugeverlust	6,61 Proz.	1,66 Proz.

Bleicherde gleicher Güte, die in der gleichen Gegend gewonnen wird, liefert das Tonwerk Moosburg unter dem Namen Tonsil.

Die Arbeitsweise mit Bleicherde: Im Laboratorium wird die Menge der nötigen Kilozahl Erde für die Charge festgestellt. Das Öl wird, wenn es nicht schon von der Neutralisation kommt, auf Säure geprüft und neutralisiert. Bei geringen Mengen Säure, und wenn das Öl technischen Zwecken dienen soll, kann die Neutralisation unterbleiben. Nachdem das Öl auf 40 bis 50° erwärmt ist, wird die Bleicherde unter lebhaftem Rühren zugegeben. Man rührt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde und erwärmt das Öl weiter langsam, die Temperatur unter Rühren bis auf 100 bis 115° steigend. Wenn es möglich ist, wird die Bleichung in einem Apparat ausgeführt, der unter Vakuum steht. Nach längstens einer Stunde muß das Öl gebleicht sein. Ohne es weiter abkühlen zu lassen, geht das Öl jetzt durch die Filterpresse, bei der gerade so viel Kammern eingeschaltet sind, daß alle mit dem zu erwartenden Ölschlamm am Ende gut gefüllt sind. Nur auf diese Weise erhält man einen festen Kuchen, kann außerdem die Filterpresse mit Dampf durchblasen und den Ölverlust durch Absaugen noch weiter verringern. Bei schwer zu bleichenden Produkten, bei denen über 5 Proz. Bleicherden nötig sind, ist es stets angezeigt, die Bleichung in zwei Stufen vorzunehmen, also zunächst zur Vorbleiche 3 bis 5 Proz. Erde anzuwenden, dann diese schmutzige Erde abzufiltrieren und mit 2 bis 3 Proz. eine Zweitbleiche vorzunehmen. Es wird auch vereinzelt eine dritte Bleichoperation, so auch mit Frankonit, vorgeschlagen, meines Erachtens ist jedoch stets für solche Öle eine Vorraffination mit starken chemischen Mitteln, wenn nötig, sogar viel konzentrierter Schwefelsäure, angezeigt.

Versuche, die Bleicherde zu regenerieren, d. h. wieder verwendbar zu machen, sind bisher stets ohne Erfolg gewesen und müssen, wenn die Anschauungen, die im vorhergehenden gegeben, richtig sind, auch fernerhin ohne Erfolg sein. Es kann sich nur darum handeln, das Fett, das nach dem Durchblasen durch die Filterpresse in dem Kuchen noch vorhanden ist, wiederzugewinnen, das im Durchschnitt 2 Proz. des zu bleichenden Fettes beträgt. Von allen Verfahren, die zur Wiedergewinnung des Fettes bzw. zum Bleichen vorgeschlagen worden sind, ist immer noch die Extraktion das am meisten geübte. Da es sich bei der Bleicherde um schweres Zusammenballen des Gutes handelt, ist es unbedingt notwendig, daß das Gemisch von Lösungsmitteln und Bleicherde zur Extraktion bewegt wird. Dieses kann geschehen, entweder durch ein kräftiges Rührwerk oder dadurch, daß der Extraktionsapparat selbst rotiert. Die Extraktion erfolgt derart, daß der Apparat ein Drittel bis fast zur Hälfte mit Erde gefüllt wird und dann Lösungsmittel hineingeleitet werden, bis der Apparat ungefähr dreiviertel voll ist, worauf er in Rotation versetzt wird. Nach der Durchmischung wird

der Apparat zum Stillstehen gebracht. Die extrahierte Bleicherde setzt sich schnell zu Boden, die Extraktlösung wird abgezogen. Nachdem der Vorgang noch einmal wiederholt worden ist, wird der Apparat unter Rotieren mit möglichst trockenem Dampf ausgedämpft, die Extraktlösung wird wie üblich verdampft. Das so erhaltene Öl aus der Bleicherde ist natürlich dem raffinierten Öle nicht gleichwertig. Es ist aber zum mindesten so gefärbt wie das Rohöl. Es ist jedoch für technische Zwecke brauchbar, da es sehr oft außer der Farbe einen starken Geschmack, auch nach der Bleicherde, besitzt.

Die Hauptbedingung für gute Wirkung der Erde ist, da es sich gerade um einen Absorptionsvorgang handelt, die sorgfältige Mischung von Öl und Erde. Sie wird erfüllt durch ein gutes Rührwerk.

Röpert & Mathis haben eine Vorrichtung zum Durchmischen von Bleichmitteln mit Öl, sowohl für flüssige als pulverförmige Bleichmittel. Der Apparat kann außerdem noch zum Entsäuern verwandt werden, da mit ihm eine ähnliche Mischung von Öl und Lauge und zum Nachwaschen von Öl und Wasser hergestellt wird. Die Vorrichtung besteht (Abb. 116) aus dem Gefäß 1, das sich unten konisch verjüngt und in einem Ablaufhahn ausläuft. In dieses ist eine vertikale Welle 4 eingehängt, auf der der schneckenförmige Rührflügel 5 befestigt ist. Entsprechend der konischen Verjüngung 2 des Behälters verjüngt sich auch der Schneckenflügel. Die einzelnen Schneckengänge sind durch radiale Zwischenwände 6, die abwechselnd siebartig durchlocht sind, unterteilt. Die Zwischenwände dienen als Prallflächen, um die Prallwirkung zu unterstützen und vor allem, um ein schnelles Abfließen der Flüssigkeit am Umfang der Schnecke infolge der Zentrifugalkraft zu verhindern. An der Innenwand sind vertikale Prallstege 7, die etwa dreieckförmigen Querschnitt aufweisen, angeordnet, gegen die das Flüssigkeitsgemisch infolge der Zentrifugalkraft geschleudert wird, um dann infolge der Prallwirkung auf die Schnecke wieder zurückzufließen. Ein inniges Mischen ist gewährleistet.

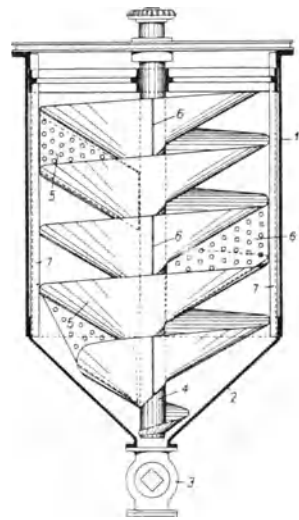


Abb. 116.

Bleichgefäß mit Rührschnecke.

Neben dem Rühren hat man auch durch Umpumpen intensives Mischen zu erreichen versucht.

H. Bollmann hat zwei Verfahren, um Öl mit Bleicherde zu mischen. Er läßt einmal die Fettstoffe und mit Öl angerührte Bleicherde im Gegenstrom gegeneinander fließen, derart, daß das zu bleichende Öl

schneller als die mit Öl angerührte Bleicherde vorwärts bewegt wird. Weiter hat er eine Bleichvorrichtung konstruiert, bei der das Öl durch eine Pumpe in etagenförmig übereinander gestellte Absetzgefäße gepumpt wird. Die Abb. 117 zeigt die schematische Anordnung. Die Erklärung lautet:

Die Bleichvorrichtung *a* ist durch die Zwischenwände *b*, *c*, *d* in beispielsweise drei Stufen unterteilt. In *b*, *c* und *d* sind die Absetzgefäße *e*, *f* und *g* angebracht, die durch ausschwenkbare Böden *h*, *i* und *k* verschlossen werden. *h*, *i* und *k* werden durch die Gegengewichte *l*, *m* und *n* gegen die Öffnungen gedrückt. Zwischen den Stufen besteht ferner durch die Rückschlagventile *o'*, *o''*, *p'*, *p''* und *q'*, *q''* Verbindung. Unter *h* und *i* befindet sich jeweils ein in Umdrehung versetzter Verteilungsteller *r'* und *r''*, der an seinem Boden einen Spalt besitzt, durch welchen die Flüssigkeit durchtreten kann. Bei ihrem Austritt aus *r'* und *r''* fällt die Flüssigkeit durch aus radialen, vertikalen Scheidewänden gebildete, oben und unten offene Körper *s*, die der Wirbelbildung der in der Flüssigkeit enthaltenen festen Teilchen entgegenwirken. Gleiche Vorrichtungen *t* sind oberhalb der Verteilungsteller angebracht. Das ungebleichte Öl befindet sich in dem Behälter *u* und kann durch das Rückschlagventil *v*, die Bleicherde-Ölmischung aus dem Behälter *w* durch das Rückschlagventil *x* in *a* eintreten.

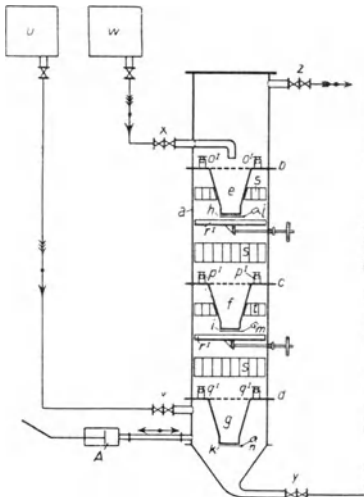


Abb. 117.

H. Bollmanns Bleichapparat.

Der Austritt des verbrauchten Bleicherde-Ölgemisches aus *a* erfolgt durch das Rückschlagventil *y*, des gebleichten Öles durch das Rückschlagventil *z*. Der Antrieb der Bleichvorrichtung findet durch die Saug- und Druckpumpe *A* statt.

Die Wirkungsweise der Bleichvorrichtung ist folgende:

a ist vollständig mit Öl gefüllt. *u* und *w* sowie die Behälter, in welche die Flüssigkeiten aus *y* und *z* gelangen, befinden sich auf einer Höhe oberhalb der Bleichvorrichtung, so daß Druckausgleich herrscht.

Bei Ansaugen von *A* schließen sich *o'*, *o''*, *p'*, *p''*, *q'*, *q''*, *y* und *z*; es öffnen sich dagegen *h*, *i*, *k*, *v* und *x*. Aus *w* tritt durch *x* eine bestimmte, einstellbare Menge mit Öl gemischter Bleicherde, aus *u* durch *v* eine bestimmte größere Menge ungebleichtes Öl in *a* ein. Aus *e*, *f*, *g* gelangt mit Öl gemischte Bleicherde auf die Verteilungsteller *h* und *i* und fällt dann durch den Spalt in *h* und *i*, die Körper *s* durchlaufend, nach unten. Das Kolbengehäuse der Pumpe *A* füllt sich mit Öl und Bleicherde-Ölgemisch.

Übt die Pumpe *A* Druckwirkung aus, so schließen sich *h*, *i*, *k*, *v* und *x*; *o'*, *o''*, *p'*, *p''*, *q'*, *q''*, *y* und *z* werden geöffnet. In *e*, *f* und *g* setzt sich die Bleicherde zu Boden. Der Zylinderinhalt von *A* tritt in *a* zurück. Durch *o'*, *o''*, *p'*, *p''*, *q'*, *q''* wird gebleichtes Öl gedrückt, nachdem es die Körper *t* durchstrichen hat. Bei *z* tritt gebleichtes Öl, bei *y* ausgebrauchtes Bleicherde-Ölgemisch aus.

Das gebleichte Öl enthält noch geringe Anteile Bleicherde, die mit Hilfe einer Filterpresse leicht entfernt werden können.

Die Praxis macht von solchen komplizierteren Vorrichtungen nur selten Gebrauch. Es werden fast durchweg offene oder lose verschlossene zylindrische Kessel mit Rührwerk einfachster Form angewandt.

Bleichen auf chemischem Wege.

Das Bleichen mit chemischen Mitteln, also nicht durch Absorption, sondern durch Zerstörung der Farbstoffe, gliedert sich nach Wirkung der Mittel in zwei Gruppen, in eine Bleichung durch Oxydation und in eine solche durch Reduktion.

I. Bleichung durch Oxydation, d. h. Bleichung durch Einwirkung des Sauerstoffs.

Der chemische Vorgang: Durch die Einwirkung des Sauerstoffs wird der Farbstoff durch Aufnahme von Sauerstoff in eine farblose Verbindung übergeführt. — Es entsteht durch Abspaltung einer Atomgruppe, indem Sauerstoff an deren Stelle tritt, eine farblose Verbindung. — Der Farbstoff oxydiert ganz, d. h. er wird in ganz kleine Spaltstücke, in der Hauptsache in Kohlensäure und Wasser, zerlegt, d. h. völlig zerstört. Das Fett selbst, das ja auch gegen Sauerstoff bei nicht so hoher Temperatur ziemlich unempfindlich ist, soll dabei nicht angegriffen werden.

1. Sauerstoff gasförmig. Am einfachsten bleicht man durch Verwendung des Sauerstoffs der Luft und dadurch, daß man diesen durch Sonnenlicht aktiviert. Das Verfahren wird praktisch im großen als sogenannte Naturbleiche, Insolation, bekanntlich bei Wachs verwertet. Bei Öl ist diese Art der Bleichung nicht mehr üblich. An Stelle von Luftsauerstoff kann man auch reinen Sauerstoff benutzen und diesen durch hohe Temperaturen aktivieren. A. N. Villon zerstäubt die flüssigen Fette in Sauerstoffatmosphäre oder preßt Sauerstoff bei 5 bis 6 Atm. Druck hinein.

R. W. Englisch läßt das Öl in einem Sprühregen durch einen mit Sauerstoff gefüllten hochoverhitzten Apparat hindurchgehen. Ein technisch meines Wissens öfter ausgenutztes Verfahren besteht darin, das Öl oder Fett auf 150 bis 180° zu erhitzen, mit Sauerstoff 20 bis 30 Min. durchzurühren und dann im Vakuum sauerstofffrei zu machen. So wird z. B. Palmöl in Apparaten gebleicht, in denen an Stelle des Rührwerks mit dem Körtingschen Gebläse gearbeitet wird.

Ultraviolettes Licht wird ebenfalls zum Bleichen von Öl im Verein mit Sauerstoff verwendet in Apparaten, die denen zum Bleichen von Schellack gleichen.

2. Ozon. Die Verwendung des Ozons zum Bleichen von Öl ist empfehlenswert. Beim Verdunsten des Wassers oder technisch in Ozonisatoren durch stille elektrische Entladungen wird Sauerstoff in Ozon übergeführt. Ein Apparat zur Herstellung von Ozon für Fettbleiche ist der Ozonerzeuger von Siemens & Halske¹⁾ (Abb. 118).

¹⁾ D. R. P. 312 642.

Der Ozonerzeuger besteht aus zwei rohrförmigen Innenpolen *a*. Diese werden in beliebiger Weise durch Wasser gekühlt. In die Innenpole *a* tauchen die inneren Elektroden *b* ein. Der Außenpol *c* ist aus dem Innenpol *a* entsprechend langen weiteren dielektrischen Röhren aus Glas o. dgl. gebildet, die die Innenpole *a* konzentrisch umgeben. An ihrem unteren Ende sind die den Außenpol *c* bildenden Röhren etwas eingezogen und U-förmig miteinander verbunden. Hierdurch läßt sich die Verbindung der beiden Röhrenteile des Außenpols *c* leicht und sicher bewerkstelligen, ohne daß an der U-förmigen Zusammenschmelzstelle *d* Spannungen im Glase entstehen. Der ganze Ozonerzeuger befindet sich in einem äußeren Kühlgefäß *e*, in das die äußere Elektrode *f* eintaucht. *g* und *h* bezeichnen die Zuleitung bzw. Ableitung für die frische bzw. ozonisierte Luft.

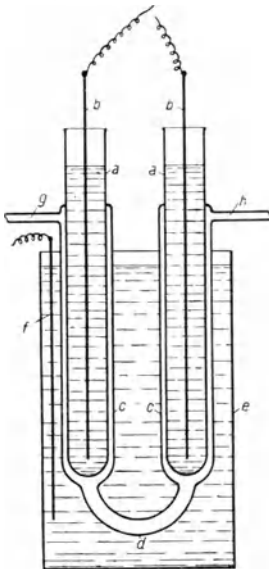


Abb. 118. Ozonerzeuger von Siemens & Halske.

H. J. Wessels de Frise¹⁾, J. Steynis²⁾, O. Patin³⁾ und die Ozongesellschaft⁴⁾ haben ähnliche Apparate konstruiert.

Das mit den Erzeugern hergestellte Ozon oder Ozon-Luftgemisch wird mit dem Öl in innige Berührung gebracht. Große Flüssigkeitsoberflächen sind dabei anzustreben. J. L. Gasle und C. C. Frye⁵⁾ saugen und blasen Ozon durch Palmöl. S. Ronco verbraucht pro Tonne Leinöl 315 cbm ozonisierte Luft, die mit dem Apparat von Jamold hergestellt ist. Der Gehalt an reinem Ozon für diese Luft ist nicht angegeben. Die Mischdüse von V. Pfisterer⁶⁾ (Abb. 119) ist gut verwendbar. Dadurch, daß von jeder dieser Düsen mehrere hintereinandergeschaltet werden können, wird die Wirkung erhöht.

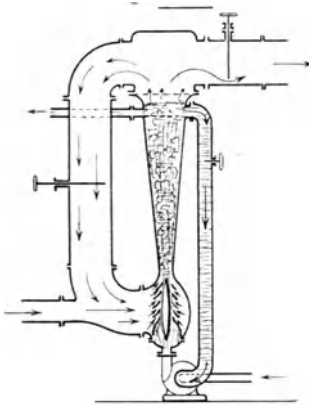


Abb. 119. Mischdüse von Pfisterer.

Sprühkreisel, Kreiselapparate, die mittels rotierender hohler Kegel Flüssigkeiten zerstäuben, kommen ebenfalls in Frage.

¹⁾ D. R. P. 162 911, 30. Mai 1903 [25. Sept. 1905]; D. R. P. 176 090, 20. Aug. 1904 [8. Okt. 1906]; D. R. P. 185 662, 27. April 1905 [12. Juni 1907]. — ²⁾ D. R. P. 217 308, 11. Dez. 1907 [23. Dez. 1909]. — ³⁾ D. R. P. 224 861, 12. April 1908 [4. Aug. 1910]. — ⁴⁾ D. R. P. 346 243, 11. Sept. 1919 [26. Dez. 1921]. — ⁵⁾ Chem.-Ztg. 1898 (22), S. 426. — ⁶⁾ D. R. P. 398 640.

Bei dem Apparat von A. Keller¹⁾ (Abb. 120) setzt ein Elektromotor *a* mittels eines Friktionsrades *b* eine horizontale Scheibe *c* in Drehung und damit die Spindel *d* mit dem Kreisel *e*. Die Spindel wird von zwei Lagern *f* gehalten, die an dem in den Laschen *h* wagerecht verschiebbaren Winkel *g* befestigt sind. Je nachdem die Spindel dem Motor genähert oder von ihm entfernt wird, dreht sich der Kreisel rascher oder langsamer. Der Motor und damit der ganze Kreiselapparat wird mittels eines Querbalkens *i*, zwei Seilen *l*₁ und *l*₂ und zwei Rollen *k* durch ein Gegengewicht *m* oder eine Winde in seiner Lage gehalten.

Hingewiesen sei auf die Kreisel von G. Schey Nachf.²⁾

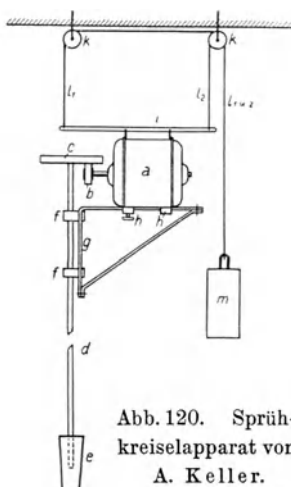


Abb. 120. Sprühkreiselapparat von A. Keller.

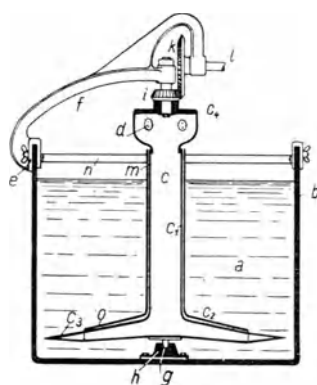


Abb. 121. Rührwerk von Tellmann (Längsschnitt).

Dem Sprühkreisel ähnlich und in gleicher Weise zur Verteilung von Sauerstoff und Luft oder Ozon in Öl geeignet ist das Rührwerk von J. A. Tellmann³⁾ (Abb. 121):

In dem die Flüssigkeit *a* enthaltenden Behälter *b* ist der rohrförmige Hohlkörper *c* eingesetzt. Er besteht aus dem Rohre *c*₁, an das sich unten der Hohlkeller *c*₂ anschließt, an dessen Peripherie die einseitig und an der der Drehrichtung abgekehrten Seite offenen, trichterförmigen und dreieckigen Querschnitt besitzenden Schaufeln *c*₃ angeordnet sind. Es können beliebig viele solcher Schaufeln am Hohlkeller *c*₂ angebracht sein. Oben schließt sich dann das Rohr *c*₁ am Kopfe *c*₄ an, der mit Öffnungen *d* versehen ist. Der ganze Hohlkörper *c* ist an einem leicht mittels Klemme *e* an dem Behälter *b* befestigten Bock *f* drehbar gelagert und mit der Körnerspitze *g* in einem Fuß *h* unterstützt. Am Kopf *c*₄ ist das Kegelrad *i* angebracht, welches mit dem Kegelrad *k* zusammen arbeitet, dessen Welle *l* von Hand oder maschinell angetrieben

¹⁾ D. R. P. 363 267. — ²⁾ D. R. P. 358 866, 19. April 1917 [16. Sept. 1922]; D. R. P. 359 963. — ³⁾ D. R. P. 343 401.

werden kann. Um den rohrförmigen Hohlkörper c_1 ist mit etwas Spielraum ein Mantel m , der auch den Teller c_2 vermittelt seiner Platte o abdeckt, fest mittels Streben n angeordnet, so daß er sich nicht mit dem Hohlkörper c drehen kann. Hierdurch wird die Wasserreibung des Hohlkörpers beim Drehen fast oder vollkommen beseitigt. Wird der kreisförmige Hohlkörper in Drehung versetzt, so wird die durch die Öffnung d eintretende Luft in die Flüssigkeit eingesaugt, gleichzeitig die Flüssigkeit in Bewegung versetzt und mit Luft durchtränkt.

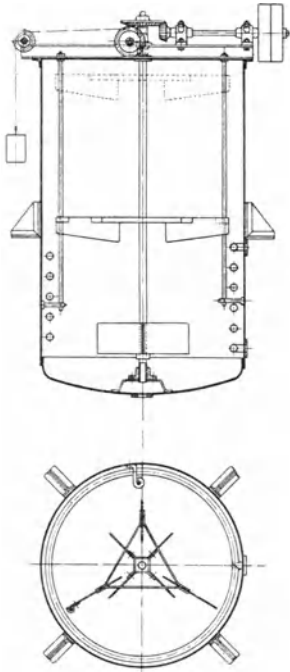


Abb. 122. Taifun-Rührwerk.

In gleicher Weise können Gase in die Flüssigkeit dadurch eingebracht werden, daß die Öffnungen d des Kopfes c_1 an einem Gasbehälter angeschlossen sind.

Der einfachste Mischapparat, um Gas und Flüssigkeiten miteinander zu mischen und das Gas in feinsten Bläschen in der Flüssigkeit zu verteilen, ist das Taifun-Rührwerk (Abb. 122). Bei der hohen Tourenzahl des Rührers übt das Rührwerk eine hohe Saugwirkung auf die über der Flüssigkeit stehende Luftschicht aus und zerschlägt das angesaugte Gas in feinste Bläschen.

3. Wasserstoffsperoxyd und Superoxyde. Der Sauerstoff wird nicht nur gasförmig zum Bleichen verwendet, sondern auch in Gestalt Sauerstoff abgebender chemischer Verbindungen, von denen wieder die Superoxyde, welche den Sauerstoff in ziemlich labiler Form enthalten, bevorzugt sind. Wasserstoffsperoxyd wird für gewöhnlich in drei Konzentrationen hergestellt. 3'gewichts- = 10 volumprozentiger technischer Wasserstoffsperoxyd ist verhältnismäßig billig und wird mit Erfolg zum Bleichen von vielen Ölen verwandt. Man mischt 3 bis 5 Proz. davon innig in einem der beschriebenen Apparate mit dem Öl, das zunächst höchstens eine Temperatur von 40 bis 50° hat. Während des Rührens erhitzt man weiter bis gegen 100°, wobei der Wasserstoffsperoxyd zerlegt wird und der frei werdende Sauerstoff seine Wirkung ausübt. Für feine Öle und bei stärkerer Färbung kann auch 30 prozentiger = 100 volumprozentiger benutzt werden, wovon $\frac{1}{3}$ bis 1 Proz. für Speiseöl genügt. Das Patent von Merk verwendet über 30 prozentigen Sauerstoff, weil unter 30 Proz. keine intensive Bleichung stattfindet, was aber nach Erfahrungen anderer nicht den Tatsachen entspricht. Die Angabe in der Patentschrift dürfte ihren Grund darin haben, daß für normales im Handel befindlichen

Wasserstoffsperoxyd Patentschutz bisher nicht zu erreichen war, da dessen Anwendung längst bekannt ist. Es ist klar, daß je konzentrierter die Wasserstoffsperoxydlösung ist, um so stärker im allgemeinen auch die Wirkung ist.

An Stelle des Wasserstoffsperoxyds in flüssiger Form werden auch fast alle Peroxyde zur Bleichung empfohlen. Diese müssen mit Wasser angerührt werden, wodurch freies Wasserstoffsperoxyd entsteht. Natriumsperoxyd, Ammoniumsperoxyd, Natrium-Ammoniumperborat, Natriumperborat, Calciumsperoxyd kommen praktisch nicht in Betracht, da die wässerigen Lösungen ganz den gleichen Dienst tun, prozentual billiger sind und das Öl nicht verunreinigt wird. Die Zeit, innerhalb der solche Superoxyde wirken, wird verschieden angegeben. F. Burton sagt in seinem Patent, daß er Leinöl mit 1 Proz. Natriumsperoxyd in etwa 12 Stunden bleichte. R. v. Foregger und H. Philipp geben als Bleichdauer bei Cottonöl 10 Minuten an bei nur 0,1 bis 0,5 Proz. Zusatz von Calciumsperoxyd, das durch Zutropfen von Schwefelsäure in Reaktion versetzt wurde, worauf man filtrierte. Nach den Erfahrungen des Verfassers hängt die Einwirkungsdauer hauptsächlich von der Temperatur und natürlich auch von der innigen Mischung ab. Mit dem Taifun-Rührwerk wurde Kokosfett in 20 bis 25 Minuten unter Rühren und unter Hochgehen der Temperatur von 40 auf 100° mit 1 Proz. 30prozentigem Wasserstoffsperoxyd gebleicht. Leinöl konnte in der gleichen Zeit und unter gleichen Bedingungen nicht völlig gebleicht werden. Dunkles Olivenöl (kein Sulfuröl, sondern zweite Pressung) wurde in der Zeit blaßgelb. Allgemein kann man sagen, daß Wasserstoffsperoxyd ein gutes und bequemes Bleichmittel ist, wenn es sich nur um Aufhellung handelt, also blaßgelbe Farbe erlaubt ist. Es verunreinigt das Öl nicht. Das Wasser kann aus den Ölen, ohne das Öl aus dem Apparat zu nehmen, nur durch Anlegen des Vakuums, leicht entfernt werden.

4. Bleichung mit Chromsäure. Die Chromsäurebleiche ist die Bleiche für technisches Öl und für dunkle Öle, bei denen es sich nicht um Nuancierungen in Gelb handelt, sondern darum, braune, rotbraune und grünliche Öle und Fette aufzuhellen. Auch hier müssen wiederum Öle und wässrige Flüssigkeit innig gemischt werden. Ohne Apparatur, die die Mischung bewerkstelligt, ist kaum zu arbeiten oder doch ein befriedigender Erfolg nicht zu erzielen. Man nimmt nicht Chromsäure, sondern das billigste und handlichste Salz, das Kaliumbichromat. 0,5 bis 2,0 kg werden nach vorheriger Feststellung im Laboratorium in Wasser zu einer 20- bis 25prozentigen Lösung aufgelöst. Das Öl wird auf 15 bis 20° — Fett gerade geschmolzen — gebracht. Die 2 bis 8 kg Kaliumbichromatlösung wird in dem Öl untergerührt. Nachdem gut emulsiert ist, wird eine äquimolare Menge 20- bis 25prozentiger Schwefelsäure

oder Salzsäure langsam zulaufen gelassen. Da Salzsäure riecht, muß nachher etwas länger abgedämpft werden, die Bleichung ist aber im allgemeinen besser. Der Grund ist unbekannt, aber im Chlor, das in minimalen Mengen auftritt, zu suchen. Die Mischung erwärmt sich etwas, wird zuerst rötlich-milchig, dann grünlich-gelb, dann blaugrün-schmutzig. Man rührt noch 20 bis 30 Minuten weiter und läßt dann absetzen. Hierauf zieht man die Chromlauge ab und wäscht wie üblich zwei- bis dreimal mit etwa $\frac{1}{5}$ Volumen warmen Wassers nach und entwässert dann im Vakuum. Die Chromlauge kann eingedampft werden und stellt, wenn Schwefelsäure verwendet wird, kristallisiert den Chromalaun dar. Chemisch dargestellt wird auch hier Sauerstoff frei, der im statu nascendi bleicht, und zwar gibt ein Mol Kaliumbichromat 3 Mol Sauerstoff. Verwendet man Salzsäure, so ist zu berücksichtigen, daß durch diese Eisen und damit auch die Vakuumpumpe allmählich angegriffen wird.

5. Bleichen mit Permanganat. Die Permanganatbleiche ist chemisch völlig der Chromatbleiche gleich. Das Verfahren ist dasselbe. Der Prozentgehalt Kaliumpermanganat auf 100 Teile Öl, 0,5 bis 2,0 kg und die Konzentration der Permanganatlösung, 20- bis 25 prozentig, sind gleich. Die wässrige Lösung wird genau so untergemischt und mit 20- bis 25 prozentiger Schwefelsäure oder Salzsäure in entsprechender Menge versetzt, wodurch Übermangansäure entsteht, die Sauerstoff abgibt. Ein Mol Kaliumpermanganat gibt $2\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff. Absetzen, Auswaschen und Dämpfen wie oben.

6. Chlorbleiche. Auch die Chlorbleiche ist letzten Endes eine Sauerstoffbleiche. Der Sauerstoff scheint nur bei der Chlorbleiche in sehr wirksamer Form frei zu werden, da mit Chlor Fette und auch andere Stoffe bekanntlich zu bleichen sind, die mit Wasserstoffsperoxyd oder den übrigen genannten Mitteln nie gebleicht werden können. Chemisch besteht die Wirkung des Chlors darin, daß es Wasser in Sauerstoff zersetzt und dabei mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet. Ob auch der Wasserstoff intermediär wirkt, dürfte noch nicht nachgewiesen sein. Als Chlor abgebendes Material dienen die leicht zugänglichen Chloride, aus denen durch Elektrolyse das Chlor freigemacht wird. Die Chlor-Elektrolytbleiche von L. A. Levat, der Öl über Salzlösung schichtet, in der Elektroden eingehängt sind, und durch die er dann Strom schiebt, ist veraltet.

M. Herzog hat 1885 Öl dadurch zu bleichen versucht, daß er Öl mit 2 bis 3 Proz. Kochsalzlösung mischte und dann Strom hindurchleitete. Ähnlich verfahren E. Hernite, E. T. Paterson und C. F. Cooper, F. A. Aspinall, L. E. W. Hoar und G. H. Wise. Letztere beschreiben ihr Verfahren folgendermaßen: „Man teilt einen Behälter durch eine Diaphragma. In jede Abteilung wird eine Elektrode Kohle — Kupfer gesetzt. Es wird Gleichstrom von mindestens 6 Volt verwendet. Die Kohle befindet sich in einer Kochsalzlösung von 8° Twaddle, Kupfer

ebenfalls in einem Gemisch aus 50 Teilen Öl und ebensoviel Kochsalzlösung gleicher Stärke. Die Temperatur ist 80° , die gleichmäßige Mischung von Öl und Salzlösung wird durch Rühren aufrechterhalten.“ — Die elektrolytischen Chlorbleichverfahren haben für Öle keinen Eingang gefunden. Selbst die Patentliteratur sagt nichts hierüber, obwohl sie doch von Zeit zu Zeit bei den aussichtslosesten Fällen immer wieder zeigt, daß ein neuer Mutiger, Unkundiger das Wagnis unternimmt, solche verlorene Probleme aufs neue zu benagen. Wenn mit Chlor gebleicht wird, so bleicht man heute allgemein mit Chlorkalk, fast nie mit dem teuren Braunstein und mit Salzsäure — Charlot soll schon 1831 Chlorkalk benutzt haben. Die Chlorbleiche mit Chlorkalk ist sehr einfach, sie kann wie folgt ausgeführt werden. Nachdem ein Vorversuch im Laboratorium die nötige Menge Chlorkalk ergeben hat, wird der Chlorkalk in einem über dem Bleichgefäß stehenden Behälter, meist dem Behälter, in dem man auch die Bleicherde sonst anrührt, mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser zu einer dicken Milch mit einem Rührschieber angerührt, wenn das Gefäß selbst kein Rührwerk hat. — Die Milch läßt man in das Öl einfließen und erwärmt allmählich unter Rühren bis 100° , läßt dann ab-

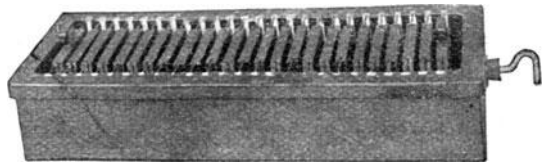


Abb. 123. Hypochlorit-Laugenerzeuger.

setzen, zieht den Bodensatz ab, wäscht zwei- bis dreimal und trocknet. Es ist gewöhnlich nicht möglich, den Chlorkalk völlig auszuwaschen; das Öl muß filtriert werden. In der Praxis wird man daher heute auf Chlorkalk verzichten. Chlor ist bequem und billig in Stahlflaschen zu beziehen. Es ist so unbegrenzt haltbar, während Chlorkalk feucht wird und an Gehalt abnimmt, was stets neue Versuche und Bestimmungen erforderlich macht. Aber auch da, wo man Chlor in Flaschen nicht beschaffen kann oder verwenden will, kann man den Chlorkalk umgehen, wenn man sich einen kleinen Hypochlorit-Laugenerzeuger aufstellt, wie ihn die Siemens-Schuckertwerke liefern, der aus einem oder mehreren Steinzeugtrögen mit Kohlenelektroden besteht (Abb. 123). Durch den Elektrolyseur fließt kontinuierlich Kochsalzlösung in langsamem Strom; auf der einen Seite fließt die Kochsalzlösung stets zu, auf der anderen Seite fließt sie durch den Gasheber ab. Die Abb. 124 zeigt den Aufriß einer ganzen Anlage mit Wasserbottich, Salzlösungsbottich, zwei Elektrolyseuren, die durch Kühlwasser gekühlt werden. Die Anlage ist mit 110 Volt Spannung bzw. 220, es werden zwei Elektrolyseure in Serie geschaltet und mit Gleichstrom betrieben. Bei dieser Anordnung kann man bei 2,2 Kilowattstunden Verbrauch in 160 Litern etwa 10 prozentiger Kochsalzlösung etwa 3 kg Chlor bei

10 Stunden Betrieb unter Verbrauch von 18 kg Salz erzeugen. Mit dieser Chlorlauge wird das Öl, es sind gewöhnlich 5 bis 7 Liter davon

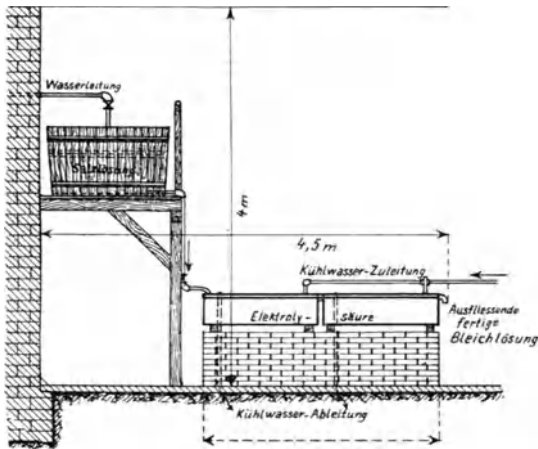


Abb. 124. Hypochloriterzeugungsanlage.

ausgeführt werden, da sonst Eisen gelöst wird, das mit den Fettsäuren reagiert und eine erneute Färbung verursacht.

II. Bleichung durch Reduktion,

d. h. Bleichung mit Sulfiten und Hydrosulfiten.

Die Reduktionsbleiche. Wasserstoffsperoxyd, der neben oxydierend auch reduzierend wirkt, hat den Nachteil, daß die Farbstoffe nicht zerstört, sondern in der Hauptsache nur zu Leukoverbindungen reduziert werden. Das Nachdunkeln bzw. das Wiederfärben ist daher eine häufige Erscheinung und tritt besonders beim Weiterverarbeiten der Öle und Fettsäuren, z. B. zu Seifen, beim Blasen von Leinöl zu Firnis, bei der Bleichung von Tran mit Wasserstoffsperoxyd nach Merk (laut Bericht in der Seifensiederzeitung) usw., auf. Die Reduktionsbleiche wird allgemein mit schwefliger Säure bzw. mit schwefligsauren Salzen, Sulfiten durchgeführt. Diese Markenpräparate haben den Vorteil, daß man die Menge schwefliger Säure, durch Abwiegen des Pulvers, leicht abmessen kann, aber den Nachteil, daß das Öl fast immer nachher filtriert werden muß. Der Techniker, der größere Mengen Fette und Öle fortlaufend mit schwefliger Säure bleichen will, wird mit schwefliger Säure in Gasform bleichen, die in Stahlflaschen bezogen werden kann und die sich aus der Stahlflasche leicht in jede Thermosflasche abzapfen und abwiegen läßt. Es gibt Verbrennungsöfen für Schwefel zu schwefliger Säure in praktischster Form und auch in so kleinen Abmessungen, daß es möglich ist, beim Bedarf in größeren Mengen, wo für die wenigen Prozente in der Tat der Gestehungspreis eine Rolle spielt, schweflige Säure direkt in der Fabrik billig zu erzeugen.

nötig, gemischt und nachher wie üblich absetzen gelassen, worauf ausgewaschen wird, ohne daß man wie bei Chlorkalk filtrieren muß. Anzeigt ist, um den Chlorgeruch möglichst rasch zu beseitigen und, ohne Dämpfen zu müssen dem zweiten Waschwasser $\frac{1}{2}$ Proz. Antichlor gelöst beizugeben. Die Chlorbleiche muß

in verbleiten Gefäßen

Zusammenfassend sei gesagt: Bei der chemischen Bleichung kann man heute unbedingt davon absehen, Bleichmittel zu verwenden, durch die unlösliche Stoffe, wie z. B. beim Chlorkalk, in das Öl gelangen. Die Verwendung von Permanganat, Kaliumbichromat läßt sich durchaus vermeiden. Wasserstoffsperoxyd, flüssiges Chlor, flüssige schweflige Säure und Hypochloritlauge sind so saubere Reagenzien und gestatten ein so sauberes Arbeiten, daß man eine moderne Apparatur für chemische Bleichung nur unter der Berücksichtigung bauen sollte, daß man diese Mittel verwenden kann.

Bemerkenswertere patentierte Verfahren, Öle und Fette chemisch zu bleichen:

Die Vereinigten chem. Werke, Charlottenburg¹⁾, bleichen mit Peroxyden sowie mit Benzoylsperoxyd.

R. Schilling²⁾ bleicht Wachse und Fette aller Art durch Aluminiumoxyd aus Aluminiumamalgam, indem er damit kräftig durchmischt und dann filtriert.

H. Neumann³⁾ benutzt zum Bleichen, zur Fällung der Farbstoffe Teerfarben, wie Benzopurpurin 0,1 bis 0,25, die er mit dem Öl, wenn nötig, unter Ansäuern emulgiert.

H. Bollmann⁴⁾ bleicht in seinem auch zur Extraktion empfohlenen Apparat dadurch, daß er die Fettstoffe mit einer mit Öl gemischten Bleicherde stufenweise im Gegenstrom und unter Umrühren behandelt, derart, daß das zu bleichende Öl schneller als die im Öl angerührte Bleicherde vorwärts bewegt wird.

Byk-Guldenwerke⁵⁾ bleichen und raffinieren Abfallfette dadurch, daß sie die Fette im „geschlossenen“ Autoklaven längere Zeit auf Temperaturen über 150° derart mit Alkalien oder erdalkalischen Basen erhitzen, daß ein Entweichen der bei dieser Behandlung entstehenden gas- und dampfförmigen Produkte verhindert wird und man nach Möglichkeit für Luftabschluß sorgt.

Strobentz Fabrik Akt.⁶⁾ bleicht Leinöl und andere Öle dadurch, daß das Öl mit unlöslichen Metalloxyden der Eisengruppe, vorwiegend Kobalt, unter Erwärmen auf 120 bis 130° mit Luft geblasen wird.

V. Schwartzkopf⁷⁾ bleicht mit Erden im Wasserstoffstrom. Die Vorzüge, die das Patent gegenüber Wasserdampf angibt, sind, daß man weniger Erde braucht und die Erde besser ausgenutzt wird. Die Nachprüfung ergab, daß die Resultate, ob mit Wasserstoff oder mit lufttrockenem Wasserdampf gearbeitet wurde, die gleichen waren. Auch eine

¹⁾ D. R. P. 350 698, 31. Sept. 1920 [24. März 1922]. — ²⁾ D. R. P. 230 251, 24. Dez. 1909 [19. Jan. 1911]; 230 252, 11. Mai 1910 [19. Jan. 1911]. — ³⁾ D. R. P. 234 224, 26. Mai 1909 [3. Mai 1911]. — ⁴⁾ D. R. P. 367 156, 10. Juli 1921 [18. Jan. 1923]. — ⁵⁾ D. R. P. 349 593, 9. Jan. 1913 [4. März 1922]. — ⁶⁾ D. R. P. 274 973. — ⁷⁾ D. R. P. 339 575, 26. Sept. 1918 [29. Juli 1921].

bessere Ausnutzung der Erde konnte, wenn beide Male bis auf 250° erhitzt wurde, nicht gefunden werden, während man ja beim gewöhnlichen Bleichen nur etwas über 100° zu gehen pflegt. Daß das Bleichen bei so hoher Temperatur durchgeführt wird, ist an sich unnötig und auch nicht zu empfehlen, da dann nochmals zum Desodorisieren mindestens auf die gleiche Temperatur erhitzt werden muß. Nach Erfahrungen des Verfassers kann man, wie schon kurz ausgeführt wurde, in den meisten Fällen in einem Arbeitsgang in einem Gefäß zugleich Dämpfen und Bleichen, ja bei geringerem Säuregehalt kann auch im selben Arbeitsgang noch entsäuert werden, dadurch, daß die geringen Mengen Säuren beim Dämpfen entweder mit abgetrieben oder durch Zusatz von alkalischen Erden neutralisiert und dann mit der Bleicherde abfiltriert werden.

Oil Refining Company¹⁾ reinigt und bleicht Fette und Öle mit Hilfe von Bauxit oder gebranntem Magnesit, dessen Grädigkeit gemäß dem Verhältnis zwischen Dielektrizitätskonstanten der Verunreinigungen und der Öle bestimmt wird. Der Raum verbietet auf die Ausführungen dieses Patents einzugehen, die ein ganzes, bisher von der Technik so gut wie nicht beachtetes Problem, die Elastizität dielektrischer Medien, also hier der Öle, in den Kreis der technischen Ausnutzung zieht.

K. Stiansen²⁾ bleicht und reinigt Öle, indem er ihnen als entfärbendes und fällendes Mittel 0,5 bis 1 Proz. gepulverten kalzinierten Apatit oder ein sonstiges Rohphosphat zusetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde rührt, 3 bis 4 Stunden bei 40 bis 50° stehenläßt, worauf sich mehrere scharf getrennte Schichten zeigen. Die oberste besteht aus klarem Öl, darunter liegt eine schleimige Masse und wieder darunter eine feste Masse. Die schleimige Abscheidung und die feste Masse werden mit Wasser verrührt, wodurch das in ihnen noch zurückgebliebene Öl herausgewaschen und so gewonnen wird.

E. Merk³⁾ bleicht Fettsäuren und Fette mit Wasserstoffsperoxyd von mehr als 30 Gewichtsprozenten, indem er davon dem Öle 1 bis 2 Proz. unter Rühren zugibt und langsam bis zur Zersetzung des Superoxyds erwärmt. Über dieses Verfahren liegen aus der Praxis eine ganze Reihe Urteile vor. Auch der Verfasser hat die verschiedensten Fette, darunter Knochenfett, gebleicht. Die Urteile lauten im allgemeinen günstig bis auf eins, das behauptet, daß Tran sich zwar bleichen lasse, daß aber beim Verkochen des Tranes auf Seife sich diese wieder dunkel färbe.

Die Aufarbeitung der Bleicherde beruht hauptsächlich darauf, daß man das Öl nicht mehr als Neutralöl, sondern als Seife gewinnt. Datzu wird in einem Kessel mit Rührwerk der Filterpressenrückstand in Lauge eingerührt und wie bei der Seife gekocht.

¹⁾ D. R. P. 402176, 31. Jan. 1923 [13. Sept. 1924]. — ²⁾ D. R. P. 379123, 7. Mai 1920 [15. Aug. 1923]. — ³⁾ D. R. P. 391553, 21. Nov. 1922 [8. März 1924].

Stiepel hat sich dafür ein besonderes Verfahren schützen lassen. Er verseift nicht wie eben beschrieben bei der bei der Verseifung üblichen Temperatur, also bei 100°, sondern bei über 100°, nach der Patentschrift bei 130°. Er zieht die Seife dann ab und wäscht mit Wasser nach. Das Verfahren, das in der Seifensieder-Zeitung 1917, S. 995, wie ja auch im Patent angegeben, bereits beschrieben ist, eignet sich bei kleineren anfallenden Mengen.

Das übliche Extraktionsverfahren ändern Sharples Speciality Company dahin ab, daß sie die fetthaltige Bleicherde zuerst mit Wasser anrühren, dann das Lösungsmittel zusetzen und schließlich dieses Gemisch in siebloser Trommel schleudern, eventuell unter Ansäuern.

Ein weiteres Verfahren hat A. Wenk & Co.

Reinigung von Geruchs- und Geschmacksstoffen.

Die Entfernung der Geruchs- und Geschmacksstoffe, soweit sie durch die vorhergehende Behandlung nicht schon entfernt sind, auch die der freien Fettsäuren, die mit ihrem unangenehmen, kratzenden Geschmack zu beseitigende Geschmacksstoffe sind, ebenso wie der Glykoside und Bitterstoffe, die mit den Eiweißstoffen zum größten Teil ausfallen und beseitigt werden, geschieht durch Absorption oder durch Erhitzen und Dämpfen.

Geruch und Geschmack werden heute in der Technik durch Absorption nur noch selten verbessert, da die Stoffe, die durch Absorption mit Holzkohle, gebranntem Kalk usw. zu entfernen sind, bereits in den vorhergehenden Arbeitsgängen entfernt werden. Fast alle heute zur Desodorisierung und Geschmacksverbesserung dienenden Verfahren, so zahlreich sie nach der vorhandenen Patentliteratur erscheinen mögen, fußen auf einfaches Erhitzen auf hohe Temperaturen, bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck oder im Vakuum mit oder ohne anschließendem Dämpfen, d. h. Hindurchblasen von Naß- oder Trockendampf. Bei den verschiedensten Temperaturen werden an Stelle von Dampf auch Luft und inerte Gase, wie Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff benutzt. Einige Verfahren versuchen die Stoffe auszuwaschen.

Einer der ersten, der mit Erhitzen auf hohe Temperatur arbeitete, war Dubrunfaut, der Fischtran auf 330° erhitze. Das gleiche tat C. Culmann¹⁾, der aber das Öl außerdem mit Alaun oder Aluminiumsulfat versetzte.

Reich²⁾ reinigt Rizinusöl durch Erwärmen auf 50 bis 60° R während 48 Stunden, nachdem er es vorher mit Alkohol gewaschen hat.

Majert³⁾ erhitzt ebenfalls, entsäuert aber vorher mit Alkali und wäscht mit verdünntem Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton aus.

1) D. R. P. 110791. — 2) D. R. P. 93596. — 3) D. R. P. 144180.

Neuere Patente, die ebenfalls nur durch Erhitzen raffinieren, sind von F. Bergius¹⁾, der Öle, besonders Tran, einfach 8 Stunden auf 280° erhitzt.

R. Tern²⁾ desodorisiert durch Erhitzen im Vakuum auf 280 bis 300°, läßt dann auf 130° abkühlen und setzt 15 bis 20 Proz. (!) Bleicherde zu. Wenn man bedenkt, daß er dieses Verfahren auf minderwertigen Tran anwenden will, der viel freie Fettsäure enthält, den er jedenfalls vorher auch entsäuert hat, und wo bei 20 Proz. Erdezusatz doch ebensoviel Tran in der Erde verbleibt, so kann die Ausbeute an wirklich brauchbarem Material nicht zu gut ausfallen.

Nördlinger³⁾ behandelt tierische und pflanzliche Öle und Fette mit Metallsalzen und erhitzt.

Von den Verfahren, die neben Erhitzen das Durchblasen von Gasen und Dämpfen zur Grundlage haben, seien aufgeführt:

Cassgrand schlägt schon 1854 Geruchlosmachen durch Wasserdampf vor. Dubrunfaut weist 1873 nach, daß bei einem Wasserdampfstrom bereits bei 100° die freien Fettsäuren sich merklich verflüchtigen und in die Vorlage mit übergerissen werden, nicht dagegen Glycerinester. Wurtz und Wilm machen 1872 Rüböl durch Dämpfen bei 116 bis 120° geruchlos. Die Angabe, nicht mit Sattdampf, sondern mit überhitztem oder trockenem Dampf zu arbeiten, dürfte sich zuerst in dem Amerikanischen Patent 522156 finden.

E. Petersen und H. Hollstein raffinieren Fischöle und Tran dadurch, daß sie außer Wasserdampf auch Vakuum anwenden und endlich, wie schon Tern, Knochenkohle, Kreide oder ähnlich wirkende Stoffe zusetzen.

Das Britische Patent 88/54 vom Jahre 1841 führt bereits an, daß man Tran geruchlos machen kann, wenn man ihn zuerst auf 300° erhitzt und dann bei 170° dämpft.

Das Verfahren, welches praktisch die größte Verbreitung gefunden hat, ist das von E. Rocca⁴⁾ in Marseille. Da sich die Roccaschen Anlagen besonders zahlreich außerhalb Deutschlands finden, so sei auf die hier folgende Patentbeschreibung und die Abb. 125 verwiesen, die deutlich die Kompliziertheit der Anlage zeigt, die einen Gegensatz bildet zu den einfachen Anlagen deutscher Konstrukteure, die nicht nur die Dämpfung, sondern eine völlige Raffination ermöglichen.

Der Apparat, welcher zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens dient, kann vorzugsweise in zwei verschiedenen Anordnungen Verwendung finden, je nachdem die Abteilungen übereinander, wie in einer Destilliersäule, oder nebeneinander, wie bei einer Diffusionsbatterie, liegen.

An Hand der auf beiliegender Zeichnung dargestellten Apparate wird das Verfahren näher erläutert.

Abb. 1 ist ein vertikaler Durchschnitt des ganzen Apparates erster Art. Abb. 2 ist ein Schnitt des unteren Teiles desselben in vergrößertem Maßstab.

¹⁾ D. R. P. 294 778, 21. Aug. 1912 [21. Sept. 1916]. — ²⁾ D. R. P. 406 068, 20. Nov. 1920 [14. Nov. 1924]. — ³⁾ D. R. P. 58 959 und 64 136. — ⁴⁾ D. R. P. 127 492, 1. März. 1900 [5. Febr. 1902].

Ein derartiger Apparat erhält zweckmäßig die Form einer Säule, welche eine Reihe von übereinander gesetzten Aufsätzen oder Abteilungen enthält; in jeder dieser Abteilungen befindet sich eine Haube oder Kappe mit breitem, durchlöcherterem Rande für das Durchschnattern des Dampfes durch das Öl oder dergleichen. Ein zentrales Rohr führt unter der Haube jeder Abteilung den Dampf hinweg, welcher in der vorhergehenden gewirkt hat. Dieser Dampf streicht demgemäß von einer Abteilung zur anderen und durch das Öl hindurch, dessen Niveau in jeder Abteilung die geeignete Höhe erreicht, welche ungefähr 25 cm beträgt.

Die Säule besteht aus einer Reihe von Ringen *a* oder dergleichen, welche alle einen unteren Kranz *b* und einen oberen Kranz *c* in Form einer Winkelschiene besitzen, zum Zweck, die Verbindung der verschiedenen Teile miteinander durch Verbolzen zu bewirken.

Jeder Teil *a* besitzt außerdem in der Mitte seiner Höhe eine kleine, innere Winkelschiene *d*.

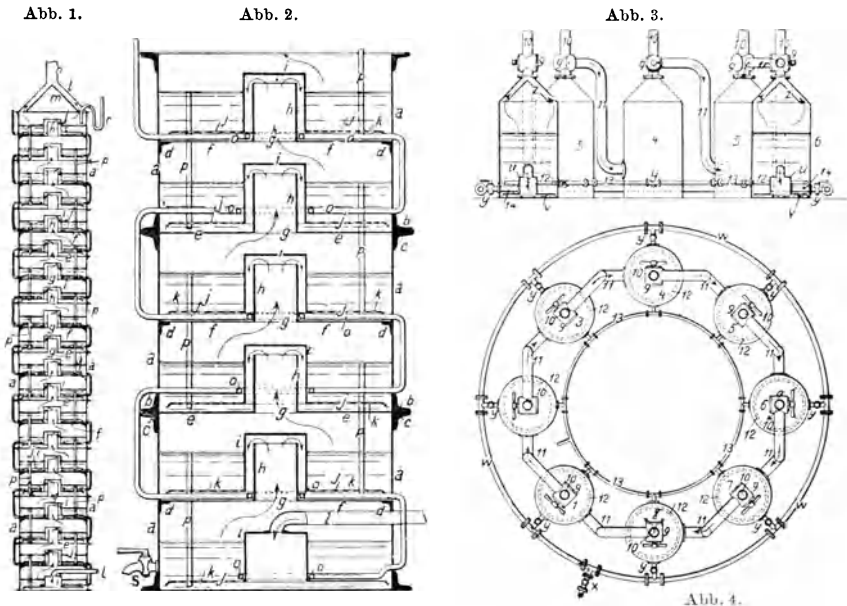


Abb. 125. Desodorisieranlage nach E. Rocca.

Die Zwischenplatten *e*, welche die Abteilungen bilden, sind mit ihren Rändern zwischen die Winkelschienen zweier aufeinander liegender Teile eingeklemmt; die ähnlichen Zwischenplatten *f* liegen auf den inneren Winkelschienen *d*.

Alle Zwischenplatten *e* und *f* haben im Mittelpunkt eine Öffnung *g*, welche einen Rohrstützen *h* tragen.

Platte und Rohrstützen sind mit einem hutförmigen Teil *i* überdacht, an dessen unterem Teil ein breiter Rand *j* angebracht ist, der einige Zentimeter über der entsprechenden Platte gestützt wird. Zwischen den Rohrstützen *h* und der senkrechten Wandung der Haube *i* wird ein genügender Raum für die Zirkulation des Dampfes gelassen, welche später erläutert werden wird. Die Ränder *j* sind ferner mit einer gewissen Anzahl Löcher versehen.

Auf dem obersten Aufsatz der Säule ist ein kegelförmiges Dach angebracht, in dessen Innern sich in einiger Entfernung eine Abtropfvorrichtung *m* befindet, und das außerdem mit einem Abzugsrohr *n* oder dergleichen versehen ist.

In jeder Abteilung des Apparates ist eine Dampfchlange *o* zur Erhitzung des zu behandelnden Materials angeordnet; ferner vermitteln die Verbindung zweier benachbarter Abteilungen Übersteigrohre *p*, deren oberer Teil bis zur Standhöhe

des Öles in der darüberliegenden Abteilung reicht, und welche nahe am Boden der darüberliegenden Abteilung münden.

Das Öl tritt nun durch Rohr r oben in den Apparat und erfüllt die oberste Abteilung bis zur Höhe des oberen Randes des Übersteigrohres p , welches dasselbe zu der unmittelbar darunterliegenden Abteilung führt, die sich auf die gleiche Weise füllt, und so fort bis zur untersten Abteilung, an welcher der Ausflußhahn s und das in die Haube i mündende Dampfeintrittsrohr t angebracht ist. Der in den unteren Teil des Apparates eingeführte Dampf strömt unter die Haube i und den Rand j , geht durch dessen Löcher k und streicht schnatternd durch die Flüssigkeit dieser Abteilung. Hierauf entweicht er durch den unmittelbar darüberliegenden Rohrstutzen h der Zwischenplatte f , verteilt sich zwischen h und i , strömt unter den durchlocherten Rand k und zwingt sich durch die Flüssigkeit der darüberliegenden Abteilung. So strömt der Dampf schrittweise von Abteilung zu Abteilung, indem er nach und nach mit weniger gereinigtem Material in Berührung kommt, da er in entgegengesetzter Richtung zu diesem wirkt. Das Rohmaterial, welches im oberen Teile des Apparates mit dem Dampf, welcher schon in den darunterliegenden Abteilungen eingewirkt hat, in Berührung tritt, wird so in systematischer Weise gereinigt, indem es immer mehr nach Maßgabe, wie es herabfließt, von Verunreinigungen befreit wird, da es immer weniger mit Verunreinigungen beladenen Dampf trifft, um schließlich völlig gereinigt unten aus dem Apparat herauszufließen.

Im folgenden soll nun das Verfahren, wie es unter Verwendung einer in der Zuckerindustrie gebräuchlichen Diffusionsbatterie zur Ausführung kommt, beschrieben werden.

Die Abb. 3 zeigt einen Vertikalschnitt, die Abb. 4 eine Aufsicht eines derartigen Apparates.

Dieser besteht aus mehreren Behältern 1, 2, 3, 4 . . . 8, welche auf einer horizontalen Fläche kreisförmig angeordnet sind.

Jeder von diesen enthält einen hutförmigen Einsatz u , welcher mit einem perforierten Rand versehen ist, zum Zweck, in dem Öle oder Fette das Durchschnattern des Dampfes zu gestatten. Ein kreisförmiges Dampfrohr w , welchem Dampf beliebiger Herkunft durch das Ventil x zugeführt wird, ist mit Ventilen y , entsprechend den Behältern 1 bis 8, versehen.

Eine Abtropfvorrichtung z und ein Absperrventil 9 befinden sich an dem oberen Teil eines jeden Behälters.

Die Absperrventile 9 ermöglichen es, den Dampf entweder durch Rohr 10 nach außen oder in ein Rohr 11, welches in den Einsatz u des folgenden Behälters führt, zu leiten.

Mittels Heizschlangen 12, welche an ein Rohr 13 oder dergleichen angeschlossen sind, kann man die zu behandelnde Substanz erwärmen.

Die Tätigkeit des Apparates ist folgende:

Wenn die Behälter bis zu einer geeigneten Höhe beschickt sind, öffnet man das Dampfventil y , z. B. des Behälters 1, indem man alle anderen analogenen Ventile y schließt; alsdann stellt man das obere Ventil 9 des letzten Behälters so, daß das Innere desselben mit dem Rohre 10, also mit der Luft in Verbindung steht; alle übrigen Ventile 9 sind so gestellt, daß der Dampf in die entsprechenden Rohre 11, also in die übrigen Behälter eintreten kann.

Der Dampf, welcher bei x in das Dampfrohr w eintritt, strömt dann durch Rohr 14 unter den Einsatz u des Behälters 1, schnattert durch das Öl oder dergleichen und strömt durch das obere Ventil 9 dieses Behälters und Rohr 11 in den Behälter 2 usw., bis er durch das Abzugsrohr 10 des letzten Behälters austritt.

Wenn die Operation in dem Behälter 1 beendet ist, schaltet man diesen aus, indem man das Dampfeinlaßventil y schließt, entleert ihn und beschickt ihn von neuem mit Rohöl oder dergleichen. Hierauf schaltet man ihn von neuem wieder ein, indem man ihn mit dem Behälter 8 mittels des oberen Ventils 9 des letzteren und mit der Luft in Verbindung setzt, damit der Dampf entweichen kann. Als dann öffnet man Ventil y des zweiten Behälters. Dieser letztere wird nunmehr der erste der Batterie, während der erste Behälter zum letzten wird usw.

Besondere Raffinationsmethoden:

Boulton Aspinal & Gen.¹⁾ raffinieren mit Hilfe des elektrischen Stromes. Sie füllen eine Zelle mit Diaphragma Kochsalz und Öl oder Öl und Schwefelsäure ein, und zwar am Pluspol Kochsalz oder die Säure, am Minuspol das Öl, und schicken unter Rühren elektrischen Strom hindurch.

A. Kerckhove²⁾ raffiniert pflanzliche Öle, „indem er ihnen die Eigenschaften tierischer Öle verleiht“ dadurch, daß er 1. mit Salzwasser emulgiert und die Emulsion zum Sieden erhitzt, 2. die Emulsion mit Natriumzinksulfat und Zinnchlorür mischt, wodurch Gummi und Eiweiß ausfallen sollen, 3. das Öl mit Chlorsauerstoffverbindungen durch Zusatz von Chloraten und Salzsäure behandelt, 4. mit Formaldehyden die etwa noch vorhandenen Enzyme und Bakterien usw. beseitigt.

Stiepel³⁾ raffiniert mit Oxydationsmitteln unter Zuhilfenahme indifferenten Lösungsmittel dadurch, daß er Benzine vom Siedepunkt bis 60° oder 100° und darüber verwendet.

Sudfeldt & Co.⁴⁾ haben ein Patent auf das Geruchlosmachen von Tran dadurch, daß man z. B. zu 300 kg Tran 15 kg Fettsäure zusetzt und im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur bis 216° bis zum Geruchlossein destilliert. Die dabei übergehenden, vorher zugesetzten Fettsäuren nehmen die Geruchsstoffe mit.

G. Weiss⁵⁾ verbessert den Geruch von Fischölen dadurch, daß diese vor den Dämpfen mit basischen Stoffen, Oxyden, Hydroxyden der Alkalien, alkalischen Erden und der Metalle ohne Druck auf etwa 200° erhitzt werden.

An Stelle von Wasserdampf ist Luft zu nennen, die ebenfalls bei erhöhter Temperatur die flüchtigen Körper mit überreißt. Der Nachteil der Verwendung von Luft, des Blasens, ist der Eintritt einer teilweisen Oxydation. Man wendet deshalb auch indifferente Gase an, zu denen Schwefelsäure-Anhydrit gehört, das Mills⁶⁾ zum Geruchlosmachen benutzt, indem er also SO₃ und Luft gebraucht.

Hemptinne⁷⁾ desodoriert dadurch, daß er in Bewegung gehaltenes Öl unter Durchdrücken von Wasserstoff elektrischen Glimmentladungen aussetzt.

W. Alexander fabriziert geruchlos ähnlich wie Rocca, wendet aber Dampf im Gegenstrom an. Während er Fett in einem Reinigungsturm über Füllkörper herabfließen läßt, streicht in entgegengesetzter Richtung Dampf.

Die Vereinigten chem. Werke Charlottenburg bewirken die Geruchlosigkeit von Fetten und Ölen, hauptäschlich aber von deren

¹⁾ D. R. P. 80935. — ²⁾ D. R. P. 209128, 17. Juli 1906 [19. März 1909]. — ³⁾ D. R. P. 219716, 20. Febr. 1909 [7. März 1910]. — ⁴⁾ D. R. P. 271060, 9. Nov. 1911 [2. März 1914]. — ⁵⁾ D. R. P. 294136, 5. Juni 1913 [14. Sept. 1916]. — ⁶⁾ D. R. P. 75567 — ⁷⁾ D. R. P. 169410.

Säuren, wobei sie zugleich entfärben, indem sie die Fette oder Fettsäuren, z. B. 100 kg mit 20 bis 30 kg Chlor bei 50° , versetzen. Wenn die Fettsäuren durchschnittlich 25 Proz. an Gewicht zugenommen haben, wird auf 250° erhitzt. Dabei tritt starkes Schäumen und Salzsäureabspaltung ein. Hierauf wird gewaschen und destilliert. Als Ausbeute werden 90 bis 95 Proz. angegeben. Diese dürfte aber vielfach geringer sein. Der Verf. hat bei Nachprüfung einen Verlust von 17 Proz. durch Chlorieren, Erhitzen und Waschen erhalten, 5 Proz. gingen beim Destillieren verloren, die Fettsäuren enthielten trotz guten Vakuums 6,2 Proz. Unverseifbares. Weiter hat sich gezeigt, daß der gleiche Erfolg auch mit viel geringerer Menge Chlor, 7 bis 10 Proz., zu erreichen ist.

Die Metallbank hat eine Anlage konstruiert, die beim Dämpfen des Öles ökonomisch arbeiten soll. Der Dampf, der aus dem Dampfgefäß austritt, wird kondensiert, indem er Frischdampf erhitzt, der in einem Kompressor gespannt und durch einen Überhitzerofen dem Dämpfer neu zugeführt wird (Abb. 126).

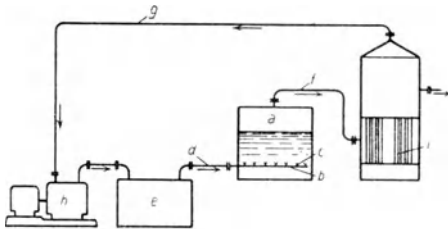


Abb. 126. Dämpfanlage der Metallbank.

Das Öl befindet sich in dem Bottich *a*. Der für die Reinigung erforderliche überhitzte Dampf wird durch ein Rohr *b* zugeführt und tritt durch eine

größere Anzahl Öffnungen *c* aus dem Rohre aus. Der durch das Rohr *f* entweichende Abdampf gelangt in das Heizsystem eines Verdampfers *i*, wo er kondensiert wird und etwa den gleichen Betrag eines etwas niedriger gespannten sekundären Dampfes erzeugt, der durch die Leitung *g* einem Kompressor *h* zugeführt wird. Durch die Kompression in dem Kompressor *h* findet bereits eine teilweise Überhitzung der Dämpfe statt. Für eine noch erforderliche restliche Überhitzung ist ein Überhitzer *e* vorgesehen, aus dem der überhitzte Dampf mittels der Leitung *d* dem Bottich *a* zugeführt wird. Der Kompressor *h* ist in der Abbildung als Turbokompressor dargestellt. Er kann selbstverständlich auch als Kolbenkompressor oder als Strahlapparat ausgebildet sein.

Die durch das Verfahren zu erzielenden wirtschaftlichen Vorteile seien in einem Zahlenbeispiel erläutert: Es handele sich um eine Ölsäurereinigung, bei der stündlich 10 000 kg überhitzter Dampf benötigt werden. Die Erzeugung dieses Dampfes in Dampfkesseln würde etwa 1550 kg Kohle erfordern, wobei eine Überhitzungstemperatur von 250° vorausgesetzt ist. Wird das vorstehend beschriebene neue Verfahren zur Anwendung gebracht und wird angenommen, daß die aus dem Kompressor austretenden Dämpfe eine Temperatur von 120° haben, so beträgt der Wärmebedarf des Überhitzers 650 000 WE, wofür 145 kg Kohle benötigt

werden. Nimmt man das erforderliche Kompressionsverhältnis des Dampfkompessors zu 1,5 an, so wird dessen Energiebedarf etwa 400 P.S. sein, der für den Betrieb des Kompessors benötigte Dampf erfordert für seine Erzeugung etwa 300 kg Kohle. Nach dem neuen Verfahren würden daher insgesamt 445 kg Kohle benötigt werden, das sind aber nur 29 Proz. des Verbrauchs bei dem bisher üblichen Betrieb.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Behandlung von Ölen u. dgl. mit überhitztem Wasserdampf unter Nutzbarmachung der latenten Dampfwärme in einem Heizsystem, dadurch gekennzeichnet, daß die latente Wärme des Abdampfes aus dem Reinigungsgefäß durch Kondensation zur Erzeugung einer äquivalenten Menge reinen Dampfes benutzt wird, der durch einen Kompressor gespannt und gegebenenfalls nach dem Durchleiten durch einen Überhitzer durch das Reinigungsgefäß gedrückt wird.

Die folgenden Patente bedürfen einer eingehenderen Würdigung, da sie nicht nur technische, sondern auch patentrechtliche Bedeutung haben. Technisch sind sie zu beachten, da die meisten Raffinerien nach ihnen arbeiten, ja schon im großen und ganzen danach arbeiteten, ehe die Patente herauskamen. Patentrechtlich interessieren sie, weil klarer wird, wie eng die Interessen bzw. die Erfindergedanken bei technischen Erfahrungen, die sich praktisch wirklich bewährt haben, nebeneinander liegen. Wie bei der Raffination durch Dämpfen, so besteht der Patentinteressenkonflikt auch bei der Fetthärtung. Die Patente unterscheiden sich voneinander sozusagen nur um Nasenlänge. Der Unterschied ist meistens nur künstlich konstruiert. Das allgemein übliche und bekannte Verfahren wird aber dadurch für den Techniker immer mehr eingeengt. Er fühlt sich so von Patenten umlagert, daß es ihn letzten Endes nicht mehr möglich ist, ohne Patentverletzung die einfachsten Arbeitsmethoden anzuwenden. Aus den im Wortlaut angeführten Patenten mag der Techniker ersehen, daß er eigentlich seit Jahren nach einem dieser Patente arbeitet. In den Patenten findet er erschöpfend alles allgemein über das Dämpfen der Öle zur Raffination Erwähnenswerte.

Das Verfahren von E. Wecker; die Patentschrift führt aus:

Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zur Abtrennung flüchtiger Stoffe von schwerer oder nicht flüchtigen Stoffen zum Gegenstand. Mit Hilfe des Verfahrens können z. B. Fettsäuren aus den gespalteten Neutralfetten der Seifenindustrie sowie solche aus den Soapstockfettsäuren des Handels, ferner Fettsäuren aus Tranen sowie Fettsäuren aus Speiseölen und Speisefetten entfernt werden. Ferner kann das Verfahren z. B. zum Abtrennen von Harzölen aus Harzen, flüchtigen Stoffen aus Braunkohlen- und Steinkohlenteeren, Rohpetroleum und anderen dienen.

Man hat bereits vorgeschlagen z. B. die Neutralfette zwecks Entfernung der Fettsäuren bei hoher Temperatur mit einem indifferenten permanenten Gase, insbesondere mit Wasserstoff zu behandeln und dabei dem durchgeleiteten Gasstrom solche Geschwindigkeit zu geben, daß die Abtreibung der Fettsäuren ohne Anwendung eines Vakuums erfolgt. Man hat ferner vorgeschlagen, durch die entwässerten Fettstoffe überhitzten Wasserdampf unter Anwendung niederen Druckes zu leiten, wodurch angeblich eine Herabsetzung der Destillationstemperatur der Fettsäuren auf 90 bis 150° C erzielt wird. Im Rahmen dieses Verfahrens sollen auch an Stelle des überhitzten Dampfes indifferente Gase, wie z. B. Wasserstoff oder auch gewöhnlicher Wasserdampf, von 100° C bei genügender Erhitzung des behandelten Fettes Verwendung finden können.

Ein Nachteil dieser Verfahren liegt darin, daß zur vollständigen Entfernung der Fettsäuren eine beträchtlich lange, oft stundenlange Behandlung erforderlich ist und daß die letzten Teile der Fettsäuren sich immer nur unter gleichzeitigem Verlust von Neutralfett bzw. unter Zersetzungs- oder Polymerisationserscheinungen, Vertiefung des Farbtons und anderen auf Schädigung des Fettes hindeutenden Begleiterscheinungen beseitigen lassen. Bei der Fettsäuredestillation z. B. darf deshalb der Neutralfettgehalt des Fettgemisches 12 Proz. nicht übersteigen.

Nach der vorliegenden Erfindung werden diese Nachteile vermieden und bei beliebig hohem Gehalt an Fettsäuren eine restlose Entfernung derselben unter Vermeidung aller schädlichen Nebenwirkungen auf das Fett dadurch erzielt, daß in das unter niedrigem Druck auf hohe Temperatur, zweckmäßig auf 250 bis 280° C, bei leichtflüchtigen Fettsäuren zweckmäßig z. B. auf 220 bis 250° C, erhitzte Öl Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol, Toluol, Alkohol usw., in möglichst feiner, zweckmäßig nebelartiger Verteilung eingeleitet oder eingeblasen werden, wobei gegebenenfalls als Transportmittel neutrale Gase, z. B. CO_2 , N_2 , oder Gemische solcher oder überhitzter Dampf oder auch trockener Satt-dampf dienen können. Die eingespritzten Flüssigkeitsteilchen kommen in dem hochoverhitzten Öle augenblicklich zur heftigen Expansion, indem das Öl auf die fein verteilten Flüssigkeitstropfen gewissermaßen als Verdampfer und gleichzeitig als Überhitzer für den gebildeten Dampf wirkt. Die Folge dieser heftigen und explosionsartigen Verdampfung der Flüssigkeit innerhalb des Öles ist ein augenblickliches Austreiben und Überdestillieren der Fettsäuren. Die in Form eines dichten Nebels abziehenden Fettsäuren haben eine Temperatur von 120 bis 150°. Die beschriebene Wirkung wird gefördert und beschleunigt durch Anwendung eines möglichst weit getriebenen Vakuums von z. B. 30 bis 40 mm Quecksilbersäule.

Es gelingt mit dem neuen Verfahren, die Fettsäuren restlos und in viel kürzerer Zeit zu entfernen, als es z. B. mit Hilfe einer Behandlung mit Gasen oder überhitztem Wasserdampf möglich ist. Der Vorgang der Entsäuerung spielt sich nach vorliegendem Verfahren in den der Einwirkung der eingespritzten Flüssigkeit ausgesetzten Teilchen momentan in der ganzen angewandten Ölmasse dementsprechend in wenigen Minuten ab, so daß bereits nach etwa 5 bis 10 Minuten dauernder Behandlung ein praktisch fettsäurefreies Produkt erzielt wird, während mit dem bisherigen Verfahren bei einer Behandlungsdauer von 60 bis 90 Minuten nicht annähernd dasselbe Ergebnis sich erreichen läßt. Die nach dem vorliegenden Verfahren behandelten Öle und Fette zeigen ferner keinerlei schädliche Nebenwirkungen, z. B. leiden sie nicht in der Farbe, auch treten keinerlei Polymerisationserscheinungen sowie kein Akroleingeruch auf, der auf etwaige Zersetzungsvorgänge hindeuten könnte. Das vorliegende Verfahren ist ferner auf Öle beliebigen Fettsäuregehaltes anwendbar, so daß sich Öle mit etwa 5 Proz. freier Fettsäure ebenso leicht und vollständig entsäuren lassen wie Öle mit einem Gehalt von 50 oder mehr Prozent an freier Fettsäure. Der Säuregehalt des nach dem vorliegenden Verfahren behandelten Öles beträgt zunächst zwischen 0,1 und 0,3 Proz. freier Fettsäure, was einer praktisch quantitativen Entsäuerung entspricht. Dieses Ergebnis wie überhaupt die Möglichkeit wirksamer Entsäuerung durch Einspritzen von Flüssigkeit ist überraschend, da bekanntlich z. B. die Fettspaltung der Seifenindustrie unter anderem durch Erhitzen von Neutralfett mit Wasser erreicht wird. Bei dem vorliegenden Verfahren ist also die Wirkung des fein verteilten Wassers auf das hochoverhitzte Öl unter Anwendung des Vakuums eine ganz andere.

Zum Einblasen des Wassers oder Flüssigkeitsnebels kann man indifferentere Gase, wie Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder auch Gemische solcher Gase, z. B. ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff, wie es aus den von Sauerstoff befreiten Abgasen von Kesselfeuerungen und dergleichen Anlagen erhalten wird, benutzen. Ferner kann auch überhitzter Dampf mit Vorteil als Träger des Flüssigkeitsnebels verwandt werden. Besonders wirkungsvoll ist auch die Verwendung von nassem Sattdampf bzw. von mit Wasserstaub oder Flüssigkeitsbläschen oder Nebel beladenem Dampf von höherer Temperatur, zweckmäßig z. B. mit Temperaturen von 100 bis 180°, und dem entsprechenden Druck angewandt bzw. ein Gemisch von überhitztem Dampf und Sattdampf oder überhitztem Dampf, Sattdampf und Flüssigkeitsstaub, das z. B. in bekannter Weise durch Einspritzen von kaltem oder vorgewärmtem Wasser in überhitztem Dampf von hoher Spannung erzeugt werden kann. In solchem Falle können, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, die Formen des überhitzten Dampfes und des Sattdampfes kurze Zeit

nebeneinander bestehen. Es ist also bei dieser Ausführungsform des Verfahrens Sorge dafür zu tragen, daß das Gemisch von überhitztem Dampf und nassem Sattedampf oder von überhitztem Dampf, Sattedampf und Wasser bzw. Flüssigkeitsnebel unmittelbar nach oder während seiner Entstehung in das hochehitze Gut eingeblasen wird.

Ausführungsbeispiele:

1. In einem heizbaren, vakuumdichten Behälter oder in mehreren derartigen hintereinandergeschalteten Behältern wurden insgesamt 2 kg eines Erdnußöles von 13 Proz. Fettsäuregehalt auf 280° C erhitzt und auf dieser Temperatur gehalten. Hierauf wurde unter gleichzeitiger Erzeugung eines Vakuums von etwa 30 mm Quecksilbersäule durch eine Anzahl geeignet gestalteter, in die einzelnen Gefäße mündender Düsen ein Strom von in Kohlensäure suspendiertem Wasserstaub zweckmäßig im vorgewärmten Zustand eingeleitet. Die in dichten Nebeln entweichenden Fettsäurebrüden wurden in einem Kondensator aufgefangen. Nach einer Behandlung von etwa 5 bis 8 Minuten Dauer betrug der Fettsäuregehalt des Öles noch 0,2 Proz. freie Fettsäure.

Bei zweckmäßiger Regelung des Ölzu- und -abflusses konnte man einen kontinuierlichen Ölstrom durch den Apparat leiten, der an der Austrittsstelle beständig den erwähnten Fettsäuregehalt von 0,2 Proz. zeigte.

2. Kokosfett mit einem Fettsäuregehalt von 7 Proz. wurde entsprechend Beispiel 1 auf 250° C erhitzt und mit einer Mischung von Wasserstaub von etwa 100° und überhitztem Dampf von 150° und 2 $\frac{1}{2}$ Atm. Druck behandelt, die kurz vor der Eintrittsstelle des Gemisches hergestellt war. Die Entsäuerung des Fettes vollzog sich bereits in etwa 3 Minuten vollständig, so daß ihr Gehalt an Fettsäure unter 0,1 Proz. gesunken war.

3. Sesamöl von 5 Proz. Fettsäure wurde wie im Beispiel 1 auf 270° erhitzt und hierauf mit nassem Sattedampf von 130° bzw. mit einem Gemisch von gewöhnlichem trockenem Sattedampf mit Wasserstaub während 8 bis 10 Minuten behandelt. Nach dieser Zeit betrug der Fettsäuregehalt noch etwa 0,3 Proz.

4. Leinsamenöl von 5 Proz. Fettsäure wurde auf 270 bis 280° erhitzt und hierauf mit Alkoholdämpfen bzw. einem Gemisch von Alkoholdämpfen und neutralen Gasen 30 bis 40 Minuten behandelt. Nach dieser Zeit betrug der Gehalt an freier Fettsäure noch etwa 0,8 bis 0,9 Proz. Ein besonderer Vorzug des vorstehend beschriebenen Verfahrens liegt außer seiner Anwendbarkeit für Ausgangsstoffe beliebigen Fettsäuregehalts bzw. beliebigen Gehalts an anderen zu entfernenden flüchtigen Bestandteilen und außer der erzielten Beschleunigung der Wirkung darin, daß man die zu reinigenden oder zu trocknenden Gemische in kontinuierlichem Strome durch den Apparat leiten und behandeln kann.

Um eine möglichst weitgehende und schnelle Reinigungs- oder Trennungswirkung zu erzielen, ist es zweckmäßig, die Abmessungen bzw. die Kapazität der Elemente der Apparatur, insbesondere der Mischgefäße oder Reaktionsbehälter nicht zu groß zu wählen.

Eine besonders vorteilhafte Wirkung des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß z. B. bei gewissen Speiseölen, wie Sesamöl, Erdnußöl usw., infolge der Expansionswirkung der momentan verdampfenden Flüssigkeitsteilchen eine Ausflockung etwa vorhandener kolloidal gelöster Eiweißkörper und Farbstoffe eintritt, eine Wirkung, die z. B. bei dem bekannten Desodorationsverfahren mit überhitztem Wasserdampf sich nicht beobachten läßt.

In manchen Fällen, so z. B. bei der Behandlung von Ausgangsprodukten von hohem Harzgehalt, wie z. B. von Baumwollsaatöl, läßt sich das vorliegende Verfahren auch mit anderen Maßnahmen, wie z. B. mit dem bekannten Alkaliverfahren, kombinieren.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung flüchtiger Stoffe von schwerer oder nicht flüchtigen, z. B. von Fettsäuren aus Ölen oder Fetten, dadurch gekennzeichnet, daß in das auf höhere Temperatur, zweckmäßig z. B. 220 bis 280° C, erhitzte, unter niederem Druck, zweckmäßig z. B. 30 bis 40 mm Quecksilbersäule, stehende Gut, z. B. das Öl, geeignete Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol, Toluol, Alkohol usw., in feiner, vorteilhaft nebelartiger Verteilung und zweckmäßig im vorgewärmten Zustand eingeleitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger der fein verteilten Flüssigkeiten neutrale Gase, wie Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder überhitzter Dampf, oder Gemische solcher, zweckmäßig mit erhöhter Temperatur verwandt werden.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger der fein verteilten Flüssigkeit ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff verwandt wird, das aus den von Sauerstoff befreiten Abgasen von Kesselfeuerungen u. dgl. Anlagen gewonnen ist.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nassen Sattdämpfe geeigneter Flüssigkeiten oder ihre Mischung mit überhitzten Dämpfen oder neutralen Gasen verwandt werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Produkte bzw. die Öle oder Fette in flüssigem Zustand in kontinuierlichem Strome durch hintereinandergeschaltete Reaktionsgefäße von zweckmäßig geringer Füllung unter solcher Regelung der Geschwindigkeit geleitet werden, daß die abfließenden Produkte von den flüchtigen Anteilen praktisch befreit sind.

Das Verfahren von A. von Sigmund:

Das vorliegende Verfahren bezweckt, in erster Reihe aus rohen, vegetabilischen oder tierischen Fetten und Ölen die bei gewöhnlichem Druck und beim Siedepunkt des Wassers weder für sich noch mit Wasserdampf oder indifferenten Gasen destillierbaren Fettsäuren, wie freie Ölsäure, Palmitin- und Stearinsäure, ohne wesentliche Zersetzung der neutralen Glyceride teilweise oder vollständig zu entfernen und die abdestillierten, gewöhnlich als nicht flüchtig bezeichneten Fettsäuren behufs weiterer Verarbeitung zu sammeln. Das Verfahren ist aber im allgemeinen auch für die Destillation nicht flüchtiger Fettsäuren verwendbar.

Von den gewöhnlich als nicht flüchtig bezeichneten Fettsäuren ist es bekannt, daß man diese für sich nur bei sehr hoher Temperatur und gewöhnlich unter teilweisen Zersetzungserscheinungen zu destillieren vermag. So z. B. findet man nach Dr. L. Ubbelohde und Dr. F. Goldschmidt, „Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette“, 1910, 3. Band, 1. Teil, Seite 175, daß bei gewöhnlichem Druck die Palmitinsäure bei 339 bis 356° C und die Stearinsäure bei 359 bis 383° C siedet, beide aber dabei bereits Zersetzungen erleiden. Die Ölsäure ist bei gewöhnlichem Druck überhaupt nicht destillierbar, sondern nur bei einem Druck von 100 mm Quecksilbersäule bei 285 $\frac{1}{2}$ bis 286° C.

Stas (l. c.) erkannte bereits im Jahre 1865, daß diese nicht flüchtigen Fettsäuren mit Wasserdampf bei wesentlich niedrigeren Temperaturen destillierbar sind, und zwar die Palmitinsäure bei 170 bis 180° C, die Ölsäure bei 200 bis 210° C und die Stearinsäure bei 230 bis 240° C.

Da aber der Siedepunkt der Fettsäuremischungen höher liegt als jener der einzelnen Fettsäuren, wird in der Praxis der Stearinfabrikation, wo das Verfahren heute bereits in allgemeiner Verwendung steht, zur Destillation der Fettsäuregemenge eine etwas höhere Temperatur angewendet, als sich aus obigen Angaben von Stas für die einzelnen Fettsäuren berechnen läßt. In gut geleiteten Betrieben beginnen die genügend gereinigten Fettsäuren bei etwa 220° C zu destillieren, behufs vollständiger Destillation steigert man die Temperatur bis auf 250° C.

Manche rechnen mit noch höheren, bis 300° C reichenden Temperaturen, was mit der Reinheit der Fettsäuren im Zusammenhang steht.

Aus der Praxis und aus der Literatur ist aber bekannt, daß die bei dieser verhältnismäßig noch immer hohen Temperatur vor sich gehende Destillation nur dann glatt und ohne unangenehme Nebenreaktionen verläuft, wenn die Fettsäuren möglichst geringe Mengen unzersetzter Glyceride enthalten. Aus diesem Grunde ist man bei der Fettspaltung bestrebt, in den gespaltenen freien Fettsäuren nicht mehr als 4 bis 6 Proz. neutrales Fett zu haben, und in dem Maße, wie die freien Fettsäuren destillieren, ersetzt man dieselben durch frische, rohe Fettsäuren, wobei man darauf achtet, daß im Rückstand niemals mehr

als 10 bis 12 Proz. neutrales Fett enthalten sind. Ist dies eingetreten, so muß der Rückstand wieder einer Fettspaltung unterworfen werden, und erst dann wird derselbe weiter verarbeitet. Es mußte also sowohl aus der Praxis wie auch aus der Fachliteratur gefolgert werden, daß man die freien Fettsäuren aus Ölen und Fetten, die der Hauptmasse nach aus neutralen Glyceriden bestehen, unter derartigen Umständen ohne Zersetzung und Verschlechterung der neutralen Glyceride nicht entfernen kann. Aus diesem Grunde findet die Destillation der Fettsäuren, die in der Stearinfabrikation verbreitet ist, bei der Entsäuerung der Öle und Fette bisher keine Anwendung.

Die Entfernung der in den rohen, vegetabilischen und tierischen Fetten enthaltenen, nicht flüchtigen Fettsäuren wurde bisher allgemein durch Neutralisation bewirkt, wobei, je nach den angewendeten Basen, Seifen von verschiedenen Eigenschaften entstanden, welche von den neutralen Fetten und Ölen getrennt werden mußten. Dieses Verfahren hat u. a. den Nachteil, daß besonders bei viel freie Fettsäuren enthaltenden vegetabilischen Ölen bei der Filtration der gebildeten Seifen wesentliche Mengen Öl in der Seife verbleiben. Nach den Erfahrungen der Praxis hält nämlich die Seife in diesem Falle etwa eine solche Menge des neutralen Öles zurück, welche der Menge der Seife gleich ist. Auf dieser Grundlage kann man daher bereits aus einem 25 Proz. freie Fettsäure enthaltenden Öle höchstens 50 Proz. raffiniertes Öl erhalten, ein Rohöl mit 50 Proz. freier Fettsäure aber ist überhaupt nicht mehr raffinierbar. Ein weiterer Übelstand besteht darin, daß der zur Hälfte aus neutralen Glyceriden bestehende Seifenrückstand wieder verseift werden muß, falls aus demselben Kernseife hergestellt werden soll. Will man aber die in demselben enthaltenen Fettsäuren für andere Zwecke verwenden, so erfordert die gemeinschaftliche Zersetzung der Glyceride und der Seifen mehrere Prozesse.

Alle diese Schwierigkeiten werden gemäß dem vorliegenden Verfahren dadurch vermieden, daß man die freien, nicht flüchtigen Fettsäuren in einem einzigen Vorgang, unter hohem Vakuum und mit überhitztem Wasserdampf oder mit indifferenten Gasen destilliert und sammelt, wobei gleichzeitig auch die Geruchverbesserung des entsäuerten Fettes oder Öles stattfindet und die gegebenenfalls vorhandenen Eiweißstoffe koagulieren. Sonach ist insgesamt nunmehr noch ein einziger Filtrationsvorgang erforderlich. Sollte jedoch auch eine Entfärbung nötig sein, dann wird das Produkt vor dem Filtrieren noch mit einem Entfärbungsmittel behandelt und dann filtriert.

Die Durchführung des Verfahrens soll durch nachstehendes Beispiel erläutert werden:

Rohes Maisöl mit einer Säurezahl 90, welches auch suspendierte Verunreinigungen enthält und zufolge seines Gehaltes von etwa 45 Proz.

freier Fettsäure ganz salbenartig ist, wird filtriert und dann in einem geeigneten Gefäß, z. B. Fraktionierkolben, durch Zuführung von überhitztem Wasserdampf auf etwa 110 bis 140° C unter Kondensation des abziehenden Wasserdampfes erhitzt. Dieser Vorgang muß so lange fortgesetzt werden, bis das Öl vollständig getrocknet ist, da dasselbe sonst bei der nachfolgenden Luftverdünnung stark aufschäumt. Ist die Feuchtigkeit aus dem Öle vollständig ausgetrieben, so schaltet man am Ende des Kühlers eine stufenweise immer stärker werdende Luftverdünnung ein. Mit der Erhöhung des Vakuums beginnt die Destillation der nicht flüchtigen Fettsäuren, die sich bereits im Kühlrohr abscheiden und mit dem Kondenswasser in die Vorlage laufen. Bei einem Druck von etwa 350 bis 250 mm Quecksilbersäule (410 bis 510 mm Luftverdünnung) gelingt es, sämtliche freien Fettsäuren bei einer Temperatur von 120 bis 140° C abzudestillieren und in der Vorlage, auf dem Wasser schwimmend, zu sammeln. Diese Fettsäuren können dann nach Wunsch entweder nach dem bekannten Carbonatverfahren auf Seife verarbeitet werden, oder aber man kann die Fettsäuren, mit Alkohol esterifiziert, für Speisezwecke oder andere gewerbliche Zwecke verarbeiten. Das entsäuerte Maisöl hat seinen unangenehmen Geruch verloren, und die Eiweißstoffe sind koaguliert. Da seine Farbe noch dunkel ist, wird es mit Tonsyl entfärbt und filtriert. Das gewonnene Produkt wird demnach in einem einzigen Prozeß entsäuert, desodoriert und von den Eiweißstoffen getrennt. Das gewählte Beispiel bezieht sich auf ein Öl, welches nach den derzeit üblichen Raffiniervverfahren für Speisezwecke gewerblich überhaupt nicht verarbeitbar ist, da es im besten Falle 10 Proz. des Rohöles ergeben würde. Demgegenüber erhält man nach dem beschriebenen Verfahren eine theoretische Ausbeute von 55 Proz. neutralen Öles, welches gemäß den Versuchsergebnissen auch annähernd erreicht wird. Außerdem werden die gesamten nicht flüchtigen Fettsäuren beinahe vollständig zurückgewonnen und können besonders verarbeitet werden.

Der gleiche Zweck kann auch erreicht werden, wenn man statt überhitzten Dampfes mit einem Dampf von 100° C oder mit indifferenten Gasen bei einer zweckentsprechenden Temperatur arbeitet. In diesen Fällen muß man aber das Öl mittels einer äußeren Wärmequelle auf entsprechende Temperatur erhitzen. Ein Vorteil der indifferenten Gase liegt darin, daß man, z. B. beim Arbeiten mit Wasserstoff, gleichzeitig auch die Entfärbung erreicht.

Die Höhe des Vakuums, bei welchem das Verfahren mit Vorteil ausführbar ist, kann zwischen etwa 360 mm und 250 mm Quecksilbersäule variieren, was einer Destillationstemperatur von etwa 150 bis 90° C entspricht.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Destillation im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf in der Stearinindustrie an und für sich

zwar bekannt ist, aber es wurde damit wie dies z. B. Ubbelohde in seinem oben angeführten Werke (3. Band, 1. Teil, S. 199) erwähnt, nicht eine weitgehende Herabsetzung der Siedetemperatur, sondern vielmehr eine Ersparnis an Dampf oder Heizmittel bezweckt. Denn während man beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck die 1,5- bis 2,5 fache Menge der destillierten Fettsäuren an Wasserdampf verbraucht, schätzt man im Falle der Anwendung des Vakuums die Menge des verbrauchten Wasserdampfes gleich der Menge der destillierten Fettsäuren. Der Kohlenverbrauch beträgt auf 100 kg destillierte Fettsäure berechnet, bei gewöhnlichem Druck etwa 50 kg, beim Arbeiten im Vakuum aber kaum 30 kg (l. c. S. 200).

Genaue Angaben über die in der Stearinindustrie verwendete Luftverdünnung stehen zwar nicht zur Verfügung, jedoch kann man aus der Bemerkung Ubbelohdes (l. c. S. 199), wonach infolge des Vakuums der Siedepunkt um kaum 10 bis 15° C herabgesetzt wird, was gegenüber der bei der Destillation der nicht flüchtigen Fettsäuren unter gewöhnlichem Druck üblichen Temperatur von etwa 220 bis 300° C eine nur sehr geringe Herabsetzung bedeutet, mit Sicherheit folgern, daß man in der Praxis bei der Destillation nicht flüchtiger Fettsäuren unter Vakuum unverhältnismäßig geringere Luftverdünnungen und höhere Temperaturen angewendet hat als bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung, wo eine Verdünnung von etwa 350 mm Quecksilbersäule und eine Temperatur von etwa 120° C sich am vorteilhaftesten bewährt hat.

Es ist demzufolge unzweifelhaft, daß die Neuheit des Gegenstandes vorliegender Erfindung darin liegt, daß es unter Anwendung einer stärkeren Luftverdünnung als bisher üblich gelingt, die Destillationstemperatur der nicht flüchtigen Fettsäuren mit etwa 100 bis 150° C herabzusetzen. Dieser Umstand hat besonders bei der Entsäuerung der Fette und Öle eine ausschlaggebende Bedeutung. Denn in Gegenwart von Wasserdampf erleiden die Glyceride bereits bei Temperaturen über 150° C merkliche Zersetzungen, die insbesondere darin zur Geltung kommen, daß die derart behandelten Öle einen Geruch nach Akrolein und einen unangenehmen Geschmack besitzen.

Die erfolgreiche Ausführbarkeit des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung war um so weniger vorauszusehen, als Ubbelohde (l. c. S. 199), augenscheinlich von rein theoretischen Überlegungen ausgehend, die gemeinsame Verwendung des hohen Vakuums und des überhitzten Wasserdampfes überhaupt für unausführbar hält, da seiner Ansicht nach die großen Dimensionen der Vakuumapparate, die starke Ausdehnung des überhitzten Wasserdampfes und das Schäumen des Rohmaterials die Verwendung höheren Vakuums nicht gestatten. Demgegenüber wurde gefunden, daß man das Gleichgewicht zwischen der

Luftverdünnung unter Anwendung des überhitzten Wasserdampfes durch entsprechende Regelung des Dampfeinlaßventils herstellen kann, das Überschäumen des Öles aber durch die vorherige Entwässerung vollständig verhindert wird. Die Möglichkeit der praktischen Ausführung ist demnach gegeben. Trotzdem und obwohl die Ölraffinerien gewöhnlich ähnliche Vakuumapparate und Verfahren zur Desodorisierung verwenden, wie die Zuckerfabriken, wurde niemals versucht, mit stärkerem Vakuum zu arbeiten und die nicht flüchtigen Fettsäuren bei niedriger Temperatur mit Wasserdampf zu entfernen, welcher Umstand außer der oben angeführten und allgemein verbreiteten Ansicht Ubbelohdes unzweifelhaft dadurch zu erklären ist, daß man bisher gar nicht daran dachte, daß die nicht flüchtigen Fettsäuren unter hohem Vakuum bereits bei Temperaturen von 90 bis 150° C destillierbar sind.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung der freien, nicht flüchtigen Fettsäuren aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen oder zur Destillation nicht flüchtiger Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man durch die Fettstoffe nach ihrer Entwässerung überhitzten Wasserdampf bei derart hohem, zweckmäßig bis etwa 360 bis 250 mm Quecksilbersäule steigendem Vakuum leitet, daß die Fettsäuren bei 90 bis 150° C überdestillieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von überhitztem Wasserdampf gewöhnlichen Wasserdampf durch das zu entsäuernde Gemenge leitet und zur Erreichung der erwünschten Temperatur eine äußere Wärmequelle benutzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Wasserdampf indifferente Gase, z. B. Wasserstoff, anwendet.

Das Verfahren von W. Adrani.

Die bekannten Verfahren zum Reinigen von Ölen zur Erhöhung ihrer Eignung für technische oder Nahrungsmittelzwecke bestehen im wesentlichen im Entsäuern, d. i. im Entfernen der in den natürlichen Ölen in mehr oder weniger starkem Maße vorhandenen freien Fettsäuren. Diese Behandlung hat zur Folge, daß mit den freien Fettsäuren auch noch andere Bestandteile der Öle, z. B. Farbstoffe und Schleimbestandteile, fortgehen. Zur Vervollständigung der Reinigung läßt man vielfach noch eine Behandlung mit Bleicherde oder Kohle folgen, wohl auch noch eine solche mit überhitztem Wasserdampf, mitunter bei gleichzeitiger Anwendung eines Vakuums.

Es wurde nun gefunden, daß man weit bessere Ergebnisse erzielen kann, wenn man die Einwirkung von Bleicherde oder Kohle mit der bisher stets getrennt von ihr ausgeführten Behandlung mit überhitztem

Wasserdampf — oder an seiner Stelle mit einem indifferenten Gase — verbindet, wobei man ebenfalls auch noch von einem Vakuum Gebrauch machen kann. Durch eine gleichzeitige Einwirkung der Bleicherde usw. mit dem Dampf werden viele in den Ölen vorhandene unangenehme Bestandteile zu Stoffen mit niedrigem Molekulargewicht zersetzt, die dann mit dem Dampf abziehen. So wird z. B. das im Sesamöl vorhandene Sesamin in Sesamöl und einen aldehydartigen Körper gespalten. Bei anderen Ölen treten analoge, teilweise noch unbekannte Umsetzungen ein. So behandelte Öle eignen sich besonders für Speisezwecke, für Fetthärtung und für die Herstellung farbloser Seifen sowie überhaupt für alle Zwecke, bei denen eine ganz besondere Reinheit der Öle von Wichtigkeit ist.

An Stelle von Bleicherde oder Kohle kann man auch Oxyde oder Silikate von Kobalt, Eisen, Nickel, Kupfer und Mangan gebrauchen.

Eine besonders günstige Wirkung erhält man durch die eben genannten Metalle selbst in fein verteiltem Zustand, sei es, daß sie für sich oder auf einem Träger angewendet werden, in welcher letzteren Form man sie z. B. durch Reduktion aus ihren Salzen oder Oxyden erhält.

Die Behandlung wird zweckmäßig so lange fortgesetzt, bis im Kondenswasser bzw. Destillat keine Aldehyde mehr nachweisbar sind.

Beispiele:

1. 100 kg Soyaöl werden gemischt mit 1 kg Frankonitbleicherde und während einer Stunde im Vakuum mit einem starken Dampfstrom bei 220° behandelt, bis sich in dem Kondensat keine Carbonylverbindungen mehr nachweisen lassen. Man läßt im Dampfstrom erkalten und erhält nach dem Abfiltrieren ein fast geschmackloses Fett.

2. 100 kg Sesamöl werden gemischt mit 3 kg eines Eisenoxydkatalysators, welcher hergestellt ist durch Niederschlagen von 200 Teilen Eisensulfat mit Soda auf 100 Teile reiner Kieselsäure, und werden während 5 Stunden im Vakuum bei etwa 180° mit einem starken Dampfstrom behandelt, bis das Kondensat keine Carbonylreaktion mehr gibt. Der Geschmack des so behandelten Öles ist ausgezeichnet. Wenn man das Fett spaltet und nachher destilliert, bekommt man ganz farblose Fettsäuren, die sich auch beim Lagern an der Luft nicht wieder verdunkeln, was bei den Sesamölfettsäuren sonst meist der Fall ist.

3. 100 kg Kokosöl werden gemischt mit 1 kg eines Eisenoxydkatalysators, welcher hergestellt ist durch Niederschlagen von 200 Teilen Eisensulfat mit Soda auf 100 Teile reiner Kieselsäure, und werden während 3 Stunden unter vermindertem Druck mit einem Wasserstoffstrom behandelt bei 150°C. Nach Abfiltrierung und Abkühlung bekommt man ein fast geschmackloses Fett.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Fetten und Ölen mit pulverförmigen, den Ölen gegenüber neutralen Stoffen und Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dampfbehandlung der mit den pulverförmigen Stoffen, z. B. Bleicherde, Kohle o. dgl., versetzten Fette oder Öle so lange, gegebenenfalls im Vakuum, fortsetzt, bis die Carbonylreaktion im Destillat ganz oder fast verschwunden ist.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als pulverförmige Zusatzstoffe Metalle, wie z. B. Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, deren Oxyde oder Silikate in fein verteilter Form, gegebenenfalls auf Trägern, verwendet.

3. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß an Stelle von Wasserdampf indifferente Gase, mit Ausnahme von Wasserstoff, gegebenenfalls unter Benutzung von zweckmäßig indifferenten Trägern für die in den Ölen gegenüber neutralen Stoffe verwandt werden.

4. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 2, darin bestehend, daß an Stelle von Wasserdampf indifferente Gase verwandt werden, mit der Maßgabe, daß im Falle der Verwendung von Wasserstoff unter Bedingungen, bei welchen eine Wasserstoffanlagerung an das Fett oder Öl nicht stattfindet, z. B. unter Verwendung indifferenter Träger, gearbeitet wird.

Die Patentanmeldung der Firma A. Schultze & Co., Ölfabrik Halle a. S., deren Anspruch lautet:

1. Verfahren zur Reinigung von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen in rohem oder vorbehandeltem Zustand, dadurch gekennzeichnet, daß vor der nach bekannten Methoden erfolgenden Veredelung die sogenannten nicht flüchtigen Fettsäuren in höchstens etwa 50 bis 90 mm betragendem Vakuum durch Dampf oder Heißdampf so schnell abdestilliert werden, daß der nicht saure Teil unverändert bleibt, wobei die Temperatur der Destillationsmasse bis zu der Temperatur gesteigert wird, bei der der nicht saure Anteil sich praktisch zu verändern beginnt, und die etwa 200 bis 220° beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillationszeit durch innigste Mischung von Dampf und Fett oder Öl und durch Vermehrung der Dampfmenge auf 10 bis 20 Minuten herabgesetzt wird.

Nach allem ist die Arbeitsweise: Entschleimen, Entsäuern, Bleichen und Dämpfen in einem Arbeitsgang, bei vielen Ölen mit bestem Erfolg durchführbar. Naturgemäß ergaben sich in der Praxis im Laufe der Zeit kleine Änderungen in der Kombination, nach denen gearbeitet wurde, ohne daß man daran dachte, dafür Patentschutz zu erstreben. Man betrachtete die gemachten Erfahrungen vielmehr einfach als kleine „tours des mains“ und letzten Endes als Fabrikgeheimnis.

Raffinationsanlagen.

Die vorstehend beschriebenen Arten der Raffination finden in der Praxis nicht einzeln statt, sondern je nach der Art und der Verwendungs-



Abb. 127 a.
Entsäuerungsapparat.



Abb. 127 b.
Waschgefäß.



Abb. 127 c.
Bleichgefäß.

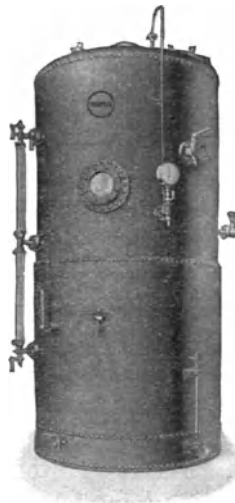


Abb. 127 d.
Dämpfer.



Abb. 127 e. Kühlgefäß
mit Vorlage.

zwecke des Öles werden mehrere dieser Methoden hintereinander an demselben Öle angewandt, um es für den Verwendungszweck, vor allem für Speisewecke brauchbar zu machen. Die Raffinationsanlagen ent-

halten daher, zu einem Ganzen zusammengestellt, eine Reihe von Apparaten, in denen meist folgende drei Operationen stattfinden:

1. wird entsäuert und gewaschen,
2. wird gebleicht und filtriert, und
3. wird desodorisiert.

2. und 3. werden manchmal vertauscht. Auch versucht man nach neueren Patenten Bleichung und Desodorisierung in einem Apparat und in einem Arbeitsgang durchzuführen; es sind sogar Vorschläge gemacht worden, auch die Entsäuerung in einem Topfe vorzunehmen.

Bei der Prüfung dieser Vorschläge hat der Verfasser einen Vorteil von Bedeutung bei dem Vertauschen des Prozesses 2. und 3. nicht

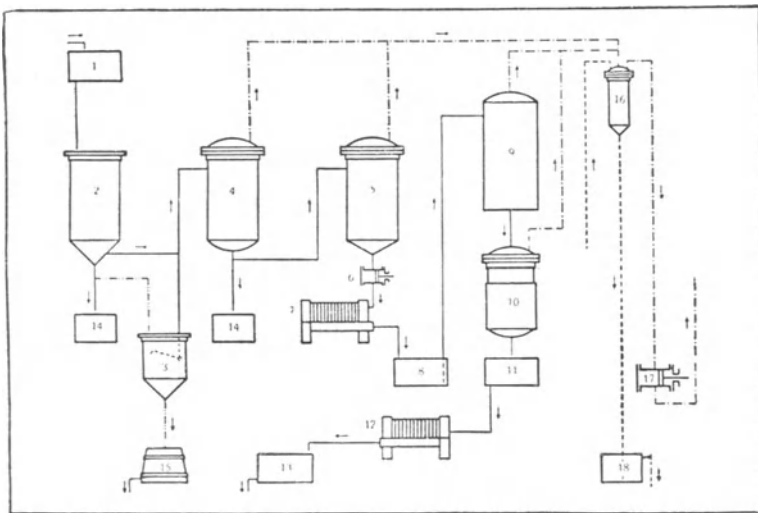


Abb. 128. Raffinationsanlage System Borsig.

gefunden. Dagegen ist es möglich, die Raffination, Bleichung und Desodorisierung von Ölen mit niederem Säuregrad, die an sich nicht so dunkel gefärbt sind, in einem Apparat genau so durchzuführen wie in drei Operationen nacheinander. Das so raffinierte Öl war von dem in drei Operationen raffinierten Öle nicht zu unterscheiden. Der Raffinationsverlust aber war um fast 30 Proz. geringer.

Trotz des eben Gesagten basiert die Konstruktion der Raffinationsanlagen heute noch fast durchweg auf folgenden Teilen:

1. Entsäuerungsapparat, Ausführung nach dem Typ von Borsig (Abb. 127a),
2. Waschgefäß (Abb. 127b),
3. Bleichgefäß (Abb. 127c),
4. Dämpfer (Abb. 127d),
5. Kühlgefäß mit Vorlage und fast allgemein auch mit Vakuumpumpe (Abb. 127e),
6. Filterpresse und, da der nötige, hoch überhitzte Dampf meist nicht vorhanden ist, auch noch mit
7. einem Überhitzerofen.

Raffinationsanlage System Borsig. Eine normale Raffinationsanlage zeigt die (Abb. 128). An Hand des dazugehörigen Arbeitsschemas (Abb. 129) sei der Arbeitsgang einer Raffination kurz beschrieben. Aus-

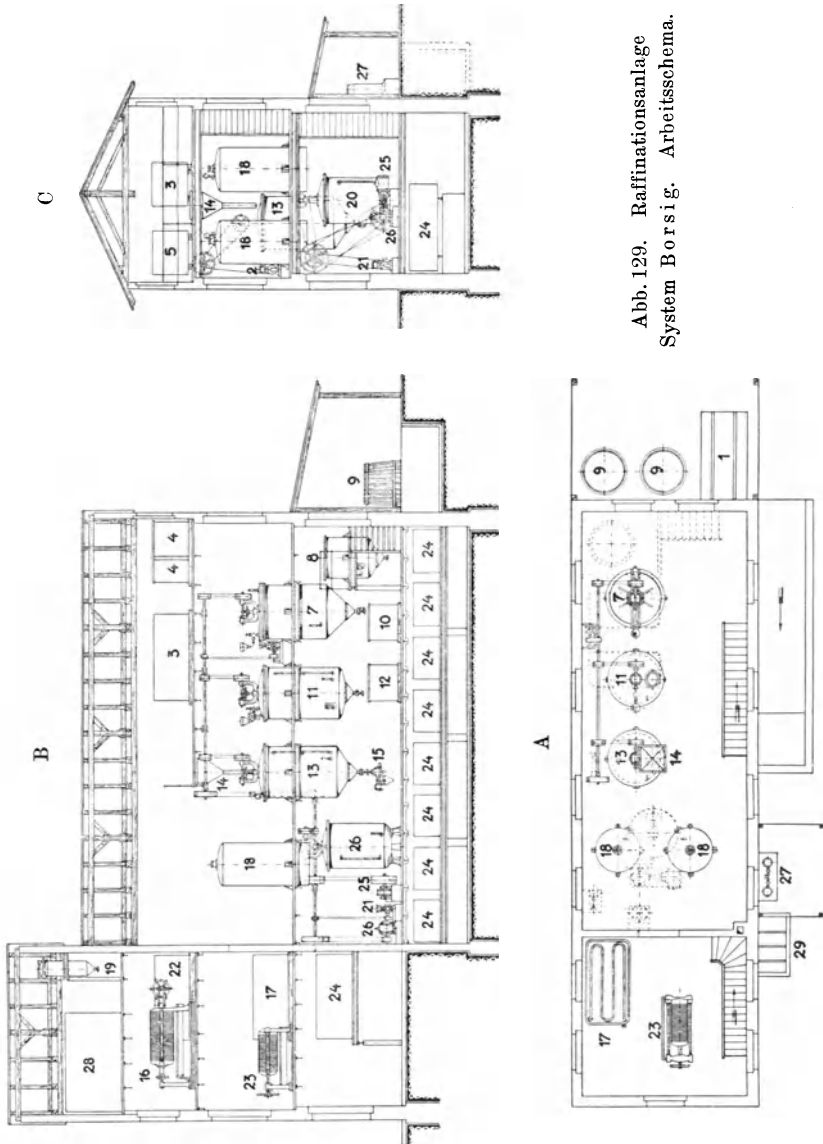


Abb. 129. Raffinationsanlage System Borsig. Arbeitsschema.

gehend von dem im Grundriß A unter 1 eingezeichneten Rohölbehälter, der gewöhnlich nicht nur für Kokosöl, sondern auch sonstige Öle mit hohem Stockpunkt, mit einer Heizschlange versehen ist, wird das Öl durch die Rohölpumpe nach dem in dem Aufriß B mit 3 bezeichneten Rohölbehälter in die Höhe gedrückt, von wo es in den Entsäureungsapparat 7

abgelassen wird, wo ihm aus 4 Lauge, entsprechend der festgesetzten Säurezahl, zugesetzt und nach kräftigem Einrühren dieser Lauge aus dem benachbart liegenden Bottich gesättigte Kochsalzlösung zugegeben wird, um das Absetzen des Soapstockes zu ermöglichen. Aus 7 wird das Öl mit der Vakuumleitung nach dem geschlossenen Wäscher 11 gesaugt, um dort einmal mit wenig Wasser heiß und zwei bis dreimal lauwarm gewaschen zu werden. Der Soapstock wird in den Behälter 10 abgelassen, die Waschwässer in 12, wo sie zur Abscheidung von Seife und Öl etwas angesäuert werden. Das Öl wird gewaschen und getrocknet, indem man das Vakuum an den Behälter 11 anlegt und unter Rühren das Wasser abdestilliert. Das so getrocknete Öl wird wiederum mit dem Vakuum in den Behälter 13, den Bleichapparat, gesaugt, wo es mit der aus der Vorprüfung ermittelten Menge, 1 bis 5 Proz. seines Gewichtes, Bleicherde versetzt wird. Man erwärmt nun und rührt 1 bis 2 Stunden, wobei die

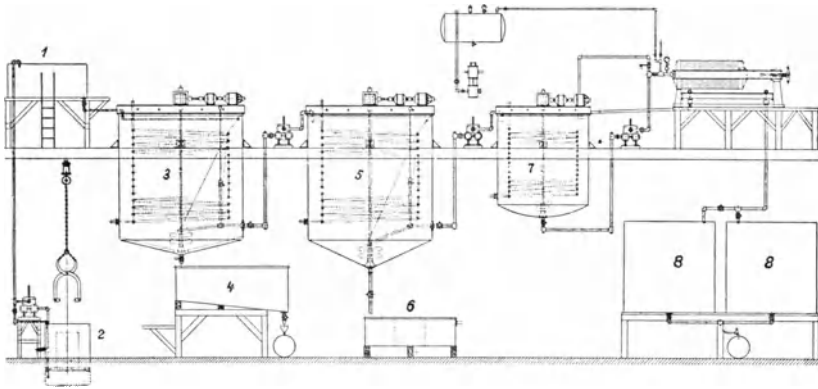


Abb. 130. Raffinationsanlage der Allbright-Nell Co.

Temperatur zunächst auf 80 und die zweite Hälfte mindestens einige Grade über 100 gehalten wird. Ohne absetzen zu lassen, wird das Öl dann durch die Pumpe 15 nach der Filterpresse 16 direkt oder nach dem Behälter 22 geschafft. Von hier geht es nach dem Desodorisierapparat 18, wo es auf ungefähr 150° durch die eingelegten Dampfschlangen erhitzt wird, worauf man durch die offene Dampfschlange unter stetem Rühren den direkten überhitzten Dampf hindurchtreibt und das Öl zur Vermeidung von Luftzutritt unter Anwendung von Vakuum damit rasch auf eine Temperatur von 250 bis 300° bringt. Durch das Hindurchpressen des Dampfes werden die Geruchsstoffe mit übergerissen, die sich in der Vorlage sammeln und aus dieser von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Das Öl selbst wird in den Ölkühler 20 abgelassen, um hier noch, bis es abgekühlt ist, unter Vakuum zu bleiben und dann kalt in die Standbehälter 24 abgelassen zu werden.

Die in Amerika und anderwärts gebauten Raffinationsanlagen gleichen der eben beschriebenen. In der Ausführungsform wird der Konstrukteur

natürlich kleine Änderungen finden. Die Abb. 130 gibt schematisch den Aufriß für eine Raffinationsanlage, wie sie die Allbright-Nell Co. baut. Von dem Lösebottich für das Alkali wird die Alkalilösung durch eine Pumpe nach dem Zulaufbottich für den Neutralisationskessel gefüllt. Unter dem Neutralisationsgefäß liegt das Gefäß für den Soapstock. Das Öl wird durch eine weitere Pumpe nach dem Wasch- und Absatzgefäß gefördert, unter dem sich ein Bottich für die Waschwässer befindet. Aus dem Waschgefäß bringt abermals eine Pumpe das Öl nach dem Bleichkessel, von dem aus es eine dritte Pumpe durch die Filterpresse nach den Lagerbehältern schafft. Die Desodorisieranlage (Abb. 131) befindet sich getrennt von der Neutralisier- und Bleichanlage. Die Abb. 131

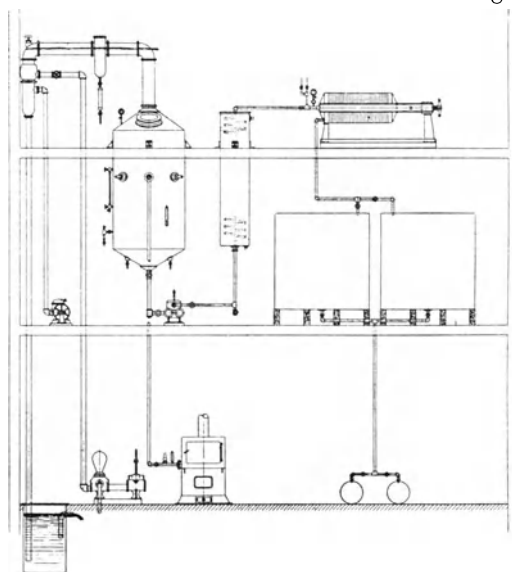


Abb. 131. Desodorisieranlage der Allbright Nell Co.

zeigt den Kessel zum Dämpfen, den Überhitzerofen, die Vorlage für die abdestillierten Bestandteile und den Einspritzkondensator. Das gedämpfte Öl wird mit einer Pumpe durch ein Kühlgefäß, und dann durch die Filterpresse in die Lagerbehälter befördert. Die Unterschiede von der Borsig-Anlage bestehen nur darin, daß der Antrieb der Rührwerke direkt durch den Motor, allerdings unter Zwischenschaltung eines Reduziergetriebes, geschieht; ein Vorteil, da die Riemen in den heißen Räumen meist stark leiden, für den nur luftgekühlten Motor aber ein Nachteil, wenn er auf den immerhin 100° erwärmten Kesseln aufmontiert ist. Das Zwischenschalten nur eines Kühlers an Stelle eines Kühlgefäßes ist für kontinuierliches Arbeiten unpraktisch, da der Dämpfkessel zu lange durch die Filtration beansprucht ist. Während die Borsig-Anlage den Transport des Öles mit dem Vakuum bewerkstelligen kann, ist für die Allbright getrennt gebaute Anlage jeweils eine Pumpe notwendig.

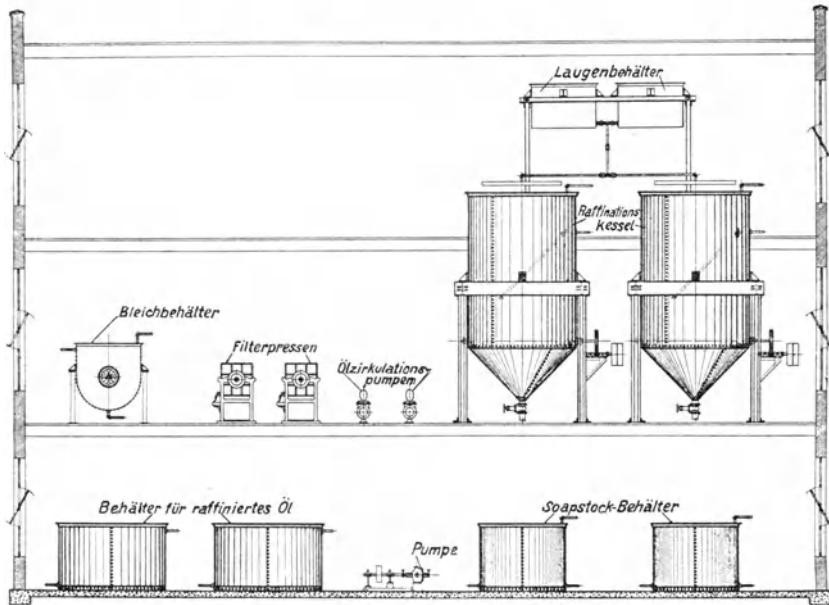


Abb. 132. Raffinationsanlage nach Carrigüe.

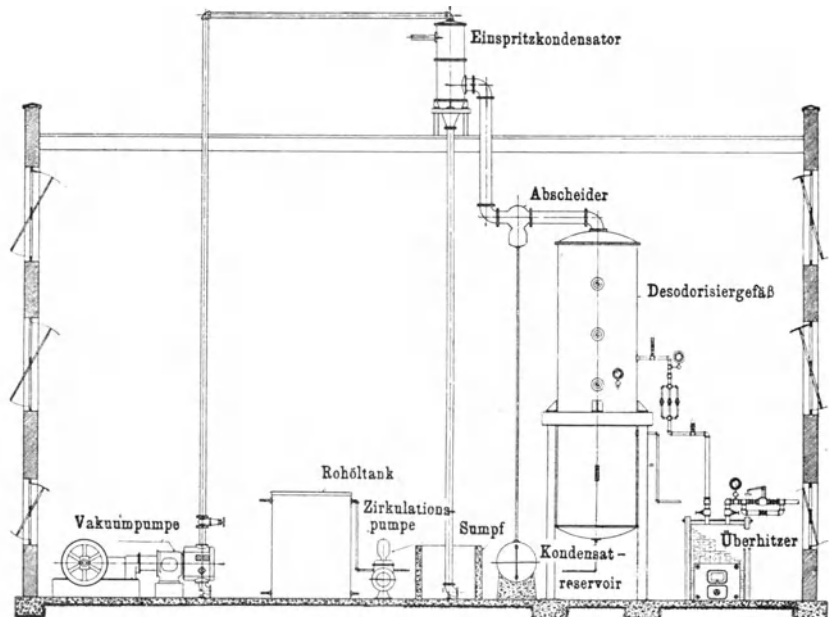


Abb. 133. Desodorisieranlage nach Carrigüe.

Die Raffinationsanlage nach Carrigüe (Abb. 132) unterscheidet sich von der Allbright Konstruktion nicht wesentlich. Die Entsäuerung wird in Bottichen vorgenommen, die ihren Antrieb seitlich unten haben, so daß oben die Öffnungen der Tanks frei sind. Das Bleichgefäß hat hier

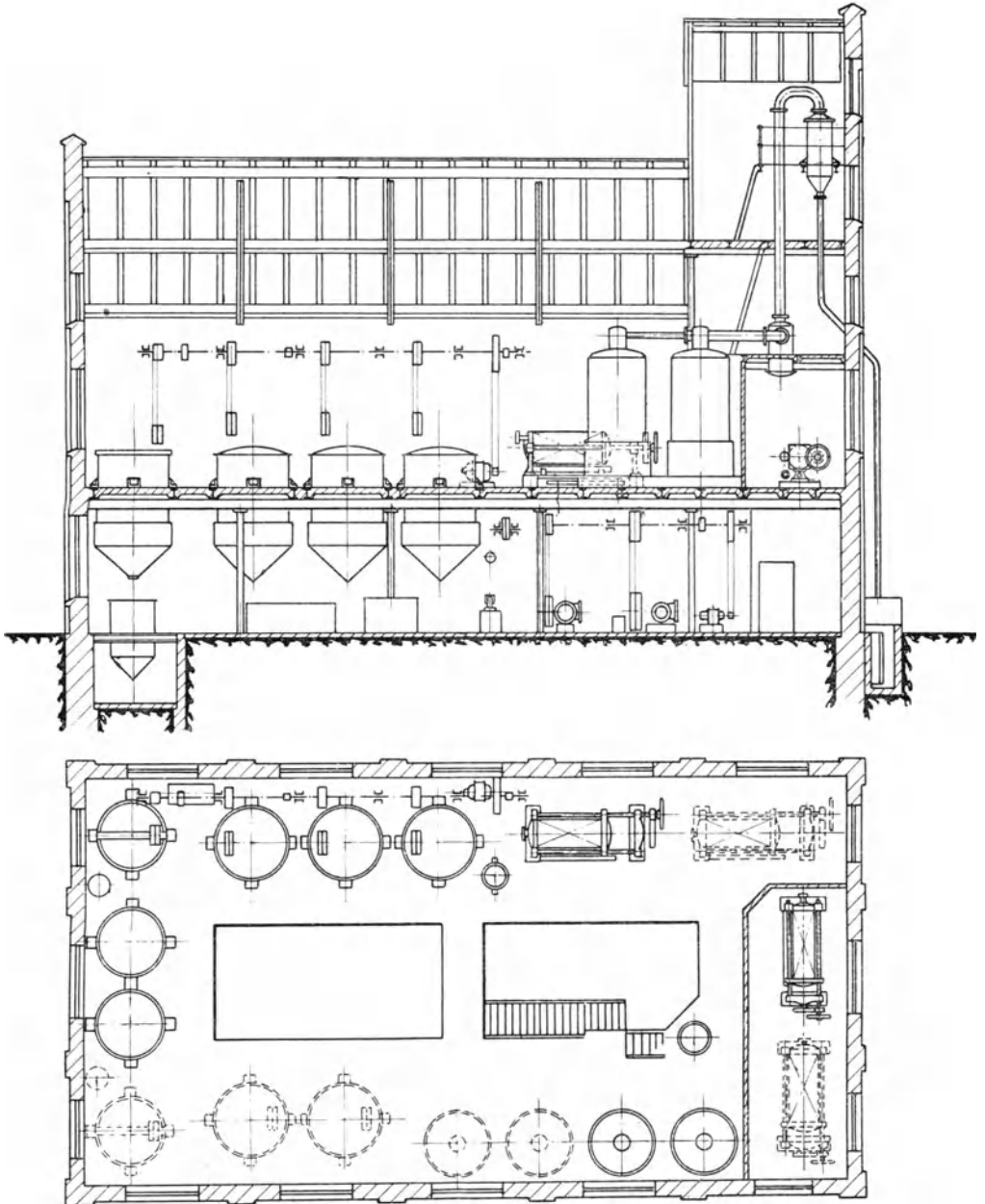


Abb. 134. Ölraffinationsanlage der Harburger Eisen- und Bronzwerke.

nicht die Form der Neutralisiergefäße, es ist ein länglicher Trog, in dem ein horizontal die ganze Troglänge einnehmendes Rührwerk liegt. Die Desodorisieranlage (Abb. 133) ist die gleiche wie bei Allbright (Abb. 131).

Die Abb. 134 zeigt im Grundriß und Aufriß den Plan einer vollständigen Ölraffinationsanlage der Harburger Eisen- und Bronzwerke.

Sechstes Kapitel.

Pflanzliche Fette und Öle.

Trocknende Öle.

Leinöl.

Rohstoff: Der Same des Flachsens (*Linum ussitatissimum*), der zur Familie der Linaceen gehört. Die verschiedenen Handelssorten der Leinsaat sind: La Plata-Leinsaat, Bombay-Leinsaat, Kalkutta-Leinsaat, russische Asowsche Saat, baltische Leinsaat, rumänische Leinsaat, nord-amerikanische Leinsaat.

Der Ölgehalt der einzelnen Saaten schwankt je nach der Erntezeit und der Länge der Lagerung entsprechend der Austrocknung der Saat. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Leinsaat ist:

Wasser	6— 8,3 Proz.
Rohprotein	22—26 „
Rohfett	34—40 „
Stickstofffreie Extraktstoffe	27—30 „
Rohfaser	2— 3 „
Asche	3,2— 4,5 „

Gewinnung des Öles. Vorbereitung: Die Saaten, die früher sehr oft, namentlich aus Rußland und Südamerika, vielfache Verunreinigungen, besonders Unkrautsamen, Knöterichsamen, Hanf-, Labkraut-, Cruciferensamen enthielten, sind heute nur wenig verunreinigt, da sie größtenteils schon am Gewinnungsort einer Vorreinigung unterzogen werden. Wenn diese in den Ölfabriken jedoch noch notwendig ist, so geschieht sie durch Rund- und Flachsiebe mit oder ohne Ventilatoren. Die noch vorhandenen Knöterich- und Cruciferensamen werden, bei dem meist sehr geringen Prozentsatz, nur selten durch Trieure ausgeschieden. Das Schälen der Leinsaat ist vielfach vor der Pressung versucht worden; schon 1884 wurde darauf in England ein Patent genommen.

Das Mahlen für die Pressung, bisweilen auch die Extraktion, geschieht durch Walzenstühle, seltener durch Kollergänge, die noch dort benutzt werden, wo eine Zweitpressung stattfindet und die gebrochenen Kuchen erster Pressung nochmals gemahlen werden.

Die Gewinnung des Öles, gleichgültig, ob es sich um Speiseleinöl handelt oder um technisches Öl, findet fast stets durch Pressen statt. Man verwendet, besonders in Amerika, offene Etagenpressen; die neueren Betriebe benutzen jedoch fast durchgängig auch dort wie in Deutschland moderne Seiherpressen. Die Anderson-Presse hat sich gut eingeführt.

Meiner Erfahrung nach ist diese aber rationell nur verwendbar, wenn eine nachträgliche Extraktion des ausgestoßenen gepreßten Mehles vorgenommen wird. Das Speiseleinöl wird kalt gepreßt, während für technisches Öl ein Anwärmen des Preßgutes auf 60 bis 70°, manchmal sogar bis 90° stattfindet, das in den beschriebenen allgemein verwendeten Wärmepfannen vor sich geht. Bei den Anderson-Pressen erwärmt sich die Saat durch die Reibung und den Preßdruck von selbst um 10 bis 20°, worauf beim Vorwärmen Rücksicht zu nehmen ist. Bei Benutzung der Etagenpressen enthalten die Kuchenränder auch bei der Zweitpressung noch beträchtliche Mengen Öl, weshalb die Kuchen, welche aus der Presse kommen, beschnitten und die abgeschnittenen Ränder erneut zerkleinert dem frischen Preßgut beigegeben werden. Daß die Extraktion bei Herstellung des Leinöls heute noch wenig angewandt ist, hat seinen Grund zum Teil darin, daß die Betriebe noch von früher her ihre Preßanlagen besitzen, und weil die Abnehmer für die entölte Saat, die Landwirte, stets noch eine, wenn auch unbegründete Vorliebe für Preßkuchen haben. Ein technischer Grund, daß die Extraktion vielleicht des hohen Schleimgehaltes dieser Saat wegen nicht durchführbar wäre, ist nicht vorhanden. Wenn die Saat gut trocken ist, bietet die Extraktion keine Schwierigkeit; das erhaltene Öl ist sogar reiner und schleimfreier als das warm gepreßte.

Das erhaltene Rohöl wird sofort nach der Pressung filtriert. Die Filtration ist bei dem von der Anderson-Pressen gewonnenem unbedingt nötig, da besonders trübes eiweißreiches und so zum Ranzigwerden neigendes Öl anfällt. Für technisches Öl ist die Beseitigung des Schleimgehaltes erforderlich. Der Schleim im Öle hat wenig von den chemischen organischen Schleimstoffen dem Eiweiß ähnlichen Verbindungen. Der Leinölschleim besteht aus Erdalkaliphosphaten. Seine Entfernung, die früher durch Ablagerung, Selbstausflockung vor sich ging, geschieht durch möglichst rasches Erhitzen des Leinöls auf etwa 300°. Dabei läßt man das Öl entweder ganz ruhig, oder man rührt es stark mit wenig Luft und setzt bei 300° geringe Mengen Erdalkali in basischer Form zu, wodurch die Phosphate leichter ausfallen sollen. Der Gehalt an Phosphaten ist im Verhältnis zu den voluminös aussehenden Fällungen gering, er beträgt nur etwa $\frac{1}{4}$ Proz.

Für das „Brechen“ oder „Ausflocken“ sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Verfahren und Mittel vorgeschlagen worden.

So entschleimt Mulder mit Holzkohle, andere durch wasserentziehende Stoffe, wasserfreie Alkalicarbonate sowie gut getrocknete Bleicherden. Die Praxis hat sich jedoch, soweit überhaupt entschleimt wird, zu der Entschleimung durch Erhitzen entschieden. Das Beseitigen der gelatinösen Flocken geschieht in der Hauptsache durch Filterpressen, seltener in Zentrifugen. Leinöl wird auch in den Ölmühlen schon ge-

bleicht; in gleicher Weise verfährt man durchweg mit Bleicherden. Nach den mir gemachten Angaben braucht man für normales Leinöl, das entschleimt werden soll, 3 bis 5 Proz. Floridaerde, 2 bis 3 Proz. Frankonit und ebensoviel Tonsil.

Verwendung. Man unterscheidet im Handel Speiseleinöl und technisches Leinöl, roh und raffiniert, wobei die Raffination zumeist auf die erwähnte Entschleimung, seltener auch auf Bleichen beschränkt ist. Das Speiseleinöl ist in manchen Gegenden noch an Stelle sonstiger Speisefette im Gebrauch, wie z. B. an Stelle des Olivenöles in Italien. Der Verbrauch geht jedoch ständig zurück, da selbst in jenen entlegenen Gegenden wie im Baltikum und Rußland heute an Speisefett höhere Ansprüche gestellt werden und überall Margarinefabriken entstehen. Das technische Öl findet vor allem Verwendung für Seifen (Schmierseifen), für Firnisse und Ölfarben, zur Herstellung guter Druckschwärze und zu Lithographenfirnis. Immer größere Mengen werden als Zusatzmittel zu Kautschuk, Linoleum, Linkrusta und Wachsleinand gebraucht.

Holzöl.

Rohstoff: Die Samen des Ölfirnisbaumes (*Aleurites cordata*), zur Familie der Euphorbiaceen gehörend. Der in vielen Abarten vorkommende Baum findet sich in Japan und China. Den vielen Varietäten werden zusammen mit den Früchten die verschiedensten Lokalnamen gegeben. Der Holznußsame besteht aus einer Steinschale und einem gelbweißen Kern, wobei die Hälfte des Gewichts auf die Schale und die Hälfte auf den Kern zu veranschlagen ist. Der Ölgehalt der ganzen Samen beträgt 25 bis 29 Proz., der Kerne allein 48 bis 57 Proz. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Kerne ist:

Wasser	4 — 6	Proz.
Rohprotein	19 — 22	„
Rohfett	48 — 57	„
Stickstofffreie Extraktstoffe	12 — 17	„
Rohfaser	2,5— 3	„
Asche	3,5— 4	„

Gewinnung des Öles. Die Gewinnung des Öles im Produktionslande der Frucht, Japan und China, in Tausenden von kleinen landwirtschaftlichen Betrieben vorgenommen, ist eine äußerst primitive. Die Früchte des Holzfirnisbaumes, die in der Form und im Aussehen unseren Äpfeln gleichen, werden in eisernen Pfannen über direktem Feuer geröstet, wobei die Hülsen aufspringen und die Samen frei werden. Diese werden von Hand oder mit Steinwalzen, die von Tieren gedreht werden und an unsere alten Kollergänge erinnern, zerquetscht. Das Pressen findet zum Teil noch in Keilpressen statt; es haben aber auch schon eiserne Pressen einfacher Konstruktion Eingang gefunden. Da von dem

Holzöl jährlich in China allein 200 000 Tonnen gewonnen werden, so ist bei dem technischen Tiefstand der Gewinnungsweise für die Ölmühlenindustrie hier noch ein besonders weites Feld zu bearbeiten. Man hat die Samen bereits auf besonderen Entschälmaschinen geschält und bei warmer Pressung aus den durch Walzenstühlen vorher gemahlene Kernen, die fast bis 100° vorgewärmt waren, 46 bis 48 Proz. Öl in Seierpressen erhalten. Wenn das Trocknen der Frucht durch moderne Trockenanlagen vorgenommen wird, ist selbst das Öl, das warm gepreßt ist, blaßgelb. Von den in China und Japan gepreßten Ölen ist nur das kalt gepreßte hellgelb, das zweiter Pressung orangegelb und bedeutend dickflüssiger. Ist schon die Gewinnungsart eine primitive, so ist es die Raffination ebenso. Sie besteht einzig im Absetzenlassen der mechanischen Verunreinigungen. Ein Desodorisieren des Öles, das schon Ulzer versucht und auch vom Verfasser in einem gewöhnlichen Dämpfer vorgenommen wurde, ergab folgendes Resultat: In der Vorlage sammelte sich, wie auch bei anderen Ölen, ein dünnflüssiges Destillat an, das sehr starken Geruch hatte, und das man als die Hauptmenge der Geruchsträger des Öles betrachten konnte, denn das Öl roch nur noch ganz gering. Kristallinische Abscheidungen in Ölen wurden nicht gefunden, jedoch schied sich nach längerem Stehen ein flockiger Bodensatz ab. Das Öl selbst war nach dem Dämpfen bedeutend dickflüssiger. Beim Erhitzen des wasserfreien Öles trat sehr schnell ein Gelatinieren ein, viel rascher als bei dem zur Kontrolle miterhitzten ungedämpften Öle. Beim Liegen des Öles auf Uhrgläsern an der Luft trat der Holzölgeruch wieder mehr hervor, wurde aber auch nach monatelangem Stehen nicht mehr so intensiv als der des rohen Öles wahrgenommen. Die Gelatinierung tritt sehr unregelmäßig auf, sie ist in keiner Weise geklärt.

Verwendung: Als trocknendes Öl findet das Holzöl dem Leinöl analoge Verwendung; es wird besonders im Produktionslande selbst zum Streichen fast aller Geräte aus Holz benutzt. Es dient zum Streichen der Schiffe und wird hier vor der Verwendung für Firnis und Farben, wie Leinöl, gekocht. Weiter gebraucht man es noch als Brennöl, für welche Zwecke es aber eigentlich völlig ungeeignet ist, da es unter starker Rußentwicklung und ohne helleuchtende Flamme brennt, wobei es noch dazu reizende Dämpfe entwickelt. Zur Herstellung von Kitt, Klebstoffen und der chinesischen Tusche leistet es gute Dienste. Der schwarze Farbstoff der Tusche ist nichts anderes als der Ruß aus verbranntem Holzöl. Bei uns und in anderen Kulturländern dient Holzöl vor allem zur Herstellung von Lacken. Hochwertigere Lacke, Lokomotivlacke, Automobil- und Kutschenlacke, sowie die feineren Bootslacke, haben als Firnisgrundlage ein Gemisch aus Leinölfirnis und gekochtem Holzöl, wobei der Holzölgehalt entsprechend der Härte, die man dem Lacke geben will, wächst. Bei manchen Lacken besteht die Grundlage

fast ganz aus gekochtem Holzöl. Im Handel unterscheidet man zwei Sorten, das hellgelbe, kalt gepreßte und das orangegelbe, warm gepreßte Holzöl. In China und Japan gibt es noch eine dritte Sorte, die hauptsächlich aus Satz besteht und für Rußherstellung Verwendung findet.

Mohnöl.

Rohstoff: Der Same der Mohnpflanze (*papaver somniferum*), zur Familie der Papaveraceen gehörend. Man unterscheidet weißen, blauen, grauen und schwarzen Mohn. Die Handelssorten benennt man gewöhnlich nach dem Herkunftsland: europäische Saat aus Deutschland, Österreich und in geringeren Mengen aus den baltischen Provinzen, levantinische Saat und ostindische Saat.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des Mohnsamens ist:

Wasser	4,5—14 Proz.
Rohprotein	12,5—22 „
Rohfett	40 —54,5 „
Stickstofffreie Extraktstoffe	15 —17 „
Rohfaser	6 —16 „
Asche	5 — 6 „

Gewinnung des Öles. Die Mohnsaaten sind im allgemeinen durch fremde Saaten wenig verunreinigt; nur findet man meist, daß ein Gemisch der verschiedenen Mohnsorten vorliegt. Da die Mohnkörner eine rauhe Oberfläche haben und die primitive Erntung zur Folge hat, daß die Saat verschmutzt, so muß die Saat vor der Pressung, besonders für Speiseöl, unbedingt vor dem Mahlen und Pressen gereinigt werden. Die Reinigung der Saat von dem anhaftenden Schmutz und der Erde geschieht zunächst durch Absieben und dann durch Bürsten in Bürstemaschinen. Wenn die Saat feucht ist, muß sie beim Einkommen unbedingt getrocknet werden, da sie sonst selbst bei Speicherung in niederen Schichten schimmeln, und das Öl für Speisezwecke unbrauchbar wird.

Das Zerkleinern der Mohnsamen erfolgt im allgemeinen auf Walzenstühlen. Die Gewinnung des Öles findet durch Pressen und hauptsächlich durch moderne Seiherpressen statt. Da das Mohnöl in seiner Hauptmenge Speisezwecken dient, so wird stets zweimal gepreßt. Die erste Pressung findet kalt statt, für die zweite Pressung wird der wiedergemahlene Kuchen in den Pfannen auf 70 bis 80° vorgewärmt. Da Mohnöl ein trocknendes Öl ist, so muß es vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt werden, weil es sonst bei längerem Lagern leicht ranzig wird und zudem durch Sauerstoffaufnahme einen firnisartigen Geschmack erhält. Das Speiseöl wird keiner anderen Reinigung als des Absetzens unter Filtration unterworfen. Das dunklere heiß gepreßte Öl, das oft auch Leinöl zugemischt wird, wird öfter vom Verbraucher gebleicht verlangt.

Verwendung: Da 80 Proz. des Mohnöls kalt gepreßt sind, wird dieses als Speiseöl und für pharmazeutische Zwecke benutzt. Das heiß gepreßte dient mit Leinöl gemischt für feine Firnisse. Hie und da wird es auch noch als Brennöl benutzt, sowie zur Seifenherstellung verwendet.

Sonnenblumenöl.

Rohstoff: Der Same von der Sonnenblume (*Helianthus annuus*), im Handel häufig mit Sonnenblumenkernen bezeichnet, obgleich die Saat doch aus der ganzen Frucht, aus Kernen und Schale besteht. Man kennt in der Hauptsache zwei Handelssorten, russische und ungarische Saat, daneben in geringeren Mengen italienische und deutsche Saat. Die Hauptmenge der Saat kommt aus Südrußland, aus dem Gebiet der großen Flüsse, insbesondere aus der Wolgagegend. Der Ölgehalt der einzelnen Saaten ist natürlich auch hier schwankend, zwischen 22 bis 36 Proz. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist:

Wasser	2,5—13 Proz.
Rohprotein	13,5—19 „
Rohfett	23 —36 „
Stickstofffreie Extraktstoffe	13,5—21 „
Rohfaser	23 —33 „
Asche	2,5— 4 „

Gewinnung des Öles. Die Saat wird in kleineren und technisch weniger gut ausgestalteten Betrieben noch heute ungeschält gepreßt, ja sogar in kontinuierlichen Anderson-Pressen, wobei dann allerdings oft fast die Hälfte des Öles im Kuchen zurückbleibt. In rationelleren Betrieben wird jetzt allgemein geschält. Das Schälen geschieht fast durchweg in Mahlgängen, sogenannten Schälgängen. Die Saat wird vorher geputzt und sortiert. Die Größe der einzelnen Früchte ist sehr verschieden; sie schwankt zwischen 5 mm bis 8 mm Breite und 8 mm bis 16/17 mm Länge. Es ist infolgedessen nicht möglich, die Samen unsortiert zu schälen. Gewöhnlich werden sie durch Siebzylinder in drei Größen geteilt, aber auch bei so weitgehender Sortierung wird noch nicht immer eine vollständige Entschälung erreicht, obwohl die schwere Trennung mehr Schuld der nachfolgenden Separatoren als des Mahlganges selbst ist. Die Einstellung der Steine zueinander erfordert eine gewisse Sorgfalt. Von ihr hängt es ab, ob die Trennung später gut oder weniger gut ausfällt, wenn nämlich Kern und Schale zu sehr zerdrückt sind, ist die spätere Trennung erschwert. Für das leichte Entschälen ist es wesentlich, daß die Saat nicht zu zäh, d. h. gut trocken ist. Im allgemeinen bleiben immer noch bis zu 10 Proz. Schale bei den Kernen. Diese werden nicht störend empfunden, man hält sie sogar zum besseren Pressen und leichteren Abfließen des Öles für notwendig. Einen Schälgang für Sonnenblumen, wie eben beschrieben,

zeigt die Abb. 135. Die Maschine besteht aus einer feststehenden und einer rotierenden Mahlscheibe, die teils aus gleichem Material wie die Steine der Mühlen hergestellt, teils künstlich mit einer Lage Kunststeinmasse belegt sind. Die Saat wird oben durch einen Trichter

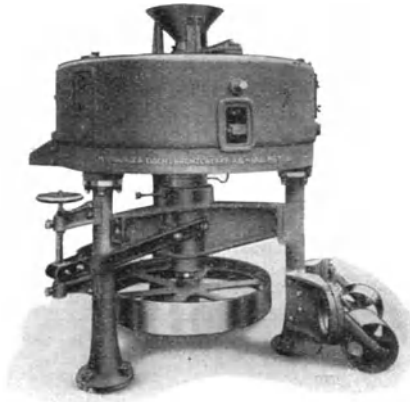


Abb. 135. Schälgang für Sonnenblumen.

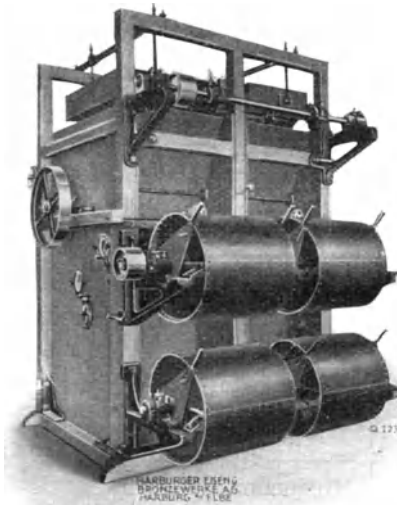


Abb. 136. Separator für Sonnenblumensaat.

zentral eingeführt, beim Rollen nach außen geknackt und durch die Furchengänge dem Umfang zugeführt, wo sie durch eine Öffnung, herausfällt. Der Antrieb erfolgt, wie ersichtlich, von unten. Die Abb. 136 zeigt die Trennvorrichtung des Schalen- und Kerngemisches, bei der die Sichtung durch einen regulierbaren Windstrom geschieht. Die feinen und leichten Teile werden schon von dem ersten Gebläse abgeblasen, während die schwereren Teile einen zweiten Windstrom kreuzen müssen, durch welchen eine Nachseparation erfolgt. Die feinen, zuerst abgeblasenen Teile werden, bevor sie durch den ersten und zweiten Windstrom ins Freie oder in die Staubkammer geblasen werden, durch eine verstellbare Jalousie geblasen, wo die schwereren feinen Teilchen, die aus zermahlten Kernen bestehen, noch abgefordert werden. Die Maschine (Abb. 136) ist zweiteilig gebaut. Jeder Teil hat eine eigene Aufgabevorrichtung und arbeitet für sich getrennt. Die Abb. 137 zeigt Grundriß und Querschnitt durch eine Sonnenblumenschäl-

anlage mit Schüttel- und Auslesesieben, von denen die entsprechenden Samengrößen in verschiedene Vorratskasten für die drei verschiedenen eingestellten Schälmaschinen kommen. Die gebrochene Frucht kommt in die Separatoren, wo sie in Staub und Schalen, die in dem großen Staub- und Schalenkasten zu Boden fallen, getrennt wird: in 1. die durch den Querwindstrom ausgeschiedenen mitgerissenen Kerne, 2. in die unge-

als Kriterium für die Reinheit des Öles dient. In Rußland hat man sogar früher die Samen etwas angeröstet, um den von den Verbrauchern beliebten Geschmack zu vertiefen. Die Zweitpressung erfolgt überall warm. Das Wärmen geschieht in Dampfpfannen auf 70 bis 80°. Zum Pressen finden heute in den meisten Betrieben Seiherpressen Verwendung. Zur Extraktion sind verschiedene kleinere Firmen geschritten, die die an sich nicht billigen Schälanlagen sparen wollen.

Man kann die drei Öle nach der Herstellungsart deutlich unterscheiden:

1. Das kalt gepreßte Öl ist hellgelb mit geringem Geruch und nur vorn auf der Zunge etwas scharf schmeckend.

2. Das warm gepreßte Öl ist bedeutend dunkler, dunkelgelb bis gelbbraun, hat gleich nach dem Erkalten, auch wenn es wasserfrei ist, einen Flor und flockt nach einiger Zeit immer mehr oder weniger aus.

3. Das extrahierte Öl liegt in der Farbe zwischen beiden, ist aber im Geschmack ziemlich scharf.

Verwendung: Kalt gepreßtes Sonnenblumenöl wird im Produktionslande selbst als Tafel Speiseöl verwendet. Für die Verwendung zu Margarine an Stelle von Sesam- oder raffiniertem Cottonöl muß es raffiniert werden. Die Entfernung der kratzenden Bestandteile des warm gepreßten Öles bot lange Zeit große Schwierigkeiten; es ist jedoch möglich, durch ein spezielles Verfahren — Dämpfung unter gewissen Zusätzen — ein für die Speisefettindustrie brauchbares geschmackfreies Öl herzustellen. In Rußland findet es noch, als Ersatz für Olivenöl, zum Einlegen von Fischen Verwendung. In der Technik wird es vor allem zur Herstellung von Seife, wobei es sich wie Cottonöl verhält, gebraucht. Es darf auch für gute Seifen nicht mehr als zu einem Drittel des Fettansatzes verwendet werden. Bei der Fabrikation hochgefüllter Seifen — Eschweger und Oranienburger Typ — spielt es in Rußland und den Grenzstaaten eine Rolle. Zu Schmierseife wird es an Stelle von Leinöl oder mit ihm zusammen benutzt. Textilseifen werden in Rußland vielfach davon hergestellt, wie wohl überhaupt der ganze Anfall an russischem Öle im Lande verbraucht werden dürfte. An Stelle einer Mischung mit Leinöl wird es auch geblasen und zu Firnis verwendet. Das Spalten des Sonnenblumenöls auf freie Fettsäure ist meines Erachtens aus zwei Gründen unzweckmäßig, einmal ist das Sonnenblumenöl dünnflüssig und enthält dementsprechend auch nur geringe Mengen fester Fettsäuren; und weiter fallen die flüssigen Fettsäuren gewöhnlich sehr dunkel aus, was weniger der Fettsäure selber als im Öl sich findenden Farbstoffen zuzuschreiben sein dürfte.

Sesamöl.

Rohstoff: Der Same von verschiedenen Arten, mehr als ein Dutzend, der Gattung *Sesamum*. Im Handel finden sich drei Arten: schwarze weiße, rote Sesamsaat.

Exportiert und für den Exporthandel kommen hauptsächlich indische und orientalische Sesamsaat in Frage. Die indische Saat ist sehr verschiedenfarbig, von weiß bis tiefschwarz, die orientalische oder Levantiner Saat ist gelblichweiß, aber auch hier gibt es Mischsaaten, denen dunklere Samen mit helleren untermischt sind. Die Zusammensetzung schwankt innerhalb beider Grenzen; die durchschnittliche Zusammensetzung ist:

Wasser	5,5— 6,5 Proz.
Rohprotein	19,5—22,5 „
Rohfett	51,5—56 „
Stickstofffreie Extraktstoffe	6 — 8,5 „
Rohfasser	6,5— 8,5 „
Asche	4 — 5,5 „

Da die Sesamsaat besonders in Indien den Ernährungszwecken dient und in großen Mengen angebaut wird, ist die dortige Saat, die vielfach aus kleinen Betrieben zusammengeholt ist, mit viel fremden Saaten und Samen vermischt. Es würde zu weit führen, alle diese Verunreinigungen aufzuführen. Im Handel nimmt man darauf Rücksicht. In dem sehr viel Saat importierenden Frankreich wird eine Verunreinigung mit 3 bis 3,5 Proz. anderen Samen zugelassen. Die Mischung der einzelnen verschieden gefärbten Sesamsaaten selbst unterliegt den verschiedensten Handelsusancen. Die Hauptsache ist, daß die Saat nicht faulig und schimmelig ist, da das Öl entsprechend Geruch und Geschmack annimmt.

Gewinnung des Öles. In den Produktionsländern stellen die Eingeborenen das Öl, ohne die Saat irgendwie weiter zu reinigen, auf sehr rückständige Weise her. Sie weichen die Samen zum Teil in Wasser, um sie dann wieder zu rösten, mahlen sie grob zwischen Steinen und pressen sie mit den in China benutzten Hebelpressen. In Frankreich, wo besonders viel Sesamsaat gepreßt wird, und in den übrigen Kulturstaaten wird die Saat natürlich entsprechend durch Sieben und Blasen in Windfegen vorgereinigt. Auch die Fremdsaaten werden zum größten Teil entfernt. Sesamsaat wird geschält, jedoch schält sich, wie oben bemerkt, infolge des hohen Ölgehaltes, der im Durchschnitt 50 Proz. der Saat beträgt, die Saat sehr schwierig. Wenn die Saaten erdig und staubig sind, müssen sie in Bürstmaschinen gebürstet werden, die gewöhnlich mit Aspiration versehen sind (Abb. 138). Das Schälen erfolgt in besonderen Schälmaschinen (Abb. 139), die einen Mantel aus gelochtem Blech besitzen, durch dessen Löcher Staub und Schalenteile

abziehen, während die Saat gegen das Blech geschlagen wird. Die abgeschlagenen Schalenteilchen (Dunst) verstopfen jedoch die Siebbleche, deren Funktionieren dann in Frage gestellt wird.

Durch einen seitlichen Einflußtrichter gelangt die Saat in den konisch ausgebildeten Reinigungszyylinder von perforiertem Blech, in welchem sich eine stehende Welle mit vier Bürstenflügeln dreht. Diese Flügel, welche den Zylinder in seiner ganzen Höhe bestreichen, sind an Gelenken derart aufgehängt, daß sie durch die Zentrifugalkraft selbsttätig nach außen an die Trommel gedrückt werden. Die einfließende Saat wird bei ihrem Abwärtsgange in den Zylindermantel von den Flügeln ergriffen und, indem sie spiralförmig an der Trommel

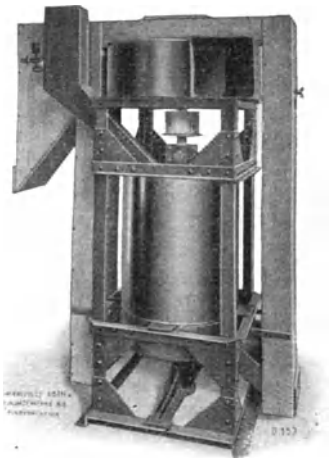


Abb. 138.
Bürstmaschine mit Aspiration.

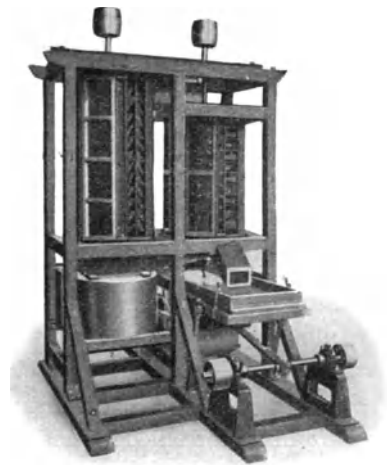


Abb. 139.
Sesam-Schäl- und -Reinigungsmaschine.

abwärtsgleitet, von den Bürsten kräftig auf allen Seiten bearbeitet. Die Wirkung der Maschine wird erheblich unterstützt durch die konische Form der Trommel, wobei die durch die Fliehkraft entstehende vertikale Komponente der Schwere entgegenwirkt und die Saat erhebliche Zeit in dem Zylinder zu weilen gezwungen ist. Hierbei werden nicht nur Staub und Schmutz, sondern auch die der Ölfrucht anhaftenden, für das Öl schädlichen Spaltpilze entfernt.

Auf der Welle befindet sich oben ein Ventilator, welcher durch die Lochungen der konischen Blechtrommel die Luft saugt und zu gleicher Zeit die losgelösten Staubteilchen usw. absaugt. Diese treten rechts unten aus, steigen in dem senkrechten Rohre, in welchem der Windstrom durch eine Klappe regulierbar ist, in die Höhe und werden vom Ventilator der Staubkammer zugeblasen. Die gereinigte Saat tritt links unten aus und mündet in ein Fallrohr, wo sie einen mäßigen,

regulierbaren Windstrom passiert. Die gesunden Saatteile fallen nach unten ab, während hohle und faule Samen mit in die Höhe genommen werden und in den links abgebildeten Trichter als Überschlag austreten.

Die Schälmaschine (Abb. 139) hat zwei vertikale Zylinder, von denen der erste aus reibartig gelochtem Rasselblech, der andere aus perforiertem Blech geeigneter Lochung besteht. In ersterem rotiert eine stehende Welle mit sechs Reihen übereinander liegender schräg-stehender Schaufeln, welche die unten eintretende Saat in dem inneren gezahnten Mantel spiralförmig und unter unzähligen Umdrehungen schräg aufwärts treiben. Der hierbei erzeugte Luftstrom reißt die Saat in den zweiten danebenstehenden Zylinder, wo sie von einem Schlagflügelwerk mit schräg nach abwärts gerippten Flügeln, welche zwischen feststehenden Stiftreihen rotieren, erfaßt und die weitere Schälung vollzogen wird.

Unten angekommen, wird die geschälte Saat durch einen Streichflügel der Auslaufgasse zugeführt, von wo sie auf ein Schüttelsieb mit dreifachem Boden fällt. Die obere grobe Spannung sibt fremde Körner ab, während die Sesamsaat durchfällt. Das mittlere feingelochte Sieb läßt die abgeschälten feinen Hautteilchen durch, welche wie die fremden

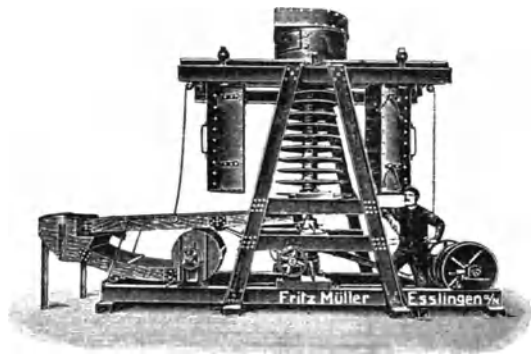


Abb. 140. Schälmaschine mit zweiteiligem Mantel.

Körner am Ende seitlich ausfallen. Die gereinigte Saat mit etwa noch anhaftenden Schalenteilchen tritt am Ende des mittleren Siebes aus und wird durch einen regulierbaren Luftstrom vollends von letzteren befreit. Der Luftstrom wird von einem unter dem Schüttelsieb eingebauten Ventilator erzeugt und ist durch Schieber in seiner Stärke regulierbar. Der zur Verarbeitung gelangende Sesam fällt abwärts in eine Transportschnecke, während die Staubteile in die Staubkammer abgeblasen werden.

Unter dem ersten Zylinder befindet sich ein zweiter Ventilator, welcher die in den beiden stehenden Zylindern losgelösten Schalenteilchen durch die Öffnungen des Blechmantels absaugt und in die Staubkammer einbläst.

Das Ganze ist in ein Holzgestell eingebaut; der Kasten für die beiden Zylinder ist mit bequem wegnehmbaren Wänden versehen.

Müller, Eßlingen, hat eine verbesserte Schälmaschine mit einem zweiteiligen Mantel gebaut, der sich leicht auseinanderziehen läßt (Abb. 140). Die Saat wird gegen starke Ringe aus hartem Guß geschleudert, die

sich nicht abnutzen, und bei denen auch keine Verstopfungen zu befürchten sind. Jeder der auf der Abbildung sichtbaren Teller erhält Frischluft, und von jedem werden die abgeschlagenen Schalenteilchen abgesogen. Da die eigentliche Maschine kein Sieb hat, ist sie auch für andere Samen brauchbar, nur ist dann die Drehzahl der Schleuderscheiben der Samenart anzupassen, was durch Stufenscheiben geschehen kann. An die Maschine selbst ist ein Schüttelsieb angeschlossen.

In Frankreich preßt man mit offenen Etagenpressen, die nach der Hauptindustriestadt der französischen Ölindustrie bekanntlich Marseiller Pressen heißen, und zwar bei dem hohen Ölgehalt der Samen gewöhnlich dreimal. Die erste und zweite Pressung wird kalt vorgenommen, die dritte warm. Wenn in modernen Seiherpressen gepreßt wird, kommt man mit einer zweimaligen Pressung aus. Es wird entweder gar nicht oder das zweite Mal nur ganz gering angewärmt. Bei dem hohen Fettgehalt ist auch der Rückstand, die Preßkuchen, verhältnismäßig noch ziemlich öereich; er beträgt 7 bis 14 Proz. Man nimmt an Stelle der Warmpressung eine Extraktion, zum Teil auch noch der Preßkuchen der Warmpressung vor. Das Extraktionsöl ist bedeutend dunkler und schärfer im Geruch und wird nur für technische Zwecke benutzt. Farbe und Geruch des extrahierten Öles rühren daher, daß die Saat sehr harzreich ist und verhältnismäßig viel Extraktstoffe, die nicht Glycerinester von Fettsäuren sind, enthält.

Entsprechend der Gewinnung unterscheidet man im Handel drei Arten Öle:

1. Kalt gepreßtes Öl, hellgelb von angenehmem Geruch und mildem Geschmack.
2. Warm gepreßtes Öl, das in der Farbe schon mehr braungelb ist, deutlich ranzig schmeckt und einen verhältnismäßig hohen Prozentsatz an freien Fettsäuren, oft bis 20 Proz., enthält.
3. Extraktöl dunkelbraun, meist etwas grünstichig, das bitter, stark kratzend schmeckt und harzreich ist.

Die kalt gepreßten Öle dienen in den Produktionsländern und auch bei uns ausschließlich Speisezwecken; in Deutschland werden diese, weil Sesamöl analytisch sehr leicht nachzuweisen ist, als Zusatzöl für Margarine vorgeschrieben, wovon nur in der Kriegsnot eine Ausnahme gemacht wurde. Das warm gepreßte Öl und das extrahierte Öl werden zum Teil noch in China und Indien als Brennöl benutzt, im übrigen gehen sie in die Seifenindustrie. Erwähnenswert ist die Verwendung zur sogenannten kalten Extraktion von Blütendüften. Das Öl löst die Blütenöle sehr leicht und ermöglicht so deren Extraktion. Die in Frankreich für die feinsten Öle auch heute noch vielfach angewandte Extraktion (Enfleurage) ist in Indien seit alters her bekannt. Schon

immer werden Blüten, die besonderen Duft besitzen, mit Sesamsaat gemischt und gelagert, worauf die Saat gepreßt wird. Die in Indien „ater“ genannten Geruchsöle, spielen dort auch heute noch eine große Rolle.

Die Preßrückstände, die Kuchen, kommen ganz oder gebrochen in den Handel. Man unterscheidet hellfarbige und dunkelfarbige Kuchen bzw. Mehle. Bei dem verhältnismäßig hohen Fettgehalt und auch dem hohen Proteingehalt sind sie ein geschätztes Futtermittel. Auffallend ist dabei, daß sie hohe Azidität besitzen und im Verhältnis zu anderen Kuchen stark ranzig riechen. In Deutschland ist vor dem Kriege viel Sesamkuchen aus Südfrankreich, vor allem Marseille, eingeführt worden.

Cottonöl.

Rohstoff: Die Samen verschiedener Gossypiumarten, also der Baumwollsame. Man unterscheidet Uplandsaat, die amerikanische Saat, ägyptische, kleinasiatische, indische und Sea-Islandsaat. Alle Saatenarten neigen beim Lagern stark zum Verderben, sie werden heiß, besonders wenn sie nur etwas feucht sind. Dies ist auch der Grund, warum lange Zeit die Saaten nur im Produktionslande selbst verarbeitet wurden. Immerhin wurde die Gefahr des Verderbens auch übertrieben hingestellt, da die Produktionsländer sich die Selbstbearbeitung nicht nehmen lassen wollten und deshalb einen Export ungern sahen. Nachdem heute andere Saaten, die noch stärker wasserhaltig sind, in rationellen Anlagen ohne zu hohe Kosten getrocknet werden können, bestehen keine Bedenken mehr auch Baumwollsaat zu trocknen und zu exportieren. Wenn die Saat enthaart und getrocknet ist, ist keine größere Gefahr als bei anderen Saaten vorhanden. Der Ölgehalt der einzelnen Saaten ist entsprechend Lagerung, Austrocknung und Menge bzw. Dichte der Behaarung verschieden. Daß die Behaarung für die Ölergiebigkeit und die Qualität des Öles große Bedeutung hat, ist bekannt. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Cottonsaat ist:

Wasser	7	—11,5 Proz.
Rohprotein	15,5	—21 „
Rohfett	17	—23,5 „
Stickstofffreie Extraktstoffe . . .	22	—32 „
Rohfaser	15	—24 „
Asche	3	— 4,5 „

Gewinnung des Öles.

Vorbereitung: 1. Die Baumwollsaat bleibt beim Pflücken der Wolle an dieser hängen. Die Enthaarung der Samen wird an Ort und Stelle von den Baumwollpflanzern vorgenommen. Das Enthaaren geschieht durch Enthaarungsmaschinen (Gins). Die Maschinen bestehen

aus zwei Walzen, von denen die eine, wie Abb. 141, aus ringförmigen, eng aneinandergereihten Sägeblättern besteht, während die andere, Abb. 142, eine Bürstenwalze ist. Die Stellung der beiden Walzen zueinander gibt die Abb. 143. Die Baumwollsamens werden von den Sägezähnen ergriffen. Die Haare werden ausgerissen. Die an den Zähnen

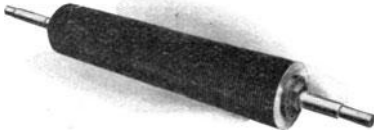


Abb. 141. Samenenthaarungsmaschine.

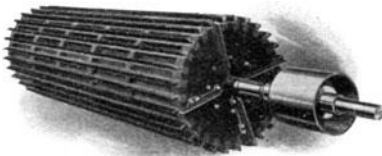


Abb. 142. Bürstenwalze.

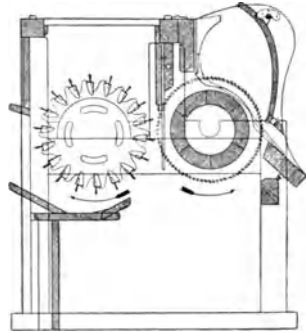


Abb. 143. Querschnitt durch eine Enthaarungsmaschine.

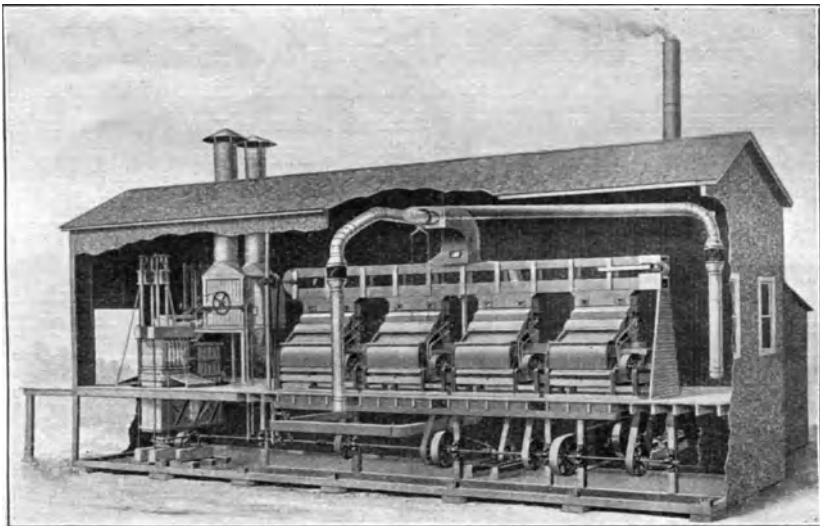


Abb. 144.

Anlage von vier Gins mit Absaugvorrichtungen und einer Ballenpresse.

haftenden Haare werden von der Bürste, die schneller als die Sägewalze rotiert, abgebürstet, mitgenommen, durch Ventilatoren abgesaugt und gegen eine Drahtgitterrolle geblasen, so daß die uns als handelsfähige Wattetafeln bekannte Rohwatte entsteht, die durch Ballenpressen in die handelsüblichen Ballen gebracht wird. Die Abb. 144 zeigt eine Anlage von vier Gins, den Absaugvorrichtungen und der Ballenpresse. Die aus der Enthaarungsmaschine anfallenden Samen werden in an

sich unreinem Zustand, hauptsächlich durch Erde und Baumwollknäulchen verunreinigt, von den Pflanzern den Ölpressereien zugeführt. Diese nehmen eine weitere Bearbeitung vor.

2. Die in die Fabriken einkommende Saat wird zunächst von Erde und den Baumwollknäulchen (graboth) und sonst noch lose mitgeführter Wolle und Staub in Reinigungs-

maschinen gereinigt. Die Saat wird durch einen Speiseapparat einem Schüttelsichter zugeführt, durch welchen Staub und grobe Beimengungen entfernt werden. Die Kerne mit der etwa mitgeführten Wolle gelangen in das Gehäuse einer zweiten Maschine, in welchem durch einen Ventilator die Wolle, wie schon bei den Pflanzern in den Gins-Maschinen, durch einen Ventilator gegen einen Kondensator gesaugt wird, während die Kerne wiederum als die schwereren Teile nach unten fallen. Die gegen den

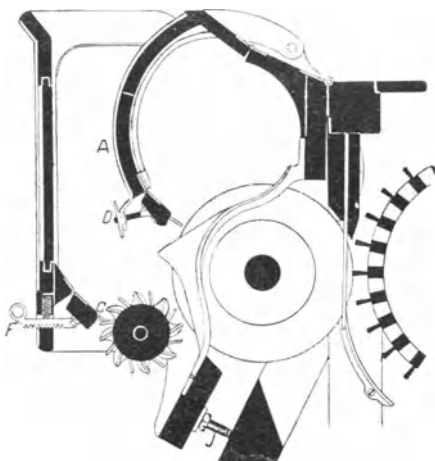


Abb. 145.
Entfaserungsmaschine (Linter).

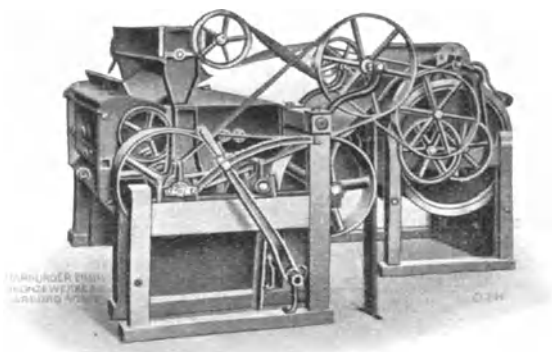


Abb. 146. Entwollungsmaschine.

sich ständig drehenden Kondensator gesaugte Wolle wird, sobald sie von oben nach unten gelangt ist, durch den Luftstrom weggeführt. Dieser Vorreinigung folgt

3. die Entfaserung. Die Enthaarungsmaschinen der Pflanzern entfernen nur die langen Wollhaare, während die kurzen, fester haftenden Seidenhaare erst in den Ölpressereien fortgenommen werden. Der Gewichtsprozentsatz dieser kurzen Haare ist nicht geringer, beträgt 2 bis 4 Proz. Der Verlust einschließlich der bei der Vorbehandlung schon

beseitigten Erde, Wollknäuel und langen Haare macht im ganzen 5 bis 6 Proz. der gekauften Rohsaat aus. Das Entfasern geschieht mit Entfaserungsmaschinen (Lintern), auch Egreniermaschinen genannt, welche ähnlich den Enthaarungsmaschinen gebaut sind (Abb. 145). Nur ist die Sägewalze, da sie viel kürzere Haare abnehmen muß, entsprechend kleiner gezähnt.

Die Maschinen haben einen Zuführungsapparat, welcher auf die gewünschte Leistung bzw. nach Art der Saat eingestellt werden kann.

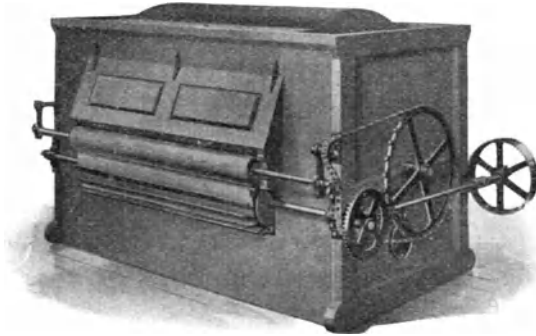


Abb. 147. Kondensator.

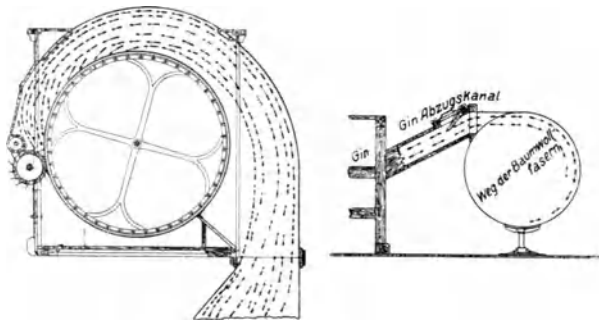


Abb. 148. Schema für Kondensator.

Maschinen, wie Abb. 146, haben eine Leistung von 8 bis 9 Tonnen Saat in 22 Arbeitsstunden. Der Zuführungsapparat bringt die Saat auf die Rupfwalze, von der auch hier wieder eine schneller rotierende Bürstenwalze die feinen Haare abbürstet, die abgesaugt und einer zweiten Maschine, dem Kondensator, zugeführt werden, der in der Abbildung an den Linter direkt angebaut ist. Die Abb. 147 gibt einen einzelnen Kondensator, in einer in Amerika üblichen Ausführung, dessen Querschnitt die Abb. 148 zeigt. Ein Apparat, der als Hilfsapparat für die Linter hier erwähnt sein mag, ist die Schärmaschine, welche jede Fabrik besitzt, um die verhältnismäßig rasch sich abstumpfenden Sägewalzen selbst im Betriebe zu schärfen. Es ist klar, daß es

einer geraumen Zeit bedurfte, ehe die Entfaserungsmaschinen ihre heutige Vollkommenheit erreicht hatten. Die ersten Versuche, Baumwollsaat mit derartigen Maschinen zu entfasern, geschahen in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Das erste englische Patent stammt aus dem Jahre 1864. Die Zahl der sich in England und Amerika anschließenden Patente auf die Entfaserungsmaschinen ist, wie ein Blick in die Patentlisten zeigt, ungeheuer groß. Solange die Maschinen infolge ihrer Unvollkommenheit noch nicht genügend saubere Arbeit leisteten, versuchte man auch auf chemischem Wege zu entfasern. Die Entfaserung bestand dabei in einem Loslösen, zum Teil — wie beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure — in einem Auflösen der kurzen Fasern. Eine chemische Entfaserung kommt jedoch gegenüber dem heute so vollkommen arbeitenden Linter nicht mehr in Frage.

Die jetzt völlig gereinigte Saat wurde früher, ohne geschält zu werden, gepreßt. Die ägyptische Saat wird in einzelnen Ölmühlen auch heute noch ungeschält der Pressung unterworfen. Das übliche ist aber heute das Schälen.

4. Das Schälen der Baumwollsaat besorgen Schäl- oder Enthüllungsmaschinen, die in Amerika Huller genannt werden. Sie bestehen (Abb. 149) aus einer Trommel von rotierenden Stahlmessern mit vier Schneidkanten, derart eingerichtet, daß jedes Messer, wenn es stumpf geworden ist, gedreht werden kann, so daß sämtliche vier Schneiden aus-

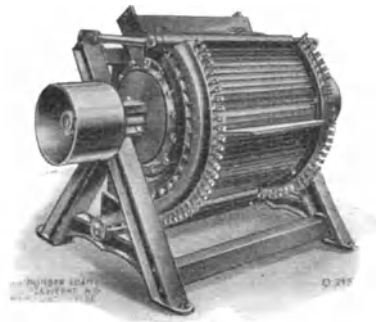


Abb. 149.
Enthüllungsmaschine für Baumwollsaat.

genutzt werden können. Die Trommel rotiert in einem exzentrisch zu ihr gestellten, ebenfalls aus Messern bestehenden Mantel. Die Messer sitzen zwischen Eichenbolzen, werden gemeinsam von einem Rahmen gehalten und können durch Schrauben zu der inneren Trommel in entsprechende Entfernung gebracht werden. Die Enthüllung geht folgendermaßen vor sich: Die Baumwollkörner werden durch eine Rüttelaufgabe oder durch eine Speisewalze auf die innere Trommel fallen gelassen, von dieser Trommel mitgenommen und zwischen den Messern der Trommel und des sie umgebenden Mantels, auch Mulde genannt, aufgerissen und zwischen beiden durchgerieben und so entschält. Das Gemisch von Schalenteilen und Kernen, die zum großen Teil geschrotet sind, wird Separatoren zugeführt, die wie auch bei anderen Schälmaschinen zum Herstellen des Schalen- und Kerngemischs aus windfähigen und damit kombinierten Flachsieben allgemeiner Ausführung be-

stehen. Die Ausbeute an geschälten Kernen beträgt 50 bis 55 Proz. der der Schälmaschine zugeführten ganzen Saat, man rechnet im Durchschnitt einschließlich des Abfalls aus den Vorreinigungen und dem Schälen mit nie mehr als der Hälfte der gekauften Saat. Die Samenkerne enthalten wiederum nur 33 bis 34 Proz. Fett, so daß im Durchschnitt $\frac{1}{6}$ des Gewichts der in die Fabrik gekommenen Saat an Öl die Fabrik verläßt, da ja auch in dem Preßkuchen sich noch im Durchschnitt mindestens 5 bis 6 Proz. Öl befinden.

Pressen.

1. Vor dem Pressen wird der durch das Hullern schon vielfach zerkleinerte und aufgeschlossene Kern noch in Walzenstühlen zerkleinert. Man benutzt je nach der Leistung und der Größe des Unternehmens Walzenstühle mit drei bis fünf Walzen.

2. Vor dem Pressen wird die Saat gewärmt. Das Wärmen geschieht in kombinierten Batterien von Wärmepfannen. In Amerika ist eine Ausführung mit drei übereinander angeordneten Wärmepfannen, die ein rasches Anwärmen ermöglicht, beliebt. Die Erwärmung geschieht nur indirekt, da die Saat, sofern sie nicht vorher getrocknet worden ist, an sich Feuchtigkeit genug hat. Die Saat wird verhältnismäßig hoch, einige Grade über 100° C, erwärmt.

3. Das Pressen der Saat geschieht in Pressen verschiedener Art. In Amerika verwendet man jetzt auch Seiherpressen, während man früher nur Boxpressen, Schachtelpressen oder Kastenpressen anwandte. Um die Pressung der geschälten Saat bzw. das Austreten des Öles zu erleichtern, wird auch heute noch wie bei der Sonnenblumensaat-Pressung Schalmehl beigefügt. Als Prozentsatz sind 3 bis 30 Proz. angegeben. Die Zugabe der Schalen erfolgt nach dem Erhitzen, da sich dadurch weniger Farbstoff aus den Schalen beim Pressen herauslösen soll.

Das erhaltene Rohöl ist dunkelorange bis rotbraun, hat einen starken typischen Geruch und kratzenden Geschmack, der nicht nur von freien Fettsäuren, sondern wie auch bei anderen Ölen von anderen Körpern, Kohlenwasserstoffen, alkohol- und aldehydartigen Verbindungen, herrührt. Diese Produkte lassen sich bei der Raffination mit Wasserdampf abtreiben. Das in der Vorlage übergehende Gemisch ist wie bei anderen Ölen ein dankbares Material für wissenschaftliche Untersuchungen. Zahlreich sind die im Handel befindlichen Sorten Cottonöl. Man unterscheidet Rohöl aus unentschälten und aus entschälten Samen. Das Öl aus entschälten Samen, das die Hauptmenge des auf den Markt kommenden Öles bildet, wird in drei Qualitäten gehandelt.

Rohölauswahl (Choice crude oil). Das Öl, das man nach unserer Bezeichnung mit pa. pa. Öl bezeichnen kann, darf keinen Schmutz und kein Wasser enthalten. Der Raffinationsverlust mit Lauge darf 6

bis 7 Proz. nicht übersteigen. Die Konzentration der Lauge und das analytische Raffinationsverfahren sind von der Interstate Cotton-seed Crushers Association festgelegt.

Prima Rohöl (prime crude oil). Es gleicht dem pa. pa. Öl hinsichtlich Anforderungen an Verunreinigungen; der Raffinationsverlust darf aber bis 9 Proz. betragen.

Sekunda Rohöl (off oil), das „nach Muster“ gekauft wird.

Diese Rohöle werden nur in den größeren Fabriken auf feine Öle direkt für den Konsum raffiniert. Meist befassen sich damit entweder eigene Raffinerien oder die einzelnen Verbraucher kaufen sich die für ihre Betriebe nötige Rohölqualität und raffinieren selbst.

Die Raffination der Rohöle beruht in der Entsäuerung nach den allgemein üblichen Verfahren. Das Öl wird in dem Entsäuerungs-bottich, der mit Rührwerk versehen ist, erwärmt. Feine Öle, die noch etwas typischen Geschmack beibehalten sollen, werden auf 40 bis 50°, andere Öle auf 70 bis 80° erwärmt. Unter Rühren wird die nötige Menge Lauge eingearbeitet. Es wird 30 bis 40 Min. weitergerührt, wobei das Öl ausflockt. Hierauf läßt man das Öl wie üblich einige Stunden in der Wärme zur Abscheidung des Soapstockes, den man abläßt, stehen. Schließlich wird das Öl einige Male mit Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz ausgewaschen. Das Waschen geschieht in einem zweiten, gewöhnlich geschlossenen Gefäß, um, wenn das Öl Neigung zur Emulsionsbildung zeigen sollte, durch Aufgaben von geringem Drucke eine schnelle Scheidung herbeizuführen. Dem Entsäuern folgt fast immer das Bleichen. Dieses erfolgt bei uns mit unseren einheimischen Bleicherden, in Amerika mit Fullererde. Die zum Bleichen nötigen Prozentsätze Erde sind je nach dem Öl und je nach der Bleicherde sehr verschieden; sie betragen im allgemeinen zwischen 3 und 5 Proz. Genügt eine einmalige Bleichung selbst mit größeren Mengen Erde nicht, so bleicht man zweimal, indem man zunächst mit 2 bis 3 Proz. Erde vorbleicht, dann abfiltriert und mit 2 bis 3 Proz. eine Zweitbleiche vornimmt. Das so gebleichte Öl wird nach dem üblichen Verfahren, meist durch Dämpfen, desodorisiert.

Das raffinierte Öl hat einen verhältnismäßig hohen Stockpunkt, so daß es im Winter fest wird. Um das Öl kältebeständig zu machen, wird es, wie auch schon das Rohöl, entsteariniert. Dadurch unterscheidet man im Handel wieder vier Qualitäten Öl, die vor allem in dem Stockpunkt differieren.

1. Summer yellow oil. Es ist einfach entsäuert, aber nicht weiter raffiniert. Je nachdem aus welchem Rohöl es hergestellt wurde gibt es:

- Choice summer oil,
- Prime summer oil,
- Off summer oil.

2. Winter yellow oil. Es wird aus dem summer oil hergestellt und wird wieder in drei Qualitäten geschieden:

Choice winter oil,
Prime winter oil,
Off winter oil.

3. Summer white oil. Dieses ist nur durch Bleichen und eventuell auch durch Dämpfen weiterraffiniertes yellow oil.

4. Winter white oil ist ebenso weiterraffiniertes yellow oil. Die Entstearinierung wird in verhältnismäßig einfacher Weise dadurch durch-

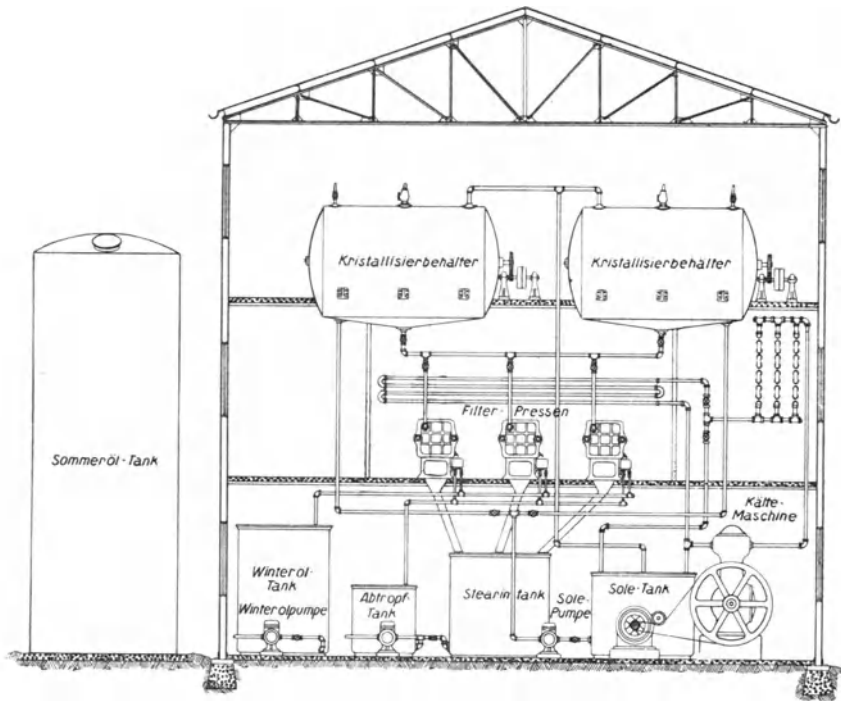


Abb. 150. Entstearinieranlage für Cottonöl.

geführt, daß das Öl in gewöhnlich liegenden Behältern unter Rühren abgekühlt wird, worauf es durch Filterpressen gedrückt wird, wobei die flüssigen Bestandteile durch die Filterpresse gehen, während das Stearin als Kuchen zurückbleibt. Die Abb. 150 zeigt den Aufbau eines winter oil plant. Das Öl wird von dem Behälter für summer oil in die beiden großen Graining Tanks (Kristallisierbehälter) gepumpt, in denen unter Rühren die Kristallisation stattfindet. Von dort wird das Öl gerade noch flüssig in die unter den Tank angeordneten drei Filterpressen gedrückt, in denen die Trennung stattfindet. Das ablaufende winter oil geht in den im Erdgeschoß aufgestellten Sammeltank, während die aus den Filterpressen ausgestochenen Kuchen die Glycerinester der

höheren Fettsäuren auf Rutschen in den Stearintank leiten. Die ganze Anlage besitzt eine Kälteanlage mit Motor, Kompressor und Kondensationsröhrensystem. Das Verhältnis von so gewonnenem flüssigen kältebeständigen winter oil und abgepreßten höheren Fettsäureglyceriden, die mit cotton-stearin bezeichnet werden, beträgt winter oil zu cotton-stearin = 3 : 1 bis 2 : 3. Der Trübungspunkt des nicht entstearinierten Öles ist plus 14 bis 15° C. Das winter oil muß bei plus 5° noch ungetrübt bleiben. Der richtige Stockpunkt ist bei beiden Ölen ungefähr 10° tiefer.

Das Abfallprodukt bei der Raffination des crude oil zu yellow oil besteht in der abgeschiedenen Seife, die bei der Neutralisation mit geringen oder größeren Mengen Neutralöl und auch mit Wasser vermischt anfällt, dem Soapstock. Der Prozentgehalt an Gesamtfett ist bei normalem Soapstock 50 bis 70 Proz. Unter diesem gilt er als bemängelbar, geht der Gehalt unter 45 Proz., so ist nicht mehr handelsgemäß geliefert, good delivery. Der Soapstock wird im allgemeinen von den Raffinerien, wie er anfällt, verkauft. Die Abnehmer sind fast durchweg Seifenfabriken. Nur selten wird der Soapstock, der dunkel, manchmal fast schwarz anfällt, in der Fabrik raffiniert. Er wird dann zunächst entwässert und mit Superoxyd oder Chlorkalk gebleicht. Die Bleichung ist jedoch erfolgreicher, wenn man den Soapstock völlig verseift und die Seife dann bleicht.

Verwendung Das unraffinierte Cottonöl ist nur Handelsartikel. Selbst zu Seifen wird es nur selten ganz unraffiniert verwendet. Man benutzt es zuweilen als Schmieröl, wobei es häufig durch Blasen, so wie beim Leinöl, verdickt wird. Es kann dann gleich dem Rizinusöl zur Erhöhung der Viskosität von Mineralschmierölen gebraucht werden. Es mischt sich im Gegensatz zu Rizinusöl in jedem Verhältnis. Während des Krieges wurde es für Flugzeugmotore verwendet. Für Seifen ist es nur ein Zusatzöl, Hartfette sind mindestens in zwei Dritteln mitzuverarbeiten, da verseiftes Baumwollsaatöl weiche Natronseife gibt, die sich schwer aussalzen läßt. Ein weiterer Nachteil des Öles ist, daß die Seifen stark, nicht einmal gleichmäßig nachdunkeln, ja oft durch Auftreten von Strichen und Flecken. Außerdem riecht eine derartige Seife stark ranzig, viel mehr als eine andere Seife, die, wie die Untersuchung zeigt, gleiche Mengen freier Fettsäuren in sich hat. Da das Öl nicht trocknet, ist es für Farben nicht verwendbar. Durch Blasen und Kochen mit Oxyden wird es zwar dicker, aber nicht besser in der Trockenfähigkeit. Fast die Hälfte des Öles wird raffiniert und dient hauptsächlich zu Speisezwecken. Es findet vor allem in der Margarineindustrie Verwendung, wo dessen Verwendung zulässig ist, wie in Amerika. Noch mehr aber wird es zur Herstellung des dort so beliebten Compound-lard, dem amerikanischen Kunstschmalz verwandt. Raffiniert und entsteariniert dient es auch als Tafelöl, allerdings vielfach verschnitten mit anderen

Tafelölen, die ihm den typischen Geruch und Geschmack verleihen sollen. In heißen Ländern, wo mit Öl gekocht wird, dient es auch zum Braten und Backen, sowie zum Einlegen von Fischen in Öl. Der Verbrauch des Öles zum Brennen ist heute nur noch gering.

Sojabohnenöl.

Rohstoff: Der Same von *Soja hispida*, zu den Papilionaceen gehörig. Die Sojabohnenfrucht ist eine Hülsenfrucht wie unsere einheimische Bohne. Sie enthält zwei bis fünf Samen, die kleiner und runder als die unserer Gartenbohnen sind. Die Sojabohne wird in Japan, in China und in der Mandchurei in großen Mengen angebaut. Der Haupthandelsplatz für das letztgenannte Anbaugebiet ist Dairen. Auch in Europa hat man wiederholt versucht, die Sojabohne anzubauen, die Kultur konnte sich aber aus den verschiedensten Gründen nicht entwickeln. Die im Handel vorkommenden Saaten unterscheiden sich in der Bohnengröße und der Farbe. Es gibt gelbe und graue. Der Fettgehalt schwankt im allgemeinen nicht so wie bei anderen Saaten. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Sojabohnen ist:

Wasser	9 — 9,5	Proz.
Rohprotein	34 — 35	„
Rohfett	17 — 18	„
Stickstofffreie Extraktstoffe . . .	28 — 29	„
Rohfaser	4,5 — 5	„
Asche	4,5 — 5,5	„

Gewinnung des Öles. Man hat zu unterscheiden zwischen der primitiven Gewinnung durch die kleinen landwirtschaftlichen Betriebe in den Produktionsländern und durch die modernen größeren Ölfabriken. Die Kleinbetriebe mahlen die Bohnen in primitiven Kollergängen. Das gequetschte Material wird in Jutepreßtücher verpackt und auf Sieben gelagert, die über Kesseln liegen, in denen Wasser kocht. Die Dämpfe erwärmen die Saat, wodurch die Vorwärmung erreicht wird. Das Pressen geschieht zum geringen Teil noch in Keilpressen, in der Hauptsache aber in ganz einfachen Holz- oder Eisenspindelpressen. E. Marx hat diese Gewinnung des Sojabohnenöls in der Seifensieder-Zeitung 1900, S. 351, eingehend beschrieben. Die modernen, auch im Produktionsland jetzt überall erbauten Preßanlagen ausländischer Gesellschaften arbeiten selbstverständlich mit allen modernen Vorrichtungen. Die Bohnen werden geschrotet und gewalzt, dann in gewöhnlichen Wärmepfannen angewärmt und in Pressen verschiedenster Art, je nachdem, welcher Nationalität die Leiter des Unternehmens angehören, gepreßt. Nach mir gewordenen Mitteilungen sind Seiherpressen gut zu verwenden. Es wird in modernen Betrieben im allgemeinen zweimal gepreßt. Da der Gehalt an Öl bei der Sojabohne im Verhältnis zur ganzen Masse verhältnismäßig gering

ist, hat man vielfach Sojabohnen extrahiert. Die Ausbeuten an Öl sind entsprechend den verschiedenen Verarbeitungsarten der Saat sehr verschieden; sie betragen 10 bis 16,5 Proz., so daß auch die Sojarückstände sehr verschiedenen Rohfettgehalt aufweisen.

Das gewonnene Öl wird überall einfach durch Absetzen geklärt, was bei der Dünflüssigkeit des Öles und dem warmen Klima der Produktionsländer verhältnismäßig schnell vonstatten geht. Wasser und die mechanischen Verunreinigungen, Schalenteile, Schleimflocken usw. setzen sich ab. Durch die natürliche Klärung wird der Gehalt an freier Säure erhöht, so daß man diese Art der Raffination als unrationell ansprechen muß. Ja der ganze Betrieb der Sojaölgewinnung in den großen Fabriken in China, Japan und besonders der Mandschurei, auch in Fragen des Transportes der Saat und der Rückstände, sowie der Lagerung der Rückstände, muß technisch als noch wenig vollkommen bezeichnet werden. R. Oekel, der auf Veranlassung der japanischen Regierung die Betriebe im Lande besichtigte, bestätigt diese Behauptungen.

Die besseren Qualitäten des Sojabohnenöls, wie sie in europäischen Fabriken gewonnen werden, sind von gelblichweißer, manchmal ganz heller Farbe, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch, dem Sesam- und Olivenöl nicht unähnlich, jedoch etwas dünnflüssiger als diese. Beim Abkühlen scheiden sich jedoch weniger feste Glyceride ab als aus dem Olivenöl italienischer und tunesischer Herkunft, obwohl auch der Gehalt an festen Estern beim Olivenöl sehr schwankend ist. Die weniger sorgfältig gewonnenen Öle sind dunkelorange bis bräunlichgrün schillernd; sie schmecken ranzig, was sich natürlich auch im Geruch bemerkbar macht.

Verwendung: Das Sojabohnenöl wird hauptsächlich in China und Japan als Speiselöl benutzt. Die schlechteren Qualitäten dienen dort Brennzwecken und für sich oder besser mit Talg vermischt zur Seifenherstellung. In den Kulturländern findet Sojabohnenöl, meist wie üblich raffiniert oder beste Qualitäten unraffiniert, als Speiseöl Verwendung, vielfach wird es auch gehärtet. Das Hartfett dient seltener für Kunstspeisefette, Margarine, mehr wie das ungehärtete Öl schon für die Seifenfabrikation. Sowohl Sojaöl als Sojahartfett sind aber keine erstklassigen Rohmaterialien für die Seifenindustrie. Das Öl gibt keine festen Seifen und diejenigen mit Hartfett schäumen wenig, so daß man es nur als Zusatzfett zu Ansätzen, die hochwertige Fette wie Talg und Kokosfett enthalten, verwenden kann.

Olivenöl.

Rohstoff: Das Olivenöl wird gewonnen aus dem Fruchtfleisch der Oliven, den Früchten des Ölbaumes, der Familie der Oleaceen angehörend, hauptsächlich der Gattung *Olea Europaea* und deren Variationen, die

teils aus großen mächtigen Bäumen, teils nur aus niedrigen Sträuchern bestehen. Die Olive ist eine Steinfrucht von verschiedener Größe, ähnlich unseren Pflaumen. Sie besteht aus einem anfangs grünen Fruchtfleisch, das sich mit zunehmender Reife und Lagerung über violett bis schwarz färbt. In dem Fruchtfleisch, das mit der Reife immer weicher wird, findet sich das Öl im Fruchtwasser in Gestalt feiner Tröpfchen. Das Fruchtfleisch umgibt einen in Steinschale gehüllten Kern. Das durchschnittliche Gewicht von Oliven (Fruchtfleisch und Samen) beträgt etwa

Fruchtfleisch	46 Proz.
Samen	54 „

Bei kleinen Früchten geht der Prozentsatz des Samengewichts bis auf 12 Proz. herab. Auch der Grad der Reife spielt hierbei, wie bei unseren Steinfrüchten, eine große Rolle. In Italien rechnet man im Durchschnitt beide Gewichte je zur Hälfte der ganzen Frucht. Die mittlere Zusammensetzung des Fruchtfleisches ist:

Wasser	25 Proz.
Rohfett	50 — 55 „
Rohprotein	6,5— 7 „
Stickstofffreie Extraktstoffe und Rohfaser	9,5—10,5 „
Asche	2,6— 3 „

Diese Gehaltsangaben beziehen sich auf an der Luft getrocknete und abgelagerte Oliven, so wie sie als Rohmaterial zu den Pressen kommen.

Gewinnung des Öles. Der Gewinnung des Öles selbst geht eine verhältnismäßig komplizierte Vorbereitung des Rohmaterials voraus, für die sich in den einzelnen Landstrichen verschiedene Arbeitsweisen herausgebildet haben. Im allgemeinen ist die Vorbereitung des Materials zur Pressung folgende: Die gepflückten Oliven, seien sie mit der Hand gepflückt oder mit Stöcken abgeschlagen, werden von den mechanischen Verunreinigungen, Blättern, Stengelteilen, Schmutz, durch Absieben oder wenn nötig, auch durch Waschen gereinigt, was in aufgehängten viereckigen Kasten mit Siebboden geschieht, die ein Schütteln der Oliven auf dem Siebe ermöglichen. Wo Flüsse zur Verfügung stehen, geschieht das Waschen durch Einstellen von Körben direkt in den Fluß. Zur Gewinnung eines guten Öles werden schlechte Oliven, gefaulte, wurmstichige oder sonst schlechte Früchte ausgeschieden.

Die so gereinigten Oliven werden in Hürden gelagert, um voll durchzureifen und das Fleisch weich zu machen bzw. zu verflüssigen und wie vielfach behauptet wird, den Ölgehalt zu erhöhen, was aber nur zu ganz geringem Teil und bei noch nicht ganz reifen Oliven richtig ist. Zu langes Lagern ist im übrigen nur schädlich, da besonders bei mit Stöcken abgeklopften und daher vielfach verletzten Früchten beim Lagern eine Gärung einsetzt, die die freie Fettsäure stark erhöht und damit auch die Qualität des Öles stark beeinträchtigt. Bisweilen

werden die Oliven auch unsortiert und ungewaschen gelagert, erst nach der Lagerung gereinigt und gelesen. Die Lagerung darf nur in gut gelüfteten Räumen stattfinden, die Temperatur in den Oliven selbst darf 35° nicht übersteigen, da sonst eine lebhafte Gärung einsetzt und durch das in der Olive enthaltene Enzym, dem man den Namen Olease gegeben hat, das Fett gespalten wird und sich nicht nur die homologen Fettsäuren, in der Hauptsache also Ölsäure bilden, sondern auch Fettsäuren in reichem niederem Maße. Daher werden die Oliven heute nur noch ganz selten gehäuft, vielmehr jetzt allgemein in dünnen Schichten auf Hürden gelagert. Die abgelagerten Oliven — die Lagerung soll nicht mehr als drei Tage dauern, nur wenn es schon ziemlich kalt ist und die Früchte dünn gelagert werden, schaden auch 8 bis 10 Tage nichts — werden zerkleinert, entweder ganz oder nur das Fruchtfleisch nach dem Entkernen. Die Hauptmenge der Oliven wird ganz zerkleinert, da das vollständige Entkernen nicht leicht durchführbar ist. Die Zerkleinerung findet in allen kleineren Betrieben in Kollergängen mit ein oder zwei Laufsteinen statt. Auch sind Walzenstühle mit zwei nebeneinander gelagerten geriffelten Walzen zum Quetschen verwandt worden, jedoch wollen die Ölmüller die Verwendung von Eisen bzw. die Berührung von Eisen mit dem Preßgut möglichst vermeiden.

Die Gewinnung des Öles aus der so zerkleinerten Masse geschieht durch Pressen, nur hie und da durch Extraktion. Die Preßkuchen werden aber heute fast durchweg extrahiert, und, da die kleineren Betriebe eine Extraktionsanlage nicht besitzen, werden sie zur Extraktion verkauft.

Das Pressen der Oliven geschieht in offenen Pressen. Die meisten Betriebe besitzen einfache Spindelpressen mit Übersetzung, ähnlich denen jetzt für Obst bei uns überall verwandten Pressen. Der Olivenbrei wird in Preßbeutel gepackt, die aus Hanf, Jute oder sonstiger widerstandsfähiger Faser grob geflochten sind und tellerförmige Form haben. Die gefüllten Preßbeutel werden ohne Dazwischenlegen von Eisenplatten mit der großen Öffnung nach oben aufeinandergelegt. Gepreßt wird bei niederem Druck 40 bis 60 Atm., das Geben von Druck muß wegen des sehr breiigen Preßgutes sehr langsam stattfinden. Bei einer Erstpressung ist mit einem Gehalt von 11 bis 14 Proz. Öl und manchmal noch mehr in den Preßrückständen zu rechnen.

Man hat versucht, Seiherpressen für die Pressung von Olivenöl einzuführen. Nach den Nachrichten von zwei Baufirmen und einer Reihe italienischer Produzenten haben sich diese jedoch nicht einzuführen vermocht. Als Hauptgrund wird angegeben, daß das Preßgut zuviel mit Eisen in Berührung komme. Ein Grund dürfte aber auch noch der sein, daß die Ölmühlen sämtlich nur sehr billige Pressen kaufen und

überhaupt für die Anlage möglichst wenig Geld aufwenden wollen. Man hat auch kontinuierliche Ölpresen verwandt. Zwei Firmen in Frankreich haben kontinuierliche Pressen gebaut, beide aber konnten sich nach einem Bericht des französischen Ministeriums des Innern nicht durchsetzen. Auch die Anderson-Pressen ist, wie vorauszusehen war, ebenfalls nur mit negativem Erfolg zum Olivenpressen verwandt worden.

Gerade beim Olivenöl, wo das Öl mit soviel Wasser untermengt wird und das Fruchtfleisch eine große Menge Schleim- und Emulsionsstoffe enthält, sind kontinuierlichen Pressen, die stets viel Frucht- und Samenteilchen mitliefern, nicht zu verwenden. Klärt sich das Olivenöl schon an sich schwierig und ist die Trennung vom Wasser mit Ölverlust verbunden, wenn man ängstlich Beimengungen von Fruchtfleisch durch vorsichtige Pressungen vermeidet, so ist die Klärung natürlich noch viel schwieriger, wenn es sich um mit verhältnismäßig viel Fruchtfleisch anfallenden Preßsaft handelt. Die Versuche, das Öl durch Zentrifugieren des Breies zu gewinnen, sind, wie W. Shaw zeigt, ebenfalls mißglückt. Auch C. Tanquerel, der das Öl aus dem gemahlene Fruchtfleisch durch Chlorcalciumlösungen zu verdrängen suchte, war kein Erfolg beschieden.

Die bei dem üblichen einmaligen Pressen bei den verhältnismäßig niederen Druck anfallenden Preßkuchen enthalten 12 bis 14 Proz., manchmal sogar bis zu 20 Proz. Öl, das natürlich zum größten Teile noch gewonnen werden muß. Dazu werden die Rückstände, in Italien „Sansa“ genannt, abermals im Kollergang gemahlen, und zwar entweder für sich, oder man gibt, was unrichtig ist, den frisch gemahlene Oliven immer etwas Sansa bei, sowohl um die Sansa nochmals zu pressen als auch, um, wie behauptet wird, das Mahlen der frischen Oliven zu erleichtern. Daß dabei tatsächlich, wie die einfachste Rechnung ergibt, ein Verdünnen der frischen Oliven und damit auch absolut eine Verschlechterung der Ausbeute erzielt wird, machen sich die meisten der Kleinbetriebe rechnerisch nicht klar. Bei einem Nachpressen, das bisweilen sogar zweimal geschieht, werden noch 4 bis 6 Proz. des Öles, das in den Rückständen enthalten ist, gewonnen, das aber für Speisezwecke nicht mehr zu verwenden ist, insbesondere, da man diese Rückstände zunächst auf Haufen zusammen liegen läßt, bis die ganze Ernte gepreßt ist. Um das Schimmeln und zu starke Ranzigwerden etwas hintenan zu halten, preßt oder stampft man die Rückstände in Gruben möglichst luftdicht ein und bedeckt sie noch obendrein mit Stroh und allem möglichen, was man gerade zur Hand hat, um sie gegen die Luft abzudichten. In Italien und auch in Griechenland geht man jetzt allgemein dazu über, die Sansa durchweg so schnell als möglich an größere Fabriken zu verkaufen, die das Öl bis auf 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proz. durch Extrahieren gewinnen. Das so gewonnene technische Olivenöl ist heute

ein nicht unbedeutender und ziemlich genau charakterisierter Handelsartikel. Zur Extraktion verwendet man die im allgemeinen Teil beschriebenen Apparate, meist in Batterien vier bis sechs Extraktoren hintereinandergeschaltet. Die einzelnen Apparate sind mit Rührwerk versehen. Als Extraktionsmittel benutzt man hauptsächlich Schwefelkohlenstoff, der im Lande hergestellt wird und billig ist, manchmal Tetrachlorkohlenstoff, während Benzin sich bedeutend teurer stellt, da es eingeführt werden muß. Die so durch Extraktion gewonnenen Öle sind nicht mehr hellgelb, sondern durch Chlorophyll gefärbt. Falls die Sansa ziemlich frisch war und das Chlorophyll nicht zersetzt ist, sind die so erhaltenen Öle grün, sonst gelbbraun, grünbraun bis braun gefärbt. Die Extraktöle nennt man Sulfuröle. Man hat die Sansa noch dadurch aufgearbeitet, daß man sie nach dem Vorbild in anderen mit primitiven Mitteln Öl erzeugenden Ländern nochmals mahlte, wobei man reichlich Wasser zugab, den entstandenen dünnen Brei nach weiterem Verdünnen mit Wasser einem Schlämmprozeß unterwarf und die dabei an die Oberfläche kommende Masse abschöpfte und erneut preßte. Das so gewonnene Öl, das in Italien als Waschöl, „Lavatól“ bezeichnet wird, benutzen die Einheimischen, wenn es aus gut konservierter Sansa gewonnen wurde, nicht zu dunkel und nicht zu ranzig ist, zum Kochen.

Raffination des Öles. Das aus den Pressen ablaufende Öl, das mit viel Wasser untermischt ist und auch sonst Partikelchen des Fruchtfleisches usw. enthält, wird in Bassins aus Ton — es sind dies runde bis 1,5 m hohe und ebenso großen Durchmesser habende runde Töpfe — oder in modernen größeren Unternehmen in Tanks aus Weißblech oder emaillierten Eisengefäßen zum Klären gelagert. Zur Beschleunigung des Absetzens des Wassers und der Klärung hat man die verschiedensten primitiven Mittel angewandt. So zieht man, sobald sich wieder etwas Wasser und Bodensatz gebildet hat, die geringen Mengen ständig ab. Teilweise bespritzt man die Oberfläche mit einer Brause mit frischem Wasser und rührt ganz sacht um. Das Wasser soll die Schleimstoffe mit zu Boden reißen. Auch durch Zusatz von chemischen Stoffen, so vor allem schleimfällenden bzw. koagulierenden wie Alaun und Tannin, hat man eine rasche Klärung zu erreichen vermocht. Während man im allgemeinen, wenn man überhaupt filtriert, die Filtration nach dem Klären vornimmt, hat man andererseits vorgeschlagen, den frischen Preßsaft sofort zu filtrieren, um so die Abscheidung des Wassers zu beschleunigen. Die Produzenten behaupten aber, daß darunter der feine Geschmack des Öles durch die Mischung mit Luft leidet und das Öl dadurch „denervé“ wird. Die Berührung mit der Luft kann jedoch in modernen Filtrieranlagen so gut wie ganz vermieden werden. Die Einrede ist deshalb nicht stichhaltig. Nach meinen Erfahrungen läßt sich das Öl ohne jede Veränderung filtrieren, besonders gut durch mit

Zellstoffmasse gefüllte Filterapparate, wie sie bei uns zum Filtrieren von Bier verwendet werden. Wenn der Wassergehalt des Öles nicht zu groß ist, saugt die Zellstoffmasse alles Wasser an. Es ist in der Tat möglich, ganz frisch gepreßtes Öl völlig klar und wasserfrei einige Stunden nach der Pressung zu erhalten. Die Filtermasse kann abgepreßt, wenn nötig mit Wasser ausgekocht und getrocknet, genau wie das ja bei den Bierfiltern seit langem geschieht, stets wieder verwendet werden. Dadurch kann das Aufstellen der vielen Dekantierbehälter, das viele Umschöpfen und Ablassen, das alles mit viel mehr Ölverlust und mit viel mehr Berührung mit der Luft und damit auch mit viel mehr Schädigung des Öles verbunden ist, völlig überflüssig gemacht werden. Damit entfallen auch jene Bassins, die als Klärbehälter für die sich abscheidenden

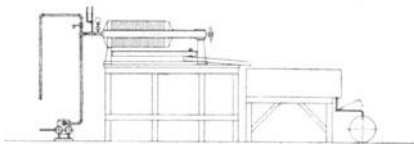


Abb. 151.

Kleinere Filtrieranlage für Olivenöl.

Wässer benutzt und die in Italien nicht mit Unrecht „Hölle“ genannt werden. Stichhaltige Gründe und tatsächliche Beweise, warum man sich gegen das Filtrieren sträubt, sind dem Verfasser nicht bekannt geworden. Ebenso wenig kann Tat-

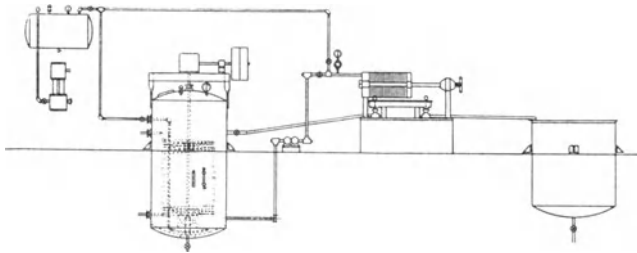


Abb. 152. Größere Filtrieranlage für Olivenöl.

sächliches gegen das Zentrifugieren des frisch gepreßten und wasserreichen Öles angeführt werden. Schon Bertainchand und Marcille, sowie Hignette haben Zentrifugieren vorgeschlagen. Nach der so bedeutenden Verbesserung der Zentrifugen und nach den günstigen Resultaten der genannten Autoren mit den von ihnen verwendeten einfachen Apparaten sollte man meines Erachtens unbedingt zentrifugieren. Vorgenommene Versuche mit Scheidezentrifugen ohne ineinandergestülpte Trichter, die zugleich auch ein Filtrieren gestatten, haben bei unternommenen Versuchen völlig wasserfreies klares Öl geliefert. Das Untermischen von geringen Mengen Luft, die in Kürze aus dem Öle wieder an die Oberfläche gestiegen ist, wirkt absolut nicht schädlich. Sie kann auch logischerweise sicher nicht schädlicher wirken als das tagelang untergemischte, Schleimstoff enthaltende Wasser.

Das Filtrieren des Öles nach dem Entwässern ist heute durchweg doch üblich. Die Abb. 151 zeigt Filtrieren und Abfüllen von Olivenöl

in kleineren Mengen in Amerika. Das Öl wird vor dem Filtrieren völlig entwässert. Die Abb. 152 gibt eine größere Anlage für Filtration unter Druck. Das Abfüllen von Olivenöl in kleine Gebinde für Speisezwecke wird in Abb. 153 gezeigt. Die italienischen Produzenten, die noch hartnäckig an ihren alten Vorurteilen und an ihren unsauberen Betrieben festhalten, können sich daran ein Beispiel nehmen.

Das für Speisezwecke benutzte Öl erster Pressung wird einer weiteren Raffination, wie z. B. einer Bleichung, nicht unterworfen. Mit Recht, denn jede Bleichung beeinträchtigt, wenn auch nur geringfügig, den natürlichen Geschmack des Öles und hinterläßt, besonders bei Bleicherden, einen Erdgeschmack. Bleichung ist auch völlig unnötig. Die Öle zweiter Pressung und das extrahierte Sulfurolivenöl werden ebenfalls in

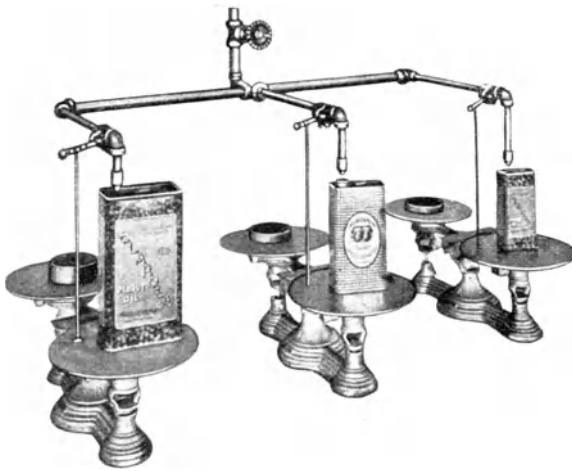


Abb. 153. Abfüllvorrichtung für Olivenöl.

der Praxis durch Absetzen geklärt und nur selten filtriert. Die Folge ist, daß die Öle Wasser, Satz und sonstige mechanische Verunreinigungen enthalten. Da die Sulfuröle in der Farbe sehr verschieden ausfallen, verlangen die Produzenten häufig Bleichung dieser Öle. Diese ist, da der Farbstoff in aufgelöstem Chlorophyll besteht, nicht leicht; sie gelingt nur unter Anwendung starker chemischer Mittel, wie z. B. Chlor. Da die Öle nur zu Seifen verwendet werden, so ist es vom technischen Standpunkt aus vorzuziehen, erst die Seife zu bleichen.

Verwendung des Öles: Die Olivenöle erster Pressung dienen sowohl im Produktionslande als auch in den Importländern Speisezwecken und in der Pharmazie zur Herstellung einiger pharmazeutischer Präparate. Die Öle zweiter und dritter Pressung sowie das Sulfurolivenöl werden zur Herstellung von Seife gebraucht, in geringen Mengen als Brennöl. Die für technische Zwecke benutzten Olivenöle und auch die Speiseöle werden des öfteren noch entsteariniert. Eine Entstearinie-

rungsanlage (Abb. 154 im Grundriß und Aufriß) besteht in der Hauptsache aus sechs Kühltanks, in denen das Öl zur Abscheidung des Stearins gekühlt wird. Von den in Amerika in besonders großen Ausmaßen ge-

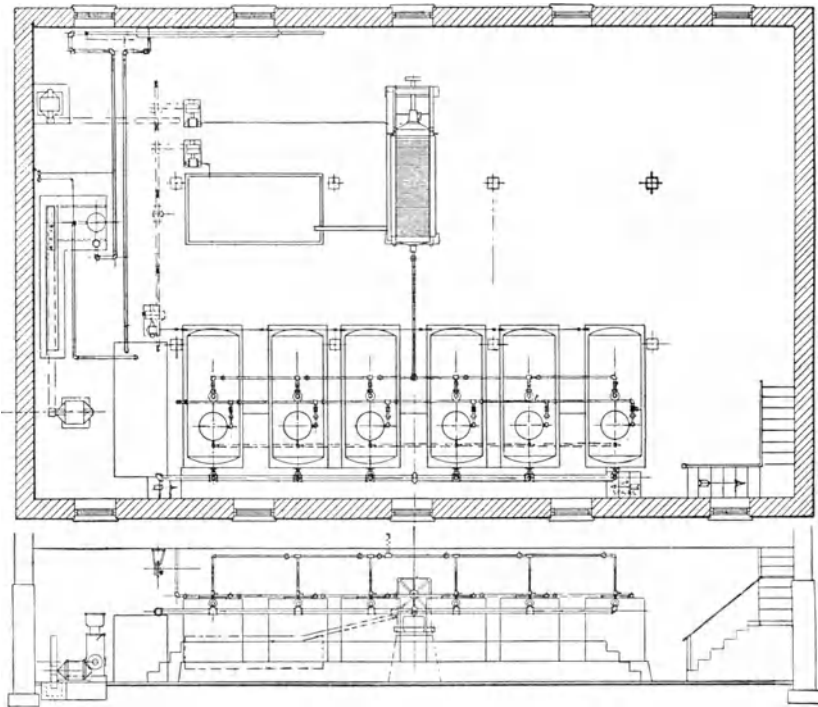


Abb. 154. Entstearinierungsanlage.

bauten Tanks geht das Öl durch eine große Filterpresse (Abb. 154). An Nebenapparatur weist die Anlage eine Kühlanlage für die Kristallisiertanks und Tanks für das filtrierte Öl und das Stearin auf.

Erdnußöl.

Rohstoff: Die Früchte der Erdnußpflanze (*Arachis hypogea*), zur Familie der Leguminosen gehörig. Die Pflanze wird kultiviert in den meisten heißen Landstrichen Asiens, vor allem in Cochinchina, in Vorderindien, Bombay, Burma, Madras; auch in Amerika und Afrika, Tennessee, Georgia bzw. am Kongo. Der Anbau der Erdnuß hat sich immer weiter ausgebreitet, besonders auf den ostindischen Inseln, den Philippinen und Formosa. Die Handelssorten unterscheidet man weniger nach ihrer Herkunft als nach ihrer Größe. Die einzelnen Nüsse sind zu ein bis drei Stück, meist jedoch zu zweien in einer dünnen strohgelben Schale, die außen mit einem Netzwerk von Fasersträngen bedeckt sind. Die Nüsse kommen gewöhnlich mit dieser Schale oder Hülse zum Versand, nur geringwertige Sorten werden enthülst exportiert. Die

ganze Frucht besteht zu einem Viertel bis einem Fünftel aus Schale. Die Hülsen sind so gut wie fettfrei. Der Same selbst, die Nuß, schwankt hinsichtlich ihres Fettgehalts zwischen 35 und 50 Proz., was weniger auf der verschiedenen Zusammensetzung als vor allem auf dem Wassergehalt beruht. Die durchschnittliche Zusammensetzung der enthülsten Nüsse ist:

Wasser	4,5—15,5	Proz.
Rohprotein	25,5—28,5	"
Rohfett	35,5—50	"
Stickstofffreie Extraktstoffe	5 —19	"
Rohfaser	1,1— 4,1	"
Asche	1,5— 3	"

Der Same ist von einem roten Häutchen überzogen, das einen Fettgehalt von 10 bis 11 Proz. hat, was bei der Berechnung für den Ölgehalt bzw. für die Ausbeute beim Pressen der Samen, die ja vorher geschält werden, zu berücksichtigen ist. Die ölreichste Saat kommt aus dem tropischen Afrika. Der Ölgehalt ist bei den Erdnüssen um so größer, je näher die Frucht dem Äquator gewachsen ist, da diese Früchte auch viel geringeren Wassergehalt aufweisen. Vorbedingung für hohen Fettgehalt ist, daß die Saat möglichst aus ausgereiften Früchten besteht. Die Frucht wird im Produktionsland nach der Ernte mehr oder minder übertrocknet, manchmal wird sogar eine künstliche Trocknung in geheizten Trocknern durchgeführt.

Gewinnung: Auch hier hat man zu unterscheiden zwischen Gewinnung in den Produktionsländern selbst und in den modernen Anlagen der Importländer. In den Anbauländern wird das Enthülsen noch heute mit der Hand durchgeführt. Die Erdnüsse werden mit Steinen aufgeschlagen oder auch zuweilen auf Tennen ausgetreten. Das Quetschen und Pressen geschieht wie bei den anderen Ölfrüchten mit den schon öfter genannten Mahlsteinen und hölzernen Keil- und Spindelpressen. In neuerer Zeit sind aber auch einfache Maschinen und Pressen für Erdnüsse eingeführt worden. Die moderne Verarbeitung in Fabriken geschieht ungefähr folgendermaßen: Die Saat wird, wenn sie, wie es bei nicht aus den Tropen kommender Ware vorkommt, nicht trocken sein sollte, zuerst in Darren getrocknet, so daß die zunächst zähe Hülse spröde wird und leicht aufspringt. Die trockene Ware läuft zur Vorreinigung durch eine Putzmaschine, welche Staub und sonstige Beimengungen entfernt. An die Putzmaschine ist gewöhnlich ein Elektromagnet angeschlossen, um Eisenteile zurückzuhalten. Für das nach dem Trocknen folgende Enthülsen sind eine Reihe von Maschinen gebaut worden. Die für die Tropen und für kleine Betriebe bestimmte Erdnuß-Enthülsungs- und -Separiermaschine von Haake (Abb. 155), wird mit Hand betrieben. Sie ist im Preise verhältnismäßig billig, so daß sie sich auch kleine Betriebe beschaffen können. Die stündliche Leistung

der Maschine beträgt etwa 100 kg Frucht. Eine regulierbare Zuführvorrichtung fördert die Erdnußfrüchte aus dem zu oberst sichtbaren Speisetrichter in die Enthülsungsvorrichtung, ein geripptes Trommelblech, das die Hülsen aufbricht und zerreißt, so daß die Kerne herausfallen können. Die Vorrichtung ist nach der durchschnittlichen Größe

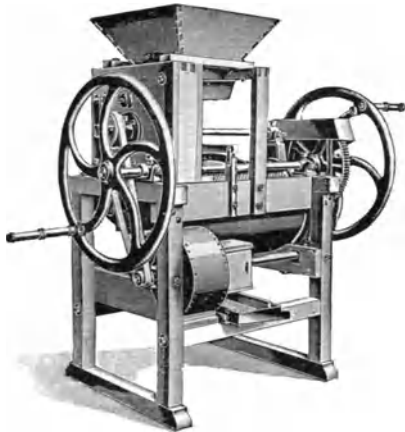


Abb. 155.
Erdnuß-Enthülsungs- und Separiermaschine.

der Erdnüsse eingestellt. Ein Siebzylinder schaltet die groben Hülsen aus dem Preßgut aus, welches dann durch einen Saugwindseparator von den leichten Schalenteilen befreit wird. Die Kerne gehen durch ein Schüttelsieb und werden dort von etwaigen Bruchstückchen und ungebroschenen Früchten befreit. Apparate für größere Leistung sind die in Abb. 156 und 157 gegebenen Maschinen für Kraftbetrieb, welche aus zwei in entsprechenden Abständen zueinander rotierenden Brechscheiben aus gewelltem Blech bestehen. Um ein gutes Arbeiten zu erzielen, werden in Großbetrieben

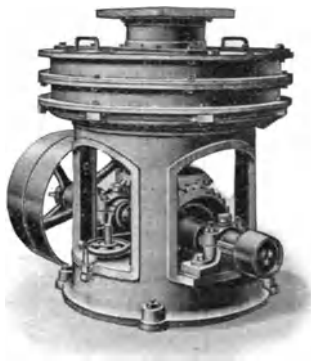


Abb. 156. Erdnuß-Enthülsungs-
maschine für Kraftbetrieb.

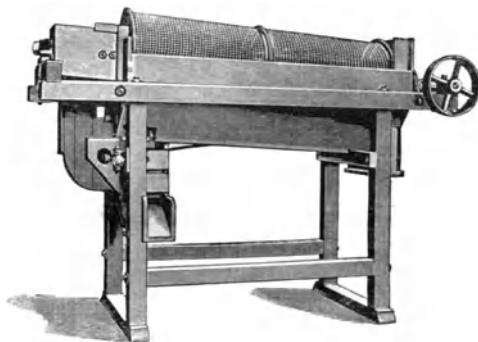


Abb. 157. Separiermaschine
für Kraftbetrieb.

die Nüsse durchweg nach der Größe in einfachen Sortiermaschinen, rotierenden Siebe entsprechender Maschengröße, in zwei bis drei Sorten getrennt. Es ist dann möglich, die Enthülsungsmaschine so genau einzustellen, daß nicht zuviel Kerne zerdrückt oder zuviel Frucht unangebrochen hindurchgeht. Nach dem Enthülsen werden die Samen, soweit sie nicht schon beim Enthülsen in die beiden Samenlappen zerfallen sind und sich dabei das rote Häutchen abgelöst hat, in besonderen

Schälmaschinen von der Samenhaut durch Gummiwalzen befreit. Andere Apparate besorgen das Enthäuten mit dem Zerbrechen der Hülsen gemeinsam. Bei der Maschine (Abb. 158) kommen die vorsortierten Erdnußfrüchte zwischen ein Segment mit Innenverzahnung und einer rotierenden Walze, wodurch sie gebrochen werden. Das Segment ist um ein Gelenk drehbar und nicht fest montiert, es wird nur mittels Gewichtsbelastung angedrückt, so daß

es beim Hineingeraten fremder harter Teile nachgeben und diese passieren lassen kann. Die sich allmählich verjüngende Entfernung zwischen Segment und Walze kann durch eine Stellerschraube eingestellt werden. Die Zahnung des Segments ist derartig, daß die Nüsse anfangs grobe, dann immer feinere Zahnungen zu passieren haben, so daß nur eine geringere Vorsortierung nötig wird, eventuell auch ohne eine solche gearbeitet werden kann. Das entstehende Gemenge von Schalen und Saat gelangt auf ein Schüttelsieb und wird abwärts fallend von einem Luftstrom in

senkrechter Richtung getroffen, der die leichteren Schalen der Transportschnecke zuführt, während die Nüsse nach unten fallen. Der Luftstrom ist regulierbar. Das Abblasen wird durch eine verstellbare Zunge aus Eisenblech erleichtert. Die Maschine kann Früchte verarbeiten, die vorher nicht gereinigt sind, da die schweren Fremdkörper wie Steine, Eisenteile, die dem Winde wenig Angriffsfläche bieten, von der Speisewalze nicht auf die schiefe Ebene kommen, sondern direkt schräg abwärts fallen und auf der Rückseite der Maschine herausfallen.

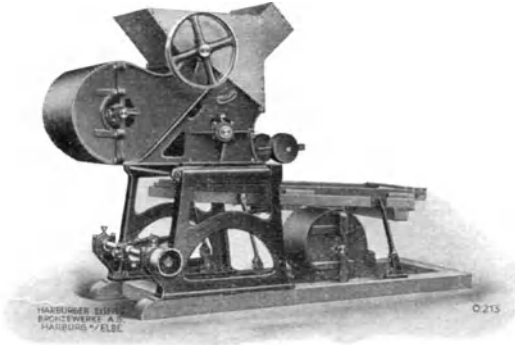


Abb. 158. Erdnuß-Schälmaschine der Harburger Eisen- und Bronzwerke.

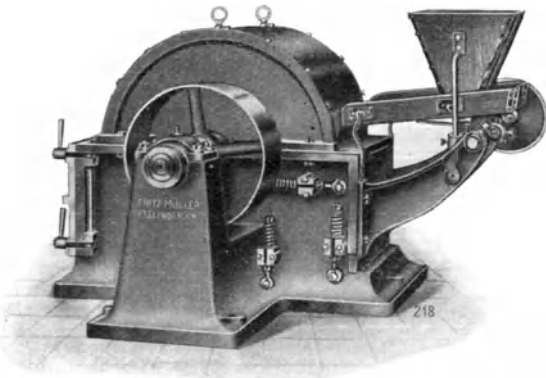


Abb. 159. Erdnuß-Schälmaschine von F. Müller in Eßlingen.

Eine ähnliche Maschine baut F. Müller, Abb. 159. Auch hier werden die Früchte durch eine dreschmaschinenartige Vorrichtung aufgerissen, gelangen dann in verschiedene Sieb- und Windfegen, welche

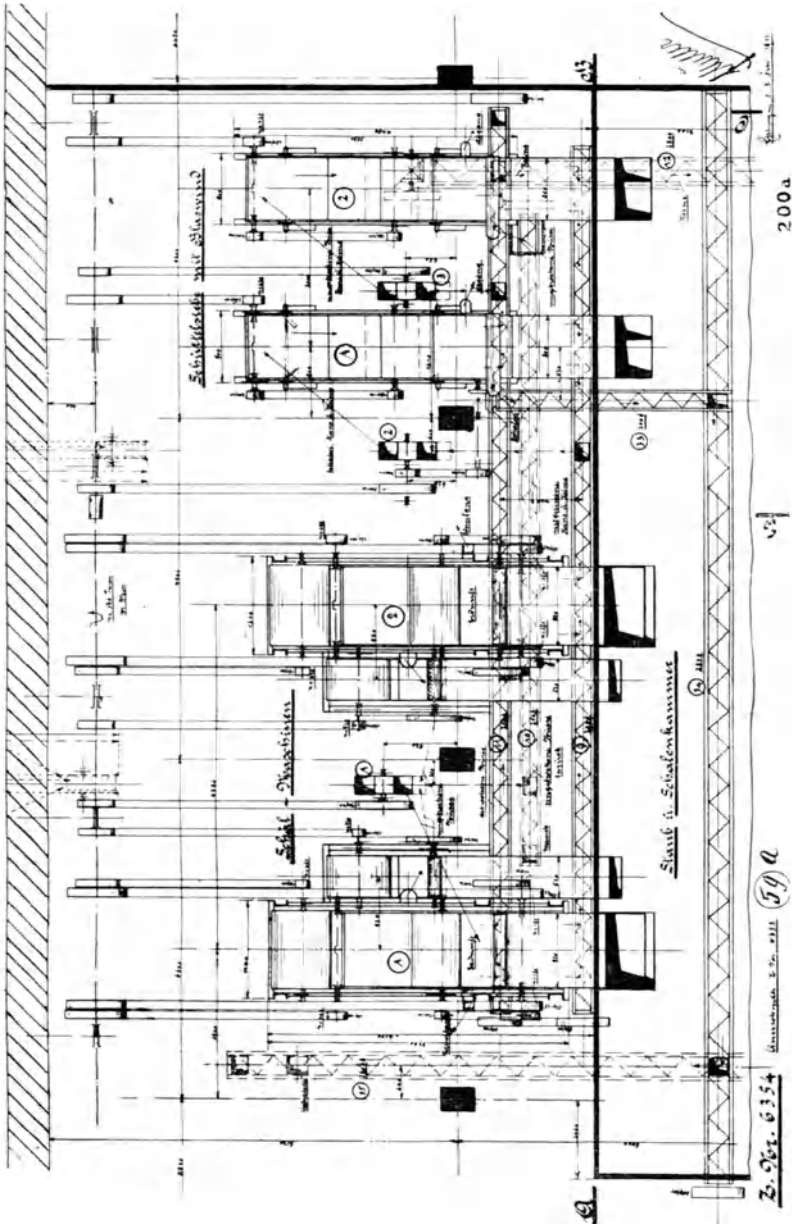


Abb. 160. Erdruschälanlage (Aufriß).

die Schalen und Häute wegblasen und die Keime abziehen. Die Maschine soll nur Spuren von Fruchtfleisch in den Schalenkasten blasen. Von den roten Häutchen der Kerne springt jedoch, namentlich beim Ver-

arbeiten von frischen Früchten, nur etwa ein Drittel ab. Der Rest kann nach dem Durchgang durch die ersten Walzen im Walzenstuhl, also erst bei der Zerkleinerung abgeseibt und abgeblasen werden. Die Maschine vermag je nach der Größe 2000 bis 4000 kg Frucht stündlich

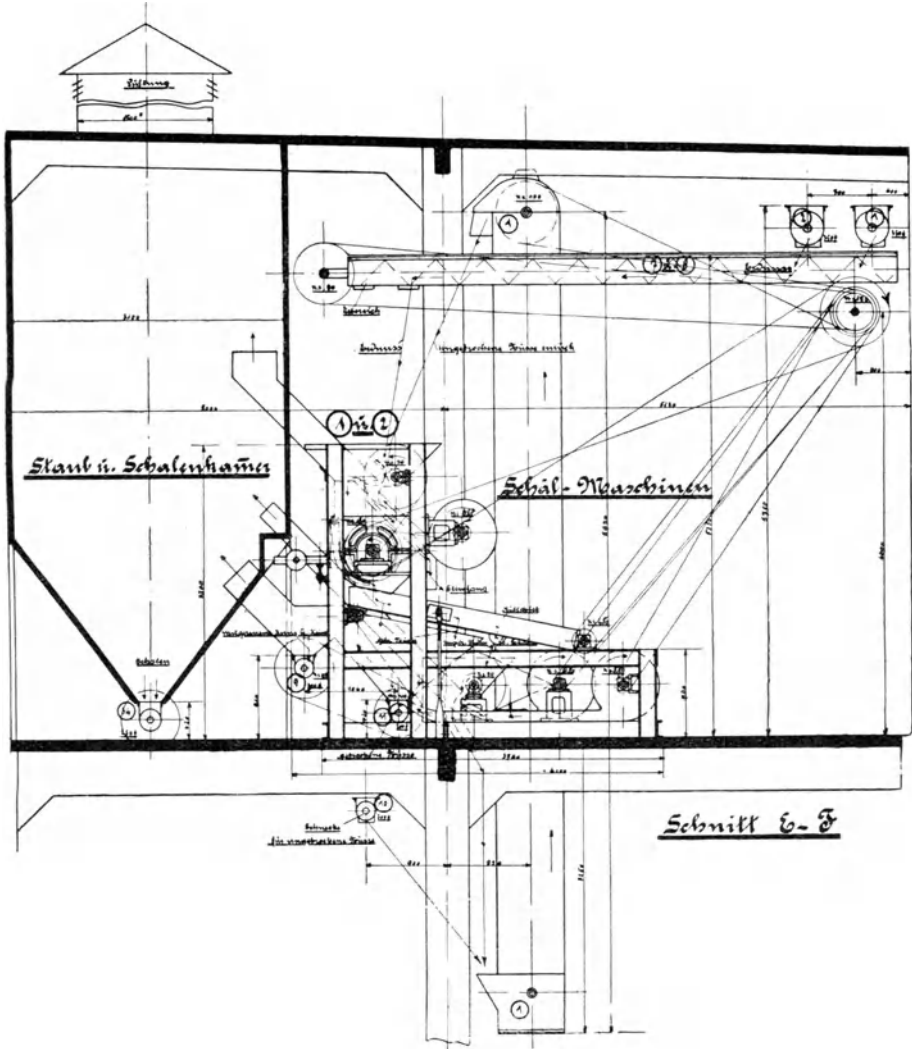


Abb. 161. Erdnußschälanlage (Grundriß).

zu verarbeiten. Den Aufriß und Grundriß der Maschinenanlage geben Abb. 160 und 161. Sie ist mit den nötigen Nebenvorrichtungen wie Transportanlagen, den verschiedenen Schüttelsieben der Staub- und Schalenkammer und den dazu gehörigen Gebläse ausgerüstet. Da es auch bei dieser Anlage nicht möglich ist, sofort eine absolute Trennung durchzuführen, so weist die Anlage Transportanlagen auf, welche die ungebrochenen Nüsse wieder zurückführen.

Zerkleinern: Das Zerkleinern der geschälten und enthülsten Erdnußkerne erfolgt allgemein auf Walzenstühlen, wobei durch fein eingestellten Wind der letzte Rest der Samenhäutchen aus dem roh gebrochenen Material entfernt wird, bevor es in den unteren Walzen fein gebrochen und ausgewalzt wird.

Gewinnung: Erdnußöl wird, soweit es sich um Speiseöl handelt, auch heute durchweg durch Pressen, nur selten durch Extraktion gewonnen, obwohl der Extraktion an sich nichts im Wege steht. Das Auspressen geht in erster und zweiter Pressung kalt vor sich; erst in dritter Pressung wird das Kuchenmehl angewärmt. Das warm gepreßte Öl wird nur für technische Zwecke verbraucht. Das Pressen findet meistens in geschlossenen Pressen — Seiherpressen — statt. Das in erster und zweiter Pressung kalt gepreßte Öl ist kaum etwas gelb gefärbt, fast geruchlos und von angenehmem nußartigem Geschmack. Die kalt gepreßten Öle enthalten nur geringe Mengen freier Fettsäuren, selten über 3 Proz. Das warm gepreßte Öl sowie Öle aus geschälten Nüssen sind meist dunkelgelb, manchmal mit einem Stich ins Rötliche und riechen deutlich charakteristisch und nebenbei ranzig. Wenn die kalt gepreßten Öle dunkler in der Farbe ausfallen und auch höheren Fettsäuregehalt zeigen, werden sie einer Raffination unterzogen, und zwar wird das Öl nach der üblichen Methode wie Kokosöl und andere mit Lauge entsäuert, gebleicht und manchmal gedämpft. Vereinzelt werden Öle bei hohem Stockpunkt auch entsteariniert. Der Stockpunkt der Erdnußöle ist sehr verschieden. Es gibt Öle, die unter 0° noch flüssig sind, während andere bei 12 bis 15° über Null schon feste Glycerinester ausscheiden. Nach meiner Erfahrung kann man Erdnußöle, die nicht zu dunkel gefärbt sind, durch einfaches Dämpfen raffinieren, wodurch sie sich etwas aufhellen und die Fettsäuren mit den Geruchstoffen zusammen abgetrieben werden.

Verwendung: Erdnußöl findet starke Verwendung als Speiseöl. Es steht dem Olivenöl nicht viel nach und dient auch zum Verschnneiden des Olivenöls in großen Mengen. Die Haltbarkeit des Erdnußöles ist jedoch nicht besonders groß, wenn auch der Gehalt an freier Fettsäure nicht zu rasch ansteigt, so erhält es doch manchmal in der Wärme einen bitteren, unangenehmen Geschmack. Soweit Erdnußöl nicht zu Speisezwecken dient, wird es den Seifenfabriken zugeführt. In den Anbauländern der Erdnuß soll es auch für Brennzwecke benutzt werden. Ein Nachteil des Erdnußöles ist, daß viele Sorten beim Abkühlen die festen Fettsäureglyceride nicht kristallinisch abscheiden, sondern daß das ganze Öl gelatiniert.

Ricinusöl.

Rohstoff: Der Same des Wunderbaumes oder der Ricinusstaude (*Ricinus communis*), zur Familie der Euphorbiaceen gehörend. Die Gattung

Ricinus kommt in vielen Spielarten vor. Die Frucht ist eine Kapsel, die bohnenförmige Samen mit gesprenkelter Samenschale enthält. Als Handelssorten kommen in der Hauptsache indische und amerikanische Saat, daneben auch italienische und Levantiner Saat vor. Der Ölgehalt der einzelnen Saaten schwankt innerhalb 10 Proz., die durchschnittliche Zusammensetzung der Samen ist:

Wasser	4 — 8 Proz.
Rohprotein	15 — 20 „
Rohfett	45,5—55 „
Stickstofffreie Extraktstoffe	5 — 12 „
Rohfaser	15 — 18 „
Asche	2,5— 3 „

Gewinnung des Öles: Auch hier hat man wieder zu unterscheiden zwischen der Gewinnung in Kleinbetrieben und der in modernen Fabriken.

Im Kleinbetriebe gewinnt man das Öl durch Auskochen oder durch Pressen. Das Auskochen geschieht nur noch in Indien, wo die Samen in flachen Pfannen geröstet, zerstoßen und dann in Töpfen mit Wasser ausgekocht werden, wobei man das an die Oberfläche tretende Öl andauernd abschöpft. Der gekochte Samenbrei wird in Tücher ausgeschüttet und so warm als möglich ausgepreßt, wobei aus dem Preßsaft bzw. dem ablaufenden Wasser noch einmal Öl sich abscheidet. Sonst arbeitet man mit Spindelpressen, wobei die ganzen Samen vorher ähnlich den Sojabohnen in Kollergängen oder Walzenstühlen, auch kleineren, Steinmühlen zermahlen werden, worauf man sie in Preßlappen hüllt und preßt.

Das Öl, das für medizinische Zwecke in Fabriken hergestellt wird, gewinnt man stets aus geschälter Saat. Vor dem Schälen wird die Saat auf einfachen Reinigungsmaschinen mit Schüttelsieb und darunter liegender Aspiration von Staub und Stengelteilen usw. gereinigt. Das Entfernen der die Kerne umschließenden bunten Schale geschieht in speziellen Schälmaschinen, wozu aber infolge der verschiedenen Größe der einzelnen Samen die Saat vorher sortiert werden muß. Man sortiert in drei bis vier Größen. Das Schälen findet in Spezialmaschinen statt, Die Ricinus-Schälmaschine (Abb. 162) der Harburger Eisen-Bronzwerke besteht aus zwei Walzen, die entsprechend geriffelt sind. Die Walzen gehen mit Differentialgeschwindigkeit. Die Saat wird durch eine Speisewalze zugeführt. Die Walzen sind je nach der Größe der Samen, die gebrochen werden sollen, eingestellt. Sie arbeiten so, daß die Samen mehr aufgerissen als gebrochen werden. Das Gemenge der unter den Walzen herausfallenden angebrochenen Schalen und Samen gelangt auf ein Schüttelsieb, welches die anhaftenden Schalen noch völlig loslöst und schließlich einem Trichter zuführt, der sie in einen Separator

fallen läßt, wo das Gemenge von einem regulierbaren Luftstrom in senkrechter Richtung getroffen wird, so daß die leichteren Schalen schräg nach oben mitgenommen und in die Staubkammer geblasen werden, während die schweren geschälten Kerne nach abwärts fallen.

Das Zerkleinern geschälter oder ungeschälter Saat erfolgt auf gewöhnlichen Walzenstühlen. Die zerkleinerte Saat wird stets zweimal gepreßt, das erste Mal kalt, das zweite Mal warm. Das Pressen erfolgt in gewöhnlichen geschlossenen Pressen; in modernen Betrieben in Indien wird in offenen Schraubepressen unter Einschlagen der Saat in Tücher gepreßt. Die erste kalte Pressung ergibt ungefähr 75 Proz. des in den Samen enthaltenen Öles. Das Pressen muß sehr langsam ausgeführt werden, und die Saat muß auch infolge der Dickflüssigkeit des Öles bei kalter Pressung mindestens um die Hälfte länger als bei anderer Saat

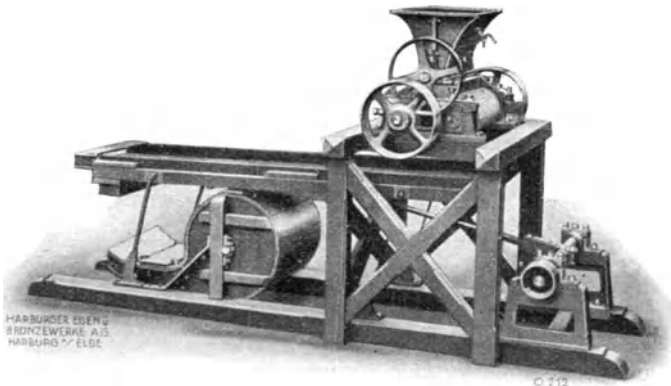


Abb. 162. Ricinus-Schälmaschine.

unter Druck gehalten werden. Die Preßkuchen der ersten Pressung werden gemahlen und in üblichen Wärmepfannen auf 70 bis 80°, manchmal sogar auch bis 100° erwärmt, dies besonders, wenn keine dritte Pressung stattfindet. Um das Ausfließen des Öles, hauptsächlich in der zweiten Pressung, zu beschleunigen und möglichst hohe Ausbeuten an Öl zu erreichen, hat man auch vorgeschlagen, ungefähr die doppelte Menge des noch in den Preßkuchen befindlichen Öles Alkohol zuzusetzen und dann nur gering anzuwärmen. Bei der Nachpressung werden noch einmal etwa 10 Proz. Öl gewonnen. Um die warm gepreßten Öle von Schleim, Eiweiß und auch von einem Teile des Farbstoffes zu befreien, wird das Öl erhitzt. In Indien geschieht dieses in offenen Kupferkesseln mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser. Man hält das Öl möglichst lange heiß, um eine gute, vollständige Trennung vom Wasser zu erreichen. Nach dem Abtrennen von Wasser wird das Öl gewöhnlich filtriert. Wenn das Ricinusöl dunkel gefärbt ist oder einen grünen Stich hat,

versucht man es vielfach zu bleichen, was, da die Grünfärbung in der Hauptsache auf Chlorophyll zurückzuführen ist, den gleichen Schwierigkeiten unterliegt wie die Bleichung von Olivenöl und ebenso nur durch starke Mittel zu erreichen ist. Da Ricinusöl in Alkohol löslich ist, so hat Reich versucht, das Öl dadurch zu reinigen, daß er es in absoluten Alkohol löst und die Lösung mit Wasser ausschüttelt. Falls man eine gesunde Saat verarbeitet hat und auch sonst beim Pressen ordnungsgemäß verfahren worden ist, erübrigt sich dies alles, da das Öl in jeder Weise den Anforderungen der Pharmakopöe entspricht. Das Entsäuern des Ricinusöles ist mit Ätzalkalien und mit Alkali-Carbonatlösungen praktisch nicht durchführbar. Eine Neutralisation von Ölen, die zu hohe Säurezahl haben, um für medizinische Zwecke brauchbar zu sein, ist nur mit sehr viel Verlust durchzuführen, so daß es besser ist, davon abzusehen.

Verwendung: Das Ricinusöl erster Pressung wird durchweg für medizinische Zwecke gebraucht, es wird aber auch zur Herstellung von Textilölen, nachdem es vorher mit Schwefelsäure sulfuriert ist, verwendet. Das sulfurierte Ricinusöl ist in der Textilindustrie unter dem Namen Türkischrotöl bekannt. Die Öle zweiter Pressung werden ebenfalls für Textilöle und Textilseifen benutzt. Bei Seifen findet es auch Verwendung zur Herstellung von Transparentseifen. Ricinusöl wird seiner hohen Viskosität wegen schließlich auch als Schmieröl genommen. Es übertrifft hier alle anderen Öle bei sehr schnellaufenden Motoren, da seine Viskosität mit erhöhter Temperatur prozentual viel weniger abnimmt als z. B. die der Mineralöle. Man speist daher Flugzeugmotoren damit, für sich allein oder Mineralölen beigemischt.

Die Preßrückstände der Ricinussaaten können ohne Behandlung, d. h. ohne Zerstörung des in ihnen enthaltenen giftigen Ricins, eines eiweißartigen Ferments, nicht verfüttert werden. Zur Entgiftung muß das Kuchenmehl vorher entweder stark gedämpft werden, oder es muß nach Nagel mit zehnprozentiger Kochsalzlösung so lange ausgelaugt werden, bis das Preßwasser eiweißfrei ist, d. h. sich beim Erhitzen durch Koagulieren von Eiweißresten nicht mehr trübt.

Kokosöl.

Rohstoff: Der Same der Kokospalme (*Cocos Nucifera*), zur Familie der Palmen gehörig. Die Frucht der Kokospalme, die Kokosnuß, besteht aus einer gelbbraunen dünnen Oberhaut, welche das Exokarp der Frucht darstellt. Darunter befindet sich die Faserschicht, die als Kokosfasern allgemein bekannt ist. Diese sind das Mesokarp. Es folgt die Steinschale als Endokarp, welche den eiförmigen Samen von oft 10 bis 12 cm Durchmesser enthält, der aus einem weißen Nährgewebe besteht, das eine milchartige Fettemulsion — die Kokosmilch — in sich schließt. Die

Kokospalme ist an allen Küsten zwischen den beiden Wendekreisen zu finden. Besonders kultiviert wird sie auf Ceylon, den Sundainseln, den Philippinen, den afrikanischen Küsten, soweit diese zwischen den Wendekreisen liegen, und der der Ostküste nahe gelegenen Insel Sansibar. Auch die Nordküste Südamerikas trägt zahlreiche Kokospflanzungen. Die Kokospalme kommt in sehr vielen Varietäten vor. Die Größe und das Gewicht der von den verschiedenen Arten kommenden Früchte, wie auch die Früchte der einzelnen Pflanze selbst, sind sehr verschieden und schwanken im Durchschnitt zwischen 1 und 2 kg. Einen Überblick über den Anteil der einzelnen Bestandteile der Frucht an diesem Gewicht geben Analysen von v. Olech und v. Bachofen, Gewicht einer Frucht mittlerer Größe von 1,133 kg: Oberhaut und Faserschicht 30,45 Proz., Steinschale 19,59 Proz., Kernfleisch und Samenschale 37,78 Proz., Milch 12,18 Proz.; oder einer großen Frucht nach Bachofen, Gesamtgewicht 2,140 kg: Oberhaut und Faserschicht 57,28 Proz. = 1,226 kg, Steinschale 11,59 Proz. = 0,248 kg, Kernfleisch und Samenschale 18,54 Proz. = 0,397 kg, Milch 12,58 Proz. = 0,269 kg.

Die Zusammensetzung des für die Ölgewinnung in Frage kommenden Kernfleisches ist je nach dem Reifezustand der frisch geernteten Frucht sehr verschieden. Die Handelsware, die Kopra, ist das getrocknete Kernfleisch. Die durchschnittliche Zusammensetzung gut getrockneter Kopra ist: Wasser 3,5 bis 4 Proz., Rohprotein 7,5 bis 8 Proz., Rohfett 65 bis 66 Proz., stickstofffreie Extraktstoffe 13,5 bis 15 Proz., Rohfaser 6 Proz., Asche 2,5 bis 3 Proz.

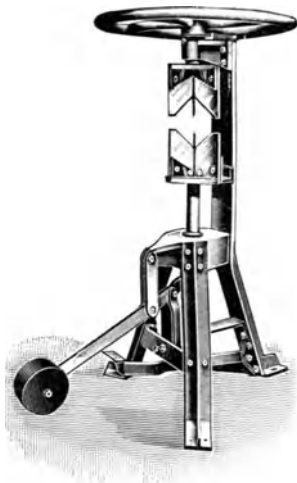


Abb. 163.
Kokosentfaserungsmaschine.

Gewinnung: Die Gewinnung des Kokosöles aus der Kokosfrucht zerfällt in zwei Abschnitte. Zunächst in die Gewinnung des trockenen Kernfleisches, der Kopra, in den Produktionsgebieten selbst. Die geerntete Kokosnuß wird als erstes entfasert. Das Entfasern geschieht maschinell mit von Hand bedienten Maschinen. Eine von Haake konstruierte Entfaserungsmaschine ist in der Abb. 163 wiedergegeben. Um die Kokosfasern für technische Zwecke gut verwenden zu können, ist es nötig, möglichst die ganze Faserhülle ohne zu große Verletzung der Fasern von der harten Schale abzulösen. Die Maschine besitzt dazu zwei koaxial übereinander angeordnete Messersysteme aus je zwei radial gestellten Messern, von denen auf der Zeichnung zwei sichtbar sind. Die unteren drei Messer sind durch ein Hebelwerk in vertikaler Richtung verschiebbar, jedoch gegen Drehung festgehalten. Die oberen drei Messer können

durch ein Handrad gedreht werden. Die Kokosnuß wird in ihrer Längsrichtung zwischen die Messer gesetzt. Die unteren drei Messer werden durch Aufsetzen des Fußes auf das sichtbare Gegengewicht nach oben gedrückt. Dabei schneiden die einander genau gegenüberstehenden Messer bis auf die harte Schale in der Faserhülle ein. Durch Drehen des oberen Messersystems am Handrad wird die Faserhülle in drei Längssegmente gespalten, welche dann mit der Hand von der Nuß abgezogen werden. Wenn die Nüsse ganz frisch sind, geht das Abziehen schneller vonstatten, als wenn sie schon etwas gelagert haben. Es gelingt so bis zu 100 Nüsse in der Stunde zu entfasern.

Die entfaserten Nüsse werden mit der Axt in zwei Hälften gespalten. Das Entfasern und Spalten zugleich besorgt die in Abb. 164 wiedergegebene Maschine von Haake. Sie nimmt eine auf dem Bilde allerdings nur wenig sichtbare Dreiteilung der Frucht vor. Die von Schutzblechen bedeckten drei Messer werden durch den auf und ab schwingenden Handhebel mit Gewicht konzentrisch gegeneinander gedrückt, wobei die Schneiden stets in einer mit der Spitze nach unten gerichteten Hohlkegelfläche stehen. Die Frucht wird mit der Spitze nach unten zwischen diese Messer gesetzt, so daß die drei Flächen der Frucht gegen die Messer zu liegen kommen. Beim Niederdrücken des Handhebels bewegen sich die drei Messer in zentraler Richtung zusammen, wobei sie die Frucht in drei Schnitte spalten. Die Maschine wird von zwei Arbeitern bedient, von denen der eine die Frucht einsetzt und der andere den Hebel bedient. Unter günstigen Verhältnissen ist es möglich, bis zu 6000 Früchte an einem Tage zu spalten. Aus den Schnitten wird das Kernfleisch herausgeschält und getrocknet. Das Trocknen findet zum Teil in der Sonne, zum Teil in Darren auf länglichen Hürden von $1 \times 0,5$ m statt. Größere Betriebe besitzen Rotationstrockenapparate oder die auch in anderen Industrien eingeführten bekannten Kanaltrockner, wo auf Hordenwagen die ausgebreiteten Schnitzel durch den 20 bis 30 m langen Kanal langsam hindurchgeführt werden, wobei heiße Luft im Gegenstrom auf den Hürdenwagen trifft. Nur in ganz zurückgebliebenen Gewinnungsgebieten werden die Schnitzel noch auf

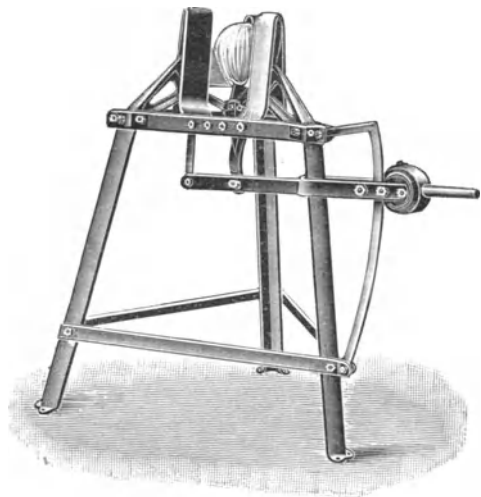


Abb. 164. Kokosnuß-Spaltmaschine.

Feuer getrocknet. Die so gewonnene Kopra ist viel minderwertiger, sie ist an der Bruchstelle fast durch und durch gelb bis gelbbraun, während die an der Sonne oder in Apparaten getrocknete nur ganz oberflächlich braun ist. Die Bruchstellen sind fast ganz weiß.

Die Gewinnung des Öles selbst aus dem getrockneten Kernfleisch der Kopra geschieht von den Einheimischen in Mahlvorrichtungen, die man technisch als Reibschalen mit einem darin gehenden Pistill bezeichnen kann. Durch Reiben der geschnitzelten Kopra in der innen spitz zulaufenden Schale mit dem Pistill wird das Öl aus dem Gewebe ausgepreßt. Das ausgepreßte Gewebe wird an der Schalenwand zusammengepreßt, während das Öl sich in der Mitte sammelt und mit einem Löffel ausgeschöpft wird. Die Maschine gleicht den bei uns zum Reiben von Schnupftabak benutzten Reibschalen mit Stößel. Die primitive Eingeborenen-Mühle wurde von Donaldson in die von ihm vertriebene Patentmühle umgewandelt. Die größeren Ölfabriken und auch kleinere Kolonialbetriebe gewinnen das Öl heute jedoch durchweg mittels Pressen. In den Kolonien wird von den kleinen Pflanzern das Kokosöl zum großen Teil aus dem frischen Kokosfleisch gewonnen. Dazu wird das Fleisch frisch, wie es aus der gespaltenen Nuß geschält wird, auf einer Reibmaschine fein zerkleinert. Das Reiben geschieht bei der Haakeschen Maschine durch eine in Kugellager schnell rotierende Walze mit einem gehärteten, dicht mit Schneidezähnen besetzten Blechmantel, gegen welchen die Fruchtstücke automatisch und intermittierend gedrückt werden. Die so erhaltenen frischen Schnitzel werden in einer zweiten Maschine mit direkter oder indirekter Feuerung geröstet. Das Rösten soll einen Teil des Wassers entfernen, auch das Pflanzeneiweiß zum Gerinnen bringen und dadurch das Austreten des Öles beim Pressen erleichtern. Das Pressen endlich findet in einer einfachen Seiherpresse statt, an die eine kleine hydraulische, von Hand bediente Presse anmontiert ist.

Im großen wird das Öl aus der Kopra auf folgende Weise gewonnen: Die Kopra wird durch ein Schüttelsieb und Laufen über einen Magnet von Erde und sonstigen Beimengungen, Steinen usw., befreit. Die gereinigte Kopra wird in Kopra-Brechern (Abb. 165) geschnitzelt. Die Schnitzel werden gewalzt. Das so präparierte Preßgut, das ungefähr Linsengröße hat, wird auf 50° vorgewärmt und in Seiherpressen oder auch älteren Kasten- und Trogpresen bei hohem Druck gepreßt. Das erhaltene Öl ist bei guter Kopra völlig weiß. Die dabei entstandenen Kuchen werden erneut zerkleinert, auf 70 bis 80° vorgewärmt und nochmals gepreßt. Da die zweite Pressung bei sorgfältig getrockneter Kopra sowohl an Farbe als auch an sonstiger Zusammensetzung, außer dem etwas höheren Gehalt an freier Fettsäure, von der ersten Pressung nicht viel abweicht, werden sehr oft die beiden Pressungen miteinander vereinigt.

Die gewonnenen Kokosöle schmelzen bei 20 bis 28°, haben einen Stockpunkt von 15 bis 25°, sind von weißer Farbe, manchmal mit einem geringen Stich ins Gelbe. Der Geschmack ist stets etwas bitter, kratzend, von dem in das Öl mit übergegangenen Alkaloid herrührend. Der Gehalt an freien Fettsäuren schwankt bei gutem Kokosfett zwischen 1 bis 5 Proz. Soweit Kokosöl zur Herstellung von Kunstspeisefetten dient, wird es allgemein raffiniert. Die Raffination besteht in einem Entsäuern, gewöhnlich mit konzentrierter Lauge. Es ist dadurch möglich, den Fettsäuregehalt von 0,2 bis höchstens 1 Proz. herabzusetzen. Zur Entbitterung wird das Kokosfett ausgiebig gedämpft, wozu man es auf 250 bis 300° rasch erhitzt und im Vakuum ebenso hoch überhitzten trockenen Dampf hindurchbläst. Das bittere Alkaloid wird dadurch vollständig abgetrieben. Es findet sich in der Vorlage als weißes kristallinisches, äußerst bitter schmeckendes Kondensat im Verein mit kleinen Mengen Estern niederer Fettsäuren sowie geringen Mengen Alkohol und aldehydartigen Verbindungen.

Verwendung: Die Hauptmenge des Kokosfettes wird zu Speisezwecken verwendet, als so-

genannte Kokosbutter, nur raffiniert, in Tafeln oder Blöcken ausgegossen, oder mit Öl und Milch gemischt als Margarine. Was an Kokosfett nicht Speisezwecken dient, wandert in die Seifenfabriken, wo es deshalb sehr geschätzt ist, weil Kokosseifen hohes Schaumvermögen besitzen und andere Öle und Fette, die allein keine guten und vor allem keine gut schäumenden Seifen geben, durch Zusatz von Kokosfett erst für die Seifenfabrikation brauchbar werden. Unentbehrlich ist das Kokosfett für die sogenannten kalt gerührten Seifen und zur Rasierseife. Es hat nur den einen Nachteil, daß sich die Kokosseifen schlecht aussalzen lassen. Auch der Raffinationsabgang, der beim Neutralisieren des rohen Kokosöles mit Lauge entsteht, ist von den Seifenfabriken sehr gesucht, da dieser in noch stärkerem Maße als das Kokosöl selbst das Schaumvermögen der Seifen erhöht. Die Rückstände, die Kokoskuchen, bieten wie andere Ölpreßkuchen ein geschätztes Futtermittel.

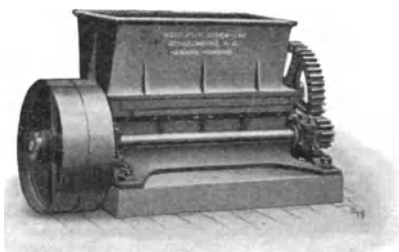


Abb. 165. Kopraschneider.

Palmöl.

Rohstoff: Die Frucht verschiedener Palmgattungen, vor allem der afrikanischen Ölpalme, *Elaeis guineensis* und *Elaeis melanococca*, deren Heimat Amerika. Die Palmfrüchte sind Steinfrüchte, in größeren Formen als die der Oliven. Sie stehen in traubenförmigen Fruchtständen,

die ganz geerntet werden und ein Gewicht von 2 bis über 20 kg haben, je nach der Varietät. Der Fruchtstand trägt 250 bis 2500 Früchte. Die einzelnen Früchte haben eine dünne Oberhaut, ähnlich unseren einheimischen Steinfrüchten, z. B. unserer Pflaume, unter der das gelbrote Fruchtfleisch sich befindet, das das Öl enthält. Im Innern birgt die Frucht einen Steinkern, der in der Schale deutlich drei Löcher zeigt. Unter der Schale ist der ebenfalls ölhaltige Samenkern. Das Verhältnis von Fruchtfleisch, Steinschale und Kern ist bei den einzelnen Arten verschieden, so beträgt das Fruchtfleisch 22 bis 71 Proz. der ganzen Frucht, die Steinschale 16 bis 60 Proz., der Kern 10 bis 27 Proz. Das Fruchtfleisch selber hat einen Ölgehalt von 46 bis 66 Proz.

Gewinnung: Die Gewinnung zerfällt in den schwierigeren Teil der Separierung des Fruchtfleisches und in den einfachen der Gewinnung des Öles aus dem Fruchtfleisch.

I. Die Eingeborenen arbeiten auf ähnliche Weise wie bei der primitiven Gewinnung des Olivenöles in früheren Zeiten. Die ganzen Fruchtstände werden auf Haufen geschichtet oder in Gruben gelegt und dort längere Zeit — 14 bis 30 Tage — zum Zwecke einer Nachreife liegengelassen, um das Fruchtfleisch vom Kerne leicht ablösbar zu machen. An Stelle des Ablagerns, das in dem heißen Klima natürlich auch eine geringe Gärung und eine starke Säuerung des Öles mit sich bringt, wird auch ein Kochen der Früchte vorgenommen. Das erweichte und vom Kern gelöste Fruchtfleisch wird von den Kernen durch Treten in Bottichen mit den Füßen oder durch Stampfen mit Keulen oder sonst auf primitive Art losgelöst. Hierauf wird warmes oder kaltes Wasser zugegossen. Die Kerne sinken dabei zu Boden, das Öl mit den Fasern des Fruchtfleisches steigt nach oben, wird abgeschöpft und durch Siebe von den größten Verunreinigungen befreit. In Afrika werden die Früchte auch über einem Rost erhitzt, gestampft und in Säcken oder, besser gesagt, kleinmaschigen Beuteln mittels zwei Stangen ausgepresst, ähnlich wie bei uns früher das Auspressen des geschmolzenen Bienenwachses geschah.

II. Die maschinelle Aufarbeitung, die hauptsächlich von den kolonialen Gesellschaften, besonders von den deutschen Gesellschaften, in die Wege geleitet wurde.

1. Nach Haake werden die Fruchtstände mit einem sogenannten Palmfruchtdrescher, den die Abb. 166 zeigt, gerebelt oder gedroschen. Der Drescher besteht aus einem schnell rotierenden Schlägerrad, durch den die Palmfrüchte aus dem Fruchtstand, welcher von einem Schlitten befestigt ist, abgeschlagen werden. Sie fallen auf ein darunter befindliches Schüttelsieb mit grober Lochung, welches die groben Strunkteile ausscheidet und die Früchte auf ein zweites Sieb fallen läßt, welches sie von den feinen Beimengungen befreit. Die Maschine braucht

nur von einem Arbeiter bedient zu werden, der bei etwas Übung, je nach der Größe, bis zu 50 Fruchtstände in der Stunde zu reibeln vermag.

2. Die gewonnenen Palmfrüchte werden in kleineren Betrieben in einem Dämpfkippfaß oder durch einen größeren Vordämpfapparat (Abb. 167) gedämpft. In dem viereckigen Dämpfkasten, der mit direktem Dampf gespeist wird, kann die Verdampfung kontinuierlich vor sich gehen. Oben werden immer Früchte zugegeben. Unten werden die gedämpften Früchte durch eine im Boden liegende Transportschnecke, deren Förderungsgeschwindigkeit der gewünschten Fördermenge angepaßt werden kann, der daneben stehenden Schälmaschine laufend zugeführt. Zur Abschei-

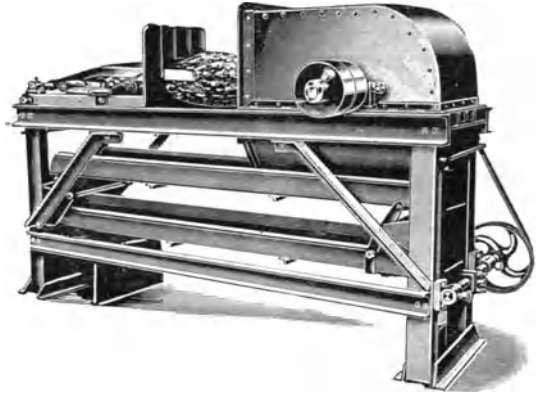


Abb. 166. Palmfruchtdrescher.

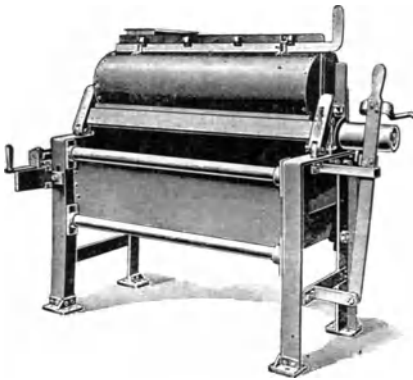


Abb. 168.
Trockenschälmaschine für Ölpalmfrüchte.

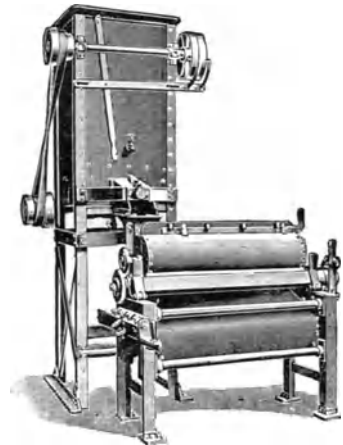


Abb. 167.
Palmfrucht-Vordämpfapparat.

dung des Kondenswassers ist der Schneckenboden durchlöchert und der darunter liegende Sammelboden mit einem Ablaßhahn versehen.

3. Das von der Schnecke ausgeworfene Fruchtfleisch kommt in die Schälmaschine. Diese besteht aus einer schnell rotierenden Hobelmesserwalze, die das Fleisch von den in der Arbeitstrommel beständig revolvierend sich langsam vorwärts bewegend den Früchten abhobelt und sofort abschleudert. Die häufigen Berührungen der Früchte mit dem Messer gewährleisten eine vollständige Ablösung und Absonderung des Fleisches. Eine Walzenschälmaschine zeigt die Abb. 168.

4. Das aus der Schälmaschine kommende Fruchtfleisch fällt in einen Wärmeapparat, in dem die Fleischfasermasse durch den Aufgabeschuh in eine indirekt heizbare Rinne fällt, in der eine Transportschnecke das Gut durch alternierende Bewegung rührt und forttransportiert. Die Zeit, welche die Fruchtfleischsmasse in der Maschine bleiben soll, kann durch entsprechende Einstellung dieser Vorschubvorrichtung nach Bedarf verlängert oder verkürzt werden. Das den Apparat verlassende, nun dünnflüssig gewordene Material fällt in hölzerne Sammelkasten, mit denen es zur Presse gebracht wird.

5. Das Pressen erfolgt in einfachen, meist geschlossenen Pressen — Seiherpressen.

6. Nach Fournier werden die Früchte nach einer gewissen Ablagerung sofort mit den Kernen gepreßt. Die gewonnenen Kuchen werden mit Dampf angewärmt und in rotierenden Trommeln, deren Wände großmaschige Drahtgitter darstellen, durch Zerreiben in Fruchtfleisch und Kerne getrennt. Das abgeriebene Fruchtfleisch fällt durch die Siebwände der Trommel. Das erhaltene Fruchtfleisch wird erneut gepreßt.

7. Konrad und Loens verfahren ähnlich. Sie wärmen die Früchte mit direktem Dampf, pressen sie in Drehpressen leicht ab, schälen dann die zerkleinerten Preßkuchen in besonderen Maschinen und pressen das Fruchtfleisch ebenfalls zum zweiten Male.

Öl: Die auf so verschiedene Weise hergestellten Palmöle weichen stark voneinander ab, natürlich auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften der Zusammensetzung. Bei moderner maschineller Gewinnung ist das Palmöl hellgelb mit einem Stich in zinnoberrot und im Gewinnungslande von butterweicher Konsistenz. Der Gehalt an freien Fettsäuren, der bei allen Palmölen sehr hoch ist, beträgt bei den hellen Ölen 18 bis 22 Proz. gegenüber den von den Eingeborenen gewonnenen Ölen, die einen Fettsäuregehalt von 42 bis 46 Proz. haben. Der Schmelzpunkt ist entsprechend dem Gehalt an freier Fettsäure stark schwankend; er beträgt 28 bis 42°. Er ist um so höher je mehr freie Fettsäuren enthalten sind, da der Schmelzpunkt dieser bei 47 bis 50° liegt. Die hellen Öle mit geringem Fettsäuregehalt unter 22 Proz. haben Schmelzpunkte von 27 bis 38°.

Die von den Einheimischen gewonnenen Öle sehen schmutziggelb bis rostbraun aus, riechen bedeutend stärker, frisch etwas veilchenartig, bald aber ranzig; sie sind außerdem durch Schmutz, Sand und Wasser stark verunreinigt. Die Raffination des Palmöles besteht in einem Beseitigen der mechanischen Verunreinigungen und des Wassers sowie in einem Aufhellen der Farbe durch Bleichen, das durch Bleicherden sowie auch durch konzentrierten Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen wird.

Auch schon stärkeres Erhitzen und Durchrühren mit Luft bleicht Palmöl. Eine Neutralisation des Öles kommt bei den hohen Prozentsätzen an Fettsäuren nicht in Frage.

Verwendung: Das Öl wird von den einheimischen Negern und Polynesiern zu Genußzwecken verbraucht, die es auch zur Körperpflege und gegen Krankheiten benutzen. In den Kulturländern dient Palmöl zur Herstellung von Stearin für die Kerzenfabrikation sowie zur Herstellung von Seifen.

Palmkernöl.

Rohstoff: Die Kerne, welche beim Schälen der Palmfrüchte oder beim Aufarbeiten der Preßkuchen anfallen. Die Kerne, welche von sehr verschiedener Größe sind, 2 mm bis $1\frac{1}{2}$ cm lang, bestehen aus einer harten Steinschale und dem ölhaltigen Endosperm, dem Kern selbst. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Palmkerne, deren Gewicht von $1\frac{1}{2}$ bis 12 g schwanken kann (Schale und Kern), beträgt: Schale 20 bis 80 Proz., Kern umgekehrt 80 bis 20 Proz.

Der Fettgehalt der Kerne schwankt zwischen 46 und 52 Proz. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Palmkerne ist:

Wasser	8 — 9	Proz.
Rohfett	46 — 54	„
Stickstofffreie Extraktstoffe	26 — 30	„
Rohfasern	5,5— 6,5	„
Rohprotein	8 — 8,5	„
Asche	1,5— 1,8	„

Gewinnung: Die Gewinnung des Palmkernöles setzt als Hauptoperation das Entkernen voraus. Die Eingeborenen entkernen durch Aufschlagen auf Steine. In der Industrie wird auf maschinelle Weise entkernt. Die Palmnüsse müssen dazu gut vorgetrocknet sein, so daß die Kerne lose in der Schale sitzen. Das Aufbrechen geht in Entkernungsmaschinen vor sich, in kleineren Betrieben von Hand. Das Brechen wird durch starke Schleuderwirkung ermöglicht. Die Entkernungsmaschine besteht aus einer schnell rotierenden mit Führungsrippen versehenen Streuscheibe, die von entsprechenden Anwurfflächen umgeben ist.

Beim Anprallen an diese zerbrechen die Schalen, das Gemisch von Schalentteilen und Kernen fällt entweder unten heraus, oder wie die Abb. 169 zeigt, in eine Separiervorrichtung, die jedoch nur eine teilweise Scheidung durchzuführen vermag. Die letzten Schalenteile werden entweder von

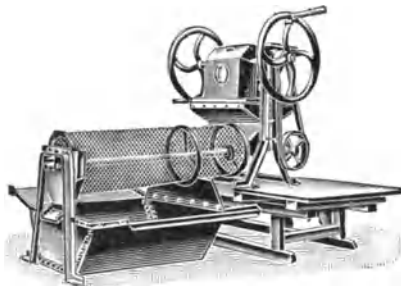


Abb. 169. Palmnuß-Entkernungsmaschine mit Separiervorrichtung.

Hand auf Sortiertischen ausgelesen oder man läßt die Kerne in eine Salzlösung von 15 bis 20° Bé, die aus vier bis fünf Teilen Wasser und einem Gewichtsteil Kochsalz besteht, fallen. Die Schalenteile sinken darin zu Boden, während die Kerne an der Oberfläche schwimmen. Die Salzlösung befindet sich in einer Mulde unter dem Sortierzylinder. In großen Mengen wird das Separieren in eigenen Apparaten (Abb. 170) vorgenommen. Die gewonnenen Kerne werden in Mühlen — man verwendet dazu gewöhnliche Schlagkreuzmühlen — oder in Walzenstühlen, die Riffel- und Glattwalzen haben, zerkleinert. Werden die Palmkerne, was heute häufig passiert, extrahiert, so geschieht die Zerkleinerung gewöhnlich in Fünf-Walzenstühlen, wobei die unteren Walzen die ge-

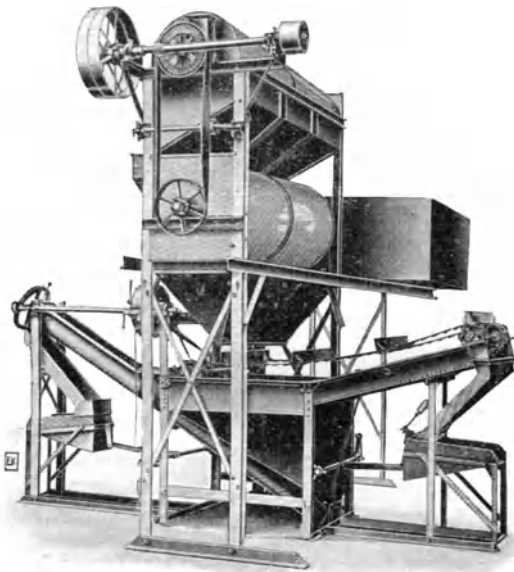


Abb. 170. Separierwerk für Palmnußbruch.

brochenen Teile in dünne Blättchen auswalzen, wodurch die Extraktion sehr erleichtert wird. Das Pressen geschieht in geschlossenen Pressen — Seiher- oder Kastenpressen. Man preßt einmal und erwärmt dabei auf 80 bis 90°, oder auch (seltener) zweimal, wobei das erste Mal nur ganz gering angewärmt wird, das zweite Mal bis fast auf 100°.

Öl: Das Palmkernöl, besonders das erster Pressung, ist von fast ganz weißer Farbe, riecht typisch und sehr durchdringend, besonders in warmem Zustand. Es ähnelt dem Cocosöl. Sein Gehalt an freier Fettsäure ist gewöhnlich etwas höher, 3 bis 8 Proz. bei erster Pressung und bis 15 Proz. bei zweiter Pressung.

Verwendung: Da nur wenig Palmkerne bei niedriger Temperatur vorgepreßt werden, so finden auch nur geringe Mengen Öl für Speisewecke, hauptsächlich für Kunstspeisefette, Verwendung. Diese werden wie das Cocosöl raffiniert durch Entsäuerung mit Lauge, durch Bleichen mit Erde oder Wasserstoffsperoxyd und endlich durch Desodorieren durch Dämpfen. Die Hauptmenge des Palmkernöles wird zur Herstellung von Kernseifen verbraucht, da die Raffination weniger sorgfältig gewonnener Öle schwer und dabei auch unlohnend ist.

Siebentes Kapitel. Tierische Fette und Öle.

Landtiere.

Rindertalg.

Rohstoff: Die Fettgewebe des Rindes (*bos domesticus*), vor allem Netz-, Nieren- und Herzfett. Das bei der Schlachtung anfallende Rohfett wird zum Abtrocknen und Abkühlen aufgehängt und kommt alsdann unsortiert in die Talgschmelzen.

Verarbeitung: In den Schmelzen geschieht das Sortieren von Hand in zwei Hauptqualitäten:

1. in den Rohkern; er besteht vor allem aus dem zusammenhängenden dickeren Fettpartien des Netzes, des Herzfettes, des Taschenfettes und des Nierenfettes;

2. in den Rohausschnitt; er besteht aus den kleineren Fettpartien, aus den dünneren Fettschichten, den Rändern, die von den den Rohkern bildenden Fettgeweben abgetrennt werden; aus dem Fett, das von den Sehnen, dem Fleisch, von den Gedärmen und sonstigen Eingeweideteilen abgelöst wird, sowie Fett, das mit Blut durchsetzt ist.

Die in zwei Qualitäten getrennten Fettpartien werden in rotierenden Trommeln oder in Bottichen und Sieben gewaschen und wieder gut abtropfen lassen. — Das Zerkleinern geschieht mit Fettschneidern oder Fettwölfen. — Das Schmelzen wird in kleineren Betrieben in offenen Schmelzbottichen vorgenommen, zum Teil mit direkter Feuerung, zum Teil auch in doppelwandigen Kesseln, die indirekt durch Dampf geheizt sind. In Großbetrieben bewerkstelligt man das Ausschmelzen in Autoklaven, in sogenannten Digestoren (Abb. 171). Die Abbildung stellt einen Hochdruckschmelzapparat für kleinere Betriebe dar, der mit eigener Dampferzeugung durch direkte Feuerung arbeitet. Der Apparat besteht im unteren Teile aus einem Dampferzeuger, im oberen Teile aus dem eigentlichen Schmelzkessel. Der als Dampferzeuger dienende untere Teil wird eingemauert und durch Planrostfeuerung geheizt. Aus dem unteren Teile tritt der Heizdampf direkt in das zu schmelzende Rohmaterial ein und wird als Kondensat zusammen

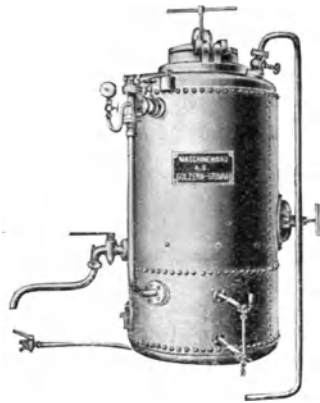


Abb. 171. Digestor (Hochdruckschmelzapparat) der Maschinenbau A.-G. Goltzern-Grimma.

mit dem Wasser des Talgs durch den auf der Zeichnung ersichtlichen Hahn abgelassen. Ein seitliches Mannloch gestattet die Entfernung der



Abb. 172.
Hochdruckschmelzkessel.



Abb. 173. Kombinierter
Dampfschmelzapparat mit
Rührwerk.

Fasern und Grieben, während die Füllung mit Rohmaterial durch das obere Mannloch erfolgt. Günstig wirkt bei dieser Anordnung, daß der Boden des Schmelzkessels zugleich Decke des Dampfentwicklers ist und daher außer durch den direkten Dampf auch noch indirekt geheizt wird. Bei den Apparaten für größere Betriebe (Abbildung 172) wird der

Dampf in einer zentralen Anlage erzeugt und mit ihr die meist zu mehreren in Batterieform aufgestellten Schmelzkessel geheizt.

Der kombinierte Dampfschmelzapparat der Maschinenbau A.-G. Golzern-Grimma, der zugleich mit einem Rührwerk versehen ist (Abb. 173),

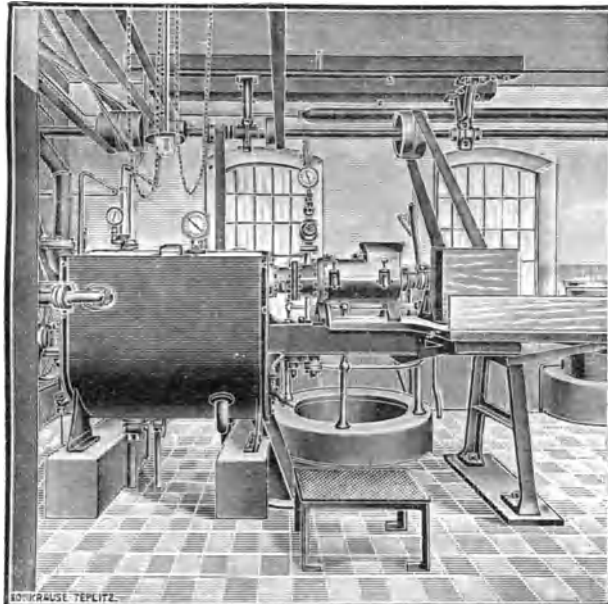


Abb. 174. Schmelzraum für Feintalg.

ist so eingerichtet, daß man sowohl mit indirektem Dampf als auch Heißwasser arbeiten kann. Der Kessel ist doppelwandig und noch mit einem Rohr für direkten Dampf ausgestattet, so daß es möglich ist, Speisetalg und auch technische Sorten auszuschmelzen. Durch das Rührwerk wird ein Durchmischen und damit auch ein rascheres und vollständigeres Ausschmelzen erreicht.

Bei dem Talgschmelzapparat (Abb. 174) ist der Zerkleinerungswolf mit dem trogartigen Kessel, der ebenfalls ein Rührwerk hat, direkt verbunden. Das zerkleinerte Material fällt sogleich in den Kessel und wird dort von dem Rührwerk an die Wandung gedrückt. Das Fettgewebe wird auf diese Weise noch ausgepreßt.

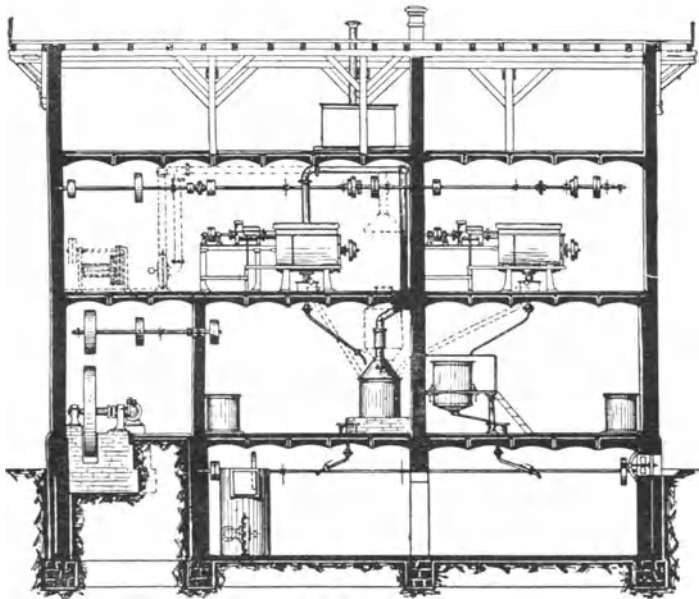


Abb. 175.

Querschnitt durch Schmelzapparate, Klär- und Dampfmaschinenräume.

Der erschmolzene flüssige Talg fließt zum Absetzen in Klärbottiche. Das Klären findet in Marienbädern oder auch in einfachen offenen Behältern statt. Die Klärkessel sind am besten mit Doppelwandung für Warm- und Kühlwasserdurchfluß oder nur mit einem Doppelboden für Dampfheizung versehen, um den geschmolzenen Talg ungefähr 24 Stunden bei etwa 40° klären zu lassen. Die im Kessel nach dem Ablassen des Talgs zurückbleibenden Grieben werden in einfachen Spindelpressen heiß ausgepreßt und die Grieben dann auf Futter vermahlen.

Die Abb. 175, 176 zeigen zwei Aufrisse für eine größere Talgschmelze zur Herstellung von Premier jus. Es sind zwei Schmelzräume mit trogförmigen Schmelzapparaten und in dem Stockwerk darunter zwei ver-

schiedene Klärkessel vorgesehen (Abb. 175). Die Abb. 176 zeigt außerdem einen Hochdruckautoklaven und den Lagerraum für Rohotalg, der

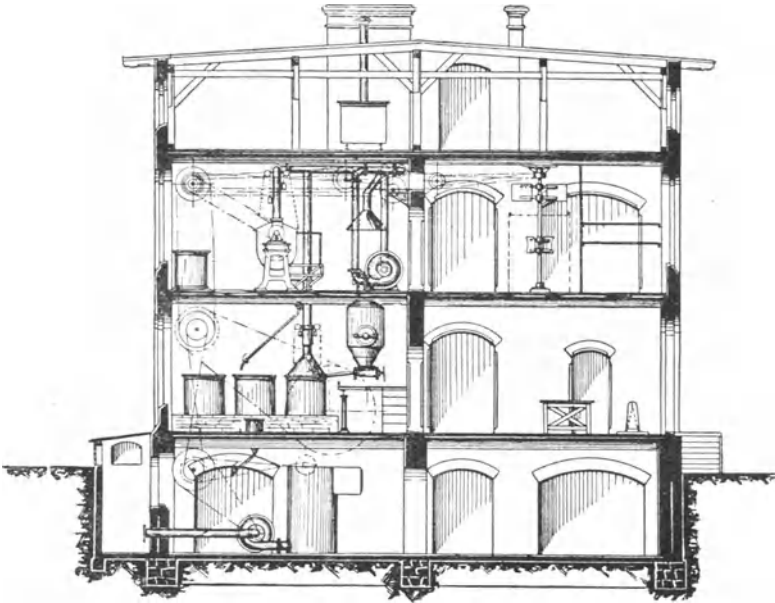


Abb. 176. Längsschnitt durch Schmelz- und Trockenräume in erster Etage; Klär- und Annahmeraum im Parterre; Lagerraum mit Ventilation im Keller.

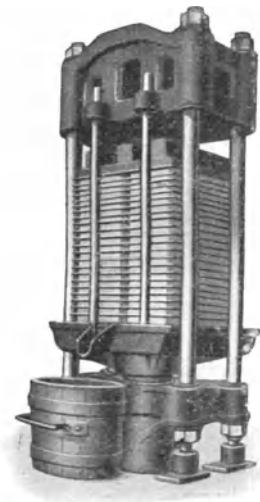
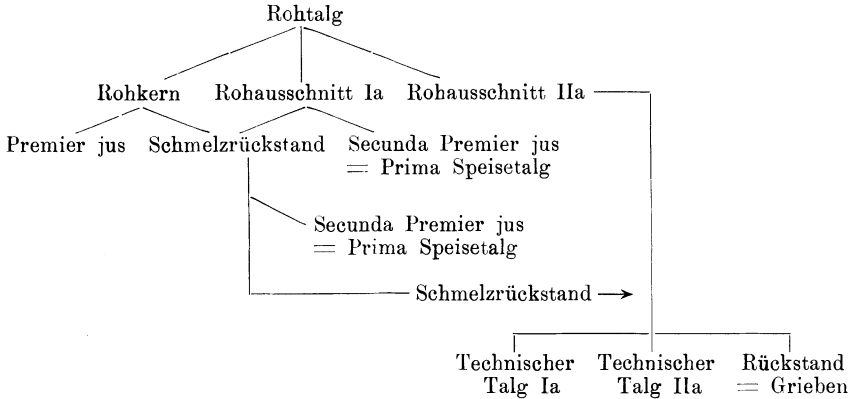


Abb. 177.
Hydraulische Oleopresse.

mit einem Ventilator versehen ist. Im Keller ist eine Ventilationsanlage eingebaut, wie man diese auch für den Autoklaven verwendet, welche beim Öffnen durch die darüber angebrachte Dunsthaube die üblen Gerüche absaugt. Aus den Klärgefäßen wird der Talg direkt in die Fässer abgelassen. Für den abgesetzten Teil wird zuweilen eine Filterpresse eingeschaltet. Soll der Talg auf Oleomargarin und Preßtalg verarbeitet werden, so wird er in flache Wannen ausgegossen, wobei er eine Temperatur von etwa 35° hat. Nach Stehenlassen von 14 bis 36 Stunden zur Kristallisation kühlt er auf 26 bis 27° ab. Der kristallisierte Feintalg wird in Preßtücher eingeschlagen. Die entstandenen Talgpakete werden zwischen die auf etwa 30° ange-

wärmten Platten von hydraulischen offenen Pressen in der Form der Abb. 177 gelegt und einem allmählichen, nicht zu hohen Druck ausgesetzt. Das Oleomargarin, das ungefähr ein Drittel des Talgs ausmacht,

fließt aus den Pressen ab; in den Tüchern bleibt der Preßtalg zurück. Die Aufarbeitung des Rohtalgs gibt folgendes Schema:



Handelssorten: Man unterscheidet

1. Speisetalg, von dem die beste Sorte Premier jus genannt wird. Er weist einen Schmelzpunkt von 40 bis 45° auf und soll eine schöne weiße Farbe mit höchstens etwas gelbem Stich haben. Manche Sorten sind grauweiß, was aber der Qualität, wenn der Geruch sonst frisch ist, keinen Eintrag tut.

2. Technischer Talg, Sekunda-Talg. Er ist gelb oder graugelb. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 35 und 45°. Man handelt zwei Qualitäten Ia und IIa.

3. Oleomargarin. Es ist gelb, angenehm riechend, mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 27°.

4. Preßtalg. Er ist gewöhnlich reinweiß und hat höchstens, je nachdem wie das Ausgangsmaterial war, einen Grau- oder Gelbstich. Sein Schmelzpunkt liegt meist um 47° herum.

Die einzelnen Talgsorten werden außer nach der allgemeinen Qualität, die hauptsächlich durch Farbe, Geruch und freie Fettsäuren bestimmt ist, nach dem Titer gehandelt. Unter Titer versteht man den Erstarrungspunkt der Fettsäuren, welche man durch Verseifen von einer Talgprobe und Ausscheiden der Fettsäuren durch Ansäuerung mit Mineralsäuren erhält.

Verwendung: Der Speisetalg sowie Preßtalg und Oleomargarin finden als Speisefett und zur Herstellung von Margarine Verwendung. Der technische Talg wandert in die Seifenfabriken oder wird gespalten und auf Stearin verarbeitet, das dann in die Kerzenfabriken geht.

Hammeltalg.

Rohstoff: Die Fettgewebe des Schafes (*Ovis Aries*), wie beim Rinde das Netz-, Nieren- und Herzfett, geben den Schaftalg.

Geringwertigere Qualitäten des Schaftalgs erhält man aus dem Schaffell. Die Gewinnung geschieht derart, daß die nassen Felle auf

Böcken auf der Hautseite abgeschabt werden, oder aber dadurch, daß die Häute, wie beim Entfetten des Leders in Extraktionsapparate eingehängt und mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol oder auch von Benzin und Alkohol, das sich allerdings nur emulgiert und nicht mischt, entfettet werden. Außer Apparaten zum Einhängen benutzt man auch rotierende Extraktionsapparate.

Handelssorten: 1. Speisetalg. Zu Speisezwecken wird Hammeltalg nur in den Ländern benutzt, die viel Hammelfleisch genießen; vor allem in den wärmeren Ländern.

2. Technischer Talg. Dieser findet Verwendung für Stearinherstellung und billigere Seifen, für die er weniger beliebt ist als Rindertalg.

Schweinefett.

Rohstoff: Wie Rind und Schaf, so hat auch das Schwein, und zwar als der größte und schnellste natürliche tierische Fettproduzent in erhöhtem Maße in fast allen Körperpartien reichlich Fett abgelagert.

Vom Schwein wird nicht nur das Fett des Ausbruches, Liesen, Nieren und sonstige Eingeweidefettpartien auf Fett verarbeitet, sondern auch der Rückenspeck und das Lendenfett.

Gewinnung: Das Ausschmelzen geschieht auf gleiche Weise wie beim Rindertalg. In Kleinbetrieben wiederum in offenen Kesseln; in

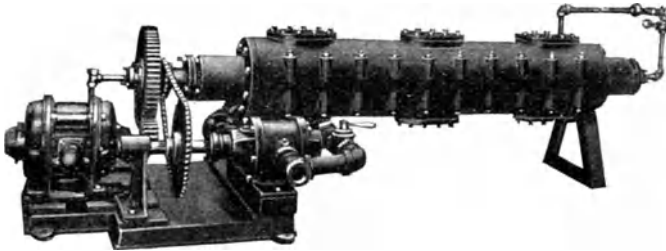


Abb. 178. Fettkühler.

Großbetrieben mit direktem oder indirektem Dampf und in Hochdruckautoklaven. Die Grieben werden durch große Schieberventile in den unter den Autoklaven angebrachten Behälter fallengelassen, wo sie noch weiter erwärmt werden und langsam abtropfen können, worauf sie ebenfalls in Pressen abgepreßt, in größeren Unternehmen aber vielfach gemahlen und extrahiert werden.

Das abgelassene Fett enthält meistens etwas Wasser und ist besonders bei amerikanischem Schweinefett gelblich gefärbt. Zur Entwässerung wird es in erwärmtem Zustand mit Luft oder überhitztem Wasserdampf in Apparate geblasen, die den gewöhnlichen Desodorisierungsapparaten für pflanzliche Öle gleichen, und die bei modernen Anlagen unter Vakuum arbeiten. Ältere Anlagen nehmen das Ent-

wässern in offenen Kesseln vor. Das Bleichen geschieht, soweit es notwendig, vielfach mit Bleicherde. Häufig behaupten amerikanische Betriebe, daß sie auch mit Luft bleichen, indem sie das Fett stark mit

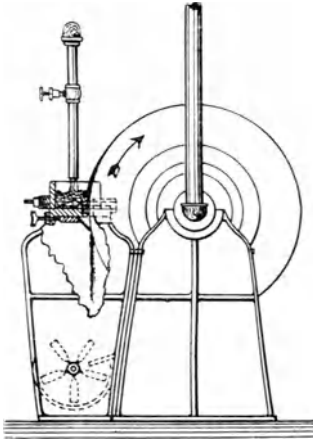


Abb. 179. Kühlwalze, Aufriß.

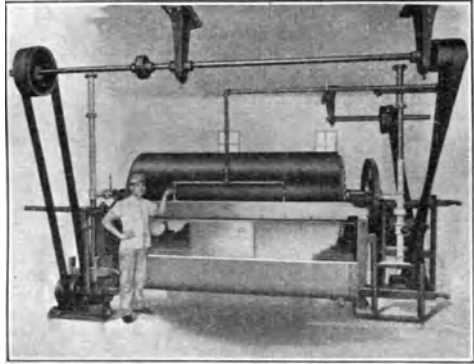


Abb. 180. Amerikanische Kühlwalze.

Luft durchrühren. Nach mir gewordenen Mitteilungen wird aber dadurch tatsächlich keine Bleichung erzielt, sondern nur schaumig gerührt. Diese Art der Bleichung ist nur eine optische Täuschung, allerdings nur des Käufers, der Fabrikant weiß Bescheid. Das Abkühlen des

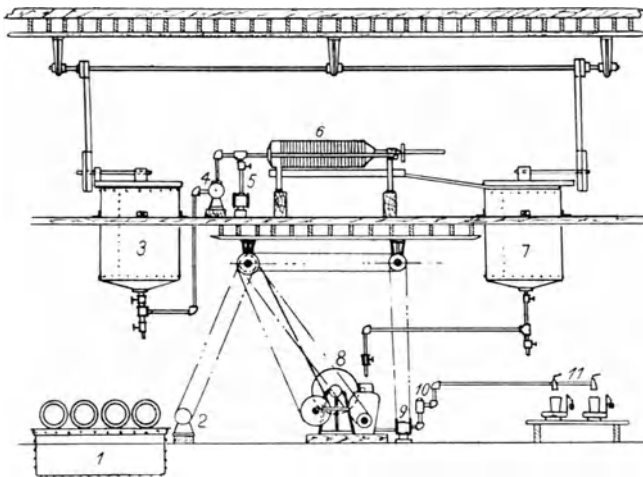


Abb. 181.. Anlage zum Mischen, Filtrieren, Kühlen und Abfüllen von Schweinefett zu Speisezwecken.

Fettes geschieht in Sondermaschinen in Fettkühlern (Abb. 178). Außer diesen Fettkühlern sind am gebräuchlichsten die sogenannten Kühlwalzen (Abb. 179). Durch das mit dem Hahn versehene Rohr fließt das flüssige Fett in einen Trog, dessen eine Seitenfläche eine rotierende

Walze bildet, die innen hohl ist und vom Kühlwasser oder von Salzlösung durchflossen wird. Die Walze dreht sich mit der dünnen Fettauflage, und ehe die jeweilige Walzenfläche wieder zum Troge zurückkehrt, wird ihr durch einen Schaber, der mit einer Schraube einstellbar ist, das nun gekühlte Fett abgezogen. Es fällt in eine Rinne, die eine Transportschnecke hat, welche das erkaltete Fett mischt und weitergibt. Die Abb. 180 zeigt eine Kühlwalze, wie sie in allen amerikanischen Betrieben im Gebrauch ist. Für Speisezwecke werden die einzelnen Schmalzsorten, um die für Sommer- oder Winterware nötige Konsistenz zu erreichen, gemischt und dann in für den Kleinhandel bestimmte Gefäße abgefüllt. Die Abb. 181 zeigt eine Anlage zum Mischen, Filtrieren,

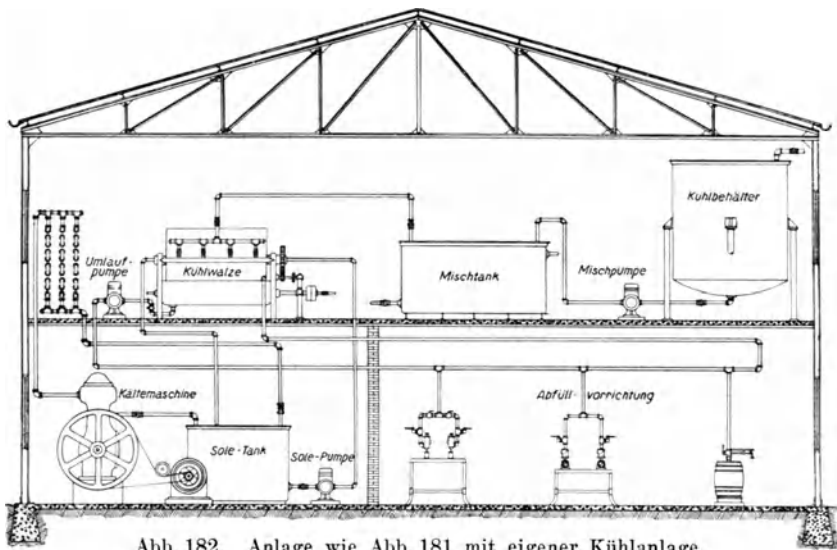


Abb. 182. Anlage wie Abb. 181 mit eigener Kühlanlage.

Kühlen und Abfüllen von Schweinefett zu Speisezwecken. Eine größere Anlage der gleichen Art, die über eine eigene Kühlanlage verfügt, zeigt die Abb. 182. Der Weg der Köhlsalzlösung sowie der Weg des Ammoniakgases zur Kühlung der Salzlösung ist eingezeichnet. Auch sieht man die Abfüllstation zum Abfüllen in Dosen, Blechkübel und Fässer.

Handelssorten: Der Großhandel unterscheidet folgende Qualitäten Schweinefett:

1. Neutral lard. Es besteht nur aus Liesen und innerem Fett. Es wird sehr sorgfältig unter Vermeidung höherer Temperatur auf dem Wasserbad bei etwa 50° ausgeschmolzen. Es dient nur für Margarine und feinste Speisefette.

2. Choice lard. Es wird aus Liesen und Rückenspeck gewonnen. Der Rückenspeck wird von der Schwarte mit Walzenmessern abgeschärft, das Ausschmelzen findet bei 80 bis 100° statt.

3. Steam lard. Das Ausschmelzen des Rohfettes findet ohne besondere Sortierung statt. Man verwendet auf das Ausschmelzen selbst nicht mehr viel Sorgfalt. Man schmilzt gewöhnlich im Autoklaven bei mehreren Atmosphären Druck und bei Temperaturen von 120 bis 130°. Dadurch gehen viele Eiweiß- und Leims-substanzen mit in Lösung, von denen sich das Fett nur langsam trennt. Das gewonnene Fett heißt Steam lard, das noch zwei Unterqualitäten aufweist, das Prime steam lard, das allgemeine Dampfschmalz, und das Leaf lard oder Flaumschmalz, das aus den Grieben und zum Teil aus dem abgepreßten Fett der Grieben von der Neutral-lard-Schmelze abfällt. Eine weitere Unterqualität ist dann noch das Off grad lard, das aus gesalzenem Fett und gesalzenem Speck geschmolzen wird.

Der Verbraucher erhält fast nur Neutral lard. Die übrigen Sorten werden, wenn sie nicht exportiert werden, auf Compound lard, Kunstschmalz, verarbeitet. Kunstschmalz besteht nur zu einem geringen Teile aus Schweinefett. Es ist meistens ein Gemisch aus Schweinefett, Talg und Öl, in der Hauptsache Cottonöl.

Teilweise wird das Schweinefett, auch wie der Talg durch Abpressen des flüssigen Teiles in lard und lardstearin verarbeitet. Das letztere dient im Sommer zum Versteifen von Neutral lard und anderen Schweinefettarten. Das gehärtete gesteierte Fett kommt in Amerika im Sommer unter dem Namen Stiffent lard oil (Schmalzöl) in den Handel. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Fette schwankt zwischen 36 und 46°, der Titer der Fettsäuren ist 34 bis 40°.

Verwendung: Das Schweinefett findet durchweg für Speisezwecke Verwendung; nur abfallende Quantitäten und das aus den Grieben extrahierte wird an Seifenfabriken verkauft. Aber auch diese Sorten werden in Amerika heute raffiniert und finden Absatz an die Mischfettfabrikanten.

Butter.

Unter Butter versteht man das aus tierischer Milch, praktisch heute aus dem Rahm der Kuhmilch, durch Störung der das Fett fein verteilenden Emulsion, abgeschiedene Fett.

Die Störung der Emulsion geschieht durch längeres Erschüttern, durch Schlagen, Schütteln oder Stoßen. So einfach die Butterbildung an sich ist, so ist sie doch noch nicht völlig geklärt. Man muß sich mit Soxhlets Theorie begnügen, daß das untergeköhlte, flüssig in der Milch vorhandene Fett durch die Erschütterung zum Erstarren gebracht wird und dann die so erstarrten einzelnen Fettbröckelchen miteinander agglomerieren. Der Gehalt der Milch an Butterfett schwankt in weiten Grenzen von 1,05 bis 7,10 Proz. Fett. Der Gehalt ist hauptsächlich abhängig von der Rasse, von der Tageszeit, von der Art der Ernährung,

vom Alter des Rindes und von der Menge der Milch, die wieder abhängig ist von der Zeit, die seit dem Kalben des Rindes verflossen ist. Über die chemische Zusammensetzung und die Konservierung der Milch etwas zu sagen, muß hier verzichtet werden.

Die Gewinnung der Butter teilt sich praktisch in die Gewinnung des Rahmes und sein Verbuttern.

Entrahmung: Süßrahm. Zur Herstellung von süßem Rahm bedient man sich im Großbetriebe fast ausschließlich der Zentrifuge. Die Milch wird auf 30 bis 40° erwärmt. Die erste brauchbare Zentrifuge wurde von W. Lefeldt 1877 hergestellt. Wir unterscheiden heute zwei Arten von Zentrifugen, solche für unterbrochenen und solche für ununterbrochenen Betrieb.

Milchschleudern für unterbrochenen Betrieb gleichen völlig den bekannten Trommelzentrifugen. Die Abb. 183 a zeigt eine Spezialausführung, eine nach der Erfindung im senkrechten Schnitt hergestellte Schleuder.

Das Schleudergestell 1 kann mittels einer Schraube 2 an einer Stütze, einem Tisch oder dergleichen befestigt werden. Im Gestell ist eine Welle 3 gelagert, die mit einer Handkurbel 4 und einem Schraubenrad 5 versehen ist, das in eine im Gestell gelagerte, die Schleudertrommel 7 tragende Spindel 6 eingreift. Der mittlere Bodenteil 8 der Trommel ist hülsenförmig gestaltet und auf das gabelförmige Ende der Spindel gesteckt, mit der diese mittels eines Zapfens 9 verbunden ist. Die Trommel ist mit einem Deckel 10 und mit einem Dichtungsring 11 versehen. In der Trommel 7 befindet sich ein lose angebrachtes Sammelgefäß für den Rahmen 12. Der Boden dieses

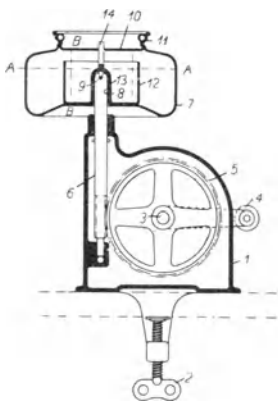


Abb. 183 a.

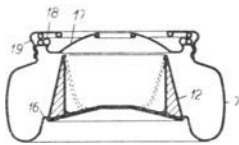


Abb. 183 b.

Zentrifuge, D. R. P. 324 691.

Gefäßes hat einen hülsenförmigen mittleren Teil 13, welcher den Bodenteil 8 der Trommel umschließt. 14 ist ein Griff am Gefäß 12.

Die Schleuder arbeitet in folgender Weise: Die Vollmilch wird beispielsweise in die Trommel 7 bis in die Höhenlage A—A gegossen, worauf die Trommel mittels der Kurbel 4 in Umdrehung versetzt wird. Bei genügender Geschwindigkeit der Trommel nimmt die Oberfläche der Milch die senkrechte, durch die Linien B—B angedeutete Lage ein. Infolge der Zentrifugalkraft gelangt der Rahm nach der Mitte der Trommel und verbreitet sich hier über die Oberfläche der Magermilch. Nach wenigen Minuten ist die Trennung bewerkstelligt. Wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel abnimmt, nimmt die Milch wieder die horizontale Lage ein. Je nachdem sich die Oberfläche dieser

Lage nähert, schwimmt das den ausgeschiedenen Rahm enthaltende Gefäß 12 höher hinauf. Die Dicke des Rahms hängt von der in die Trommel gegossenen Vollmilch ab und läßt sich genau regeln. Wenn die zu behandelnde Milchmenge nicht genügt, um die Trommel bis zu der genannten Höhe zu füllen, kann man Magermilch nachgießen.

Bei der verbesserten Ausführungsform des Sammelgefäßes 12 für den Rahm ist die Außenseite des Gefäßes kegelförmig, d. h. sie verjüngt sich von unten nach oben bis ganz oder teilweise an den oberen Rand (Abb. 183 b). Das Gefäß ruht auf dem Boden der Trommel 7; sein unterer Rand wird von einer am Boden der Trommel 7 vorgesehenen Leiste 16 umfaßt. Wenn sich beim Betrieb die Rahmteilchen nach der Mitte der Trommel bewegen, treffen sie gegen die schrägen Außenseiten des Gefäßes 12, gehen an diesen bis an den oberen Gefäßrand, wo sie in das Gefäß hineingelangen. Es bleibt so kein Rahm an den Außenseiten des Gefäßes 12 haften, was bei dem in Abb. 183 a gezeigten Gefäß ohne weiteres der Fall sein kann. Die Wirkung des Gefäßes 12 (Abb. 183 b) ist daher günstiger. Der unten in der Trommel 7 ausgeschiedene Rahm fließt von der Leiste 16 bis an einen in einiger Entfernung vom Gefäßboden gelegenen Teil der Gefäßaußenseite. Dieser Rahm vermag infolgedessen nicht zwischen den Boden der Trommel 7 und den Boden des Gefäßes 12 einzudringen, wodurch der ausgeschiedene Rahm noch vollständiger gesammelt wird.

Inwendig ist das Gefäß 12 am besten so zu gestalten, daß sein Durchmesser am Boden ebenso oder, wie in Abb. 183 b mit punktierten Linien dargestellt, weniger groß ist als der Durchmesser am oberen Teile, um ein Zurückbleiben von Magermilch im Gefäß zu verhindern. Den Abschluß der Schleudertrommel bildet ein Deckel 17 mit Dichtungsring 18 und Verschlüßring 19.

Bei anderen Zentrifugen für kontinuierlichen Betrieb geht der Rahm zwischen einer Reihe aufeinandergestülpter Trichter, die mit Rillen oder sonstigen Verteilungsgängen versehen sind, hindurch, steigt an der Zentrifugenschale wie bei den anderen Zentrifugen hoch, bis durch Schälrohre Rahm und Magermilch getrennt abgenommen werden. Diese Zentrifugen sind im Laufe der Jahre dauernd durchkonstruiert worden. Wir verzeichnen Neuerungen beim Antrieb, der gerade bei der hohen Tourenzahl große Anforderungen an die technische Ausführung stellt; bei der Kupplung zwischen Antrieb und Trommel, bei der Zu- und Abführung der Flüssigkeiten, der Schmierung und vor allem bei den Tellereinsätzen. Die letzteren wurden zuerst mit Führung für Milch und Rahm, später aber allgemein vereinfacht ohne Kanäle hergestellt. Für den Ingenieur und Konstrukteur sei zur Orientierung auf die Patente der Klasse 45 g und 16 bis 22 verwiesen. Die üblichen Zentrifugen haben eine verhältnismäßig geringe Stundenleistung. Abb. 184 stellt eine Hoch-

leistungszentrifuge¹⁾ im Durchschnitt dar, die bis über 600 Liter Milch pro Stunde zu entrahmen vermag, ohne daß dabei die Ausführung der Schleuder so große Ausmaße erhalten müßte, als wenn man nach den bisher üblichen Ausführungsformen arbeiten würde. Die Schleuder ist für die Trennung von Milch und Rahm und auch für die Reinigung der Milch von mechanischen Verunreinigungen eingerichtet; sie enthält Reinigungsflügel, Teller- oder Trichtereinsätze.

Die Patentschrift führt aus: Bei den bisherigen Großleistungsschleudern, die mit Flügeln und Einsätzen versehen sind, ist die Bauart derart, daß auf den bis oben hin zylindrisch verlaufenden Teil des Trommelgehäuses ein dem Durchmesser dieses Teiles entsprechender Deckel aufgesetzt und mittels einer Überfallmutter festgezogen wird.

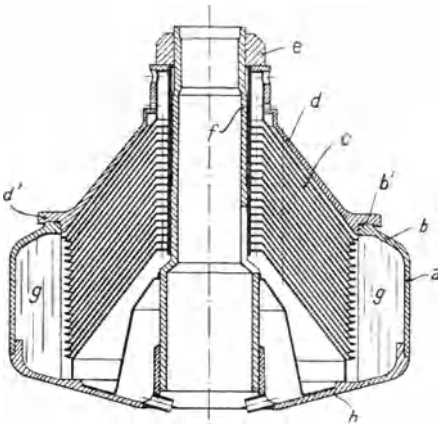


Abb. 184. Hochleistungszentrifuge.

Will man die Leistung der Schleuder über das bisher übliche Maß steigern, so ergeben sich für die Trommel Abmessungen, welche Schwierigkeiten in der zuletzt erwähnten Verbindungsart von Deckel und Trommel mit sich bringen. Bei einem Trommeldurchmesser von etwa 600 mm würde man ein Deckelgewicht von über einem Zentner erhalten, so daß es nicht mehr möglich ist oder jedenfalls äußerst schwierig, den Deckel von Hand abzunehmen. Das Auf-

setzen der Überfallmutter, die gleichfalls ein sehr hohes Gewicht erlangen würde, bietet aus diesem Grunde und aus Gründen der Herstellung (Schneiden des Gewindes und Aufschrauben der Mutter) sehr erhebliche Schwierigkeiten. Hinzu kommt die sich bei großen Dimensionen unangenehm bemerkbar machende Temperaturdehnung und schließlich auch die Lagerbeanspruchung durch die großen Gewichte.

Gemäß der Erfindung wird der zylindrische Teil der Trommel nahe seinem oberen Ende nach innen gewölbt, d. h. als Umdrehungskörper, dessen Erzeugende etwa U-förmig ist, ausgebildet. Das Einziehen des oberen Randes des Trommelgehäuses (Wölbung) erfolgt in dem Maße, daß die Teller- oder dergleichen Einsätze gerade noch durch die verbleibende Öffnung hindurch in normaler Lage eingeschoben werden können. Auf dem ebenen Rande der Einwölbung wird der Deckel mit einem flachen Flansch (unter Umständen unter Einfügung von Dichtungen) aufgesetzt, der nunmehr einen entsprechend kleinstmöglichen Durch-

¹⁾ D. R. P. 402902, 17. Juni 1923 [24. Sept. 1924].

messer und geringes Gewicht hat. Die Befestigung des Deckels erfolgt in der für kleine Maschinen bekannten Weise mittels einer auf dem Milchzuführungsrohr angeordneten Mutter.

Der Gegenstand der Erfindung ist in einer beispielsweise Ausführungsform in der Zeichnung zur Darstellung gebracht.

Der zylindrische Teil der Trommel a ist an seinem oberen Ende bei b derart nach innen gewölbt, daß die Einsätze c gerade noch in die verbleibende Öffnung normal eingeschoben werden können. Auf dem ebenen Rande b' ist der Deckel d mit seinem flachen Flansch d' aufgelegt. Der Deckel d wird durch eine Mutter e , die auf das Einführungsrohr f aufgeschraubt wird, festgezogen. g sind die in der Trommel a fest eingesetzten Flügel, die der Bewegung der Milch und dem Ausscheiden von Verunreinigungen dienen.

Der Trommelteil a kann mit dem Boden h in beliebiger Weise verbunden werden oder mit ihm aus einem Stück hergestellt sein.

Patentanspruch: Mehrteilige Trommel für Milchschleudern sehr großer Leistung mit Tellereinsätzen und fest eingebauten radialen Flügeln, dadurch gekennzeichnet, daß der zylindrische Teil der Trommel an seinem oberen Ende über die festen Flügel (g) nach innen gewölbt und mit einem ebenen Flansch versehen ist, gegen den der Trommeldeckel durch eine auf das Zuführungsrohr gesetzte Mutter in an sich bekannter Weise angezogen wird.

Eine Neuerung auf dem Gebiete der Milchzentrifugen stellt die Schleuder von W. Gordon & Coote¹⁾ dar. Sie besteht darin, daß der Zulauf der Milch zur Schleuder von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Schleuder abhängt, daß es also wie bei den gewöhnlichen Zentrifugen nicht mehr nötig ist, die Zentrifuge erst auf hohe Geschwindigkeit zu bringen und dann den Zulauf der Milch von Hand zu regulieren. Die Milch fließt in eine oben geschlossene Zulaufkammer. Ein anderes modernes Entrahmungsverfahren der Firma W. Gordon & Coote in Nyabing besteht darin, daß man die Milch durch eine Pumpe oder dergleichen im Strahl in einen Entrahmungskörper tangential zur Trommelwand einströmen läßt. Die Milch ist infolge der Ablenkung durch die Wandung gezwungen, von ihrer Geraden abzuweichen und läuft dadurch in schnellem Strom an der Wandung des stillstehenden Gefäßes entlang. Hierdurch werden in ähnlicher Weise wie bei den Schleudertrommeln die spezifisch schweren Teile, d. h. die Magermilch, nach außen gedrängt, während die leichteren Teile, der Rahm, die innere Schicht bilden. Die Abb. 185 zeigt einen Entrahmungsapparat²⁾, bei dem durch das Rohr A in der Richtung gegen B die Vollmilch eintritt, sich entsprechend der

¹⁾ D. R. P. 410021, 12. April 1922 [20. Febr. 1925]. — ²⁾ D. R. P. 386354, 29. Aug. 1922.

Strichelung im Gefäße lagert und bei *c* die Magermilch durch den Abfluß *e* abfließt, während der nach der Mitte zu geschichtete leichtere Rahm durch das Abflußrohr *d* ablaufen kann. Die Strömungsrichtung der Vollmilch beim Eintritt ersieht man auf der Abb. 186.

Man hat früher auch durch die zu entrahmende Milch Luft in feinen Blasen hindurchdrückt. Die Fettkügelchen wurden dabei durch die entstehenden Luftbläschen mit an die Oberfläche gerissen. Ähnliche Verfahren sind heute allgemein unter dem Namen Schaumverfahren bekannt. Eine für Milch konstruierte Vorrichtung zeigt die Abb. 187.

Aus einem Reservoir *a* läuft nach Öffnung des Hahnes *c* die Vollmilch in das Scheidegefäß *b*, in welches mittels einer Rohrleitung *f*

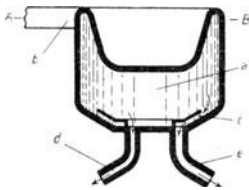


Abb. 185.
Entrahmungsapparat.

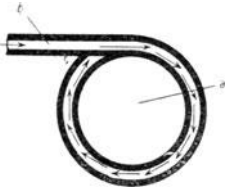


Abb. 186.
Querschnitt zu 185.

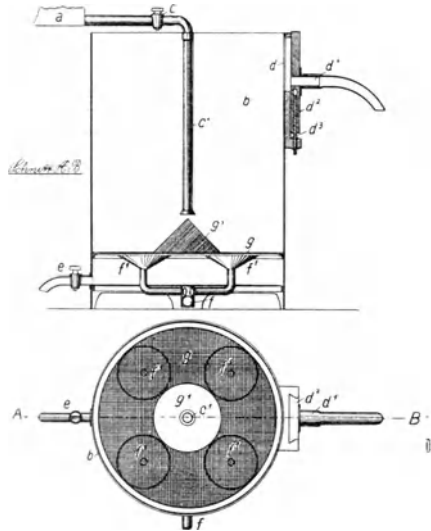


Abb. 187. Gerät zur Milchenträhmung
mittels eines durch die Milch hindurch-
gehenden Luftstromes.

Luft von unten in einiger Entfernung vom Boden eingepreßt wird. Beim Beginn des Entrahmens läßt man den unteren Ablaufhahn *e* so lange geschlossen, bis die Milch den nötigen Höchststand im Gefäß *b* erreicht hat. Die Luftleitung *f* endet in Mündungstrichter *f*¹, welche sich dicht unterhalb eines Siebbodens *g* befindet. Die Luft erfährt dadurch, daß sie sich in den Trichtern *f*¹ ausdehnen kann, eine Ver-ringerung ihrer Einströmungsgeschwindigkeit und wird durch den Sieb-boden *g* in feine Bläschen zerteilt, welche mit der Milch gerade bei ihrem Eintreten in das Scheidegefäß in innige Verbindung treten. Denn durch das Rohr *c*¹ wird die Vollmilch durch die Rahmschicht hindurch in den unteren Teil des Scheidegefäßes auf den Konus *g*¹ geleitet und von diesem über die Siebfläche *g* verteilt, wo sie der Einwirkung der aus *f*¹ entströmenden Luft unmittelbar ausgesetzt ist. Die Luftbläschen

reißen die Fettkügelchen mit sich nach der Oberfläche der Milchsäule, wo die sich bildende Rahmschicht durch entsprechende Einstellung des Rahmablaufes d^1 kontinuierlich abgezogen wird. Die Magermilch, welche unterhalb des Siebbodens g zur Ruhe kommt, läßt man durch den geöffneten Hahn e ablaufen.

Zur Einstellung des Rahmablaufes d^1 (und damit also zur Regelung der Flüssigkeitshöhe im Gefäß b) dient bei dem auf der Zeichnung dargestellten Apparat eine Schraube d^3 , mittels welcher der Schieber d^2 mit dem daran befindlichen Auslauf d^1 vor der schlitzförmigen Öffnung d senkrecht verschoben werden kann. Diese Verstellbarkeit ist selbstverständlich auch durch andere mechanische Mittel zu erreichen.

Ist die gerade vorhandene Milchmenge aufgearbeitet, so läßt man durch das Rohr c^1 bereits abgeschiedene Magermilch in das Scheidegefäß nachlaufen, um auch aus der letzten Vollmilchfüllung den Rahm abziehen zu können.

Läßt man die Rahmschicht durch entsprechendes Höherstellen des Auslaufes d^1 dicker werden, so vereinigen sich die Fettkügelchen infolge des fortgesetzten Umrührens durch die emporsteigenden Luftblasen zu grißartigen Butterklümpchen, welche ebenfalls durch d^1 abgezogen werden.

Die Speisung der Luftleitung f kann durch eine einfache Handluftpumpe erfolgen. Auch kann man die Luft durch andere indifferente Gase (z. B. Kohlensäure) ersetzen.

Saure Entrahmung. Die ältere Art, den Rahm zur Verbutterung aus der Milch zu gewinnen, ist, die Milch durch Stehenlassen zu säuern. Der Rahm scheidet sich dabei von selbst oben ab. Die Milch wird in flache Teller oder flache Gefäße — am bekanntesten sind die Holsteinischen Satten, in Österreich Weitlinge genannt — ausgegossen. Um das Abnehmen des Rahmes, das mit dem Löffel geschehen muß und eine gewisse Geschicklichkeit erfordert, mechanisch zu gestalten, stellte man derartige Schüsseln aus Weißblech her und setzte ein Standrohr ein, durch das zuerst die Milch und dann der Rahm durch den Boden abgelaassen werden konnte. Die Abb. 188 gibt eine solche neuerdings wieder konstruierte Entrahmschüssel¹⁾, Abb. 189 die Absperrvorrichtung für sich.

Das Entrahmen geht dabei wie folgt vor sich: Wenn die in die Schüssel eingefüllte Milch durch langes Stehenlassen ihren Rahm abgesetzt hat, wird die Absperrvorrichtung geöffnet, so daß durch die Schlitze c die Magermilch hindurchtreten und aus dem Ansatzrohr d nach unten abfließen kann. Der Rahm der Milch bleibt in der Schüssel a zurück und kann aus dieser leicht ausgegossen werden.

Da beim Eingießen der zu entrahmenden Milch in die Schüssel a naturgemäß auch das Standrohr b und das Ansatzrohr d mit Milch

¹⁾ D. R. P. 392025, 1. Febr. 1923 [19. März 1924].

angefüllt wird, so geht beim Öffnen der Absperrvorrichtung der von dieser Flüssigkeitsmenge abgeschiedene Rahm mit in die Magermilch. Um diesen Verlust zu vermeiden, ist der den Abschluß in dem Ansatzrohr *d* bildende Ventilkörper nach der Erfindung so groß ausgebildet, daß er dieses Rohr ausfüllt. Beispielsweise kann der Ventilkörper *g* aus dünnem Blech hergestellt sein. Auf seinem Sitz *g*¹ trägt der Ventilkörper *g* einen Gummiring *h*, der durch einen Blechrand *i* gegen Verschieben gesichert ist. Zum leichten Herausziehen und Einsetzen des Ventils *g* dient ein am oberen Ende angeordneter Handgriff *k*, der eine beliebige Form aufweisen kann.

Das natürliche Säuernlassen der Milch zur Rahmabscheidung hat den Nachteil, daß besonders im Sommer in der Milch sich nicht nur Milchsäurebakterien entwickeln, sondern auch andere unerwünschte Bakterienarten, welche dem Rahm einen schlechten Geschmack erteilen.

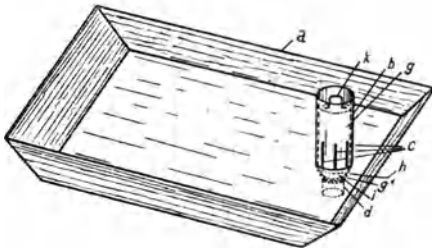
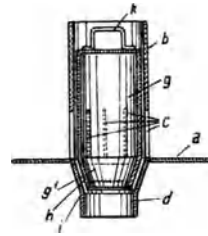


Abb. 188. Entrahmschüssel.

Abb. 189.
Absperrvorrichtung einer
Entrahmschüssel.

Vielfach wird der Rahm bitter oder er schmeckt schimmelig. Man hat daher ein künstliches Rahmreifungsverfahren ausgearbeitet, bei dem man in größeren Behältern durch Zusatz von Reinnilchsäurekulturen und Erhöhung der Temperatur auf etwa 30° eine Schnellsäuerung in 20 bis 24 Stunden vornimmt. Die dazu verwendete Milch wird vorher auf 70 bis 80° zur Sterilisation erhitzt.

Wegen anderer Verfahren zur Entrahmung der Milch sei auf die Vorschläge, die in den D. R. P. 114 161, 180 889, 183 474, 199 732, 202 089, 219 023, 239 033, 253 181, 254 539, 277 576, 281 513 und 314 090 enthalten sind, verwiesen.

Buttern: Die Gewinnung der Butter aus dem süßen oder sauren Rahm geschieht, wie ausgeführt, durch längeres Erschüttern, sei es durch Schütteln, Stoß oder Schlag. Da es nun die verschiedenartigsten technischen Mittel gibt, um kontinuierlich diese Bewegungen auszuführen, so ist es auch natürlich, daß die Technik eine große Reihe von Maschinen konstruiert hat, um Butter aus Rahm zu gewinnen.

Schüttelmaschinen: Bei der ältesten Buttermaschine wird das Ausbuttern oder Entbuttern durch Schütteln durchgeführt. In dem

D. R. P. 7635 dürfte die einfachste Vorrichtung beschrieben sein. Die dort wiedergegebene Maschine gleicht in ihrer Form einer Wiege. Sie besteht aus einem auf einem Wiegenholz stehenden Kasten, in dem zu zwei Drittel Rahm eingefüllt wird. Durch das Wiegen findet das Entbuttern statt. Eine neuere Ausführung dieser einfachsten Form ist in

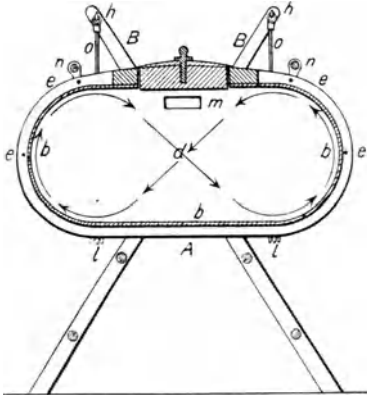


Abb. 190 a.

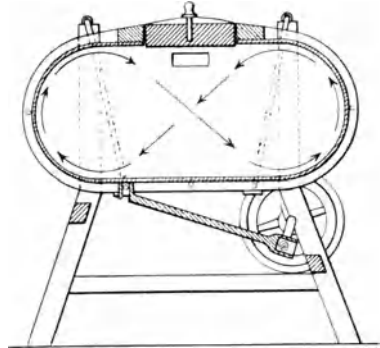


Abb. 190 b.

Schaukelbutterfässer nach J. Baker, Williams & N. Gullup Williams.

dem D. R. P. 51442 beschrieben. Man entbutterte früher außer durch Wiegen auch durch Schaukeln. Die Abb. 190 a und 190 b zeigen Schaukelbutterfässer nach J. Baker, Williams & N. Gullup Williams¹⁾. Der Weg, den die Flüssigkeit bei den Schaukelbewegungen macht, ist eingezeichnet. Weitere patentierte Ausführungen für alte Schaukelbutterfässer sind in dem D. R. P. 9217 und in neuerer Ausführung im D. R. P. 363653 beschrieben.

Schleudermaschinen.

Bei den Vorrichtungen, welche die Verbutterung des Rahms

durch Schleudern bezwecken, wird der Rahm entweder über Kanten eines umlaufenden Gefäßes, über besondere Rippen oder durch in dünnen Gefäßwandungen vorhandenen Öffnungen von geringer Breite geschleudert. Mit je größerer Geschwindigkeit dieses Ausschleudern gegen die vorliegenden Prallflächen geschieht, desto besser und schneller ist die Butterung. Das D. R. P. 102444 beschreibt eine solche Butterschleuder. Eine Verbesserung hat N. Petroff²⁾ vorgeschlagen (Abb. 191).

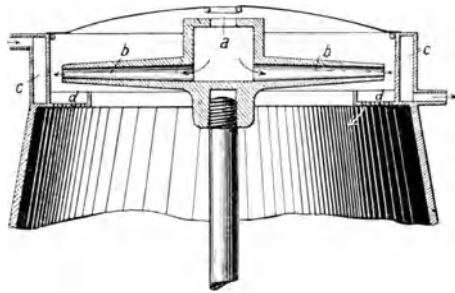


Abb. 191. Butterschleuder nach Petroff.

¹⁾ D. R. P. 12146, 10. Juni 1880. — ²⁾ D. R. P. 146925, 7. Mai 1902 [19. Dez. 1903].

Wie die Abbildung erkennen läßt, wird der Rahm von oben in den zentralen Teil *a* der umlaufenden Schleudertrommel eingeführt. Von dem Mittelteil *a* zweigen sich eine Anzahl radial angeordneter Röhren *b b* ab, in welche der Rahm unter der Wirkung der Fliehkraft eintritt und von diesen aus gegen die Wandungen des umlaufenden Mantels *c* geschleudert wird. Infolge der Stoßwirkung wird der Rahm in Butter umgewandelt, welche in der Rinne *d* gesammelt wird, durch deren Bodenöffnungen die Buttermilch zum Abfluß gelangt.

Es ist klar, daß danach mit der Vorrichtung gemäß der Erfindung jede Ausführung der Milchschleuder ausgestattet werden kann, indem

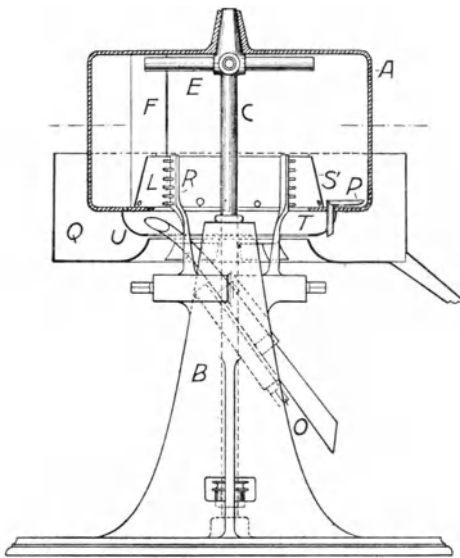


Abb. 192. Schleudermaschine (Vertikalschnitt) nach C. A. Johansson.

am Trommelhals Röhren angeordnet werden, in welche der Rahm eingeführt wird. Jedoch ist diese Verbindung mit der Milchschleuder an sich hier nicht Gegenstand der Erfindung, da Verbindungen von Butterungsvorrichtungen mit der Milchschleuder bereits bekannt sind. Petroff¹⁾ hat die Schleuder später noch dadurch verbessert, daß er in die Röhren Scheidewände einbaute, so daß schon in diesen Röhren eine starke Reibung und damit eine Trennung des Fettes stattfand. Man hat auch versucht, das Schleudern der Milch zur Gewinnung von Sahne und das Schleudern der

Sahne zu ihrer Entbutterung in einem Arbeitsgange durch Schleudern durchzuführen. Schon das D. R. P. 7635 enthält einen solchen Vorschlag, auf dem C. A. Johansson²⁾ weiterbaut. Das Prinzip der von ihm konstruierten Maschine (Abb. 192) besteht darin, daß die durch Zentrifugieren abgeschleuderte Sahne geschlagen wird und den sich dabei ausscheidenden Fettklumpchen Gelegenheit gegeben wird, sich zu agglomerieren. Die Maschine besteht aus der konisch oder zylindrisch geformten Zentrifugentrommel *A*. Sie ist durch eine konische Buchse auf einem entsprechenden Endzapfen der Welle *C* aufgehängt und wird durch ein Hals- und Stehlager in dem Gestell *B* gelagert. Durch die Längsbohrung *D* wird die Milch eingeführt, und durch die Flügelrohre *E* geschleudert. Die geschleuderte Sahne sinkt durch die durch-

¹⁾ D. R. P. 158398. — ²⁾ D. R. P. 51442, 28. Okt. 1887.

brochene Scheibe *S* in die untere Abteilung, in der sich zwei Stiftrtrommeln befinden. Diese bestehen aus runden oder kantigen, auf zwei Seiten *K* befestigten, auf Wellen angeordneten Stäben *L*. Durch eine Spindel *H* können diese Wellen mit den Trommeln verstellt werden. An Stelle der Stiftrtrommeln können die in Abb. 192 gezeichneten konischen Schnecken oder mit Zähnen besetzte Kegel bzw. ringförmige Scheiben auf die Wellen *J* gesetzt werden. Bei dem Hindurchgehen der im oberen Raume geschaffenen Sahne durch den unteren Teil der Trommel mit diesen Schlagwerkzeugen werden die Fettkügelchen zum Zusammenpacken gebracht und damit die Sahne entbuttert. Die so gebildete Butter sinkt über die Kante *T* des mit zentraler Öffnung versehenen Bodens der Trommel *A* hinab und gelangt dann in den Raum *U*, wo durch die zentrifugale Wirkung ein weiteres Zusammenpressen stattfindet, ein Vorgang, der gewissermaßen das Kneten der Butter zum Teil ersetzen soll. Die Blau- oder Magermilch sammelt sich in dem Behälter *Q* und fließt dort ab.

Sturzbuttermaschinen. Die von den Böttchern seit langem hergestellten Sturzbuttermaschinen bestehen in ihrer einfachsten Vorrichtung aus einem Faß, das drehbar aufgehängt ist, und in dem Scheidewände eingebaut sind. Eine der modernsten Ausführungen einer solchen Sturzbuttermaschine im Querschnitt gibt die Abb. 193. Auch hier wird wie bei

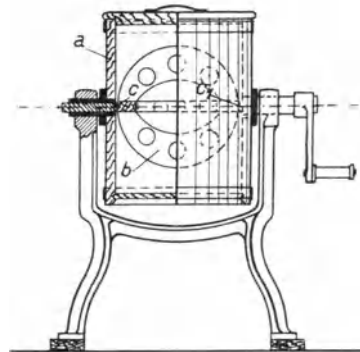


Abb. 193. Sturzbuttermaschine
(Querschnitt).

den alten Maschinen in einem zylindrischen oder ovalen Bottich, der zwischen zwei Lagerungen aufgehängt ist und dadurch in Umdrehungen versetzt werden kann, die Sahne an die inneren Bottichwänden geschleudert und in dem Fasse hin und her gestürzt. An Stelle des in den alten Butterfässern feststehenden Schlagbrettes im Innern des Bottichs ist bei der angegebenen Anordnung von A. Donau¹⁾ ein in den Lagerzapfen in axialer Linie des Bottichs frei sich drehendes oder schwingendes Rühr- oder Schlagwerk, auf der Zeichnung mit *b* bezeichnet, eingebaut, das zwischen den Körnerspitzen *c*, *c*¹ drehbar gelagert ist.

Schlagbutterfässer. Die Schlagbutterfässer sind in ihrer einfachsten Form in den Alpenländern noch vielfach im Gebrauch. Das Verfahren besteht darin, daß die Sahne zur Ausscheidung des Butterfettes in einem schmalen hohen Bottich durch Auf- und Niederführen eines runden mit Löchern versehenen Brettes geschlagen wird. An Stelle des Schlag- oder Krückwerkes ist heute bei den Maschinen ein

¹⁾ D. R. P. 361647, 9. Sept. 1921 [17. Okt. 1922].

Rührwerk getreten. In dieser Ausführung sind sie jedermann in den für den Küchengebrauch als Massenartikel ausgeführten Haushaltsbuttermaschinen aus Glas mit hölzernem Rührwerk bekannt.

Butterungsverfahren durch Druck. C. A. Carlson¹⁾ schlägt zur Verbutterung des Rahmes vor, diesen unter Druck zu setzen und dann mit großer Geschwindigkeit durch eine enge Düse zu treiben, wodurch die Fettkügelchen in zusammenhängende Klümpchen verwandelt werden (Abb. 194).

Zur Ausführung des Verfahrens dient die in der Abb. 194 veranschaulichte Vorrichtung, die aus einem Druckbehälter mit einer sich selbst reinigenden engen Düse, durch die der Rahm gepreßt wird, besteht.

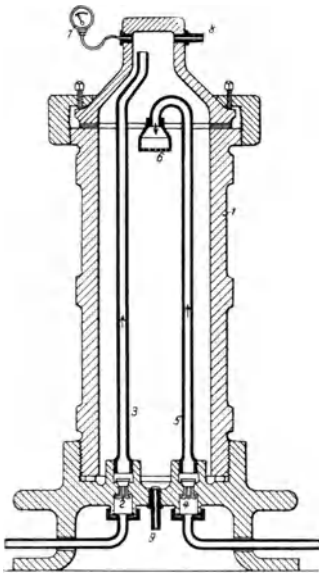


Abb. 194.

Butterungsverfahren durch Druck
nach C. A. Carlson.

Im Druckbehälter 1 mündet in üblicher Weise ein mit einem Ventil 2 versehenes Rohr 3 für das auf den Rahm wirkende Druckgas und ein mit einem Ventil 4 versehenes Rahmzuführungsrohr 5, an welches ein zur Bearbeitung und Verteilung des Rahmes dienender Widerstand oder Zerstäuber 6 angeschlossen ist. Der Behälter 1 ist mit einem Durchmesser 7 und am Boden mit dem Rahmabfluß 9 ausgestattet, der aus einem Rohr von sehr geringer lichter Weite besteht. An dieses Rohr schließt sich eine enge Düse an, welche so ausgebildet ist, daß sie sich bei etwaiger Verstopfung selbsttätig reinigt. Zu diesem Zweck ist in die mit einem Ventilsitz versehene Düse ein aus zwei oder mehr Backen bestehendes, konisches Mundstück eingeführt,

welches mit einem Kolben verbunden ist, der in einem mit dem Rohre 9 in Verbindung stehenden Rohre geführt ist, unter der Wirkung einer Feder steht und durch eine Dichtung gegen die Atmosphäre abgedichtet ist.

Im großen und ganzen dürften dies die Systeme sein, die für alle die Hunderte vorgeschlagener und zum größten Teil auch patentierter Buttermaschinen maßgebend sind. Obwohl das Entbuttern heute weder Schwierigkeiten macht noch kostspielig ist, scheint der Erfindergeist sich auf diesem Gebiete nicht zu beruhigen, und die im Prinzip längst bekannten Ausführungsarten zur Entbutterung kommen stets in neuer Form wieder zutage. So ist J. Kertesz-Horvath und B. Janko eine Schüttelbuttermaschine neu patentiert worden (Abb. 195).

¹⁾ D. R. P. 224574, 11. Okt. 1908 [22. Juli 1910].

Auf das obere Ende eines in dem Boden befestigten prismatischen Pfostens 1 wird das zweckmäßig gabelförmige Gestell 2 der Maschine angebracht. Der eine Schenkel der U-förmig gebogenen, flachen Feder 3 wird am Gestell 2 befestigt, während der andere die Trommel 4 trägt. An beiden Seiten der Trommel sind die Lager 5 und 6 vorgesehen. In der Trommel sind die Nocken 7 und 8 senkrecht zu den Seitenwänden drehbar gelagert. Die beiden Seitenwände weisen ovale Ausschnitte auf. Auf einer Welle, die in den Lagern 5 und 6 gelagert ist, sitzt innerhalb der Trommel ein Daumenrad 10 mit zweckmäßig ungerader Zähnezahl. Auf der Trommel 4 wird der Arm 11 befestigt, der auch eine Feder sein kann, und auf dessen Ende ein Gestell 13 für das Gefäß 12 vorgesehen ist, in welches der Rahm gegossen wird. Auf ein Ende der aus den Lagern herausragenden Daumenradwelle wird ein Schwungrad 14, auf das andere Ende eine Handkurbel, beim maschinellen Betrieb eine Riemenscheibe aufgekeilt.

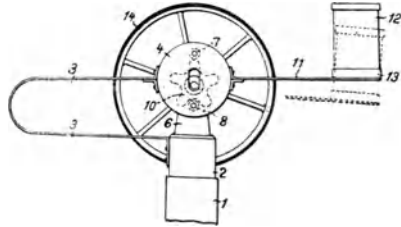


Abb. 195. Schüttelbuttermaschine nach Kertesz-Horvath und B. Janko.

Wird das Daumenrad 10 gedreht, so werden durch die Nocken 7 und 8 die Trommel 4, der Arm 11 und das Gefäß 12 mit dem Rahm in rasch auf- und abwärts schwingende Bewegung versetzt, was zur Folge hat, daß der Rahm binnen sehr kurzer Zeit (in einigen Minuten) verbuttert wird.

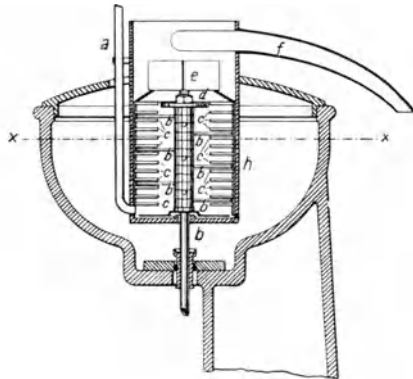


Abb. 196. Kontinuierlich arbeitende Buttermaschine der Separator Aktiebolaget.

Es sei noch eines alten Patents der Separator Aktiebolaget¹⁾ Erwähnung getan, nach dem man Butter aus Sahne kontinuierlich herstellen kann. Das kontinuierliche Verfahren hat auch hier nicht in der Praxis bestehen können, es ist Erfindertraum geblieben. Für jene, welche trotzdem auch auf diesem Gebiete das Ideal in einem kontinuierlichen Verfahren sehen, sei in der Abb. 196 gezeigt, wie sich die genannte Firma den Apparat gedacht hat. Die Abbildung stellt den Vertikalschnitt dar.

Der Rahm läuft aus einem höher gelegenen Behälter durch das Rohr *a* in den unteren Teil des Butterfasses. Beim Aufsteigen in

¹⁾ D. R. P. 45346, 13. März 1888 [30. Nov. 1888].

letzterem wird er dann durch die an der Welle *b* sitzenden Schläger *f* heftig geschlagen; zur Erhöhung der Schlagwirkung sind an den Faßwänden die Arme *c* angebracht. Die große Geschwindigkeit der Schläger *b* soll ein fast augenblickliches Ausscheiden der Butterkügelchen veranlassen.

Nach dem Passieren der Öffnung in den konischen Deckel gelangt das Gemisch von Buttermilch und Butterkügelchen in den oberen Teil des Butterfasses, wo die diagonalen Scheidewände *e* die durch die Schläger *b* veranlaßte rotierende Strömung der Flüssigkeit hindern und das Ansammeln der Butter oben auf der Buttermilch herbeiführen sollen.

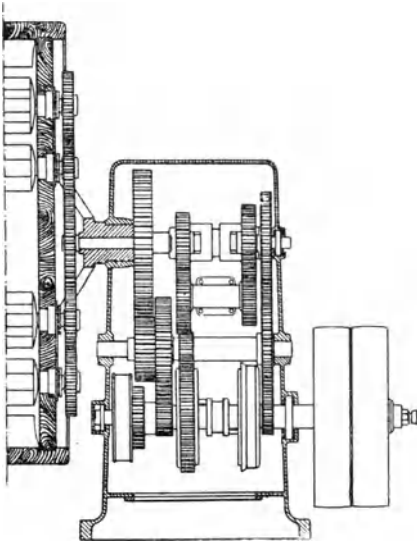


Abb. 197.

Antrieb der Silkeborger Knetmaschine.

Mit der Buttermilch laufen dann die jetzt entstandenen Butterballen durch die weite Tülle *f* ab, wonach man durch einfaches Filtrieren die Flüssigkeit von der Butter abscheidet.

Kneten der Butter. Die abgeschiedenen Butterklümpchen müssen von der ihnen noch untergemischten Buttermilch getrennt werden. Es geschieht durch Kneten. Die hierfür in allen Ländern angewandte Knetmaschine besteht aus einem rotierenden mit Rillen versehenen Holzsteller und der konischen Knetwalze. Durch Bearbeiten auf der Tellerwalze wird der Wassergehalt der Butter bedeutend vermindert. Falls die Butter gesalzen wird, findet die Zugabe des Salzes auf der Knetwalze statt. Man hat neuerdings versucht, die Knetwalze mit den Buttermaschinen zu verbinden. Es ist dadurch geschehen, daß dem Butterfasse selbst zwei Geschwindigkeiten erteilt werden; eine schnellere für das Buttern und eine langsamere für das Kneten. Eine Neuerung der Silkeborg Maschinenfabrik Zeuthen & Larsen¹⁾ besteht darin, daß außer dem gewöhnlichen die Geschwindigkeit der Knetwalze bestimmenden Vorgelege noch ein Wechselgetriebe vorgesehen ist, das den Knetwalzen zwei oder mehrere Geschwindigkeiten gibt. Das Nähere ist aus der schematischen Zeichnung Abb. 197 zu ersehen. Auf Einzelheiten einzugehen erübrigt sich, da derartige Wechselgetriebe, auf anderem Gebiete allgemein bekannt, jedem Maschinenbauer geläufig sind.

Es mag noch eine Knetmaschine für Butter beschrieben werden, die hauptsächlich für den Großbetrieb bestimmt ist und sich besonders

¹⁾ D. R. P. 387659, 5. Febr. 1922 [2. Jan. 1924].

von den übrigen Maschinen dadurch unterscheidet, daß sie das Knetgut hin und her befördernde Schnecken besitzt, wodurch es möglich ist, selbsttätig die Butter eine jedem gewünschten Knetgrade entsprechende, vorher bestimmte Anzahl von Malen durch die Knetwalzen zu führen. Die zu der Abb. 198 in der Patentschrift¹⁾ gegebene Beschreibung sagt:

Bei der in Abb. 198 dargestellten Ausführungsform ist auf einem entsprechend gestalteten Gestell 1 eine Grundplatte 2 angeordnet, welche zwei parallele Wellen 3, 4 trägt, die sich in Lagern 5 drehen und von denen jede eine Knetwalze 6 mit V-förmigen Zähnen besitzt. Das Gestell 1 ist oberhalb der Walzen 6 teilweise durch einen Deckel abgeschlossen, welcher mit einer Öffnung 8 zum Durchlassen der Butter oder jedes anderen Knetgutes versehen ist. Die Welle 3 der einen Knetwalze 6 trägt eine feste Scheibe und eine lose Scheibe, über welche Treibriemen laufen können. Diese Scheiben sind mit einer ge-

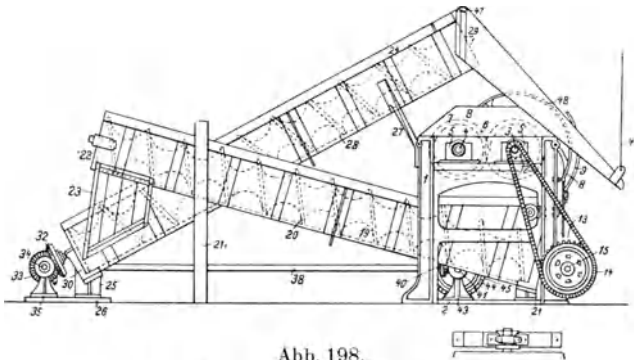


Abb. 198.

Butterknetmaschine für Großbetrieb.

wöhnlichen Einrückvorrichtung ausgerüstet. Die beiden Wellen 3, 4 sind durch zwei Stirnräder 10, 11 von gleichem Durchmesser miteinander verbunden, so daß die beiden Walzen 6 mit gleicher Geschwindigkeit, aber in entgegengesetzter Richtung gedreht werden, wenn der Treibriemen auf der festen Scheibe läuft.

Die Welle 3 trägt an einem Ende ein kleines, durch eine Kette mit einem großen Kettenrad 14 verbundenes Kettenrad 12. Ersteres ist auf einer Welle 15 befestigt, die in Lagern 16 am hinteren Ende der Maschine dreht und ein mit einem kegelförmigen, auf der Achse einer sich in einem von unten nach oben geneigten Trog 20 drehenden Schnecke 19 befestigten Kegelrad 19 in Eingriff stehendes Kegelrad 17 trägt.

Das untere Ende dieses Troges ruht auf einem auf der Grundplatte 2 befestigten Bock 21, während sein oberes Ende durch Ständer 21¹ getragen wird und mit einem Lager 22 ausgerüstet ist, in dem sich das

¹⁾ D. R. P. 389 613, 21. Dez. 1921 [4. Febr. 1924].

andere Ende der Schnecke 19 dreht. Das obere Ende des Troges 20 ist durch einen Zwischentrog, einen Verbindungstrog 23, mit dem unteren Ende eines ebenfalls von unten nach oben geneigten Troges 24 verbunden, der sich unten auf einen auf einer Grundplatte 26 befestigten Bock 25 stützt, während der obere Teil dieses Troges 24 durch Tragarme 27, die am Gestell und an diesem Trog befestigt sind, getragen wird.

Im Troge 24 ist eine Schnecke 28 drehbar angeordnet, deren Achse oben in einem entsprechenden Lager 29 und unten in einem Lager 30 gehalten wird. Das untere Ende dieser Achse trägt ein mit einem kegelförmigen, auf eine wagerechte, in auf der Grundplatte 26 befestigten Lagern 35 drehenden Welle 34 gekeilten Rade 33 in Eingriff stehendes Kegelrad 32. Die Welle 34 trägt ein zweites kegelförmiges Zahnrad 36, welches mit einem auf dem Ende der Längswelle 38 befestigten Kegelrad 37 in Eingriff steht. Diese Welle dreht sich in Lagern 39 und trägt am anderen Ende einen mit einem kegelförmigen Rade 41 kämmenden kegelförmigen Trieb 40. Das Rad 41 ist auf einer ein großes Kettenrad 44 tragenden, in Lagern 43 drehbaren Welle 42 befestigt. Das Kettenrad 44 ist durch eine Kette 45 mit einem kleinen, auf der Welle 4 der zweiten Walze 6 befestigten Kettenrad 46 verbunden. Auf dieser Welle drehen sich die beiden Knetwalzen 6 in entgegengesetzter Richtung, wenn der Treibriemen zum Antrieb der Maschine auf der festen Scheibe läuft. Die Schnecke 19 des ersten Troges 20 dreht sich in der zur Beförderung des Knetgutes von unten nach oben entsprechenden Richtung, desgleichen die Schnecke 28 des zweiten Troges 24.

Am oberen Ende des zweiten Troges 24 ist eine durch eine biegsame Vorrichtung 49 auf- und niederklappbare, bei 47 angelenkte Platte 48 angeordnet.

Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende:

Das Knetgut wird in den ersten Trog 20 gegeben, in welchem es durch die Schnecke 19 von unten nach oben befördert wird. Am oberen Ende des Troges 20 angekommen, fällt das Knetgut durch den Zwischentrog 23, welcher die beiden Tröge 20 und 24 miteinander verbindet, in den zweiten Trog 24, in welchem es wiederum von unten nach oben befördert wird. Solange die Platte 48 in diesem hochgeklappt bleibt, wird das aus dem zweiten Trog 24 heraustretende Knetgut auf die beiden Walzen 6, geworfen, um durch sie geknetet zu werden, und beim Verlassen dieser Walzen fällt das Knetgut in den ersten Trog 20 zurück, um die Maschine nochmals zu durchwandern, und zwar so oft, bis es den vorher bestimmten Knetgrad erreicht hat.

Wenn das Gut genügend geknetet ist, läßt man die Platte 48 in die in Abb. 198 gezeichnete Lage herunter. Das aus dem zweiten Troge kommende Gut fällt dann auf diese Platte 48 und rutscht daran entlang,

um in einem auf einem Tisch oder sonstigen Aufnahmevorrichtung angeordneten Wagen anzulangen.

Man kann aber auch behufs anderer Handhabungen, wie z. B. Verpackung, wenn das Gut genügend verarbeitet ist, es wie bei 22 austoßen, indem man am ersten Troge 20 einen Kopf oder eine Form anordnet, in welcher es komprimiert wird, um dieselbe in Gestalt eines viereckigen oder runden Stranges zu verlassen. Um das Gut bei 22 auszustoßen, genügt es, den Eintritt zum Zwischentrog 23 durch einen nicht dargestellten, in entsprechenden Führungen gleitenden Schieber abzuschließen.

Seetiere.

Fischöle.

Heringsöl. Rohstoff: *Clupea Harengus*. Der Hering, welcher sich in den Küstengewässern von Norwegen, Schweden, Japan, den nördlichen Teilen Nordamerikas in großen Zügen findet und dort von ausgesandten kleinen Dampfern und Segelbooten gefangen wird. Sein durchschnittlicher Gehalt an Fett beträgt 7 bis 9 Proz. Die im Herbst gefangenen Fische sind die fettreichsten. Die Fische werden aus den Booten in Kippwagen geleert, die 5 bis 6 Hektoliter fassen und zugleich als Maß beim Verkauf dienen. Zur Herstellung von Heringsöl finden nicht nur die ganzen Fische, sondern auch die Abfälle beim Verarbeiten der Heringe Köpfe, Eingeweide, zerdrückte Fische usw., Verwendung.

Gewinnung: Die Gewinnung erfolgt auf zwei Arten, durch Dämpfen und durch Verdrängung des ausgekochten Fettes durch Wasser oder durch Extraktion.

1. Dämpfen und Verdrängung bzw. Auspressen. Wie schon im allgemeinen Teil gesagt wurde, geschieht diese Art der Aufarbeitung dadurch, daß man das Rohmaterial dämpft, d. h. gerade so weit kocht, daß es zwar möglich ist, das Fett durch Verdrängung oder durch Pressen herauszubekommen, daß aber das Material selber nicht zu weit zerfällt. Zum Dämpfen benutzt man stehende oder auch liegende Kessel, in die nach dem Kochen von unten Wasser eingedrückt wird, so daß das oben sich sammelnde Fischöl durch eine Ablassvorrichtung abgezogen werden kann. In Amerika werden die gedämpften Fische nicht auf dem Wege der Verdrängung, wobei man nur zwei Drittel des Öles, etwa 5 Proz. erhält, entölt, sondern das Material wird gepreßt. Das Pressen findet zum Teil in Seierpressen, die Holzkörbe haben, unter verhältnismäßig geringem Druck oder mit liegenden kontinuierlichen Pressen statt, wobei das Material von einer Schnecke, ähnlich wie bei den Andersonpressen, an die Wände eines konischen Stabseihers gedrückt wird. Die Schnecke geht mit Zahnradantrieb. Das ausgepreßte Gemisch von Öl und Leimwasser fließt sowohl zwischen den Stäben als

auch durch die Bohrungen der hohlen Schneckenachse ab und wird zur Trennung in Absetzgefäße gebracht. Dort setzt sich zunächst das Leimwasser ab, das abgelassen wird, worauf das Heringsöl zur Klärung bei 70° stehenbleibt; vielfach werden auch Zusätze von Klärmitteln, Alaun usw., eingerührt.

Das Bleichen des Öles, das noch geübt wird, geschieht oft einfach an der Sonne in flachen Bassins. Natürlich nimmt dadurch die Säuerung des Öles bedeutend zu. Oft, wenn die Klärung nicht vollständig war, gehen die noch im Öle befindlichen Einweißstoffe in Fäulnis über und erteilen dem Öle einen schlechten Geruch. Ein in Deutschland gebräuchliches System, wobei in ökonomischer Weise aus dem extrahierten Rückstand nicht nur wertloseres Düngemittel, Guano, sondern Fischleim und Fischmehl erhalten wird, ist das nach Arthur Thomas, bei dem auch darauf Rücksicht genommen ist, daß die ganze Verarbeitung möglichst geruchlos vor sich geht, so daß die Anlagen auch ohne Schädigung der Nachbarschaft in der Nähe menschlicher Wohnungen aufgestellt werden können. Das Dämpfen oder Sterilisieren, das Abpressen und Trocknen wie auch der ganze Transport von einem Apparat zum anderen geschieht unter völligem Luftabschluß und selbst das fertige Fischmehl kommt erst in kaltem Zustand zur Entleerung, so daß hier auch die Ausdünstung solcher Anlagen vermieden wird.

Die Abb. 199 zeigt einen Aufriß einer solchen Anlage. Die Arbeitsweise dieser Einrichtung ist folgende: Die Abfälle werden mittels Elevators in den kombinierten Sterilisier- und Abpreßapparat gebracht und hierin mit direktem Dampf gedämpft und somit keimfrei gemacht. Hierbei wird Leim und Tran gelöst, worauf nach beendiger Dämpfung die Abpressung durch Anstellen des Schneckenrührwerkes erfolgt. Leimwasser und Tran treten durch den im Innern eingebauten, gelochten Zylinder sowie durch die gelochte Welle in das Sammelgefäß. In diesem Gefäß erfolgt die Ausscheidung des Tranes von dem Leimwasser, derart, daß der spezifisch leichtere Tran oben schwimmt, was durch ein Schauglas beobachtet werden kann. Ein an geeigneter Stelle angebrachter Zapfhahn ermöglicht die Abzapfung des Tranes, welcher ohne besondere Behandlung verkaufsfertig ist. Das Leimwasser wird durch den Ablaufhahn in die Sammelbehälter abgelassen. Die Aufhebung des bei der Sterilisation entstehenden Überdruckes erfolgt durch Kondensation der Dämpfe in dem Kondensator, wobei gleichzeitig der Sterilisierkessel unter Vakuum gesetzt wird. Die abgepreßten Abfälle werden nach Öffnung eines Ventils durch eine luftdicht abgeschlossene Transportschnecke in die innere heizbare und rotierende Trockentrommel gefördert. Diese Trommel ist innen mit einem besonders konstruierten Transport- und Rührwerk sowie außerhalb mit einem Schaufelwerk versehen. Das innere Rührwerk fördert die Abfälle in den feststehenden

heizbaren Trockenzylinder und das äußere Schaufelwerk nach Durchmarsch der gesamten Apparatlänge in das Ausfällgefäß. Dieses Gefäß ist mit einem Kühlmantel versehen, um das hier hineinfallende Trockengut abzukühlen. Nach Schließung des Ausfällventils und Belüftung durch einen angebrachten Lufthahn kann dieses Gefäß durch den Elevator geleert werden, ohne den Trockenprozeß zu unterbrechen. Der Sterilisierkessel wird sofort nach Entleerung neu gefüllt; damit ist eine vollständig kontinuierliche Trocknung erreicht, die in bezug auf Dampf- und Kraftbedarf großen Vorteil bietet. Der Elevator

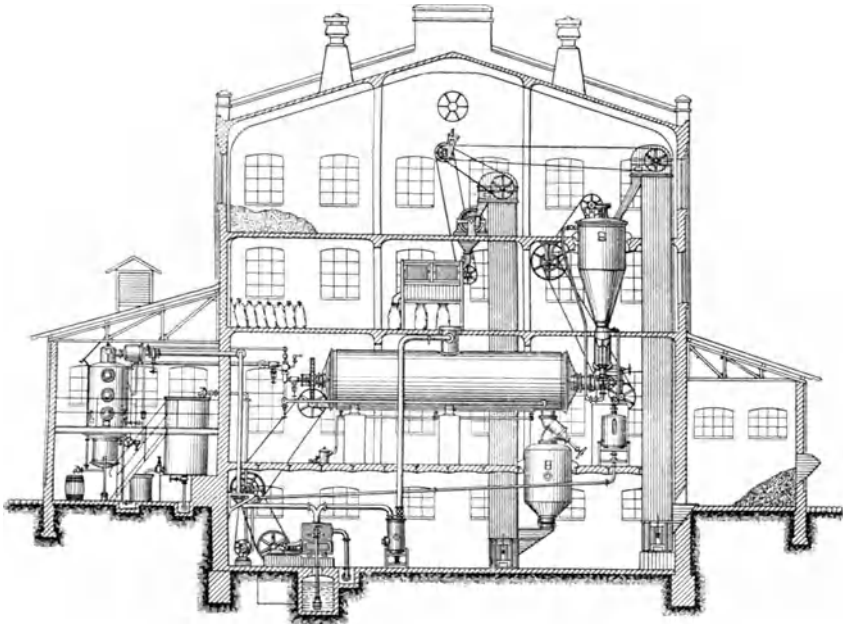


Abb. 199. Geruchlos arbeitende Vakuum-Sterilisations-Abpreß- und Trocken-Anlage zur Gewinnung von Fischtran, Fischleim und Fischmehl. „System Arthur Thomas“ von Schlotterhose & Co., Geestemünde.

bringt das Trockengut in die Schlagkreuzmühle. Diese Mühle ist eine langjährig ausprobierte Spezialkonstruktion und besonders zur Vermahlung von Fischabfällen geeignet. Das gemahlene Gut fällt in den darunter befindlichen Auslauftrichter, wird mittels eines Zellenaufgabeparameters in die Sichtmaschine gefördert, worin es auf das handelsübliche Fein- und Grobmehl für Geflügelfutter gesichtet wird. Der Trockenapparat wird mit dem Auspuff der Dampfmaschine geheizt, und das Kondenswasser wird durch Kondensstöpfe zur Kesselspeisung zugeführt. Die beim Trocknen entstehenden Brügendämpfe und übelriechenden Gase sammeln sich in dem Brüendemom des Trockenapparates, gehen von hier aus durch den Staubfänger, welcher etwa mitgerissenen Staub auffängt, nach dem Einspritzkondensator und der Naßluftpumpe,

um mittels Einspritzwassers kondensiert zu werden. Diese Kondensatmischung wird durch das Rohr nach der Kanalisation befördert.

Mit der Vakuumtrocknung, mittels welcher bekanntlich bei sehr niedriger Temperatur, etwa 40 bis 60° C, getrocknet werden kann, wird aus diesem Grunde ein sehr gutes und helles Fischmehl erzeugt. Das

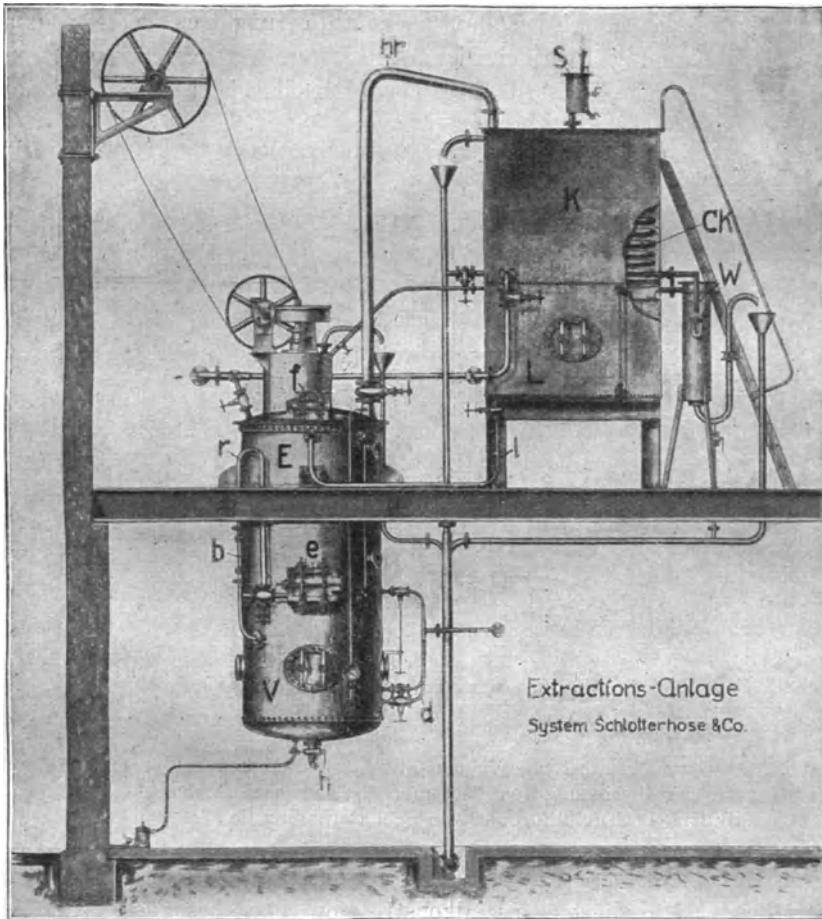


Abb. 200. Extraktionsapparat mit Rührwerk.

in den Sammelbehälter gebrachte Leimwasser wird im Verdampfer auf etwa 50 Proz. eingedickt, nach einem Verfahren von Arthur Thomas vorteilhaft unter Mischung von geeigneten Stoffen auf Kraftfutter verarbeitet.

2. Extraktion. Die Extraktion ist im großen und ganzen dieselbe wie die der Extraktion von Saaten, nur mit dem Unterschiede, daß man bei der Apparatur stets der Rentabilität wegen berücksichtigt, auch die anderen Produkte, die aus den Fischen zu gewinnen sind, Fischleim und Fischmehl, ebenfalls sofort als Fertigware möglichst in einem

Arbeitsgange zu erzeugen. Einen Extraktionsapparat mit Rührwerk zeigt Abb. 200.

Für die Extraktion verwendet bzw. empfiehlt die Firma Schlotterhose & Co. auch rotierende Extraktionsapparate. Diese jedoch schon in der Anschaffung bedeutend teureren Apparate dienen in der Hauptsache für fettreiches Material, vor allem für die Extraktion der Fischleber, die breiiges Material darstellt, das in anderen Apparaten, besonders ohne Rührwerk, viel schwerer und nicht vollständig extrahiert werden kann.

Verwendung: Heringsöl ist dunkelgelb bis gelbbraun, riecht typisch nach Fischen und findet in der Hauptsache Verwendung als Lederöl. Fabriken, die es in großer Menge gewinnen, entstearinieren es. Weiter findet es Verwendung für Schmierseife, wozu es aber im allgemeinen raffiniert werden muß. Das Raffinieren geschieht durch Erhitzen auf 250° und Hindurchblasen von Wasserdampf, wodurch die Riechstoffe zum größeren Teile entfernt werden. Mittels Heringsöles hergestellte Schmierseife riecht indes immer etwas nach Fischen. Das Öl wird heute nach der Raffination gehärtet und findet selbst in der Margarinefabrikation Verwendung.

Der entfettete Rückstand dient, falls die Fische frisch waren, getrocknet als Futtermittel, in gemahlenem Zustand wird er als sogenannter Fischguano zum Düngen verwandt.

Menhadenöl.

Rohstoff: Der Menhadenfisch (*Alosa Menhaden* oder *Brevoortia Tyrannus*). Zur gleichen Familie wie der Hering gehörig, nur etwas größer als dieser, hauptsächlich in den Küstengewässern von Nordamerika des Atlantischen Ozeans vorkommend, wo er gefangen und in Mengen von jährlich etwa 300 000 bis 400 000 Tonnen zur Verarbeitung ans Land gebracht wird. Der durchschnittliche Fettgehalt der etwas abgetrockneten Fische beträgt etwa 16 Proz.

Gewinnung: Die Gewinnung erfolgt ähnlich wie beim Hering und bei Fischabfällen durch vorheriges Auskochen und sich daran anschließendes Auspressen in den beschriebenen kontinuierlichen Pressen. Die moderneren Betriebe und besonders die, die frische Fische verarbeiten, extrahieren. Die Extraktion gibt natürlich auch hier größere Ausbeuten an Öl. Die amerikanischen Fabriken, die auskochen, haben heute zum Teil dazu Autoklaven mit Rührwerk. Die Fische werden diesen schon zerkleinert in Breiform zugeführt. Das aus dem Brei austretende Öl wird, sofern genügend Apparate vorhanden sind, nach oben abgedrückt, sonst aber wird nur durchgekocht und der ganze Brei in Bottiche ausgelassen, wo man das Öl sich abscheiden läßt. Der Rückstand geht durch die kontinuierlichen Pressen. Dabei erhält man durch

das Absetzen nach dem Kochen 8 bis 10 Proz. Öl und später durch das Auspressen nochmals 3 bis 4 Proz. Der Preßrückstand enthält 5 bis 6 Proz. Öl, was ungefähr $2\frac{1}{2}$ bis 3 Proz. auf die eingebrachten oberflächlich trockenen Fische ausmacht. Die so erhaltenen, stets stark wasserhaltigen und durch Eiweiß getrüben Öle werden wie die Heringsöle durch Absetzen geklärt, vielfach auch warm noch nach dem Absetzen durch Filterpressen gezogen, aber das nur dann, wenn sie in den gleichen Betrieben, was nur selten der Fall ist, raffiniert werden.

Verwendung: Menhadenöl gleicht dem Heringsöl in Aussehen, Geruch und Farbe, nur ist es bedeutend stearinreicher als jenes. Es findet ebenfalls Verwendung in der Lederindustrie und zur Seifenfabrikation. In geringeren Mengen für Spinnzwecke und zum Teil auch für ganz billige Farben. Härten läßt sich Menhadenöl wie Heringsöl. Die Rückstände werden heute noch immer als Düngemittel benutzt, da die Verarbeitung meist noch nicht so schnell und so rasch geht, daß die Eiweißstoffe nicht in Gärung und Fäulnis übergehen und daß auch das Trockenprodukt einen unangenehmen Geruch behält.

Ähnlich wie Heringe und Menhaden werden auch andere Seefische, Sardinen, Sardellen, Sprotten, und deren Abfälle bei der Verarbeitung für Konserven entölt und die Öle als Fischöle in den Handel gebracht.

Leberöle.

Einzelne Fische enthalten besonders viel Fett in der Leber, das aber nicht nur aus Glycerinestern von Fettsäuren, sondern auch aus nicht verseifbaren fettähnlichen Körpern besteht. In der Hauptsache sind diese nicht verseifbaren Fette cholesterinartiger Natur.

Rohstoffe: Als Hauptrohstoff für das bekannteste Leberöl, den sogenannten Lebertran, dient die Leber des Stockfisches (*Gadus morrhua* oder *Asellus major*, daher die pharmazeutische Bezeichnung *Oleum jecoris aselli*). Der Stockfisch, der 1 bis $1\frac{1}{2}$ m lang und bis 50 kg schwer wird, findet sich in großen Mengen in allen nördlichen Meeren zwischen dem 40. und 65. Breitengrad, wo er in der Nähe der Küsten Großbritanniens, Neufundlands und besonders Norwegens gefangen wird. Zu gleichen Zwecken dient die Leber des ihm verwandten Dorsches (*Gadus callarias* oder *Asellus striatus*). Die Lebern einer Menge anderer Arten von Dorschen, die des Merlans, des Kohlfisches, des Meerhechtes und einiger ähnlicher Fische sind den Lebern der genannten Fischarten, die zur Verarbeitung kommen, meist beigemischt.

Gewinnung: Die Aufarbeitung der Lebern geschieht heute nicht mehr dadurch, daß man die Lebern in Holzbottichen oder Fässern dem eigenen Zerfall aussetzt, das austretende Öl abschöpft und die Rückstände durch Auskochen mit Wasser auf eine zweite technische Transorte verarbeitet, sondern durch Dämpfen oder durch Extraktion.

Dampfmedizinaltran ist die beste Sorte, die man durch Auskochen der Leber auf den Fischdampfern herstellt. Die Kochapparate sind bei

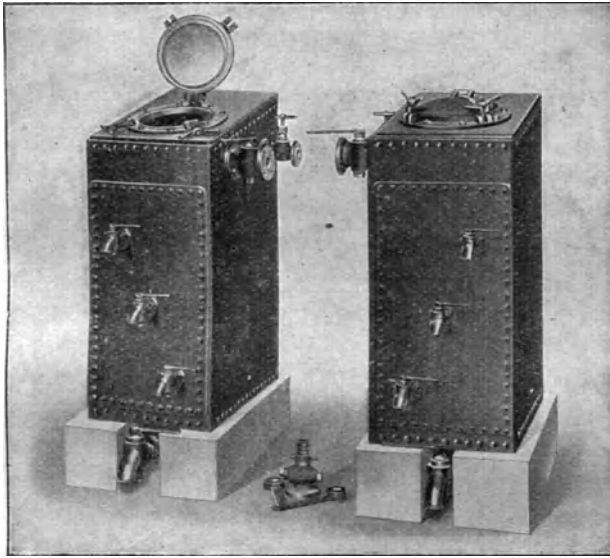


Abb. 201. Trankochanlagen für Fischdampfer.

der geringen Größe der Fischdampfer und da der Anfall der Leber gegenüber dem Hauptprodukt des Fanges, den Fischen selbst, prozentual niedrig ist, nur von geringem Umfange. Die Abb. 201 zeigt in die Schiffe eingebaute Trankocher. Die Auskochung der Leber geschieht nicht direkt, sondern indirekt durch Dampf in der sogenannten Tranküche, sie dauert etwa 20 Minuten. Die Ausbeute an hellem, mildriechendem Tran, der auf diese Weise gewonnen wird, beträgt aber nur 20 bis 25 Proz. der Leber, während diese oft mehr als zur Hälfte aus Öl besteht. Der Rückstand, der somit meist noch die gleiche Menge Tran enthält, wird deshalb in Konservierungsapparaten (Abb. 202) für die zweite Extraktion an Land sichergestellt.

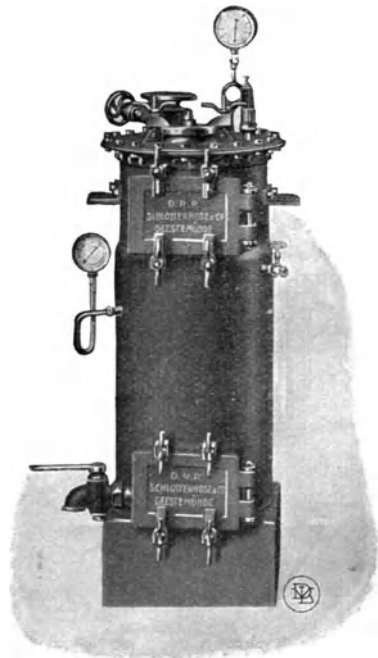


Abb. 202. Konservierungsapparat.

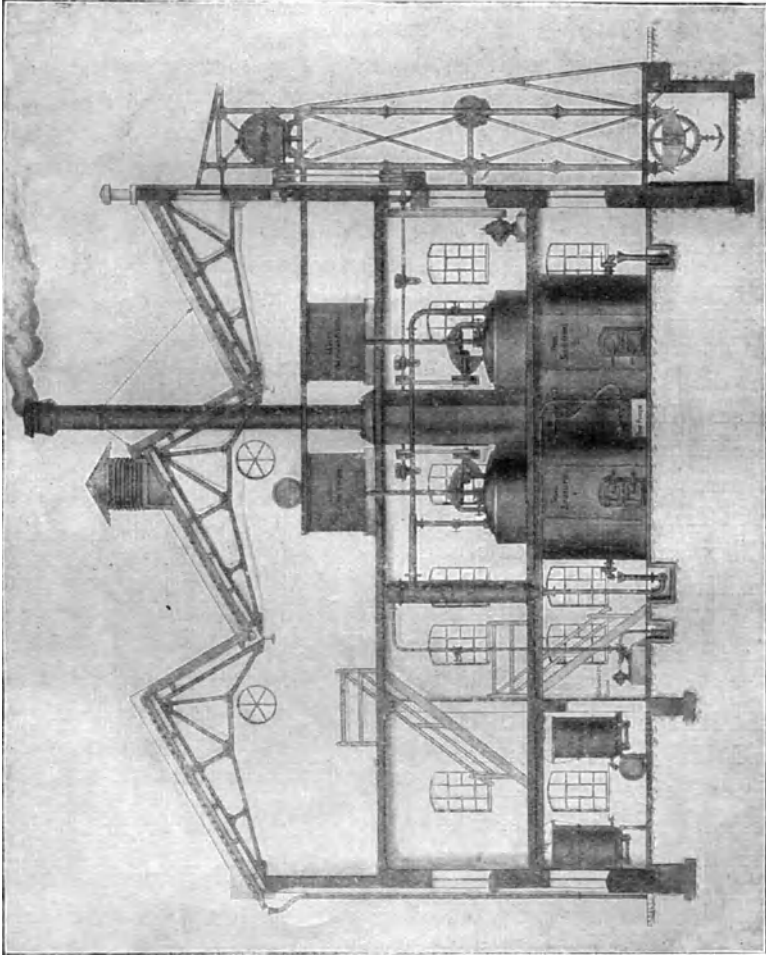


Abb. 204.
Transiedeanlage (Schlotterhose & Co.).

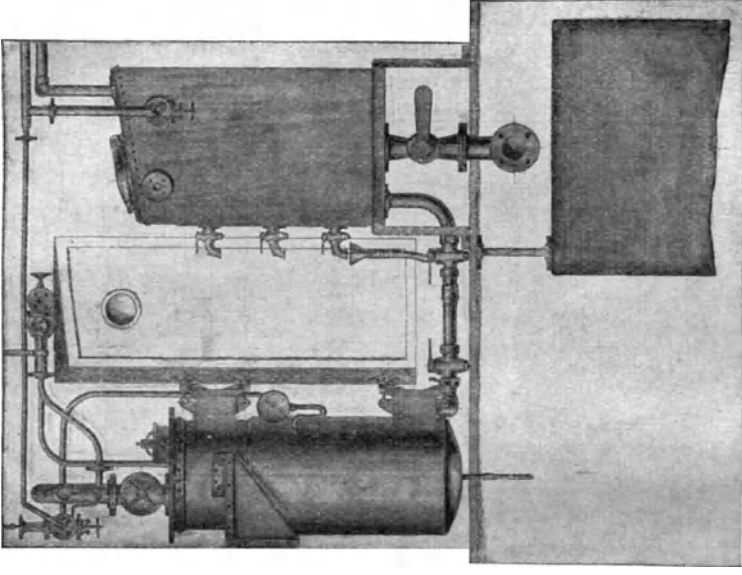


Abb. 203. Lebertran-Koch- und Rückstands-Konservierungs-
anlage (Schlotterhose & Co.).

In der Abb. 203 sieht man den Einbau der Koch- und Konservierungsapparate in der Trankküche eines Dampfers mit den darunter liegenden angedeuteten Tranbehältern. Soweit die Lebern nicht an Bord verköcht werden, kommen sie ebenso wie die Rückstände von den an Bord ausgekochten in die stationären Transiedereien. Die Abb. 204

gibt eine solche einfacher Ausführung. Die beiden Transiedekessel sind mit direkter Feuerbeheizung und Rührwerk versehen. Die abziehenden Dämpfe werden durch einen Einspritzkondensator niedergeschlagen. Größere Anlagen besitzen keine direkte Feuerung, sie kochen mit Dampf, wodurch natürlich ein noch feineres und milder riechendes Produkt erzielt wird. Die Extraktion hat zur Entfettung der Fischlebern, besonders der Fischleberückstände ebenfalls vielfach Eingang gefunden. Die sonst meist nicht zu empfehlenden rotierenden Extraktionsapparate haben sich bei so fettreichem und breiigem Material durchaus bewährt. Insbesondere in der Ausführung, wie sie die Abb. 205 in Gesamtansicht

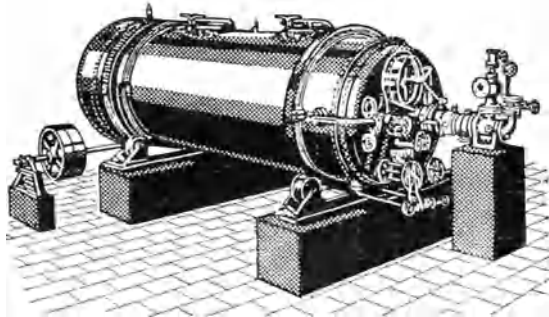


Abb. 205. Rotierender Extraktionsapparat für Fischabfälle (Schlotterhose & Co.).

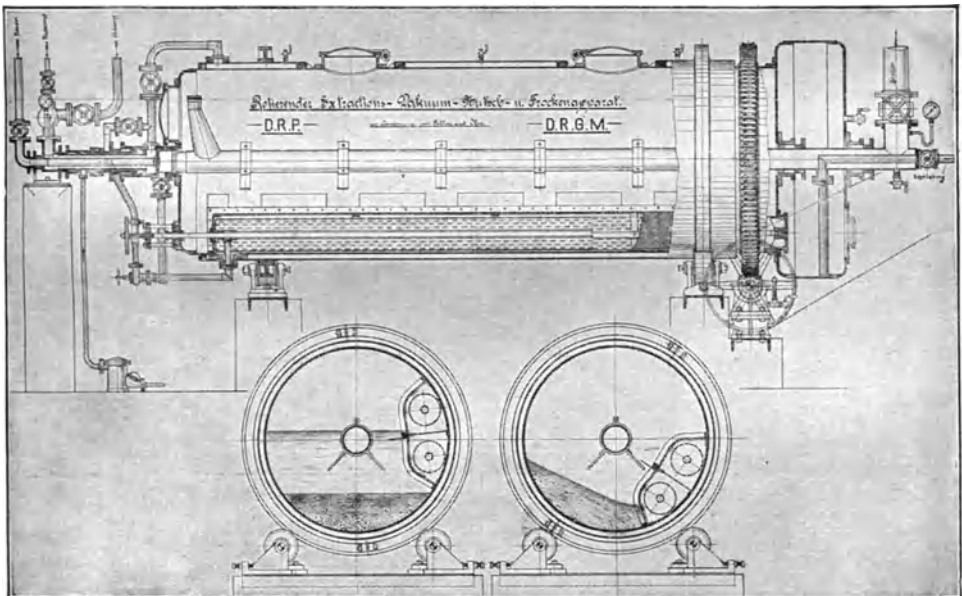


Abb. 206. Längs- und Querschnitt zu Abb. 205 (Schlotterhose & Co.).

und die Abb. 206 im Längs- und Querschnitt zeigt. Wie aus letzterer Abbildung ersichtlich, hat der rotierende Apparat für das Abziehen der Extraktflüssigkeit eine Abnutschvorrichtung. Zur Trocknung des Extraktionsgutes und zur Auflockerung und Entlüftung wird das Material

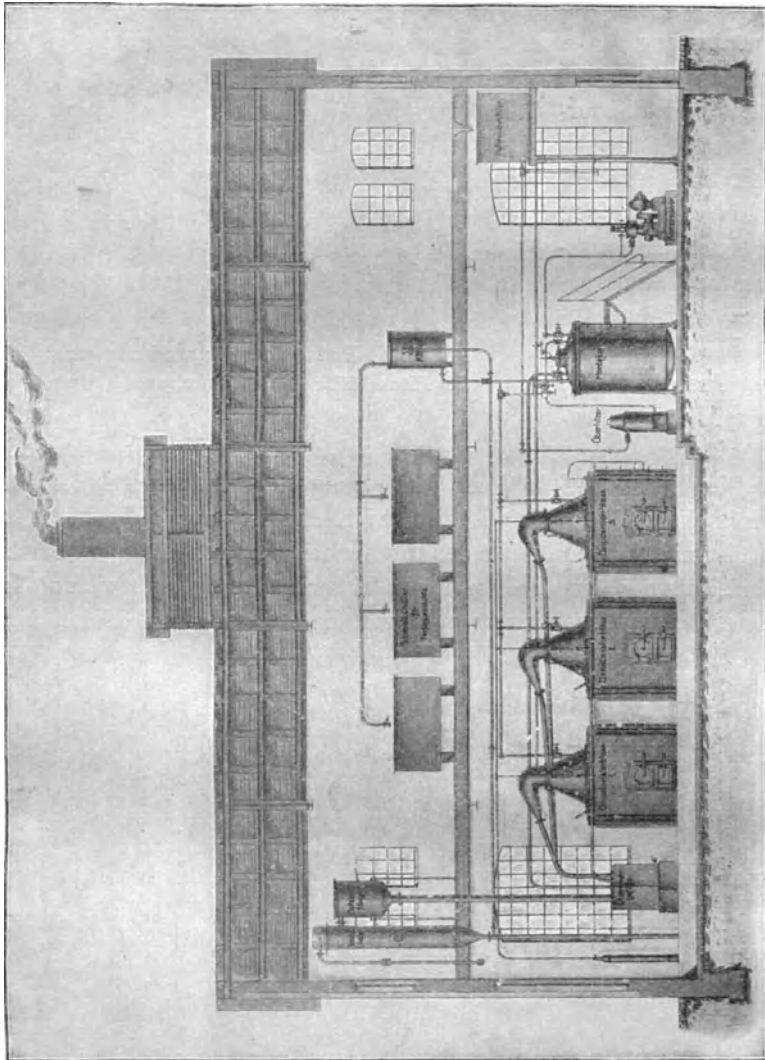


Abb. 207. Anlage zur Geruchlosmachung von Tran.

zuerst im Extrakteur im Vakuum getrocknet und dann extrahiert, wodurch die Extraktion bei ganz niedriger Temperatur, 40 bis 60° C, vor sich gehen kann, und wodurch man Rückstandmehl und Tran von bester Beschaffenheit, d. h. von bestem Geruch und hellster Farbe erhält. Die durch Dampf oder Extraktion erhaltenen Trane aus frischer Leber brauchen gewöhnlich außer einem Absetzen und einer Filtration keiner

weiteren Verbesserung. Anders ist es mit den zweitklassigen oder technischen Tranen. Diese riechen sehr intensiv, so daß es vor allem nötig ist, sie geruchlos zu machen. Dies geschieht in Desodorisieranlagen (Abb. 207). Der Tran wird in Blasen eingefüllt, die direkt geheizt werden. Das Geruchlosmachen findet durch Einblasen von Dampf statt, der vorher in einem kleinen Überhitzer getrocknet und überhitzt wird. Die Kondensation der durch den Helm abziehenden flüchtigen Geruchstoffe findet auch hier wieder durch einen Einspritzkondensator statt. Die Kochblasen sind aus Kupfer gefertigt. Der kupferne Kugelboden der Blase ist in einen schmiedeeisernen Ölbadkessel eingesetzt. Um ein Überkochen, das infolge des hohen Eiweißgehaltes und der vielen flüchtigen Bestandteile beim Tran leichter als bei pflanzlichen Ölen vorkommen kann, zu vermeiden, ist zwischen dem Kondensator und die Ableitungen aus den Blasenhelmen eine Überlaufvorrichtung und ein Schaumfänger geschaltet.

Verwendung: Im Handel unterscheidet man folgende Transorten: Hellen, natürlichen oder auch feinsten Medizinallebertran; blanken Medizinallebertran, der etwas dunkler in der Farbe und etwas herber im Geschmack ist; technischen braunblanken Tran; Tranrückstand.

Statt des hellen, natürlichen oder feinsten Medizinallebertrans wird vielfach auch kalt geklärter, entstearinierter Medizinaldampftran für pharmazeutische Präparate genommen.

Die Medizinaltrane werden in der Medizin zur Herstellung von Arzneimitteln benutzt, die hauptsächlich zur Kräftigung des Körpers und vor allem des Gliederbaues dienen. Der Lebertran wird dazu, um ihn im Geschmack zu verbessern bzw. um seinen typischen Geschmack zu verdecken, in eine Emulsion gebracht, wodurch auch eine raschere Verdauung erreicht wird. Die technischen Lebertrane werden in den Lederfabriken bei der Herstellung feinerer Leder, besonders des bekannten Juchtenleders, verwendet.

Trane.

Nicht nur das aus der Leber von verschiedenen Fischen gewonnene Öl wird Tran genannt, sondern auch das aus dem Speck von Walfischen und Robben gewonnene Öl.

Waltran.

Rohstoff: Verwendet wird der Speck der Walfische, die zoologisch in zwei Gruppen eingeteilt werden, von denen die eine Gruppe, die Zahnwale 87 und die andere, die Bartenwale, 28 Arten umfassen. Je nach der Beschaffenheit der Bauchfläche teilt man die Wale in Glattwale und Furchenwale. Die Wale sind Säugetiere. Der Speck „Blubber“ liegt wie beim Schwein zwischen Haut und Fleisch in einer Dicke von 5 bis 50 cm.

Gewinnung: Über die Trangewinnung berichten H. Haefke und die Firma Rud. A. Hartmann, die sowohl Bearbeitungsanlagen für feste Landstationen als auch schwimmende Stationen bauen, folgendes: Der Speck wird von den Flensern in fußbreiten Stücken von dem Wal, der entweder an der Seite des Schiffes oder am Gestade vor der Landstation liegt, abgeschnitten und mit Winden abgezogen. Er wird darauf entweder von Hand oder mit einer Art Fräsmaschine zerkleinert und dann in kleinen Stationen in etwa 1 cbm fassenden Kesseln über direktem Feuer ausgekocht. Die Grieben werden in einfachen Pressen ausgepreßt

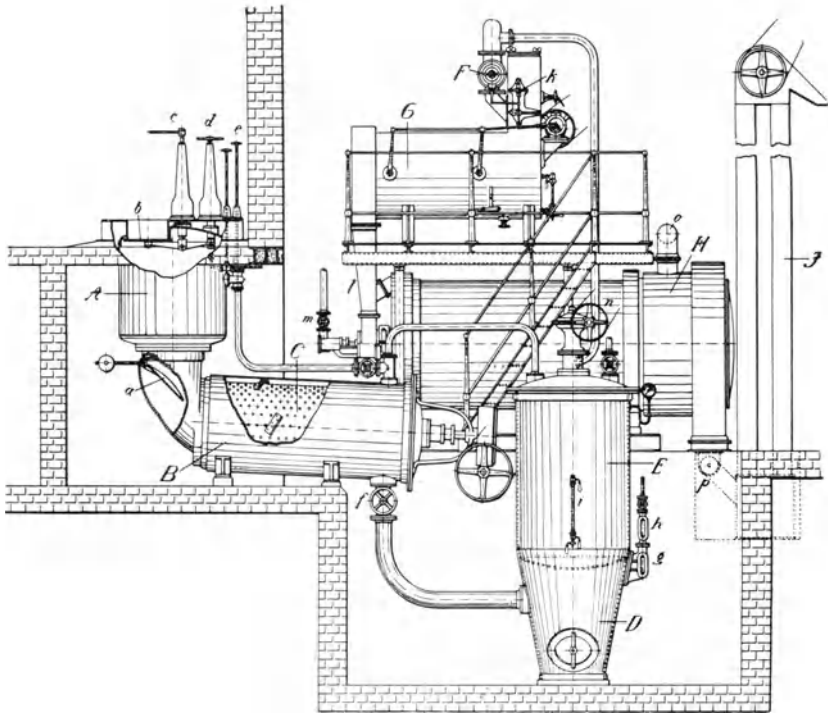


Abb. 208. Anlage zur Gewinnung von Waltran von Rud. A. Hartmann.

und dann verworfen. In größeren Landstationen wird der Speck in Kesseln von 1,5 bis 2 m Durchmesser und 4 m Höhe durch Dampf mit Hilfe einer offenen Dampfschlange, die am Boden des Kessels liegt, ausgeschmolzen. Nach 4 bis 5 Stunden stellt man den Dampf ab und läßt absetzen. Im Kessel befindet sich dann zu unterst Wasser, darüber Grieben und schließlich oben Fett. Das Fett wird abgelassen, die Grieben werden abgepreßt und, wenn nicht weggeworfen, auf Guano verarbeitet. Selten findet eine nochmalige Auskochung der nicht abgepreßten Grieben statt.

Die oben genannte Firma hat noch eine vollkommeneren kontinuierlich arbeitende, sowohl für Landstationen als auch zum Einbau auf Schiffen brauchbare Anlage konstruiert. Ihre Anordnung geht aus der

Abb. 208 hervor. Es handelt sich im Prinzip um eine Dampf-Heißwasserschmelze. Sie besteht aus dem Extraktor *a* mit Seihtrummel *b*, der Zuführung und dem Einfüllbehälter *c*, der oben durch einen Deckel *h* und unten durch eine Klappe *d* abgeschlossen ist. Das zweite Verbindungsrohr zwischen der Extraktionstrommel und dem Abscheider ist das Ablaufrohr, durch das Fett und Brühe nach dem Abscheider *i* laufen, wohin auch der Fleisch- und Knochenbrei nachfolgt, um sich am Boden von *i* zu sammeln, und um dann durch ein Rührwerk durchgerührt zu werden, damit allen Fetttropfchen das Aufsteigen möglichst erleichtert wird. Durch den Druck, der in dem Apparat herrscht, kann der Brei nach der Presse *k* gedrückt werden. Dort wird die Masse entwässert und fällt dann in den Trichter *l* des Trockenapparates *m*, der einer der üblichen Trommeltrockner ist, in dem sie schließlich zu Mehl ausgetrocknet wird. Die Knochenbrühe wird ins Meer gelassen. Die Leistungsfähigkeit des Apparates kann bei der größten Ausführung bis auf 70 Tonnen Speck in 24 Stunden gesteigert werden.

Die Hartmannsche Anlage (die aus den von der Firma für Kadaververwertung gebauten hervorging) liefert, vor allem in Farbe und Geruch, wohl die besten Trane.

Verwendung: Die verschiedenen Transorten resultieren sich in der Hauptsache aus der Art der Verarbeitung, aber auch das Alter des Speckes, d. h. die Zeit, bis der Speck zur Verarbeitung kommt, ist ausschlaggebend. Guter Waltran muß möglichst hell sein und darf nicht unangenehm riechen. Die Preise richten sich in der Hauptsache nach der Farbe, dem Geschmack und dem Geruch. Waltrane kann man im allgemeinen nur nach Muster kaufen, da es feststehende Qualitäten nicht gibt. Die hellen, guten Trane werden fast durchweg durch Wasserdampfdestillation und vorheriges oder nachheriges Bleichen raffiniert. Die so bearbeiteten Trane werden heute allgemein gehärtet. Sie finden bei der Herstellung von billigeren Sorten Margarine und von Seifen Verwendung. Die dunkleren Waltrane benutzt man in der Lederindustrie. Besonders gern nimmt man sie zur Herstellung von Degras, weniger gern zur Herstellung von Seifen, da der Geruch roher Trane sich auch in den Seifen, ja sogar in der damit gewaschenen Wäsche noch lange hält. Um die technischen Trane für die Seifenindustrie brauchbar zu machen, hat man für die Raffination die verschiedensten Verfahren vorgeschlagen. Sie haben indessen nur wenig Eingang gefunden, weil der Raffinationsabfall so bedeutend ist, daß dadurch das ganze Verfahren unrentabel wird.

Soweit man im Handel die Transorten unterscheidet, spricht man von hellen Tranen mit 2 bis 3,5 Proz. freien Fettsäuren, hellbraunen Tranen mit 8 bis 12 Proz. Fettsäuren, dunkelbraunen Tranen mit bis 40 Proz. Fettsäuren.

Robbentran.

Rohstoff: Man verwendet den Speck verschiedener Robbenarten (Pinnipedia), die man in die Klasse der Walrosse, der Seehunde oder eigentlichen Robben einteilt.

Gewinnung: Der wie bei den Walfischen zwischen Haut und Fleisch gelegene Speck wird in Streifen abgezogen und zum Mürbe werden gelagert, wobei er natürlich sehr oft stark in Fäulnis übergeht. Man schmilzt den Tran in Kesseln mit Rührwerk entweder mit direkter Feuerung oder indirekt mit Dampf aus und behandelt ihn im übrigen wie Waltran.

Verwendung: Die Qualität der Robbentrane ist verschieden. Der Handel bezeichnet die Trane nach ihrer Herkunft, z. B. Grönlandtran, Neufundlandtran usw. Hinsichtlich Farbe, Geruch und Gehalt an freien Fettsäuren gleichen sie den Waltranen. Die Robbentrane benutzt man in gleicher Weise in der Lederindustrie, und da sie nicht so stark und anhaftend riechen wie die Waltrane, auch gern bei der Seifenfabrikation.

Verarbeitung der Fette und Öle.

Erstes Kapitel.

Kunstspeisefette.

Margarine.

Margarine oder Kunstbutter ist, wie ihr Name sagt, ein der Naturbutter hinsichtlich Zusammensetzung, Aussehen und Geschmack ähnlich gemachtes künstliches Erzeugnis aus Fetten und Ölen, sowohl tierischer wie pflanzlicher Herkunft, und Milch, wobei auch die Milch durch künstliche milchähnliche Gemische ersetzt werden kann.

Auf die technologische Entwicklungsgeschichte der Margarine kann im einzelnen nicht eingegangen werden. Der erste, der versucht hat, ein Kunstspeisefett herzustellen, ist wohl W. Palmer, der 1846 mit einem sogenannten Würztalg herauskam. Der Erfinder der Kunstbutter, also der richtigen Margarine ist M. Mouries oder Mouriec, der 1869 in Paris die ersten Versuche machte, von ihm gefertigte Kunstbutter in den Handel zu bringen. Das Verfahren, das er anwandte, ist im großen und ganzen dasjenige, das noch heute die Grundlage der Margarinefabrikation aller Länder bildet. Er verwandte ungefähr 30 Teile Oleomargarin und 25 Teile Kuhmilch, die er in einer Buttermaschine emulgierte, mit Orlean gelb färbte, und dem er zur Emulgierung 25 Teile Wasser, die mazeriertes Kuheuter enthielten, zufügte und dann noch die Emulsion mit kaltem Wasser abschreckte.

Herstellung. Die moderne Fabrikationsweise gliedert sich in folgende Hauptoperationen:

1. Die Herstellung des Fettgemisches. Die Fette, die heute verwendet werden, werden weniger bestimmt von der Arbeitsweise, als vielmehr von der wirtschaftlichen leicht und billigen Erreichbarkeit an den einzelnen Produktionsstätten. Während Amerika noch immerhin viel Schweinefett und Oleomargarin als Fette verbraucht, benutzen andere Länder in der Hauptsache Pflanzenfette, vor allem Kokosfett sowie gehärtete Öle. Auch die zur Plastizität und zum Festigkeitsausgleich der Sommer- und Winterware verwendeten Öle sind je nach der Erreich-

barkeit verschieden. In Amerika spielt Cottonöl eine Hauptrolle; bei uns ist Sesam- und Erdnußöl viel angewandt. Auf die Haltbarkeit hat weniger die Art der Öle und Fette und deren Mischungsverhältnis Einfluß als deren Reinheit, das ist gute Raffination, sowie die Behandlung der Milch und die Sauberkeit der ganzen Arbeitsweise. Die Einwände der Meister, die bei geringer Haltbarkeit der Margarine der Qualität des Öles die Schuld geben, sind daher nur in den seltensten Fällen berechtigt. Mischungsrezepte für die Fette zu geben, ist nach dem oben Gesagten zwecklos. Im allgemeinen kann man einen Unterschied zwischen Sommer- und Winterware so machen, daß man im Winter $\frac{2}{3}$ Hartfett und $\frac{1}{3}$ Öl und im Sommer von den gleichen Rohstoffen $\frac{3}{4}$ Hartfett und $\frac{1}{4}$ Öl nimmt. Beim Hartfett soll nicht alles einen gleich hohen Schmelzpunkt aufweisen, man soll vielmehr mit weicherem Fett einen Übergang zum Öl suchen, damit beim „Kristallisieren“, wie der Ausdruck des Abschreckens zwecks Verfestigung der Emulsion heißt, ein Kristallisieren des Hartfettes vermieden wird, man also beim Verfestigen der Emulsion entsprechend der Butter ein möglichst plastisches Material erhält, kein körnig-kristallinisches. Dies geschieht aber nicht nur im Interesse des Technikers, der die Margarine herstellt, sondern auch im Interesse des Konsumenten, der ein der Butter auch physikalisch möglichst ähnliches Produkt erhalten soll. Eine Forderung, die besonders J. E. Bloom¹⁾ aufstellt. Er macht dazu Angaben über Zusammensetzung des Menschenfettes von Erwachsenen und Kindern und gibt als Grundlage für Fett von Erwachsenen eine prozentuelle Zusammensetzung von 86,21 Olein, 7,83 Palmitin, 1,93 Stearin. Bei dieser Analyse für Margarine schlägt er für Erwachsene eine Zusammensetzung des Fettgemisches von z. B. 100 Teilen Ablauffalg und 7,5 Teilen Olivenöl-Palmitin vor. Für Kinderfett gibt er die analytische

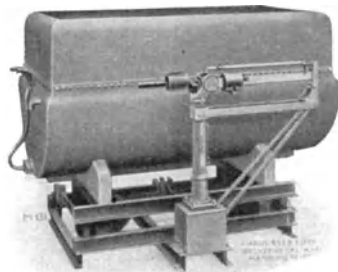


Abb. 209. Bassinölmühle.

Grundlage mit 65,04 Olein, 27,81 Palmitin und 3,15 Stearin und setzt demgegenüber eine Margarinefettmischung von 100 Teilen Olivenöl und 15 Teilen Rinderfett.

Das Mischen. Das Fettgemisch wird wie folgt gewonnen: Die Hartfette werden in einem Schmelzkessel, meist mit schrägem Rand, flüssig erhalten. Das Öl läuft entweder direkt in die Kirne oder wird in kleineren Betrieben in Bassinölmühle abgewogen (Abb. 209). Hartfett

und Öl werden dann gewöhnlich in größeren Betrieben, um die Kirnen mit dem Temperatureinstellen des Fettgemisches nicht zu lange in An-

¹⁾ D. R. P. 168925.

spruch zu nehmen, in den sogenannten Temperierkesseln (Abb. 210) auf die Kirntemperatur gebracht, so daß in der Kirne selbst nur die Milch zu temperieren ist.

2. Die Milch. Man verwendet Vollmilch, Magermilch und Rahm. Der Prozentgehalt an Milch in Margarine ist 25 bis 30 Proz. vom Ansatz. Der Gehalt der fertigen Margarine beträgt 12 bis höchstens 20 Proz. Die Verwendung des Rahms und der Vollmilch, die beide heute nur ganz ausnahmsweise und für ganz feine Qualitäten zur Anwendung gelangen, geschieht ohne weitere Bearbeitung dieser selbst, meist ohne der von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Sterilisation. Magermilch, deren Verwendung augenblicklich wohl die Regel ist, wird, um der Margarine ein kräftiges Aroma zu geben, vorher gesäuert. Das Säuern geschieht durch Ausgießen der Milch in Wannen (Abb. 211), die doppelten Boden oder auch doppelte Wandungen haben, um die Milch kühlen bzw. erwärmen zu können. Die Milch, die oft vorher sterilisiert oder kurz aufgekocht worden ist, wird hier 20 Stunden der Selbst-

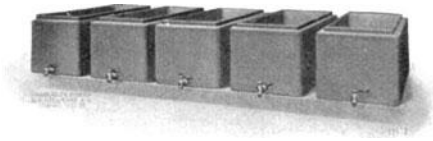


Abb. 211. Milchsäuerungswannen.



Abb. 210. Temperierkessel.

säuerung überlassen. In modernen Betrieben findet heute eine Säuerung mit Reinkultur, manchmal auch mit Lab statt. Die Säuerung darf nicht zu stark sein, da sich beim Hineinfahren mit dem Spachtel Molken nicht abscheiden darf.

3. Sonstige Zusätze. Das Aroma, das durch den Milchezusatz hervorgerufen wird, hat man auch noch auf verschiedene andere Weise hervorzubringen versucht, ebenso wie die Eigenschaft des Bräunens, die die natürliche Butter aufweist und das in der Hauptsache auf Eiweißstoffe zurückzuführen ist. Als Farbe setzt man, soweit nötig, giftfreie, für Nahrungsmittel zugelassene gelbe Farbstoffe zu. Die erste Margarine ist schon mit Orlean gefärbt worden.

C. Ilse und A. Spiecker¹⁾ haben sich deshalb zu Anfang der Margarineindustrie die Amidoderivate des Azobenzols und das homologe Dimethylamidoazobenzol schützen lassen.

O. Schmitt²⁾ sucht das Aroma dadurch in die Margarine zu bringen, daß er die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren und insbesondere gemischte Glyceride dieser Säuren zusetzt.

¹⁾ D. R. P. 105391. — ²⁾ D. R. P. 102539 und 107870.

A. C. A. Evers¹⁾ setzte zuerst zur Erzielung des Bräunens der Margarine Eiweißstoffe in pulverförmigem Zustand zu.

Die Düsseldorfer Margarinewerke²⁾ versuchen nun nach dem ihnen patentierten Verfahren Eiweiß in die Margarine zu bringen und ihr auch höheren Nährwert zu geben. Zur Ermöglichung der leichteren Emulgierbarkeit der Fette setzen sie eingedickte Milch zu.

M. Poppe³⁾ will den gleichen Weg erreichen, indem er feingemahlene Zerealien zufügt, wie gemahlene Roggen, Weizen oder auch gebackenes Brot bzw. den Extrakt, den er durch Extrahieren des Brotes mit Sesamöl erzielt.

Die Rheinischen Nahrungsmittelwerke⁴⁾ verwenden nach ihrem Patent an Stelle natürlicher Milch Kunstmilch, deren Herstellung ihnen ebenfalls patentiert ist und die aus 1 kg Casein, 0,125 kg Eiweiß, 5 kg Butterfett besteht. Das Casein wird mit einprozentiger Natronlauge löslich gemacht. Davon werden 200 bis 400 g auf 100 Liter Wasser zugegeben.

A. Reibel⁵⁾ brät Butter mit Fleischmehl, Mehl, geriebenem Weißbrot und setzt diese Aroma- und Bräunungs- masse der wie üblich hergestellten Mischung in der Kirne zu.

J. Sprinz⁶⁾ setzt der Milch Cholestearin oder Cholestearinester zu, um Bräunung und Geruch bei der Bräunung zu erreichen.

M. Poppe⁷⁾ fand später, man könne den Geruch beim Braten besonders dadurch hervorbringen, daß man fettsäurehaltige Produkte zusetzte. Diese will er dadurch gewinnen, daß er Butter verseift, die Fettsäuren in Freiheit setzt und im Vakuum destilliert.

J. Neudörfer und J. Klimont⁸⁾ wollen butterähnliche, stickstofffreie und daher viel haltbarere Margarine herstellen, indem sie dem Fettgemisch die durch direkte Destillation der Milch oder von Milchprodukten mit Wasserdampf gewonnenen flüchtigen Stoffe zusetzen. Die Wirkung dieser Produkte wollen sie noch dadurch verstärken, daß sie den Destillaten, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Capronaldehyd zusetzen. Sie schlagen also den gleichen Weg vor, den man ja heute in der Industrie der Riechstoffe allgemein geht. Sie verschneiden die natürlichen Destillate mit synthetischen Produkten und verstärken dadurch den Wirkungseffekt. Wie aber die von H. H. Frank in der Kriegsnot hergestellten und ebenso parfümierten Kunstspeisefette beweisen, ist der Geschmack des Konsumenten in dieser Hinsicht viel diffiziler als sein Geruchssinn.

P. Pollatscheck⁹⁾ verwendet als erster Kefirmilch an Stelle gesäuerter Kuhmilch.

1) D. R. P. 113382. — 2) D. R. P. 115173. — 3) D. R. P. 115729. — 4) D. R. P. 116792. — 5) D. R. P. 118236. — 6) D. R. P. 127376. — 7) D. R. P. 128729. — 8) D. R. P. 135081. — 9) D. R. P. 140941.

Die Reeser Margarinefabrik und C. Fresenius¹⁾ haben sich, um das Bräunen der Margarine hervorzurufen, als erste den Zusatz von Lecithin in geringen Mengen schützen lassen. Sie haben hier wegweisend gewirkt.

H. Mohr²⁾ arbeitet darauf weiter und stellt eine Zusatzkomposition für Aroma und Bräunen her, die aus Glykose und Eigelb, gepulvertem Casein, sowie Eigelb und pasteurisiertem Rahm besteht.

J. H. Boll³⁾ gibt für die gleichen Zwecke die Eiweißstoffe der Schmelzbutter, d. h. des Butterschmalzes zu. Es sind dies die Eiweiß- und Caseinstoffe, die sich besonders in Süddeutschland beim Schmelzen der Butter als rahmige Masse teils an der Oberfläche, teils am Boden des geschmolzenen Butterfettes ansammeln und einen angenehmen säuerlichen Geschmack haben, weshalb sie auch dort mit Vorliebe zum Kochen verwandt werden.

K. Mann⁴⁾ stellt eine Kunstmilch aus Milchzucker ohne Eiweiß her, indem er Milchzuckerlösungen durch Kefir verarbeiten läßt und das so erhaltene Produkt verwendet.

A. Bernstein⁵⁾ stellt einen Zusatz zur Margarine aus Eigelb, Lecithin mit kohlen säurehaltigen Flüssigkeiten oder Kohlensäure in statu nascendi enthaltenden Salzlösungen her.

P. Kolesch⁶⁾ empfiehlt zur Haltbarmachung der Margarine 7 bis 9 Proz. Feinsprit zuzusetzen, wodurch zugleich auch feinere Homogenisierung ermöglicht werden soll.

J. Lifschütz⁷⁾ empfiehlt, der Margarine nicht verseifbare Oxydationsprodukte des Cholestearins zuzusetzen.

F. Gössel⁸⁾ will Margarine dadurch aromatisieren, daß er Milch durch Reinkulturen säuert, diese dem Margarinefett zusetzt, das Wasser abdestilliert und dann weiter erhitzt, bis die Milchbestandteile gebräunt sind. Das klare Fett wird dann abgegossen.

Löloff und Mayer⁹⁾ stellen Joghurtmargarine her.

L. Bernegan¹⁰⁾ mischt ein Aroma aus Hühnerrei und fermenthaltigem Ananassaft. Die Mischung wird einige Zeit bei 40° fermentiert und dann sterilisiert.

T. Raht¹¹⁾ fabriziert ein Zusatzmittel zur Margarine dadurch, daß er flüssiges Hühnerreiweiß mit Hilfe phosphorsaurer Salze homogen der Margarine einverleibt.

J. le Claire¹²⁾ setzt höhere Fettsäuren zur besseren Homogenisierung zu, natürlich vor allem Palmitin, Stearin und Ölsäure, und zwar 0,5 bis

¹⁾ D. R. P. 142 397. — ²⁾ D. R. P. 170 163. — ³⁾ D. R. P. 173 112, 3. März 1905 [12. Juli 1906]. — ⁴⁾ D. R. P. 179 186, 1. Dez. 1904 [15. Dez. 1906]. — ⁵⁾ D. R. P. 183 689. — ⁶⁾ D. R. P. 208 147, 6. Dez. 1906 [17. März 1909]. — ⁷⁾ D. R. P. 225 644, 8. Okt. 1903 [16. Sept. 1910]. — ⁸⁾ D. R. P. 273 069, 12. Mai 1912 [18. April 1914]. — ⁹⁾ D. R. P. 247 593, 6. Sept. 1912 [25. Mai 1914]. — ¹⁰⁾ D. R. P. 295 351, 24. März 1914 [15. Nov. 1916]. — ¹¹⁾ D. R. P. 298 688, 15. Okt. 1912 [15. Juni 1917]. — ¹²⁾ D. R. P. 298 712, 13. Nov. 1915 [26. Juni 1917].

3 Proz., also eine Menge, die an sich schon vielfach in den zur Margarine verwendeten Fetten enthalten ist. Auch empfiehlt er¹⁾ den Zusatz von 0,5 Proz. milchsauren Alkalis zur Erhaltung des Aromas, neben Eigelb und gesäuertem Rahm. An Stelle von milchsaurem Alkali läßt er sich in einem Zusatzpatent²⁾ milchsaures Erdalkali schützen und dehnt diesen Zusatz³⁾ auch auf die Erdalkalisalze anderer niederer Fettsäuren aus.

A. L. Mohr⁴⁾ verbessert sein Aromamittel, indem er einen Extrakt aus trockenem Casein mittels Äthyl- oder Methylalkohol herstellt und diesem 10 Proz. Lecithin zusetzt.

G. Schubert⁵⁾ schlägt als Neuestes zur Konservierung bzw. zur Verminderung des Ranzigwerdens von Fett und Margarine den Zusatz von Kieselsäure und deren Salze unter gleichzeitiger Mitverwendung indifferenten Gase wie Stickstoff (!) vor.

Die Ölwerke Germania⁶⁾ haben ein Patent auf die Verwendung von einem Gemisch, das der Naturbutter ähnlich ist. Sie stellen es her, indem sie ein Gemisch von Fettsäure, wie sie in der Naturbutter vorkommt, mit Glycerin verestern.

W. A. Schiepe⁷⁾ schlägt ein merkwürdiges Kunstbutteraroma vor, das aus Cumarin oder Heuduft mit Vanillin oder Tolubalsam, Perubalsam und Moschus in geringer Menge besteht.

T. W. Stokton⁸⁾ empfiehlt, eine Margarine aus gemahlenden Erdnüssen mit Fett und Salz sowie gehärtetem Erdnußöl herzustellen.

K. H. Hansen⁹⁾ empfiehlt den Zusatz von einem Gemisch von Ölen mit hoher Jodzahl und Ölen mit niederer Jodzahl, die mit Luft oder Sauerstoff bei 190° geblasen sind, eventuell unter Zusatz von etwas Calciumhydroxyd. Hauptsächlich zur besseren Homogenisierung.

G. Schicht A.-G. und A. Grün¹⁰⁾ haben sich als Zusatzmittel für Margarine die Herstellung und den Zusatz von Diglyceriden geschützt, die sie durch Erhitzen von Triglyceriden des Palmöls mit Glycerin unter Zinnzusatz als Kondensationsmittel auf 225 bis 230° erhalten. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das Glycerin verbraucht ist. Diese Ester können nun mit Fettsäuren weiter in Triglyceride übergeführt werden.

Die Saccharinfabrik Magdeburg¹¹⁾, eine Spezialfirma für Konservierungsmittel, empfiehlt zur Konservierung der Margarine die Salze aromatischer Chloramine, die wahrscheinlich wie auch andere von der Firma hergestellte Präparate Nebenprodukte der Saccharinfabrikation sind.

1) D. R. P. 300221, 10. Febr. 1914 [22. Aug. 1917]. — 2) D. R. P. 300222. — 3) D. R. P. 322919, 25. Mai 1916 [10. Juli 1920]. — 4) D. R. P. 350802, 30. Mai 1917 [24. März 1922]. — 5) D. R. P. 351566, 4. Jan. 1919 [8. April 1922]. — 6) D. R. P. 357877, 27. April 1920 [1. Sept. 1922]. — 7) D. R. P. 382451, 11. Dez. 1921 [2. Okt. 1923]. — 8) D. R. P. 394516. — 9) D. R. P. 396426, 13. März 1923 [4. Juni 1924]. — 10) D. R. P. 402539, 22. März 1921 [13. Sept. 1924]. — 11) D. R. P. 408647.

J. D. Riedel¹⁾ stellt ein Bräunungsmittel für Margarine her, durch das die Margarine in der Bräunung und auch beim Braten im Geruch der Naturbutter sehr ähnlich wird. Der Verfasser hat das Mittel selbst vielfach verwendet. Es besteht, wie die Darstellerin angibt, aus den alkoholunlöslichen Abfallprodukten der Sojaölfabrikation. Jedenfalls handelt es sich um lecithinartige Körper, die vielleicht durch Extraktion von Sojakuchen mit Lösungsmitteln gewonnen sind. Diese phosphatidartigen Körper werden in Wasser emulgiert oder auch mit etwas Öl gemischt in die Kirne gegeben.

H. Hausamann, J. Monn und O. Hausamann²⁾ endlich wollen ein Kunstspeisefett herstellen, das auch den Ansprüchen der modernen Ernährungsphysiologen entspricht, da es, sofern dieses nicht stärker erhitzt wird, auch Vitamine wie die natürliche Butter und natürliche Fette enthält.

Das sind in großen Zügen die hauptsächlichsten chemischen und physiologischen Vorschläge, die bisher für die Herstellung von Margarine in Betracht kamen, und die zum Teil auch in der Technik praktische Verwendung gefunden haben.

Im allgemeinen hat aber die Technik bisher nur insoweit auf den physiologischen Nährwert für den Konsumenten, d. h. auf Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit Rücksicht genommen, als sie es indirekt nötig hatte, um die Margarine haltbar zu machen und sie in Geschmack, Geruch und Aussehen leicht verkäuflich herzustellen. Auf die Anregungen von Blom und der Hausamanns aus Disentis ist die Praxis einstweilen nicht eingegangen. Meines Wissens gibt es im Handel heute noch keine Margarine, deren Fettzusammensetzung den Untersuchungen Bloms entspricht, die also aus Fetten besteht, die dem Menschenfett chemisch und physikalisch möglichst gleicht und zugleich auch Vitamine enthält. Die Herstellung ist zweifellos leicht möglich, auch ohne die Kosten für die Einheit gegenüber anderer aus guten Fetten hergestellter Margarine nennenswert überschreiten zu müssen.

Die Herstellung der Emulsion oder das Kirnen. Die technische Hauptarbeit bei der Margarinefabrikation ist die Mischung des Fettansatzes mit der Milch und den Zusätzen. Die Technik kennt für das Mischen von heterogenen Flüssigkeiten verschiedene Vorrichtungen, durch die eine möglichst gleichmäßige und feine Verteilung der einzelnen an sich nicht mischbaren Bestandteile erreicht wird. Eine ganze Reihe dieser Vorrichtungen sind versuchsweise in die Margarinefabrikation eingeführt worden, wie die schon früher beschriebenen Emulsionszentrifugen und die zur möglichst innigen Einverleibung von Öl in Magermilch ursprünglich für die Viehaufzucht geschaffenen Homogenisierapparate. Die

¹⁾ D. R. P. 408 911, 7. Juni 1922 [27. Jan. 1925]. — ²⁾ D. R. P. 410 650, 19. Jan. 1922 [10. März 1925].

Mischung geschieht am einfachsten durch Rühren, und so kehrt man in der Praxis schließlich immer wieder zu Rührwerken zurück. Die Konstruktionseinzelheiten der in der Margarinefabrikation verwandten Rührwerke können hier nur in ihren wesentlich verschiedenen Anordnungen behandelt werden. Im allgemeinen ist der Kirnprozeß folgender: Die Milch wird zuerst in die Kirne eingelassen und bei 25 bis 35° einige Zeit gut durchgerührt. Darauf läßt man bei gleicher Temperatur das ebenso temperierte Fettgemisch, in dem sich schon meist Farbstoffe, Aroma und Eiweißzusätze befinden, unter Rühren langsam zufließen, worauf das Ganze je eine der Wirkungsweise der Kirne entsprechende Zeit, 20 bis 40 Minuten, gerührt wird, bis eine sahnartige Flüssigkeit in der Kirne liegt, welche auch nach Abstellen des Rührwerkes nur langsam Fett nach oben austreten läßt.

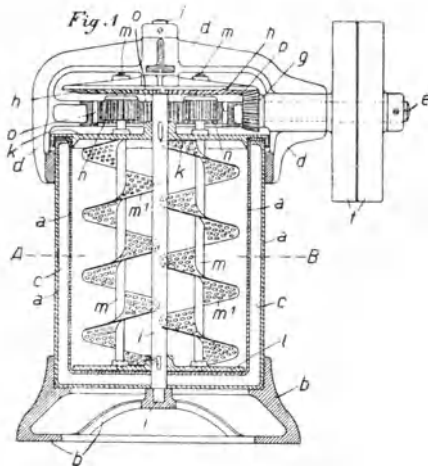


Abb. 212. Emulgierapparat von W. Fette.

verhindert so, daß vor dem Auslassen beim allmählichen Abkühlen der Emulsion sich Fett an der Gefäßwand ansetzt, da die Schaufeln der Schnecken stets nahe an der Wandung vorbeikommen.

Die Altonaer Margarinewerke Mohr & Co²⁾ suchen das gleiche durch ein Rührwerk zu erreichen (Abb. 213).

In einem doppelwandigen zylindrischen Gefäß oder einer Trommel *a* ist eine vertikale Welle *b* gelagert, auf der im Innern der Trommel die Flügel *c* befestigt sind, und die in passender Weise nach außen geführt und dort angetrieben wird. Die Flügel sind auf der Welle in mehreren, in dem gezeichneten Beispiel in vier Etagen übereinanderliegend so angeordnet, daß zwischen den einzelnen Etagen Zwischenräume verbleiben, welche von feststehenden Flügeln oder Flutbrechern *d* ganz ausgefüllt werden. Die Flügel *c* sind schaufelförmig gewunden, so daß ein gutes Mischen und Durcharbeiten des in der Kirne befindlichen

¹⁾ D. R. P. 219973, 16. Juni 1909 [12. März 1910]. — ²⁾ D. R. P. 229516, 7. Dez. 1909 [23. Dez. 1910].

Materials stattfinden muß. Die oberen Flügel sind so gestellt, daß sie das Material von dem Deckel der Kirne abnehmen und nach unten pressen, während die unterste Flügelgruppe so angeordnet und gestaltet ist, daß der Boden ständig blank gehalten wird und das Material vom Boden nach aufwärts gepreßt wird. In den oberen Flügeln befindet sich eine Nut *e* zur Aufnahme des Thermometers *f*. Die Lagerung der Flügel *d* geschieht unter Zuhilfenahme eines Ringes *g*, der konzentrisch zur Welle verläuft, und mit dem sie durch Schrauben oder dergleichen verbunden sind; das andere Ende dieser Flügel *d* ist an der inneren Trommelwand befestigt. Dadurch, daß die Flügel *c* und *d* das ganze Innere der Trommel einnehmen und sämtlich mit ihrem äußeren Rande an der Wandung des zylindrischen Gehäuses dicht anliegen, ist ein Spritzen der bearbeiteten Masse unmöglich gemacht. Auch kann sich kein Material an toten Punkten abscheiden, alle Wandungen müssen ständig blank bleiben, während andererseits keine Luft von dem Material aufgenommen werden kann, welche die Haltbarkeit der Ware beeinflusst.

Der Apparat der Firma W. G. Schröder¹⁾, die auch die erwähnten Emulsionsmaschinen zum Emulgieren von Öl in Magermilch baut, trägt der früher viel besprochenen Ansicht Rechnung, daß in der Nähe der Austrittsöffnung für die Emulsion die Kirne möglichst stark gekühlt werden müssen, während in dem oberen Teile des Rührwerks nur eine mäßige Kühlung, oft sogar eine Erwärmung notwendig

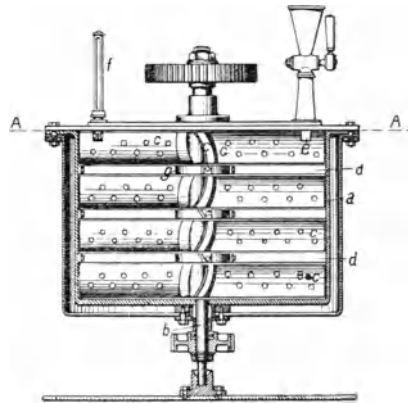


Abb. 213. Mohrsche Kirne.

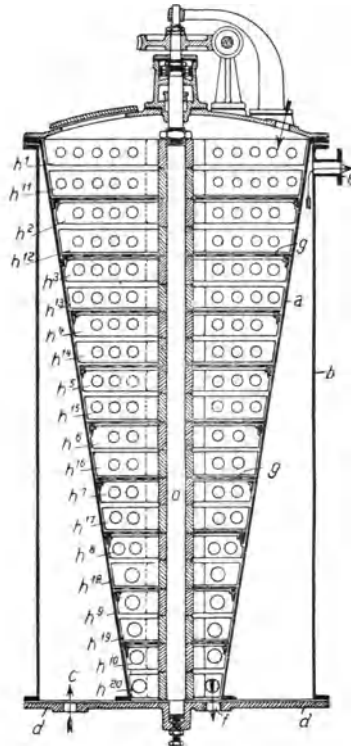


Abb. 214. Emulgierapparat der Firma W. G. Schröder.

¹⁾ D. R. P. 249 827, 15. Dez. 1911 [5. Aug. 1912].

wäre. Der Apparat ist daher, wie aus der Abb. 214 ersichtlich, im inneren Mischgefäß konisch nach unten verjüngt. Das Kühlgefäß bzw. der äußere Kühlmantel ist zylindrisch gehalten. Das von unten ein geleitete Kühlwasser besitzt hier wegen der großen Querschnittsverhältnisse eine nur geringe Geschwindigkeit und kann infolgedessen bedeutend mehr kühlend wirken als im oberen Teile. Beim Rühren sind die Rührflügel h 1 bis 10 unter sich so versetzt angeordnet, daß das Ganze eine Schraubenfläche bildet. Die Flügel h 11 bis 20 sind gegen die vorige Flügelgruppe um $\frac{1}{8}$ Kreisbogen versetzt und von oben bis unten ebenfalls in Form einer Schraubenfläche angeordnet, so daß, wenn auch unterbrochen, eine Rührschnecke entsteht.

Eine modernere Kirne mit liegender Schnecke ist E. Sternberg¹⁾ geschützt (Abb. 215). Bei dieser Maschine findet eine selbsttätige Rückförderung und gründliche Durchmischung in der eine liegende Schnecke aufweisenden Maschine statt. Durch eine bestimmte Bemessung der Größe und Anzahl der Durchlochungen in der Förderschnecke und

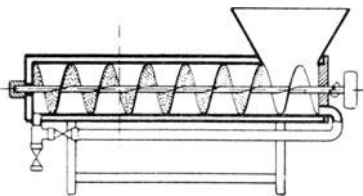


Abb. 215. Kirne mit liegender Schnecke von E. Sternberg.

Regelung der Umdrehungsgeschwindigkeit wird durch die Stauung der ankommenden Masse am Ablaufende des Behälters ein genau regulierbarer Überdruck hervorgerufen, durch den diese zurückgefördert und gleichzeitig intensiv durchgemischt wird. Der Grad der Stauung und die Intensität der Rückführung hängt von der Größe

oder Verteilung der Lochungen der Schnecke ab. Die Rückförderung wird durch ein Umlaufrohr 1, in das ein Regulierventil eingeschaltet ist, erhöht.

Die Durchführung der Emulgierung der Margarine in kontinuierlichem Betriebe ist mehrfach versucht worden. Man führt die Mischung kontinuierlich der Maschine zu, die eine gleichmäßige Margarineemulsion laufend abgibt.

Die von der Dänischen Maschinenfabrik Silkeborg²⁾ geschaffene Maschine (Abb. 216) arbeitet auf diese Weise. Im Behälter schleudert ein liegendes Rührwerk mit Flügelscheiben das Gemisch gegen gelochte Widerstandskörper, wodurch bei der hohen Umlaufzahl des Rührwerkes die Emulgierung entsteht.

Die gebräuchlichsten Kirnen (Abb. 217) haben gewöhnlich ovale Form und zwei gegeneinander laufende Rührwerke, die durchlochte oder auch undurchlochte Rührflügel besitzen und im Betrieb auf 100

¹⁾ D. R. P. 396 761, 6. Aug. 1922 [7. Juni 1924]. — ²⁾ D. R. P. 300 835, 18. Febr. 1914 [2. Sept. 1917].

bis 130 Touren eingestellt sind. Das Gefäß besteht aus einem Doppelmantel mit Zulauf für Kühlflüssigkeit und für Dampf — um, wenn zu weit abgekühlt worden ist, besonders im Winter, die Emulsion auch wieder hoch zu bringen. Der Deckel ist fest aufschraubbar, damit kein Herausspritzen stattfinden kann. Der Innenkessel sowie Deckel sind gewöhnlich stark verzinkt.

Die Hauptsache beim Kirnen ist, daß die in die Kirne eingelassenen beiden Komponenten Milch und Fettlösung die richtige Temperatur besitzen, die mindestens 2 bis 3° über dem Schmelzpunkt des härtesten Fettbestandteils liegen soll und daß langsam zu der Temperatur herabgekühlt wird, bei der man das Fett auslassen will.

Kühlen oder „Kristallisieren“ der Emulsion. Wenn man flüssiges Fett sehr rasch unter seinen Stockpunkt abkühlt, so wird es, ohne die ihm sonst eigene Strukturform anzunehmen, fest. Am demonstrativsten zeigt es sich bei der Abkühlung der Stearinsäure unter ihren Stockpunkt, wobei man diese ruhig kristallisieren läßt. So wird ja auch bei der Butter die Ausscheidung aus dem Rahm zum großen Teil durch ein rasches Festwerden des unterkühlten Butterfettes hervorgerufen. Diese Durchführung der durchaus notwendigen Abkühlung geschieht bei der Margarineemulsion auf verschiedene Weise.

Spritzkühlung: Am meisten wird das Verfahren angewandt, die Emulsion aus der Kirne durch eine Brause in einen Kasten zu spritzen, durch den nach Möglichkeit bis auf wenige Grade abgekühltes Wasser fließt. Dabei tritt ein sofortiges Erstarren der Fettmilchmischung zu einer krümeligen amorphen Masse ein, wobei das vom Fett nicht

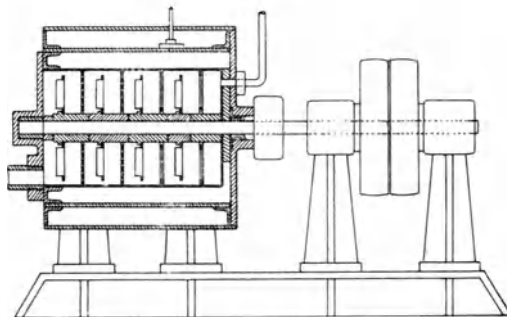


Abb. 216. Silkeborg Kirne.

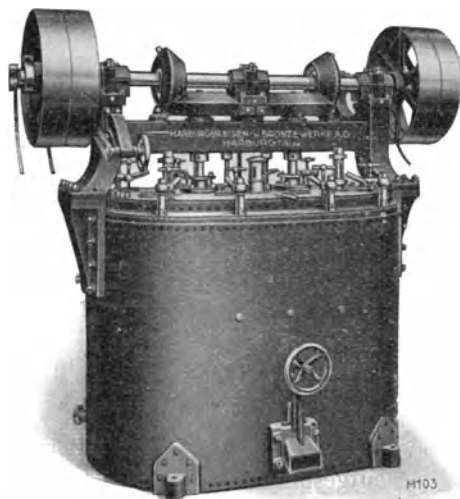


Abb. 217. Emulsionskirne.

gehaltene Milchserum von dem Wasser mit ausgewaschen wird. Die Kühlvorrichtung besteht aus einem Ablaufbrett, das von der Hahnöffnung der Kirne zur Kühlwanne führt und an der Stelle, wo die schräg, fast wagerecht ausfließende Fettemulsion senkrecht von dem Kühlwasser getroffen wird, eine kastenförmige Vertiefung hat, wodurch die Fettemulsion mit dem eben zulaufenden Wasser einige Augenblicke miteinander in Berührung bleibt und erst dann durch Überlaufen in den Kühlwagen abfließt (Abb. 218).

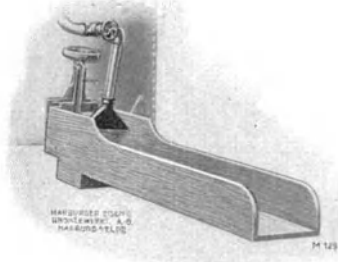


Abb. 218. Margarine-Abflußrinne.

Daß Versuche gemacht worden sind, diese an sich einfache Kühlung durch kompliziertere Maschinen zu ersetzen, ist selbstverständlich. Eine Anordnung der Altonaer Margarinewerke Mohr & Co.¹⁾ die die Emulsion auf einen rotierenden gekühlten Tisch aufträgt, sei erwähnt (Abb. 219). Hier wird die Margarine durch die Verteilungsbrause *i* auf den Tisch aufgetragen, der bekannterweise auch

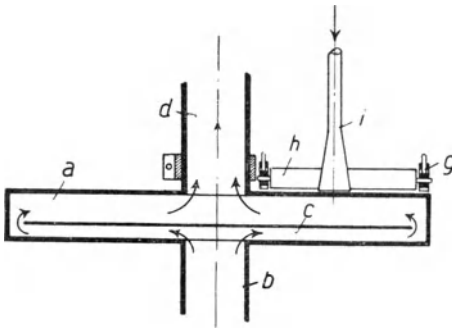


Abb. 219. Anordnung zur Emulsion auf einen Kühl Tisch von den Altonaer Margarinewerken Mohr & Co.

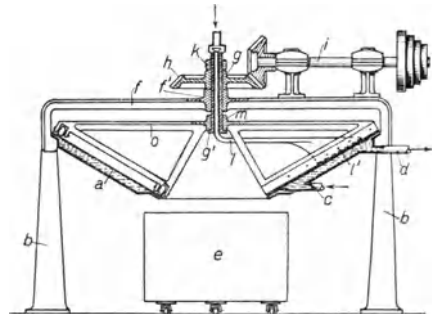


Abb. 220. Trockenkühler von G. Schröder.

für andere Zwecke durch Wasser gekühlt wird. Das Material hat auf dem runden Tische, der rotiert, Zeit zu erstarren, bis es gegen einen auf dem Tische schleifenden Schaber stößt und von diesem abgetragen wird. Um die aufgespritzte Emulsion möglichst innig mit der rotierenden Tischplatte in Verbindung zu bringen, ist hinter der Brause eine Walze *h* angebracht, welche die Margarine an die Tischplatte anpreßt.

Flächenkühlung. Neben dem Kühl Tisch hat G. Schröder²⁾ einen Trockenkühler mit rotierender runder Kühlfläche konstruiert, bei der die Vorrichtungen zum Auftragen und Abstreichen des Trocken-

¹⁾ D. R. P. 228 329, 16. Okt. 1908 [8. Nov. 1910]. — ²⁾ D. R. P. 369 747, 30. Sept. 1919 [23. Febr. 1923].

gutes kreisen und der Kühltisch fest ist (Abb. 220). Da die Flächen bei derartigen runden Tischen, wenn die Maschinen nicht sehr großen Platz einnehmen sollen, verhältnismäßig gering sind, so hat man auch für größere Betriebe der Margarinefabrikation Kühlwalzen eingeführt. Die Abb. 221 zeigt eine Kühlwalze oder Kühltrommel mit Auftragsvorrichtung, Andrückwalze und Abnehmschaber. Auch hier haben die Techniker Verbesserungen der einfachen Kühlwalzen mit dem Erfolge einer Komplizierung der Maschine versucht. Die Nachteile stehen in bezug auf die Kühleffekte in keinem Verhältnis zu den Vorteilen. Bei einer einzelnen Kühltrommel (Abb. 221) wird das Fett bei nicht richtiger Einstellung der Auftragswalze, oder wenn eine solche überhaupt nicht vorhanden ist, ungleichmäßig und unvollkommen gekühlt.

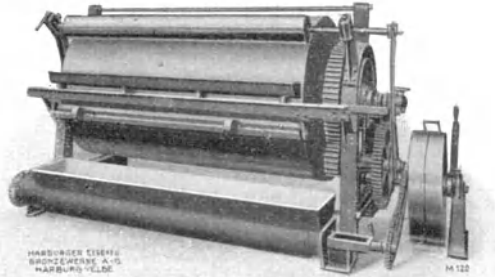


Abb. 221. Kühltrommel.

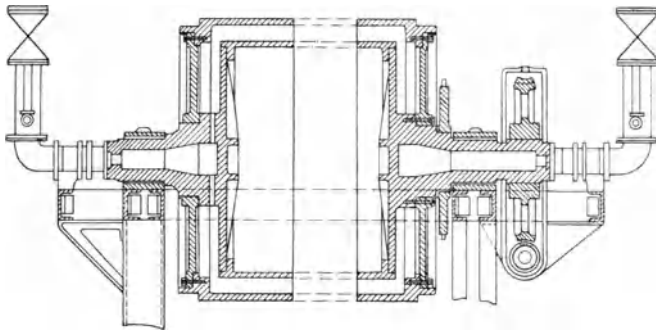


Abb. 222. Kühlwalze.

Die Ant. Jürgens Fabriken in Oss¹⁾ haben daher eine Kühlwalze (Abb. 222) konstruiert, bei der das Fett sehr gleichmäßig aufgetragen wird. Eine Speisewalze entnimmt das Fett einem Troge und trägt es gleichmäßig auf die Kühlwalze auf.

Bandkühler. Außer Walzenkühlern haben auch Bandkühler in der Margarinetechnik Eingang gefunden. Bei diesen wird die zu kühlende Flüssigkeit zwar auch auf bewegte Flächen aufgetragen, von den Kühltrommeln und Flächenkühlern unterscheiden sie sich aber dadurch, daß nicht eine Kühlung dieser Flächen allein stattfindet, sondern daß die Luft, in der sich diese Flächen bewegen, gekühlt ist. Sie gleichen

¹⁾ D. R. P. 293 369, 27. Febr. 1914 [8. Aug. 1916].

somit in technischer Hinsicht generell den Bandrocknern. Bei einem Bandkühler¹⁾ wird die Margarineemulsion auf einem in vertikaler Richtung bewegten, durch einen geschlossenen, unter ständiger Kältezufuhr stehenden Kühlbehälter geführten endlosen Metallband aufgetragen. Das Metallband nimmt sowohl auf der Innen- wie Außenseite eine bestimmte Fettschicht mit sich, die beim Austritt aus dem Kühlbehälter durch schleifende Schabevorrichtungen abgenommen wird. Einen Bandkühler in liegender Anordnung hat sich die Firma F. Homann & R. Pabst²⁾ schützen lassen (Abb. 223).

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß unter dem in bekannter Weise durch einen isolierten und durch kalte Luft gekühlten Raum wandernden Band besondere regulierbare Kühlkörper angeordnet sind.

Gegenüber den bekannten Bandkühlern hat diese Anordnung den Vorteil, daß man außer und neben kalter Luft auch jedes andere

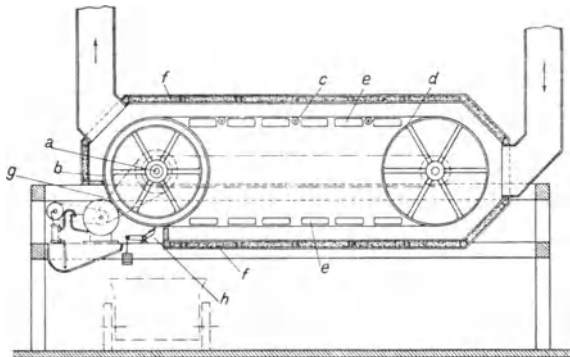


Abb. 223. Bandkühler in liegender Anordnung.

beliebige Kühlmittel, wie Sole usw., verwenden kann. Hierdurch ist eine gleichmäßige und schnelle Kühlung auch bei dick aufgetragener Schicht gewährleistet, da man Sole- und Luftkühlung gut zueinander abzustimmen vermag.

Auf einer Welle *a* ist ein gekühlter Hohlzylinder *b* angeordnet. Auf diesem Zylinder *b* läuft ein Transportband *c*, welches über eine Scheibe oder einen Zylinder *d* geführt ist. Das Band *c* gleitet außerdem an Kühlkörpern *e* vorbei, welche in beliebiger Anzahl angeordnet werden können. Die ganze Vorrichtung ist von einem Isoliermantel *f* umgeben, durch welchen Kühlluft zirkuliert. Die Fette und Emulsionen usw. werden bei *g* auf das über den gekühlten Hohlzylinder *b* laufende Band *c* aufgegeben, und nachdem sie durch die in beliebiger Anzahl angeordneten Kühlkörper *e* und ferner durch die zirkulierende Kühlluft weiter gekühlt wurden, bei *h* abgestrichen. Die Kühlkörper *e* sind in

¹⁾ D. R. P. 355 505, 11. Jan. 1921 [30. Juni 1922]. — ²⁾ D. R. P. 386 588, 14. Dez. 1921 [13. Dez. 1923].

ihrer Wirkung regulierbar angeordnet, d. h. es können je nach Bedarf einzelne oder Gruppen derselben zu- oder abgeschaltet werden.

Mit dieser Einrichtung kann man dem zu kühlenden Gute einen beliebig langen Weg geben, da es leicht möglich ist, der Beschaffenheit des Gutes entsprechend, das Band zu verlängern. Auch kann man mehrere solcher Bänder nebeneinanderlegen. Die Kühlung ist intensiv, da das Gut auf der einen Seite durch Kühlkörper und auf der anderen Seite durch keimfreie Luft gekühlt wird. Durch die Verwendung von keimfreier Luft und die abschließende Ummantelung wird ein in jeder Beziehung keimfreies, vor aller Verunreinigung geschütztes Produkt erzielt. Statt einen besonderen Isoliermantel zu verwenden, kann man natürlich auch die ganze Vorrichtung so anordnen, daß sie sich in einem Raume bewegt, in welchem Kühlluft zirkuliert.

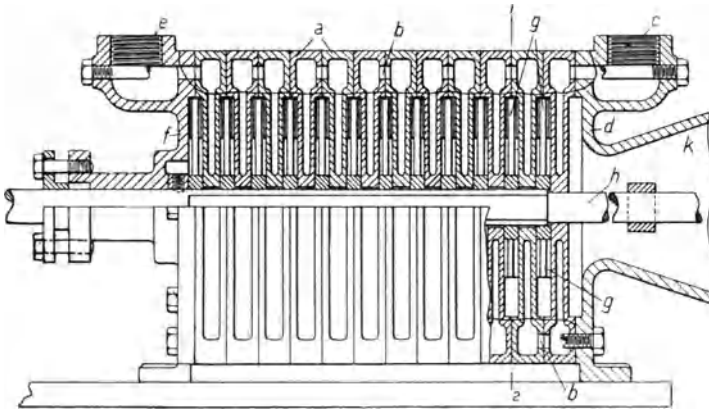


Abb. 224. Flächenkühler.

Ein Flächenkühler, der eine große Kühlfläche aufweist und im Verhältnis dazu doch sehr geringen Raum einnimmt, ist von W. Clayton und G. Nodder¹⁾ konstruiert (Abb. 224). Als Vorbild diente den Konstrukteuren der auch auf anderem Gebiete zum Kühlen oder zum Waschen von Gasen in Flüssigkeiten verwendete sogenannte Intensivkühler oder Wäscher.

Der Kühler setzt sich zusammen aus einer Anzahl von hohlen, scheibenartigen Teilen *a*, deren Inneres durch Kanäle *b* abwechselnd an diametral gegenüberliegenden Punkten miteinander in Verbindung steht, so daß ein Zickzackweg für die Kühlflüssigkeit gebildet wird. Letztere tritt durch einen Kanal *c* im Enddeckel *d* ein und fließt zu einem Auslaß *e* im anderen Enddeckel *f*.

Zwischen den feststehenden Köhlscheiben und von diesen eingeschlossen befindet sich eine Anzahl radialer Schaber *g*, die auf einer

¹⁾ D. R. P. 338537, 7. April 1920 [23. Juni 1921].

drehbaren Welle h befestigt sind. Die schmalen, kreisförmigen Kammern, in welchen sich die Schaber drehen, stehen durch Kanäle i abwechselnd an diametral gegenüberliegenden Punkten, und zwar im rechten Winkel zu den Kanälen b , miteinander in Verbindung und bilden einen Zickzackweg für das Fett, welches bei j in den Kühler eingebracht wird. Das Fett kann durch eine Pumpe oder unter dem Druck eines Fluidums durch den Kühler hindurchgepreßt werden. Aus dem Kühler kann das Fett durch den Endteil k in andere Apparate, wo es weiterbehandelt werden kann, oder in Entleerungsrohre gelangen.

Durch die Berührung mit den Oberflächen der Scheiben a wird das Fett plötzlich abgekühlt und verdichtet und wird dann kontinuierlich durch die Schaber von den Flächen entfernt, so daß das gesamte durch den Apparat hindurchgehende Material einer wirksamen Kühlwirkung unterworfen wird.

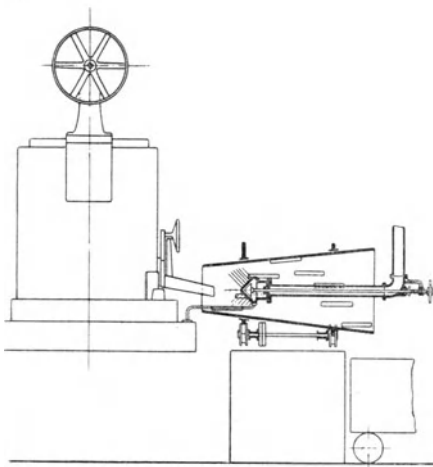


Abb. 225. Kühlrinne nach Herrndorf.

Alle diese großen Apparate arbeiten an sich nicht viel besser als die einfache Abflußrinne mit Brause. Sie liefern zwar ein gleichmäßigeres Produkt, haben aber natürlich den Nachteil des viel höheren Preises, der viel komplizierteren Wartung und höherer Betriebskosten. Daher ist die Rückkehr zur Kühlrinne, die E. Herrndorf¹⁾ in seiner Vorrichtung antritt (Abb. 225) nur zu begrüßen. Er sucht die

Mängel der Kühlrinne, schlechte Ausnutzung des Wassers und der künstlichen Kälte, sowie nicht sofortige gleichmäßige Durchkühlung der aus der Kirne nicht fein verteilt austretenden Emulsion zu vermeiden.

Ein Trockenverfahren zum Kristallisieren der Margarine schlägt K. Erslev²⁾ vor. Anstatt die Margarineemulsion zu zerstäuben und gegen kalte Flächen zu schleudern, zerstäubt er die Emulsion in einen stark gekühlten Luftstrom in nebelförmiger Feinheit. Dies hat den Nachteil, daß die Margarine sehr intensiv mit Luft in Berührung kommt. Er schlägt deshalb vor, auch indifferente Gase, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff usw. zu benutzen.

Zur Ausführung des Verfahrens preßt man die zu kühlende Margarineemulsion durch die feinen Düsenöffnungen unter einem hohen Druck, gegebenenfalls bis zu mehreren hundert Atmosphären, und läßt

¹⁾ D. R. P. 409 311, 14. Juni 1924 [4. Febr. 1925]. — ²⁾ D. R. P. 289 262, 6. Juli 1913 [14. Dez. 1915].

den hierbei entstehenden nebelförmigen Staub in eine geeignete Kammer eintreten. Hier trifft er mit dem gasförmigen Kühlmittel zusammen, welches mittels eines Ventilators oder in sonst bekannter Weise im Gleichstrom oder Gegenstrom zugeführt wird.

Das gasförmige Kühlmittel wird zweckmäßig abgesaugt, wiederum gekühlt und kann dann im Kreislauf von neuem Verwendung finden.

Die gekühlte Fettemulsion fällt auf den Boden der Kammer und wird dort mittels eines Transportbandes oder eines anderen geeigneten Mittels fortgeführt, von dem es dann in bekannter Weise abgenommen und weiterverarbeitet werden kann.

Um zu erreichen, daß die gekühlten Massen nicht mit dem Luftstrom aus dem Behälter heraustreten, bringt man in passender Weise Zykclone an oder läßt die abgehende Kühlluft vor dem Austreten aus der Kammer durch sonstige geeignete Filtriervorrichtungen streichen.

Zur Erhöhung der Kühlwirkung werden die Wandungen der Kühlkammer ebenfalls gekühlt; zu diesem Zwecke kann man die Kammern mit doppelten Wandungen versehen, zwischen welchen man Eiswasser oder abgekühltes Salzwasser hindurchfließen läßt.

Wendet man das Verfahren für die Fabrikation von Pflanzenmargarine an, so ist es vorteilhaft, die zu kühlende Fettemulsion zunächst so weit abzukühlen, daß sie sich nahe oberhalb ihres Erstarrungspunktes befindet und gerade noch eine feine, nebelförmige Zerstäubung durch Düsen ermöglicht; es wird hierdurch erreicht, daß die zerstäubte Masse sich bis unter ihren Schmelzpunkt plötzlich abkühlt, erstarrt und sich hierbei in feinsten Kriställchen ausscheidet; die so erhaltene Margarine besitzt eine ganz gleichmäßige, butterartige Beschaffenheit und vorzügliche Streichbarkeit und ist, wenn das benutzte Gas vorher gereinigt wurde, frei von Keimen, welche nachteilig für die Haltbarkeit sein könnten. Man kann in dieser Weise Pflanzenfettemulsionen verarbeiten, in denen das Fett sehr fein verteilt ist, im Gegensatz zu der Eiswasserkühlung, welche den fettartigen Zusammenhang der Masse voraussetzt, weil die Emulsion sich sonst durch das Eiswasser nicht körnig bzw. teilweise überhaupt nicht abscheiden würde. Die erhaltene, aus abgekühlten Teilchen von nebelförmiger Feinheit bestehende Emulsion läßt sich unmittelbar durch leichtes Zusammenkneten zu der butterähnlichen Masse verarbeiten.

Um die Zufuhr kalter Luft zu vermehren, können oberhalb des Stromes der Margarineemulsion mündende Rohre für Zuleitung kalter Luft in der oberen Wandung der Kammer und höher bzw. kurz unter der Decke mündende Rohre zum Ableiten der wärmeren Luft angeordnet werden. Es können auch von der Seite in die Kühlzellen Röhren zum Zuführen gekühlter Luft eingeleitet werden.

Das Verfahren, welches vorstehend beschrieben ist, kann auch zu einer Vorkühlung in Verbindung mit einer Nachkühlung durch Kühlflächen verwendet werden. Man kann die Margarineemulsion auf andere Weise nicht so weitgehend vorkühlen, weil sie dann zu dickflüssig oder zu fest ist und sich nicht mehr auf Kühlflächen ausbreiten läßt. Der zerstäubte Strahl der Margarineemulsion kann ohne Schwierigkeit bis zu jedem Grade der Erstarrung vor- oder abgekühlt werden; die feine Verteilung in Stäubchenform verhindert, daß dabei eine körnige Kristallbildung eintreten kann; der Anprall auf die Kühlfläche und die knetende Bewegung auf derselben, welche schon durch den Abschaber erreicht wird, bringen die abgekühlten Stäubchen wieder so weit zusammen, daß leicht eine plastische Masse bei Innehaltung der geeigneten Temperatur zu erreichen ist.

Als Vorkühlung kann das beschriebene Verfahren auch in Verbindung mit einer Nachkühlung in Kühlkammern, auf Kühlbändern oder in Kühlgefäßen benutzt werden, und zwar besonders bei Verarbeitung von Fettemulsionen, welche unter Benutzung von Homogenisatoren hergestellt sind. Die Masse wird infolge der Zerstäubung und Vorkühlung mittels Luft in einen außerordentlich lockeren Zustand gebracht, welcher die Abkühlung im Kühlraum wesentlich beschleunigt. Dadurch kann das Verfahren der Vorkühlung in Verbindung mit der Nachkühlung auch so angewendet werden, daß eine ununterbrochene Arbeitsweise möglich ist. Die vorgekühlte Emulsion wird durch sehr wirksame Kühlkammern gleichmäßig weitergeführt, deren Wände der durchgeführten vorgekühlten Masse möglichst nahe sind.

Die wesentliche Bedingung für die Wirkung und für die gute Beschaffenheit, insbesondere die gute Streichbarkeit des Endproduktes bei Anwendung des Verfahrens zum Zwecke der Herstellung von Pflanzenmargarine, ist die besonders feine, nebelartige Verteilung der Emulsion, wie sie nur durch Düsen erreicht werden kann, denn nur so wird die schnelle Abkühlung der Stäubchen unter völligem Ausschluß einer gröberen Kristallisation des Fettes erreicht.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Margarine, insbesondere Pflanzenmargarine, dadurch gekennzeichnet, daß die Margarineemulsion mittels Streudüsen in Nebelform innerhalb eines Raumes zerstäubt wird, in dem sich kalte Luft oder sonstige indifferente kalte Gase befinden, worauf in üblicher Weise die gekühlte Masse weiter bearbeitet wird.

2. Das nach Anspruch 1 geschützte Verfahren in der Ausführungsform, daß die Margarineemulsion in durch Düsen nebelförmig zerstäubtem Zustande durch kalte Luft oder durch kalte Gase, welche zweckmäßig in gleichmäßigem Kreislauf auf die zerstäubte Emulsion einwirken, nur vorgekühlt und die so vorgekühlte, feinpulverige, lockere Masse

durch andere Kühlmittel, insbesondere durch Stehenlassen in Kühlräumen fertig gekühlt wird.

3. Das Kneten der Margarine. Die auf irgend eine Weise verfestigte Emulsion bleibt mit Wasser in den aus Holz gebauten Kristallisationswagen (Abb. 226), die zum Abfließen des Wassers an einer Ecke einen Ablaufschieber mit Sieb haben, einige Zeit stehen. Durch dieses sogenannte Ruhen der Margarine wird, besonders wenn einfache Kühlvorrichtungen wie die Kühlrinne verwendet werden, die Margarine ganz durchgekühlt und auch vor allem das Milchserum schon zum Teil ausgewaschen. Nach dem Durchkühlen läßt man das Wasser aus dem Kühlwagen abfließen. Die Margarine wird in den Kasten zu den Walzwerken und dann zu den Tellerknetern gefahren. Das Walzen und Kneten mit den mannigfach vorgeschlagenen Maschinen bezweckt nur, dem Fette butterartigen plastischen Zustand zu geben, d. h. es möglichst homogen



Abb. 226. Kristallisationswagen.

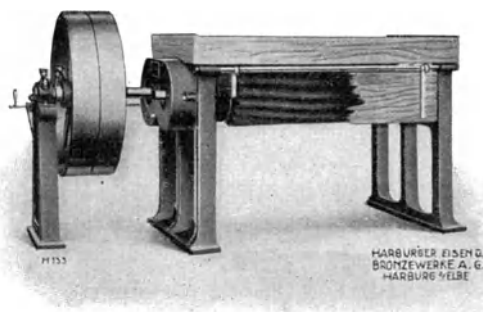


Abb. 227. Zweiwalzenmaschine.

und streichfähig zu machen, und auch wie bei der Butter selbst das überschüssige noch in ihr enthaltene Milchserum, die Buttermilch, zu entfernen. Die zahllosen für diesen Zweck konstruierten und auch in Gebrauch genommenen Maschinen sind, soweit sie in der Margarinefabrikation verwandt werden, in der Hauptsache aus Hartholz gebaut, nur bei den Knet- und Mischmaschinen bestehen die Rührflügel aus Eisen. Man unterscheidet Walzwerke, also Maschinen, bei denen die Margarine zwischen mehr oder weniger gerieften Walzen bearbeitet wird; Maschinen, bei denen mehr ein Kneten stattfindet, und endlich Maschinen, bei denen die Margarine vorwiegend gemischt wird.

Walzmaschinen: Die Abb. 227 zeigt eine einfache Zweiwalzenmaschine für kleine Betriebe. Bei einer solchen für Großbetrieb sind unter den Walzen fahrbare Walzenwagen angeordnet. Die Maschinen

bestehen aus zwei parallel gegeneinander laufenden gerieften Walzen aus Hartholz. Die Margarine ist bei dieser Konstruktion nur sehr kurz der Wirkung der Walze ausgesetzt. Das Material muß deshalb wiederholt hindurchgehen. Zur Vermeidung der dabei nötigen Handarbeit hat man größere Maschinen, Etagenwalzwerke (Abb. 228) mit drei und

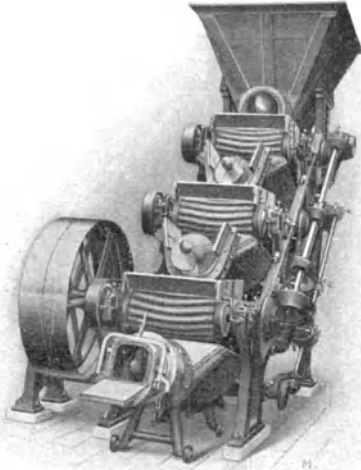


Abb. 228. Etagenwalzwerk.

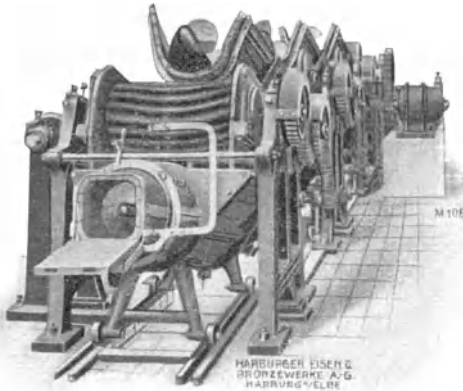


Abb. 229. Multiplex-Walzmaschine.

sogar mehr Walzenpaaren übereinandergebaut. Bei den Multiplexwalzen (Abb. 229) sind die Walzenpaare hintereinandergeschaltet. Der Transport von einer zur anderen Walze geschieht durch Schneckenantrieb.

Kneten: Bei den Knetern rotiert eine konische Walze über einem ebenfalls sich drehenden Tische, wodurch ein dauerndes Malaxieren der Masse herbeigeführt wird. Die Abb. 230 zeigt eine Tellerknetmaschine mit rotierender Schale und mit seitlich vor der Walze angebrachten Zubringern. An Stelle der Knetwalze ist zuweilen auch eine Knetschaufel angebracht. In der Abb. 231 ist eine Kombination zwischen der Walzenmaschine und einem Rundtellerkneten, in dem der Walzwagen

oder Langwagen als Rundwagen konstruiert ist, wiedergegeben. Eine neuere von H. H. Maassen¹⁾ erbaute Maschine (Abb. 232) hat folgenden Patentanspruch:

Die Margarineknetwalze ist dadurch gekennzeichnet, daß in den Seitenwänden *a* und *b* eines dreiwandigen Holzkastens mehrere Margarine-

¹⁾ D. R. P. 351567, 20. Febr. 1921 [8. April 1922].

knetwalzen d in gleicher Höhe und gleichen Abständen gelagert sind, welche einzeln mit einer gemeinsamen, außerhalb am Kasten gelagerten Welle h durch Kegelhäderpaare i und g derart in Verbindung stehen, daß durch Drehen der Welle h , beispielsweise von der Seilscheibe l aus,

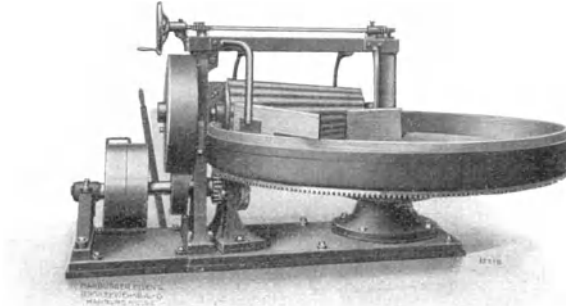


Abb. 230. Tellerknetter.



Abb 231. Walzenmaschine mit Rundwagen.

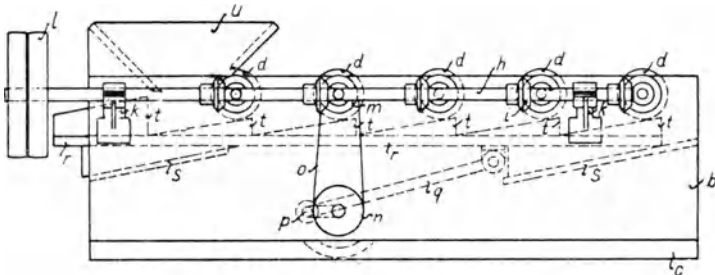


Abb. 232. Margarineknetwalze nach H. H. Maassen.

die Walzen d gemeinsam angetrieben werden, zu dem Zwecke, die einem mit Rippen t versehenen Transportschlitten r durch den Trichter u zugeführte Margarine dadurch dicht vor und unter die Walzen zu drücken, daß der Schlitten r durch einen Kurbelantrieb q und p von einer Knetwalze durch Zahnräder m , n und Kette o so hin und her bewegt wird, daß er von den schräg angebrachten Führungsleisten s beim Arbeitsgang angehoben und beim Leergang gesenkt wird, so daß die

Margarine beim Verlassen der letzten Walze von Wasser frei, teigig und geschmeidig ist.

Durch eine andere Ausführung von J. Köster¹⁾ (Abb. 233) soll ein kontinuierliches Durchkneten und eine völlig genügende Bearbeitung in einem Arbeitsgange ermöglicht werden. Sie soll als Ersatz der beschriebenen Multiplex- und Etagenwalzwerke dienen. Der Vorzug der Maschine ist bei Erzielung gleicher Feinheit darin zu suchen, daß sie weniger Platz und Antriebskraft erfordert. Auch brauchen jeweils nicht so viele Maschinenteile gereinigt zu werden. Die Maschine besteht aus einer langen Röhre, in der sich eine Schnecke und daran anschließend ein Walzenpaar bewegt. Die Konstruktion im einzelnen sei hier wiedergegeben:

Auf einem Untergestell, Tisch oder Lagerböcken, ruht der Förderkasten *a* mit einer damit verbundenen Röhre *b*. Die Verbindung zwischen

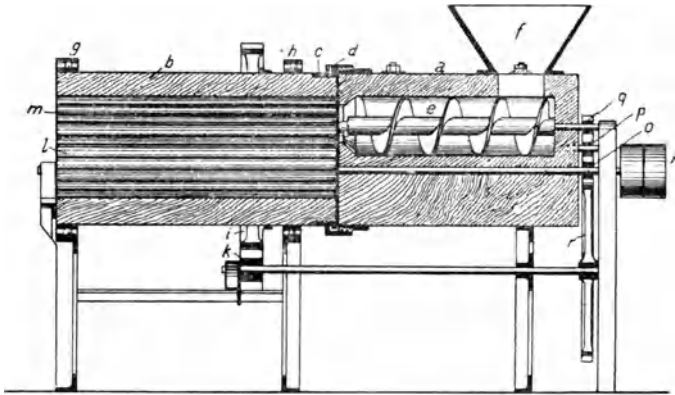


Abb. 233. Margarineknetwalze nach J. Köster.

beiden wird durch einen Eisenreifen hergestellt, der durch die Schnepfer *c* und *d* gehalten wird. Im Innern des Förderkastens *a* befindet sich eine Transportschnecke *e* und oben auf dem Förderkasten der Einwurftrichter *f*. Die Röhre bewegt sich in Kugellagerringen *g* und *h*. Hinter dem Kugellagerring *h* befindet sich ein Zahnkranz *i*, der durch das Zahnrad *k* angetrieben wird. Die innere Wandung der Röhre *b* ist ausgefräst und in diese Ausfräsung die Riffelwalze *l* genau eingepaßt. Der Durchmesser der Riffelwalze ist um die Hälfte kleiner als der Durchmesser der Röhre, so daß in letzterer der Hohlraum *m* entsteht. Der Antrieb der Riffelwalze *l* erfolgt durch die Antriebscheibe *n*, der Antrieb der Förderschnecke *e* durch die Zahnräder *o*, *p*, *q*. Die Röhre *b* wird durch die Zahnräder *o*, *r*, *k* gedreht. Beide Teile können auch für sich angetrieben werden. Der Hergang ist folgender:

Das Fett, Margarine od. dgl., wird in den Einwurftrichter *f* geworfen. Die Förderschnecke *e* drückt es dann in den Hohlraum *m* der Röhre *b*.

¹⁾ D. R. P. 408 742, 1. Juni 1923 [24. Jan. 1925].

Infolge der Drehung der Rohre wird es dann sofort der Riffelwalze l zugeführt, die sich ebenfalls dreht, das Fett erfaßt und gegen die angefräste innere Wandung der Röhre quetscht. Das nachfolgende Fördergut schiebt das bereits in der Röhre befindliche langsam vorwärts, so daß es immer wieder von der Riffelwalze erfaßt und gegen die Wandung der Röhre gedrückt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich mehr oder weniger oft, je nachdem die Tourenzahl der Röhre und Walze höher oder niedriger eingestellt ist, oder je nachdem die Röhre und Walze länger oder kürzer konstruiert werden.

Mischmaschinen: Die Mischmaschinen, die neben dem Durcharbeiten auch ein Zumischen flüssiger Zusatzmittel gestatten, finden heute in der Margarinefabrikation kaum noch Verwendung, da das Zumischen von Farbe, Aroma und Bräunungsstoffen fast durchweg in gelöstem oder aufgeschwemmtem Zustand in der Kirne erfolgt. Einfache Mischmaschinen mit Knetflügeln, wie bei den in der Teigwarenindustrie benutzten Knetern mit zwei gegeneinander sich bewegendem Knetflügeln, sind noch in kleinen Betrieben da im Gebrauch, wo Rahm zugesetzt wird, der nicht ausgeknetet werden, sondern untergemischt bleiben soll.

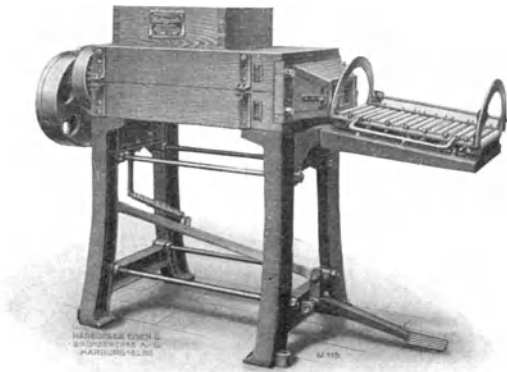


Abb. 234. Form- und Teilmaschine.

Formen und Packen: Die genügend plastisch geknetete und auf den gewünschten Wassergehalt ausgepreßte Margarinemasse wird wieder in hölzernen Transportwagen zu den Formmaschinen, einfachen Pressen mit Teilvorrichtungen (Abb. 234) oder größeren Strangpressen gebracht, die nur einer Beaufsichtigung, keiner weiteren Handarbeit von seiten der Arbeiter bedürfen. Die Margarine wird aus einem Mundstück in Strängen herausgepreßt und ganz selbsttätig als Würfel entsprechender Länge und entsprechendem Gewicht hergestellt. Von den üblichen Halbpfundwürfeln wird bis zu einem Stück in der Sekunde produziert. Der von Mohr¹⁾ (Abb. 235) konstruierte Teilapparat besteht aus einem Tisch, auf dem in einem Füllbehälter b Transportschnecken c angeordnet sind, die von einem Getriebe, welches auf der Antriebswelle e sitzt, angetrieben werden. Die Welle e erhält ihre Bewegung von einer Kraftquelle aus mittels der

¹⁾ D. R. P. 242234, 14. Dez. 1909 [29. Dez. 1911].

Riemscheibe *f*. Die oben in den Füllbehälter *b* eingebrachte Margarine wird durch die Schnecken *c* an dem Ende *g* des Füllbehälters *b* in vierkantiger bestimmter Form herausgepreßt.

Der aus dem Behälter *g* austretende Margarinestrang gelangt auf die aus Walzen *h* gebildete Gleitbahn. Hat er das Ende derselben erreicht, so wird durch Tritt auf die Fußplatte *i* diese mit einer geschlitzten Schiene niederbewegt. Hierdurch wird zunächst der sich in einem Schlitz führende, auf der Stange *m* sitzende Zapfen *n* nach links verschoben. Er bewirkt ein Ausrücken der Klauenkupplung *o*, so daß die Transportschnecken *c* und der Margarinestrang nicht weiterbewegt werden.

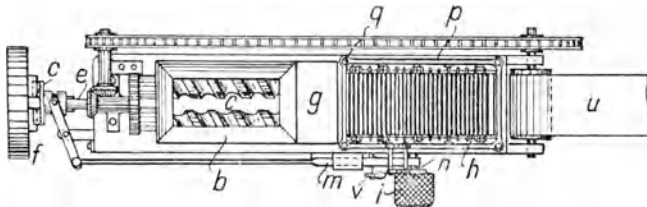


Abb. 235. Teilapparat von Mohr.

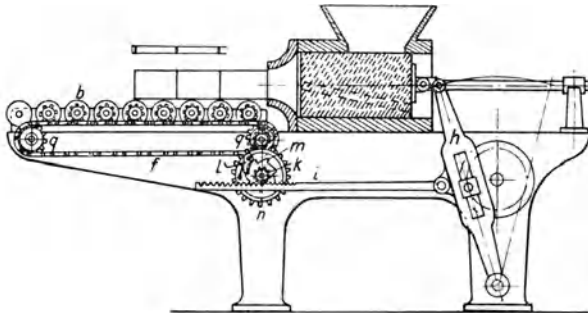


Abb. 236. Teilapparat von Scheller & Schreiber.

Die Schiene ist an ihrem oberen Ende mit dem Rahmen *p* fest verbunden, so daß mit ihr auch der Rahmen *p* auf den Führungsstangen *q* niedergleitet und durch seine zwischen den Haltern *r* eingespannten Schneidedrähte den Margarinestrang in mehrere Teile von bestimmtem Gewicht zerteilt.

Nach Freigeben der Fußplatte *i* wird durch den Gewichtshebel *t* ein Hochgehen der Schiene mit dem Schneiderahmen *p* und ein Wiedereintrücken der Klauenkupplung *o* bewirkt.

Die Transportschnecken schieben den Margarinestrang weiter, die abgeteilten Margarinepäckchen werden auf das Transportband *u* geschoben, bis der neue Strang das Ende der Walzen *h* erreicht hat und der vorbeschriebene Vorgang von neuem beginnt.

Ein Handhebel bei *v* dient zum Festhalten der Schiene in halber Höhe, so daß die Schneidedrähte dann frei von dem Margarinestrang sind, die Kupplung *o* aber noch nicht wieder eingerückt ist.

Der Apparat von Scheller & Schreiber¹⁾ sei noch ohne nähere Erläuterung in einer Konstruktionszeichnung wiedergegeben (Abb. 236).

Sonstige Kunstspeisefette.

Unter Kunstspeisefetten im engeren Sinne versteht man Fettgemische oder auch nur einzelne Fette wie das Kokosfett, die für Speisezwecke entsprechend hergerichtet werden.

Mischfette.

In vielen Ländern, besonders in Amerika, werden Rindertalg, Hammeltalg und Schweinefett untereinander oder in Mischung mit Ölen zu Speisefetten verarbeitet, die die gerade erstrebte Konsistenz und den gewünschten Geschmack haben. Am bekanntesten ist das amerikanische Compound lard oder Kunstschmalz, ein Fettgemenge, dessen feinere Qualitäten als Grundlage Schweinefett haben und dem, je nachdem es sich um Sommer- oder Winterware handelt, lard stearin in wechselnden Prozentsätzen zugesetzt ist. Andere Fabrikate bestehen aus Preßtalg und Cottonöl oder aus einfachem Talg mit geringen Mengen Cottonöl oder anderer Öle. Die Herstellung ist verhältnismäßig einfach. Die Komponenten werden für sich in Behältern geschmolzen und in einem Mischkessel in entsprechendem Verhältnis gemischt. Die entstandene Flüssigkeit wird in Kühlmaschinen verschiedener Ausführung, am einfachsten in Kühlwalzen, wie diese schon bei der Behandlung des Schweinefettes beschrieben worden sind, gekühlt. Häufig wird das Kunstschmalz, damit es das Aussehen von Schweinefett und besonders von Leaf lard oder Speckschmalz erhält, in Maschinen gekühlt, die neben der Kühlung auch ein Durchrühren, wodurch die schaumige Konsistenz und weiße Farbe erreicht wird, besorgen. Eine Kühlwalze im Querschnitt und von oben gesehen gibt die Abb. 237. Ein besonders gleichmäßiges Auftragen der geschmolzenen Schicht in der gewünschten Dicke ermöglicht ein durch einen parallel zur Trommelachse angeordneter Hohlkörper.

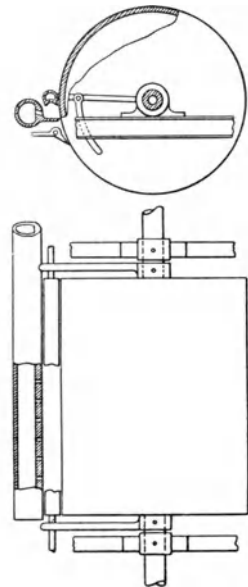


Abb. 237.
Kühlwalze im Querschnitt
und von oben gesehen.

¹⁾ D. R. P. 240995, 11. Nov. 1910 [23. Nov. 1911].

Ein Schaumigrühren wird durch Spezialekühler erreicht, wobei das Fett auf seinem ganzen Wege durch den Kühler von der Außenatmosphäre abgeschlossen ist und jede Verunreinigung damit wirksam vermieden wird.

Eine Vorrichtung¹⁾ zum Erstarrenlassen derartiger Mischfette gibt die Abb. 238, die aus einem Vorkühler und einem Luftnachkühler besteht. Der Vorkühler erlaubt durch einen Temperaturregler, das Fettgemisch gerade so weit abzukühlen, daß es auf dem bandförmigen Luftkühler nur noch einer geringen, zeitlich kurzen Abkühlung bedarf, um die Masse völlig zum Erstarren zu bringen. Der Arbeitsgang dabei ist folgender:

Das Gut tritt aus dem Behälter *a* zu dem Flächenkühler *b*, der in einen Aufbau des Apparates eingebaut ist. An diesem Flächenkühler *b*

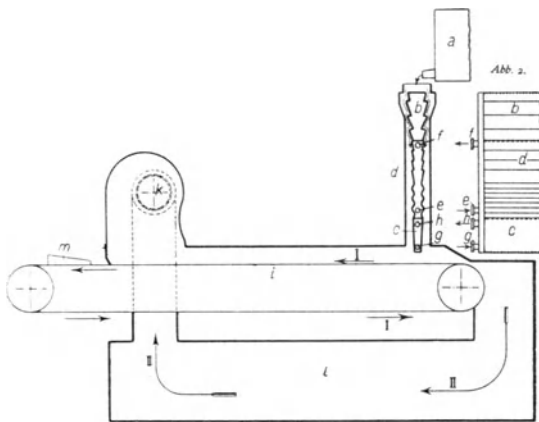


Abb. 238. Luft-Flächenkühler.

ist der Temperaturregler angeschlossen, der aus zwei Teilen *c* und *d* besteht. Dem Teile *d* wird durch den Stutzen *e* ein Kältemittel (Sole) zugeführt, das beim Stutzen *f* austritt. Dem Teile *c* wird durch den Stutzen *g* ein Wärmemittel zugeführt, das beim Stutzen *h* austritt. Die Teile *c* und *d* des Temperaturreglers und der Flächenkühler *b*

erhalten eine besondere äußere Flächenkonstruktion, bei der das natürliche Gefälle des Gutes im Verhältnis seiner abnehmenden Temperatur zunimmt. In der dargestellten Ausführungsform sind hierfür Flächen- und Berieselungskühler gewählt, über die außen das Kühlgut und in denen innen das Kühlmittel fließt. Unterhalb des Teiles *c* des Temperaturreglers ist ein Transportband *i* über Rollen in der Richtung der Pfeile I mit regelbarer Geschwindigkeit geführt. Ein in das Apparathäus eingebauter Ventilator *k* erzeugt mit Hilfe des Kanals *l* einen über das Transportband *i* in der Richtung der Pfeile II hinweggehenden Luftstrom. In dem dargestellten Ausführungsbeispiel strömt die Luft im Gegenstrom zu dem auf dem Transportband *i* liegenden Gut. Die Führung der Luft und die Herbeiführung der Berührung der auf dem Transportband befindlichen Schicht kann auch anders als im Gegenstrom erfolgen.

¹⁾ D. R. P. 379265, 5. Okt. 1921 [20. Aug. 1923].

Das aus dem Behälter *a* kommende Gut strömt außen über den Flächenkühler *b* und den Temperaturregler, in dessen Teile *d* und *c* man ein Kältemittel und ein Wärmemittel eintreten läßt. Das vom Temperaturregler kommende Gut fällt auf das Transportband *i*, dessen Geschwindigkeit so geregelt wird, daß das Gut in einer dünnen Schicht sich ausbreitet. Bei der Bewegung des Transportbandes kommt die Schicht in Berührung mit der Luftströmung und erstarrt. Das austretende Gut wird durch den Abstreifer *m* vom Transportband *i* entfernt.

Bei dem neuen Verfahren wird also die Vorkühlung, bei welcher ein rascher Verlauf erwünscht ist, auf einer feststehenden metallischen Kühlfläche ausgeführt, während die Nachkühlung und die Kristallisierung, die langsam verlaufen soll, in einem luftgekühlten Apparat erzielt wird. Man vermeidet dabei die Nachteile der bisher bekannt gewordenen Kühlverfahren und erzielt eine wirtschaftlich vollkommene Lösung der gestellten Aufgabe.

Der zwischen den Vorkühler (Flächenkühler) und den Nachkühler (Luftkühler) eingeschaltete Temperaturregler dient dazu, die Wirkung des Vorkühlers nach Bedarf zu verstärken oder abzuschwächen.

Diese Regelung ist notwendig, weil in der Praxis Fette und Gemische von wechselnder Beschaffenheit zur Verarbeitung kommen, deren Erstarrungstemperaturen verschieden sind.

Pflanzenbutter.

Kunstspeisefette, die nur aus pflanzlichem Fett oder einem Gemisch von pflanzlichem Fett und Öl hergestellt sind, bezeichnet man als Pflanzenbutter. Am bekanntesten und meist gebrauchten sind die

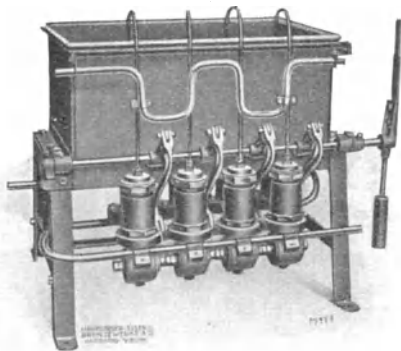


Abb. 239. Abfüll- und Gießmaschine.

Kokosbutter und die Palmbutter. Beide sind nichts weiter als hochraffiniertes Kokosöl und Palmöl. Sie werden, wie schon vorher erläutert, nach dem üblichen Verfahren raffiniert, insbesondere mit überhitztem Dampf destilliert, bis auch die letzte Spur der bitteren Alkaloide, die

sich bei größerer Menge schon vorn auf der Zunge, bei abnehmender Menge immer weiter hinten und bei Spuren nur noch am Schlunde

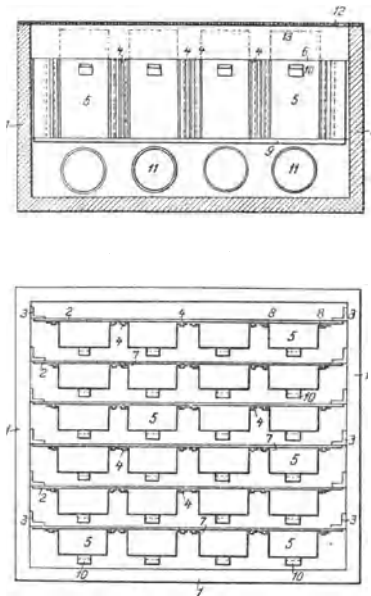


Abb. 240. Apparat zum Formen der Pflanzenbuttertafeln.

durch ein zusammenziehendes Gefühl bemerkbar machen, entfernt ist. Die Herstellungstechnik dieser Pflanzenbutter besteht außer in der Raffination nur in den Vorrichtungen zum Abfüllen bzw. Gießen und Kühlen der in Formen ausgegossenen Masse. Die Pflanzenbutter kommt gewöhnlich in Form von Tafeln oder Platten in den Handel. Die Abb. 239 stellt eine Präzisionsabfüll- und -Gießmaschine¹⁾ dar, mit der sich die jeweiligen Mengen für die Formen genau dosieren lassen. Einen Apparat zum Formen der Tafeln zeigt die Abb. 240. In Großbetrieben sind die einzelnen Formen mit einer beweglichen Wand versehen, die nach der Abkühlung ein leichtes Herausnehmen der Täfelchen gestattet. Die Tafeln werden in Pergamentpapier gehüllt.

Zweites Kapitel.

Fetthärtung.

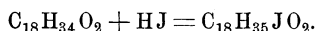
Die Fetthärtung ist im Gegensatz zur Raffination, an die sie sich logischerweise anschließt, eine chemische Veränderung des Fettes durch Überführung der ungesättigten Fettsäuren der Glycerinester in gesättigte. Da der Unterschied chemisch nur darin besteht, daß die gesättigten an Stelle der Doppelbindung bzw. Doppelbindungen je zwei Wasserstoffatome haben, so besteht die Fetthärtung nur in der Anlagerung von Wasserstoff. Die wichtigste Fettsäure, die Stearinsäure, unterscheidet sich von der Ölsäure nur durch ein Mehr von zwei Wasserstoffatomen.

Hydrierung durch chemische Mittel.

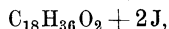
Das Problem der Fetthärtung ist daher das der Anlagerung von Wasserstoff. Für die Anlagerung an ungesättigte Verbindungen kennen wir in der synthetischen Chemie zahlreiche Methoden. Die älteste in der präparativen Arbeitsmethode ist die Anlagerung von H mittels

¹⁾ D. R. P. 206367, 17. Mai 1908 [4. Febr. 1909].

HJ. G. Golschmidt¹⁾ hydrierte danach 1874 Ölsäure zu Stearinsäure,



Mit weiterem HJ ergibt sich



während der Rest mit Natriumamalgam und Alkohol in Stearinsäure übergeführt wird. Dieses Verfahren wurde von D. Wilde und Reychler²⁾ zu technischen Zwecken 1889 ausgearbeitet, indem mit HJ und amorphem Phosphor bei 200° gearbeitet wurde. A. Saytzeff³⁾ oxydierte 1886 die Ölsäure mit Kaliumpermanganat zu Dioxystearinsäure diese ergab mit Phosphortrijodid und Wasser Jodstearinsäure, die dann schon mit naszierendem Wasserstoff zu Stearinsäure hydriert wurde. K. Hazura hat 1888⁴⁾ nach der gleichen Methode Linolsäure in Stearinsäure übergeführt. Ihm folgte H. Peters und A. Reformatzky⁵⁾ die Linolsäure mit JH hydrierten, wobei die zweite Reaktion, die Hydrierung der Jodstearinsäure, von Peters mit Natrium und Alkohol und von Reformatzky mit Zink- und Salzsäure durchgeführt wurde. Die Verfahren von Imbert⁶⁾ und Zuwer⁷⁾, die mit Chlor- und Brom-Wasserstoff arbeiteten, versagten ebenfalls. Ebenso führten Versuche von Lewkowitsch⁸⁾, Erdmann und Bedford⁹⁾ zu keinem positiven Resultat.

Elektrolytische Methoden.

Nach dem Versagen der rein chemischen Verfahren, suchte man auf elektrolytischem Wege weiterzukommen. S. Fokin¹⁰⁾, Weineck¹¹⁾, Kuehs¹²⁾, Magnier, Bragnier und Tissier¹³⁾, Waeser¹⁴⁾, A. de Hemptine¹⁵⁾, J. Petersen¹⁶⁾, C. F. Böhringer & Söhne¹⁷⁾ haben auf dem Gebiete gearbeitet. Ihre Methoden haben jedoch nur historisches Interesse.

Katalytische Methoden mit Edelmetall.

Die weiteren Forschungen führten zur Reduktion mit Palladium und Wasserstoff, die schon bei vielen anderen Körpern gute Resultate ergeben hatte. A. Saytzeff¹⁸⁾ arbeitete in Kolbes Laboratorium

1) Sitzungsber. Wien. Akad. 1874, **72**, 366. — 2) Bull. Soc. chim. 1889, S. 297. Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 966. — 3) Berl. Ber. 1886, **19**, Ref. 20. — 4) Monatsh. Chem. 1888, **9**, 180. — 5) Monatsh. Chem. 1886, **7**, 552; Journ. pr. Chem. 1890, **41**, 529. — 6) Imbert, D. R. P. 62 407, 8. Aug. 1891. — 7) Zuwer, Franz. Pat. 263 158, 16. Jan. 1897. — 8) Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, S. 389. — 9) Ber. 1909, S. 1328. — 10) Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 758. — 11) Österreich. Privileg 10 400, 19. Juli 1886. — 12) Kuess, D. R. P. 4566, 21. Sept. 1878. — 13) D. R. P. 126 446, 3. Okt. 1899, Zusatz-P. 132 223. — 14) D. R. P. 247 454, 24. März 1911. — 15) D. R. P. 167 106, 30. März 1904; 254 543 und 237 294. — 16) Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, S. 549. — 17) D. R. P. 187 788, 10. März 1906, und 189 322, 24. April. 1906. — 18) Journ. pr. Chem. 1873, S. 128.

bereits 1873 damit. Zilinsky¹⁾ benutzte Zinkpalladium zur Reduktion; S. Fokin²⁾ nahm das auf. Befriedigende Resultate mit Palladium gelangen Paal und K. Roth³⁾ sowie Paal und Amberger. Skita⁴⁾ verbesserte die Paalsche Methode, indem er nicht mehr erst kompliziert Palladiumkolloid herstellte, sondern Palladiumchlorid mit einem Kolloid Gummiarabikum und dann selbst ohne Kolloid verwandte. Auch Willstätter und Mayer⁵⁾ hydrierten mit Palladium, während O. Löw⁶⁾ mit Formaldehyd oxydiert. Skita⁷⁾ und F. Nord⁸⁾, Kelber und Schwarz⁹⁾ bildeten das Verfahren weiter aus. Willstätter¹⁰⁾ hat in letzter Zeit mit seinen Schülern die Hydrierung mit Platin studiert und dabei auch zur Frage Stellung genommen, ob Sauerstoff zur Hydrierung und damit im Katalysator nötig ist oder nicht. Normann und Schick¹¹⁾ haben schließlich noch Versuche mit Osmiumsalz als Katalysator gemacht.

Hydrierung mit unedlen Metallen.

Die Hydrierung mit Palladium und Platin, die zwar gute Resultate ergab und deren technischer Durchführung an sich nichts im Wege stand, mußte an dem hohen Preise des Palladiums und Platins scheitern. Es lag daher nahe, mit unedlen Metallen Versuche zu machen. Nickel hat sich am besten bewährt. Es ist heute in seiner verschiedenen Form der einzige technisch verwendete Katalysator.

Der Vater der Hydrierung mit unedlen Katalysatoren, besonders mit Nickel, ist Sabatier¹²⁾, mit dem M. Mailhe und Senderens sowie R. de Chefdebien arbeiteten. Er hydrierte 1897 durch Überleiten über reduziertes Nickeloxyd im Wasserstoffstrom Äthylen, Acetylen, Benzol und zusammen mit Mailhe¹³⁾ erstmalig mit Nickel, Ölsäure. Während Sabatier ohne Druck durch Überdestillieren arbeitete, wandte Wl. Impatiew¹⁴⁾ hohen Druck an, indem er 1906 im Stahlrohr auf die zu hydrierende Substanz Wasserstoff bei 100 bis 120 Atm. drückte und erhitzte. Er reduzierte Alkohole, Aldehyde und Ketone. Auf diesen beiden Methoden beruht unsere heutige Fetthärtung. Die Idee Sabatiers übertrug Normann, bzw. die Herforder Maschinenfett- und Ölfabrik Leprince & Sircke, auf Ölsäure. Sie nahm ein Patent¹⁵⁾, Ölsäure mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel zu leiten. Normann¹⁶⁾ nahm das Patent auch für England. Normann kann man somit als

1) Berl. Ber. 1898, **31**, 3203. — 2) Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 1324. — 3) Ber. 1908, S. 2282; 1909, S. 1541; 1904, S. 134. — 4) D. R. P. 230724, 20. April 1909; Ber. 1911, S. 2862. — 5) Ber. 1908, S. 1475. — 6) Ber. 1890, S. 289. — 7) Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen, Ferd. Enke, Stuttgart 1912. — 8) Diss. Karlsruhe 1912. — 9) Ber. 1912, S. 1946. — 10) Ber. 1918, S. 769. — 11) Arch. Pharm. 1914, S. 208. — 12) Compt. rend. 1897, S. 360; 1899, S. 1173; 1901, S. 210; Ber. Ber. 1911, S. 1894. — 13) Ann. chim. phys. 1909, S. 70. — 14) Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 86; Ber. 1907, S. 1270. — 15) D. R. P. 141029, 14. Aug. 1902. — 16) D. R. P. 1515, 1903.

den Erfinder der Fetthärtung ansehen. Es folgte 1906 Bedford¹⁾. Er destillierte nicht mehr Fettsäure, sondern ließ sie auf den in einer senkrechten Röhre befindlichen Katalysator auftropfen und von unten einen Strom Wasserstoff durchtreten, allerdings ohne Druck anzuwenden. Die Temperatur, in der sich das Rohr im Ölbad befand, betrug 170 bis 200°. Dieser Behandlung wurde Ölsäure Linolsäure-Äthylester unterzogen. Die Technik brachte bald darauf Greifbares. Die Firma Jos. Crosfielt & Sohn in Warrington erwarb 1905 eine Lizenz des Normannschen Patents. Die 1906 danach erbaute Anlage arbeitete bald mit mehreren Tonnen Fett am Tage. Die von Crosfielt zum Teil unter Mitwirkung von R. E. Merkel gefundenen Neuerungen sind in seinen Patenten²⁾ niedergelegt. E. Erdmanns Patente³⁾ spritzen Ölsäure in feinen Tropfen gleichzeitig mit Wasserstoff auf den Katalysator. Die Techno-chemical Laboratories and Nils Testrup erhielten ein Patent⁴⁾, bei dem als weiterer Fortschritt unter Druck gearbeitet wurde. Das von Impatiew geübte Verfahren hatte man sich zunutze gemacht. Damit war die heutige Form des Verfahrens zur Fetthärtung gefunden. Einleiten von Wasserstoff in die Fette und Öle, die mit Nickelkatalysator versetzt sind, unter Druck von 160 bis 170°. Das englische Standardpatent Nr. 7726 sei hier im Auszug wiedergegeben.

Improvements in and relating to the Treatment of oils, Fats and the like.

Nils Testrup, Gentleman, of 6, Broad Street Place London, E. C., do hereby declare the nature of this invention, and in what manner the same is to be performed to be particularly described and ascertained in and by the following statement.

Es folgt die Beschreibung, die 105 Zeilen umfaßt, eine Erklärung der abgebildeten Zeichnung mit der Bemerkung, daß 2 bis 3 Proz. Nickelkatalysator verwendet und bei 160 bis 170°C und 12 bis 15 Atm. Druck gearbeitet werden soll. Bei dem Druck wird jedoch darauf hingewiesen, daß schon bei 3 Atm. mit gleichem Resultat Druck gearbeitet wurde.

Der Anspruch lautet:

1. A process for the treatment of substances of the kind referred to consisting in exposing the substance to be treated while mixed with finely divided catalyst as a spray or in a similar condition of minute subdivision in an atmosphere of hydrogen or free hydrogen containing gas substantially as and for the purpose described.

2. A process as claimed in Claim 1 in which an unsaturated fatty substance, previously melted if necessary, is sprayed mixed with the finely divided catalyst into a suitable chamber into which hydrogen is

¹⁾ Diss. Halle 1906. — ²⁾ D. R. P. 211 669 und 221 890, 1907. — ³⁾ Engl. Pat. 13402, 1907 und 13519, 1910. — ⁴⁾ Engl. Pat. 7726, 1910.

passed, the treated material from the spray falling in the chamber, and being withdrawn therefrom either to be returned to the spraying device, or passed to other chambers for further treatment, or being separated from the contact body, with which it is mixed substantially as and for the purpose described.

3. The improved process for the treatment of oils and fats herein described.

Was an Neuerungen, Verfahren und Patenten folgte, waren Kleinigkeiten, tours de mains, Streitigkeiten um Ehre und materiellen Vorteil und die Sucht, auch ein Patent zu haben. Da an der Technik des Verfahrens selbst Grundlegendes nicht mehr zu erfinden war, bzw. zu Patenten nicht genügte, wurde die Herstellung des Katalysators zum Gegenstand der Neuerungen gemacht. Der daraus entstehende Streit der Patentinhaber wuchs sich in den Ruf aus: Metall oder Oxyd, bzw. keine Fetthärtung ohne freies Metall, oder keine Fetthärtung ohne Sauerstoff. Für den Techniker ist es gleich, ob in dem auf irgendwelche Weise reduzierten Nickel etwas Sauerstoff so oder so enthalten ist oder nicht. Ihn interessiert in erster Linie

die Herstellung des Katalysators.

Es handelt sich dabei um die Herstellung von im Wasserstoffstrom reduzierten Nickel, dem meist kleine Mengen Sauerstoffverbindungen des Nickels beigemischt sind. Die Analyse des reduzierten Katalysators ergibt stets 96 bis 99 Proz. Ni; gleichgültig, ob im Apparat oder im Öl reduziert ist, woraus erhellt, daß man praktisch mit Nickel und nicht mit Ni_2O_3 oder NiO reduziert.

Man kann, je nachdem Nickel mit oder ohne Träger verwendet wird und ob der Katalysator vorher oder erst im Fettgemisch reduziert wird, vier Arten von Nickelkatalysatoren unterscheiden, 1. vorreduzierten Nickelkatalysator ohne Träger, 2. vorreduzierten Nickelkatalysator auf Träger, 3. im Fett zu reduzierenden Nickelkatalysator ohne Träger, 4. im Fett zu reduzierenden Nickelkatalysator mit Träger.

1. Für vorreduzierten Katalysator gilt folgende Darstellungsweise: Nickelhydrat wird in 5 bis 8 Proz. der Lösung mit verdünnter Natronlauge gefällt. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag, der frei von Nitrat und Lauge ist, wird ausgewaschen und getrocknet und im Ofen bei nicht mehr als 400° im Wasserstoffstrom reduziert. Nach dem Erkalten, gleichfalls in der H-Atmosphäre, wird er, möglichst ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, in Öl geschüttet und so aufbewahrt.

2. Bei der Herstellung von vorreduziertem Katalysator mit Träger wird in die Nitratlösung bis zum Zehnfachen des Gewichts, berechnet auf den Ni-Gehalt der Lösung, Kieselgur, Bleicherde, Tierkohle oder ein sonstiges Absorptionsmittel mit großer Oberfläche eingerührt und

dann ausgefällt. Es ist bei Katalysatoren mit Trägern auf besonders gutes Auswaschen zu achten, da der Träger Salzlösungen natürlich länger festhält als das einfache Hydroxyd. Das Fällern und Auswaschen erübrigt sich, wenn man Nickelformiat oder Acetat anwendet. Man braucht dann nur den Träger mit einer entsprechend starken Lösung anzufeuchten und etwas zu trocknen, worauf er sofort in den Reduktionsofen gebracht werden kann.

3. Soll der Katalysator erst im Fett reduziert werden, so fällt man wie oben Nitrat, aber gewöhnlich mit Soda, damit man ein Nickelhydrocarbonat erhält, das sich voluminöser und leichter reduziert, trocknet das Carbonat, nachdem es salzfrei gewaschen ist, und bewahrt es, ohne vor Luft besonders zu schützen, trocken auf.

4. Im Fett zu reduzierenden Katalysator mit Träger bereitet man ebenso, nur unter Zusatz der unter 2 gegebenen Träger, durch nachheriges Ausfällen des Hydrocarbonats mit folgendem Auswaschen und Trocknen. Die Herstellung dieses Katalysators im Laboratorium geschieht so, daß man mit Nickelformiat den Träger trinkt und dann trocknet. Für die Praxis ist die Anwendung nur mit Lizenz des Patentbesitzers Wimmer-Higgins gestattet. Da sich die Hauptzahl der Patente auf dem Gebiete der Fetthärtung an den Katalysator klammert, so sei an dieser Stelle die Patentliteratur angeführt.

1. Edelmetallpatente.

Amer. Pat. 826 089, 17. Juli 1906, D. P. Day schützt die Rechte auf Platin und Palladium als Katalysator, dabei nennt er auch Zink und Fullererde. D. R. P. 230 724, Skita & Paals verwenden Palladiumchlorür und ein Schutzkolloid.

D. R. P. 236 488 der Vereinigten chemischen Werke Charlottenburg ist eine Verbesserung des Patentbesitzers Skita-Paal. Sie schlagen bereits Palladium oder Palladiumhydroxydul auf indifferentem Träger nieder.

Amer. Pat. 1 023 753, 16. April 1912, Paal & Crosfield. Es ist das Auslandspatent vom D. R. P. 230 724.

Franz. Pat. 425 729, 8. Febr. 1911, Vereinigte chemische Werke Charlottenburg. Dieses ist das Auslandspatent zum D. R. P. 236 488.

Die Erwerberin der Palladiumpatente, die Firma Jürgens, erhielt dann noch D. R. P. 256 500, 27. Jan. 1911, in dem Palladium durch Platin ersetzt wird.

D. R. P. 260 855, 3. Febr. 1911, hier werden ungelöste Salze des Platins verwendet.

D. R. P. 272 340, 26. März 1912, wendet Platin in metallischer Form an.

2. Trägerpatente.

Amer. Pat. 1 004 034, E. C. Kayser, 10. Jan. 1908 [26. Sept. 1911], betrifft die Herstellung des Nickelkatalysators mit Kieselgur als Träger.

Amer. Pat. 1 008 474, E. C. Kayser, 14. Nov. 1911, betrifft die Anwendung des vorher gegebenen Patentes. Die Neuheit des Gedankens Katalysatoren auf Träger anzubringen, bestritt gegenüber diesen Patenten Normann unter Hinweis auf das D. R. P. 4566, 21. Sept. 1878 [7. März 1879].

Engl. Pat. 30 282, 1910, Crosfield & Markel.

Franz. Pat. 435 249, 1911, Crosfield & Markel.

Diese beiden Patente schützen in den genannten Ländern Kieselgur als Träger. Deutschland ist mit einem solchen Kieselgurpatent nicht belastet.

3. Andere Nickelkatalysatoren.

D. R. P. 211 669, 19. Jan. 1907, E. Erdmann. Das Patent geht auf eine Apparatur, deren Wesentliches ein mit Nickel imprägnierter Tonzylinder oder Tonscherben ist.

D. R. P. 221 890, 2. Juni 1909, ebenfalls von E. Erdmann, und mit ihm korrespondierend Amer. Pat. 949 954, 22. Febr. 1910.

D. R. P. 292 649, 17. März 1911, Ölverwertungsgesellschaft m. b. H., Magdeburg, Hydrierung mit fein verteiltem Metalloxyd.

D. R. P. 330 811, 22. Aug. 1912 [16. Dez. 1920], Ölverwertungsgesellschaft m. b. H., Magdeburg.

Das Verfahren, welches Fahrion eine Verbesserung des allgemeinen Verfahrens nennt, da es die Hydrierungstemperatur herabsetzt, beruht darauf, daß der Katalysator aus Nickelhydrür und Nickelsuboxyd besteht. Es nähert sich somit den Ni-Patenten bzw. dem abgelaufenen Patent Normann. Wieviel Nickelsuboxyd und Hydrür in organischer Bindung und wieviel Ni in ihrem Katalysator ist, darüber sagt die Patentinhaberin nichts. Das Patentamt hat lange gezögert, das Patent zu erteilen. Nachdem die Patentschrift als längste Dauer den 16. Febr. 1926 angibt, kann man dem Prüfer verzeihen, wenn er gleichsam ein salomonisches Urteil gefällt hat.

Die Ölverwertungsgesellschaft erhielt weiter ein österreichisches Patent, das sich noch mehr dem Nickel nähert. Es sagt, man könne auch vom Nickelsuboxyd als Katalysator ausgehen, also einer Verbindung, deren Existenz andererseits bestritten worden ist, da man das vorliegende schwarzgraue Pulver als ein Gemisch von Nickel und Nickeloxydul bezeichnet.

Ein Apparatepatent erhielt Wilbuschewitsch, der Normanns Verfahren und Apparatur 1908 in Herford, während er in Ankaufverhandlungen mit Normann stand, gesehen hatte. Das D. R. P. 228 128 vom 28. Sept. 1909 enthält die altbekannte Apparatur, die dadurch kenntlich ist, daß das Öl durch Einspritzdüsen in die Wasserstoffatmosphäre zerstäubt wird. Es gleicht dem später beschriebenen engl.

Standardpatent für diese Art der Hydrierung. Da Wilbuschewitsch wohl deshalb die Apparatur in England nicht patentiert wurde, beschränkte er seinen Anspruch im Engl. Pat. 15440 vom Jahre 1911 auf die Oxydation von Tran. Das Verfahren wurde in Deutschland von den Bremer-Besigheimer Ölfabriken aufgenommen, die sich gleichzeitig ein Katalysatorpatent schufen. Sie fällen Nickelsulfat auf einem Träger, glühen zu Oxyd und reduzieren im Wasserstoffstrom. Das Nickel liegt nach der Behauptung des Patentes als Metall in pyrophorer Form vor, weshalb es auch nicht mit der Luft in Berührung kommen darf. Parallel dazu geht das Österr. Pat. 69025 vom 15. Dez. 1914. Das Zusatzpatent gibt an, daß das Anreiben in Kohlensäureatmosphäre erfolgen solle. Ein Patent auf die Entwässerung der Fällung besagt, daß diese durch Erhitzen eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol) vorgenommen wird. Daß man nicht Sulfat, sondern organisches Nickelsalz zur Herstellung der pyrophoren Nickelkatalysatoren verwende und aus dem organischen Salze durch Glühen bis zur Verkohlung einen Nickel-Kohle-Katalysator herstelle, der dann sofort in das Öl gegeben und dort reduziert werde, wird ebenfalls in einem Patent niedergelegt. Reduktion in Öl und der Drehofen mit Wasserstoff sind also schon unnötig. Das bereits 1910 eingereichte Patent, das erst 1918 erteilt wurde, brachte endlich den ausgedehnten Schutz für Apparatur und Verfahren des Patentes 228 128. Die sich vielfach ähnelnden Patente der drei Verfahren Normann, Erdmann, Wilbuschewitsch führten zu einem langen Patentstreit und zu vergleichenden Gutachten. Ihre Patente sind bereits heute von lediglich historischem Interesse. Die Katalysator-Patentliteratur, von Fahrion zusammengestellt, sei nachstehend als Nummernliste aufgeführt.

Patentregister der auf die Fetthärtung bezüglichen Patente.

1. Deutsche Reichspatente.

Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
4 566	172 690	234 534	266 662	284 816	307 580
17 264	174 471	236 294	266 863	286 789	307 989
62 407	187 708	236 488	267 306	292 615	312 427
116 695	189 332	241 823	267 594	292 649	312 668
126 446	206 305	247 454	268 062	292 894	313 102
132 223	208 699	252 320	268 339	294 039	314 685
138 120	211 669	256 500	271 985	295 507	318 177
139 457	212 001	256 962	272 340	297 900	319 332
141 029	214 154	257 825	274 870	298 773	321 938
150 798	217 874	258 053	276 132	299 283	324 580
167 107	219 043	260 009	276 719	299 741	325 621
169 410	219 044	260 855	277 222	300 225	330 811
172 690	220 889	261 735	277 500	304 043	336 408
174 471	221 890	263 390	282 782	304 479	378 926
167 107	228 128	263 649	284 532	307 320	401 010
169 410	230 724				

2. Österreichische Patente.

Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
10 400	61 087	69 025	70 903	81 308
55 438	66 490	70 775	74 907	

3. Schweizer Patente.

Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
53 395	53 396	68 605	68 606	79 655

4. Französische Patente.

Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
263 158	426 343	441 097	451 155	465 256	472 080
328 604	430 337	447 420	456 632	468 426	472 888
418 355	435 249	450 703	462 905	470 364	478 739
425 729	436 295				

5. Belgische Patente.

Nr.	Nr.	Nr.
243 871	246 975	256 574

6. Englische Patente.

Nr.	Jahr	Nr.	Jahr	Nr.	Jahr
12 608	1888	4 702	1912	8 462	1914
1 515	1903	8 447	1912	21 803	1914
11 542	1903	15 439	1912	21 984	1914
13 402	1907	15 440	1912	122 192	1917
9 112	1908	18 282	1912	129 461	1918
7 726	1910	18 310	1912	139 510	1919
13 519	1910	2 104	1913	142 576	1919
30 014	1910	12 982	1913	140 371	1920
30 282	1910	13 382	1913	146 407	1920
15 440	1911	16 283	1913	147 548	1920
29 612	1911	21 477	1913		

7. Amerikanische Patente.

Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
826 089	1 026 339	1 078 541	1 122 811	1 139 592	1 173 532
865 688	1 029 901	1 084 202	1 123 962	1 143 332	1 178 142
949 954	1 037 881	1 088 673	1 125 259	1 152 002	1 199 032
1 001 279	1 038 545	1 092 206	1 127 911	1 157 993	1 203 233
1 004 035	1 040 531	1 093 377	1 132 710	1 159 480	1 232 830
1 016 846	1 040 532	1 095 144	1 134 745	1 165 956	1 277 708
1 022 347	1 060 673	1 097 456	1 134 746	1 171 902	1 315 325
1 023 753	1 063 746	1 114 067	1 138 201	1 172 062	1 425 532
1 026 156					

Apparatur.

Die in der Technik zur Fetthärtung benutzte Apparatur kann man einteilen in die zur Herstellung des Katalysators und in die zur Hydrierung selbst.

Den ersten Vorrichtungen zur Konstruktion des Katalysators dienten die im Laboratorium zur Herstellung geringer Mengen benutzten zum Vorbild. Im Laboratorium wurde und wird noch heute der Nickelkatalysator so dargestellt, daß im Becherglas beispielsweise eine 10 prozentige Nickel-

nitratlösung, der 20 Proz. ihres Gewichtsträgers eingerührt sind, mit Sodalösung gefällt wird. Die Temperatur bei der Fällung wird verschieden gehalten; ein großer Unterschied in der Wirksamkeit, wenn kalt oder warm bis 60° gefällt wird, konnte bisher nicht beobachtet werden, dagegen ist kochend heiß gefälltes Carbonat wohl infolge der weniger feinen Verteilung nicht ganz so wirksam. Der Niederschlag wird auf die Nutsche gebracht und dort nitratfrei gewaschen, dann an der Luft getrocknet. Wenn nach der älteren Methode gearbeitet werden soll, wird der so getrocknete Katalysator im Verbrennungsrohr unter Steigerung der Temperatur oft bis über 400° reduziert. Wird die Reduktion in Öl vorgenommen, so benutzt man den Bodenrohrkolben. Die Reduktion findet im Öl bei 250 bis 280° statt. Entsprechend diesen

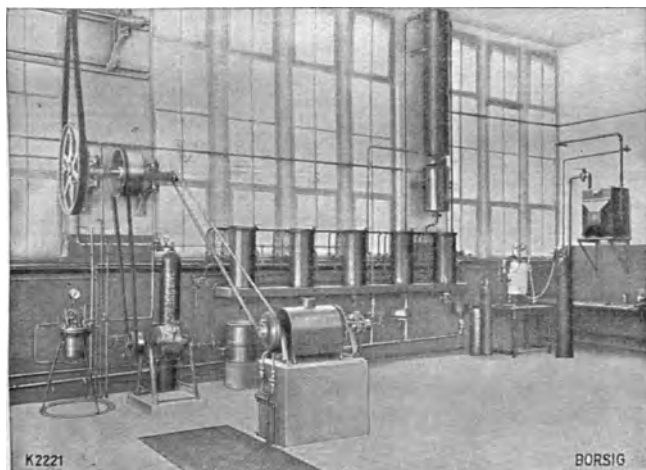


Abb. 241. Kleiner Reduzierofen.

Laboratoriumsherstellungsarten verwendet man in der Praxis für die Fällung Holz- oder jetzt auch Eisenbottiche mit Rührwerk. Das Beseitigen der Fällungsflüssigkeit geschieht in der Praxis teilweise durch große Nutschen, meist aber in Filterpressen mit Auslaugung, in denen sich einfach und sauber vollständig ausgewaschenes Material erhalten läßt. Die aus den Filterpressen genommenen Platten oder Kuchen werden in Trockenapparaten verschiedenster Form getrocknet, besonders in Hürdentrocknern. Die Reduktion in trockenem Zustand findet in rotierenden Öfen statt. Die Abb. 241 zeigt einen kleinen Versuchsofen in einer Versuchsstation. C. Ellis, der bekanntlich ein Patent auf eine Vorrichtung zur trockenen Katalysatorreduktion hat, gibt davon den in der Abb. 242 gezeigten Aufriß. Der Apparat ist für kontinuierlichen Betrieb gezeichnet. Die Herstellung geht wie folgt vor sich: Das gefällte Nickel wird durch eine Reihe hintereinander geschalteter Röhren

mit Hilfe von in den Röhren sich bewegenden Schneckengetrieben hindurchgeführt und dabei reduziert. Die Röhren haben Zugang und Abgang für Wasserstoff, sowie Trocknungsvorrichtungen für den mit den Wasserdämpfen beladenen abziehenden Wasserstoff. Das endlich völlig reduzierte Nickel wird wiederum durch eine Schnecke in ein Gefäß geschoben, wo es mit Hilfe eines Rührwerks mit Öl heiß gemischt wird. Der Katalysator wird so unter Öl aufbewahrt, falls er nicht sofort dem Hydrierungskessel zugeführt wird. In der Technik wird der Katalysator heute

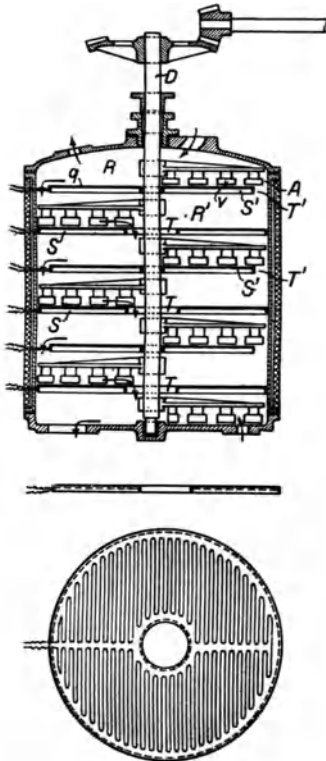


Abb. 243.

Elektrischer Reduktionsofen.

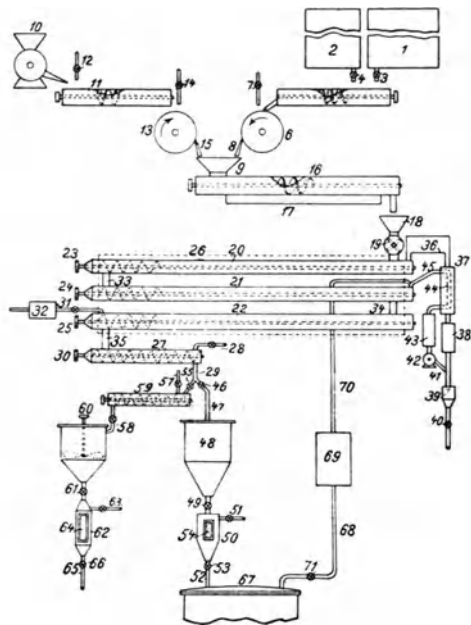


Abb. 242.

Reduktionsanlage nach Ellis.

durchweg unreduziert mit Öl angetrieben und in einem kleineren Reduzierautoklaven — die Abbildung über die Versuchsanlage zeigt neben dem Ofen auch diesen — reduziert. Die Abb. 243 gibt einen elektrisch geheizten Reduzierapparat mit Vorrichtung für das Wenden des Katalysators wieder. Für die Hydrierung der Fette und Öle selbst gilt, was schon früher über die ganze technische Entwicklung gesagt wurde. Auch hier führte der Weg vom einfachen Laboratoriumsautoklaven über die kompliziertesten und kühnsten Konstruktionen, die wohl heute, wenn sie nicht schon verschrottet sind, alle auf den Friedhöfen der Fabriken ruhen, zurück zum einfachen Autoklaven mit Rührwerk. Die Abb. 244 stellt einen Versuchsautoklaven, in dem die Vorversuche für Härtungen

von Paal ausgeführt wurden, dar. Das einzig Wesentliche an ihm ist die besonders sorgfältig ausgeführte Stopfbüchse für das Rührwerk. Die folgenden für die Praxis ausgearbeiteten und durchweg durch Patent geschützten Apparaturen seien nur kurz erwähnt, um den Entwicklungs-gang zu zeigen oder, richtiger gesagt, den Umweg, auf dem man wieder

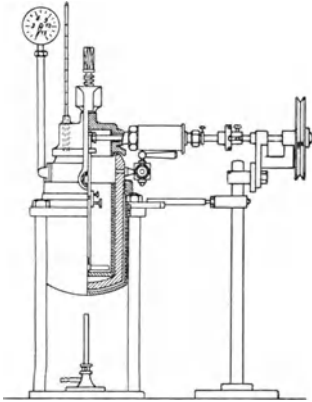


Abb. 244.

Härtungsautoklav nach Paal.

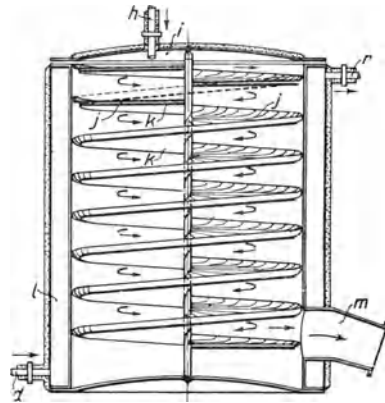


Abb. 245.

Apparat nach D. R. P. 199 909.

zum einfachen Autoklaven zurückkam. Bei dem Apparat D. R. P. 199 909 (Abb. 245) tritt der Katalysator mit dem Öl gemischt von oben bei *h* ein, um dann auf der den ganzen Apparat ausfüllenden Schnecke herabzufließen und so ausgebreitet in dünner Schicht den bei *d* eintretenden Wasserstoff, der ihm entgegenströmt, aufzunehmen. Der nicht aufgenommene Wasserstoff verläßt bei *r* den Apparat. Das Öl mit dem Katalysator fließt bei *m* ab. Die Apparatur gestattet es, gegebenenfalls mehrere solcher Apparate hintereinanderschalten.

C. Ellis' Apparat ist nach seinem englischen Patent dadurch charakteristisch, daß der Autoklav konisch ist und daß Wasserstoff von unten an der Spitze eingeführt wird, der oben abzieht und von der Pumpe erneut der Zuleitung unten zugeführt wird, so daß also der Wasserstoff zirkuliert und nur der vom Öl aufgenommene während der Operation zu ersetzen ist (Abb. 246, Querschnitt).

E. C. Kayser hat sich einen Apparat patentieren lassen, bei dem sich der Katalysator auf Drahtgittern befindet, die in einem liegenden Autoklaven strahlenförmig eingespannt sind (Abb. 247). In dem

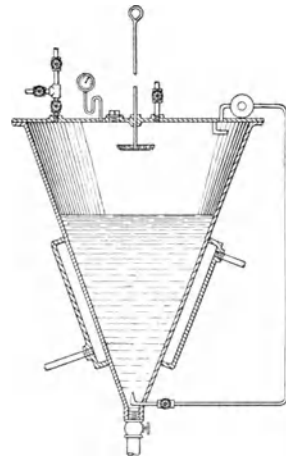


Abb. 246. Hydrierungs-
apparat nach Ellis.

Autoklaven wird das Drahtaggregat in Rotation versetzt. Der Autoklav ist nur ungefähr zu einem Viertel mit Öl und zu drei Viertel mit Wasserstoff gefüllt.

Bei K. P. Mac Elroys Apparat (Abb. 248) ist besonders auf eine möglichst feine Verteilung des Wasserstoffgases im Öl dadurch Rück-

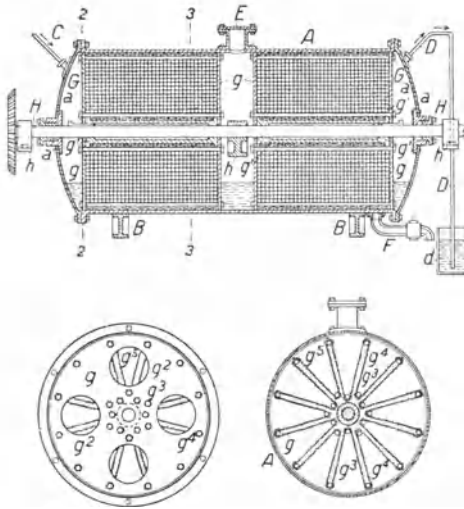


Abb. 247. Apparat nach Kayser.

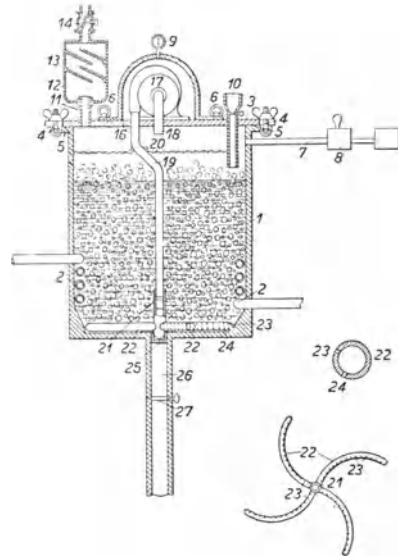


Abb. 248. Mac Elroys Apparat.

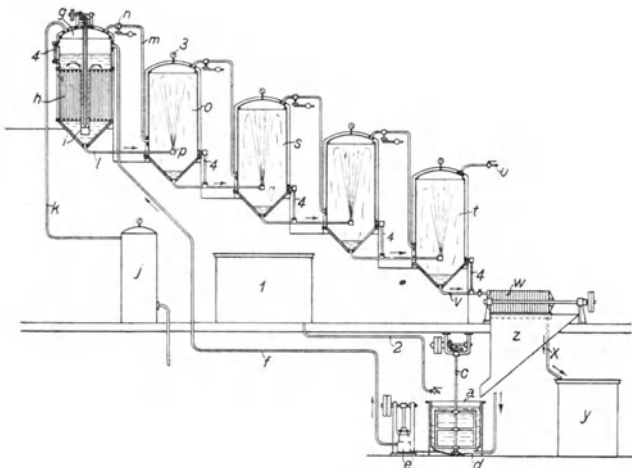


Abb. 249. Crosfields Apparatur.

sicht genommen, daß das Wasserstoffgas durch gekreuzte Zuleitungsrohre durch feine Austrittsöffnungen austritt. Der Wasserstoff, der beim Hindurchgehen durch das Öl nicht absorbiert wird, wird von einem Venti-

lator, der in dem Autoklaven eingeschlossen ist, angesaugt und erneut dem Verteilungskreuz am Boden des Autoklaven zugeführt.

Die zuerst von Crosfielt in Warrington aufgestellte und im Techno-chemical Laboratories von Niels Testrup konstruierte Apparatur ist erwähnenswert, da in ihr zuerst größere Mengen Öl gehärtet wurden (Abb. 249, Querschnitt). Sie bestand aus dem Mischkessel mit Rührwerk, in dem Katalysator und Öl gemischt und das Gemisch auf die nötige Hydrierungstemperatur gebracht wurde, worauf es durch die Leitung am Boden des Gefäßes in ein zweites Gefäß übergeführt wurde, wo es durch eine Düse in die Wasserstoffatmosphäre zerstäubt ward. Das sich am Boden des Gefäßes wieder sammelnde Öl-Katalysatormischung wurde in ein drittes Gefäß geleitet und dort gleichfalls wieder zerstäubt, in einem vierten und fünften gleichgestalteten Druckgefäße wurde die Zerstäubung wiederholt. Das gehärtete Öl kam dann in eine Filterpresse, in der es vom Katalysator abfiltriert wurde. Der den Filter-

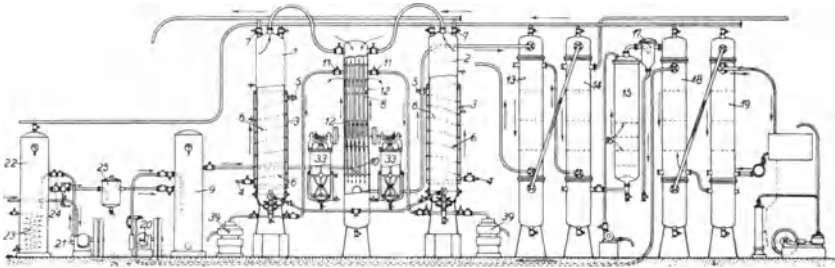


Abb. 250. Französische Härtingsanlage.

pressen entnommene Katalysator wurde dem Mischgefäß *a* zugeführt und dort aus dem Vorratsgefäß 1 durch die Leitung 2 wieder mit Öl gemischt. Dieses Gemisch wurde durch die Pumpe *e* und die Leitung *f* dem hochgestellten Autoklaven erneut zugeführt, um dort wieder auf die nötige Temperatur gebracht zu werden. Der Wasserstoff, der dem Gasometer *j* entnommen wird, ging durch die Leitung *k* parallel mit dem Öl durch die Anlage.

Interessant ist die Apparatur, die im englischen Patent 107969 beschrieben ist (Abb. 250). Wir sehen bei 1 und 2 je einen Hydrierungsautoklaven, zwischen denen der Vorwärmer steht, in dem Öl wie Wasserstoff, ehe sie den beiden Autoklaven zugeführt werden können, auf die nötige Temperatur gebracht werden. Die beiden kleinen mit je 33 bezeichneten Autoklaven dienen zum Anrühren des Katalysators in Öl. Das hydrierte Öl wird nach diesem Verfahren durch die beiden mit 39 bezeichneten Zentrifugen vom Katalysator befreit. Die Türme 13, 14, das Waschgefäß 15 und die Türme 18 und 19 sind zur Reinigung des nicht verbrauchten Wasserstoffs bestimmt. Die Gasometer 22 und 9

und die Pumpen 20 und 21 dienen zur Komprimierung des aus der Apparatur zurückkehrenden bzw. des neu hinzukommenden Wasserstoffs.

Die Methode, das Öl in der Wasserstoffatmosphäre fein zu zerstäuben, konnte nicht von langer Dauer sein, da man zur Durchführung Apparaturen mit Fassungsräumen benötigte, die die des einfachen Rührautoklaven mehrfach überstiegen. Beim gewöhnlichen Autoklaven machte jedoch die Dichtung der Rührwelle noch Schwierigkeiten. Bei einem so feinen Gase und bei doch verhältnismäßig hohem Druck war es nicht leicht, das Dichthalten der Stopfbüchse zu erreichen. Eine Lösung suchte das D. R. P. 325 621 (Abb. 251). Die hier wiedergegebenen kom-

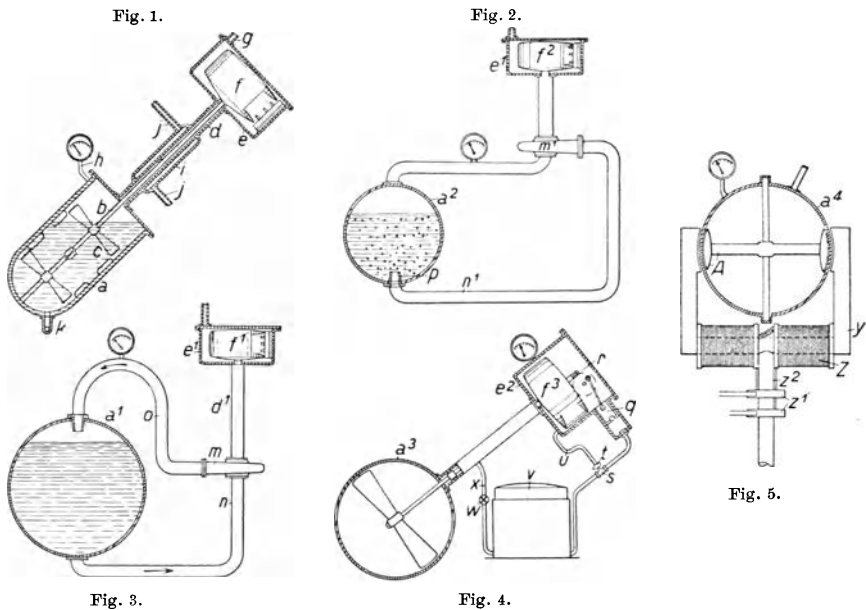


Abb. 251. Vorschläge für Hydrierungsapparate.

binierten Möglichkeiten sind jedoch, soweit bekannt, praktisch nicht zur Durchführung gebracht worden. In Fig. 1 ist der Antriebsmotor in einem Gehäuse eingeschlossen, das in Verbindung mit dem Autoklaven selbst steht und sich daher auch unter gleichem Druck befindet. Um zu verhindern, daß Fettdämpfe bis zum Elektromotor gelangen, ist die Verbindungsröhre, in der die lange Welle des Rührwerks läuft, mit einer Kühlvorrichtung versehen, welche die Dämpfe kondensieren und in den Autoklaven zurückleiten soll. Um die Motorachse nicht ganz senkrecht zu stellen, ist das ganze System schräg gelagert. Die Fig. 4 zeigt eine ähnliche Ausführung mit einem kugelförmigen Autoklaven. Die Fig. 2 und 3 geben Konstruktionen, bei denen an Stelle des Rührs die Mischung durch sehr schnelles Umpumpen bewerkstelligt wird; auch hier ist der Antriebsmotor für das Gebläse mit eingebaut. Jede zu

dichtende Stelle für die Welle ist so vermieden. Die Fig. 5 endlich stellt den kühnen Versuch dar, einen elektrischen Anker so um den Autoklaven anzubringen, daß dieser gleich der Spule zwischen dem Magneten rotiert.

Bei Hydrierungsanlagen der Firma Borsig findet heute zum Mischen von Wasserstoff mit Öl die sogen. Mammutpumpe Verwendung, die in der Abb. 252 gezeigt wird. Durch das Rohr bei *e* gelangt Wasserstoff, welcher beim Eintritt in das zentral angeordnete weite Rohr Öl von unten mitansaugt und oben aus dem Rohr gegen eine Prellplatte ausstößt. Alle übrigen Härtungsbetriebe arbeiten mit Rührwerken. Wenn man bedenkt, daß die Aufnahmefähigkeit des Öles bei 160 bis 180° und bei Verwendung eines guten Katalysators eine sehr kräftige ist, und daß oft dabei eine ganz bedeutende Selbsterhitzung eintritt, so erhellt, daß ein richtig konstruiertes Rührwerk die beste und einfachste Mischungsvorrichtung darstellt, auch für Gase und Flüssigkeiten. Man kann daher den Autoklaven mit Rührwerk als den Typ der heute angewandten Hydrierungsgefäße bezeichnen.

Aufrisse und Abbildungen über moderne Anlagen werden den Leser interessieren.

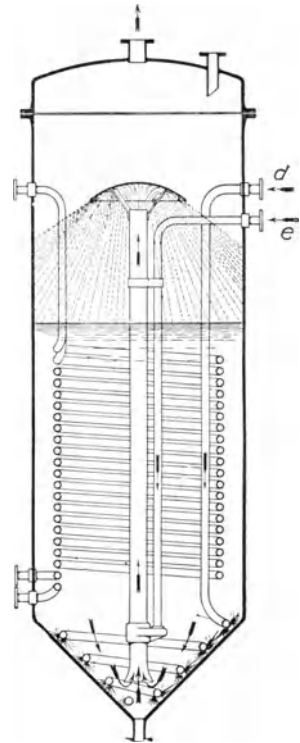


Abb. 252.

Mammutpumpe nach Borsig.

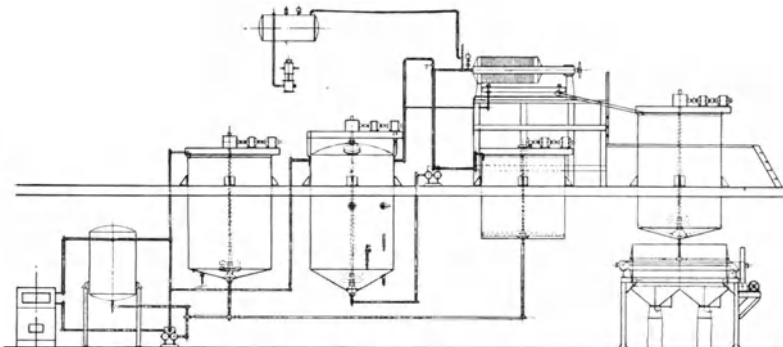
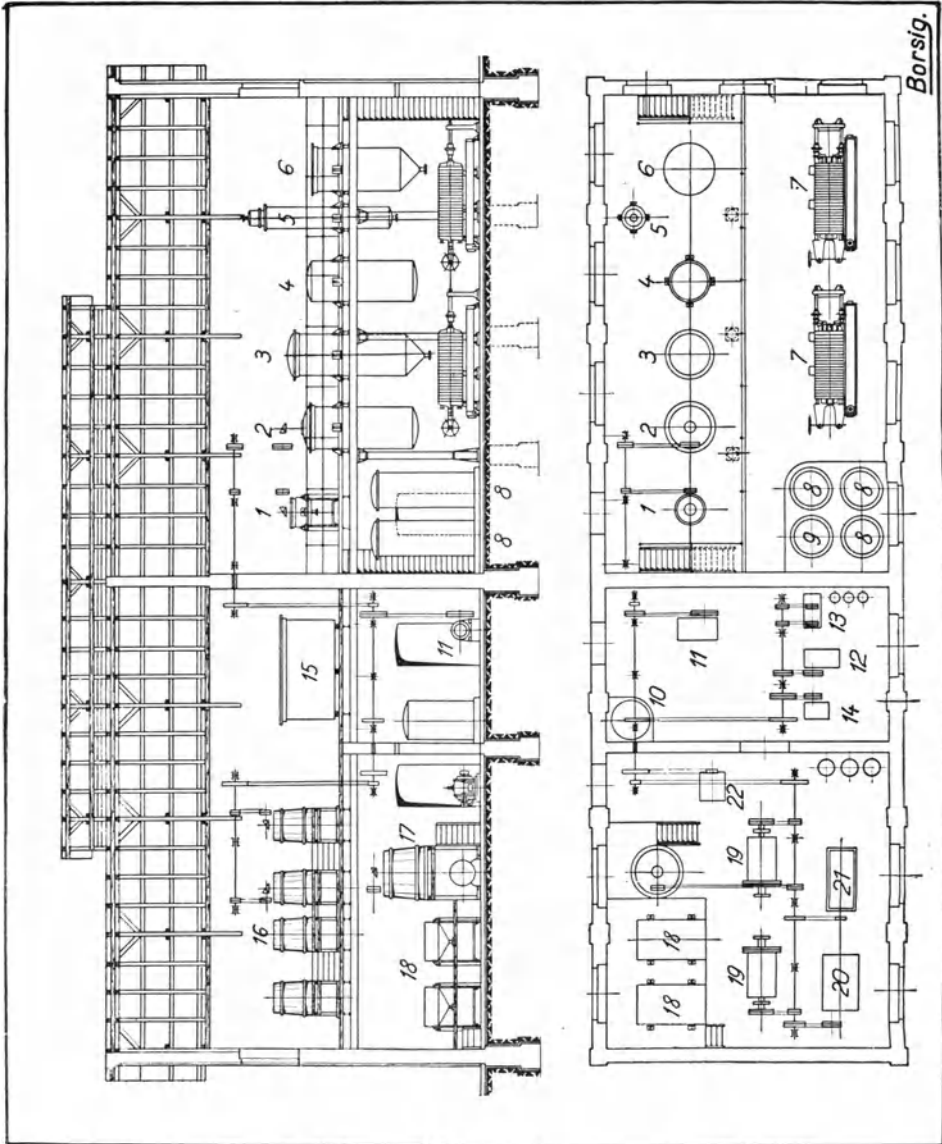


Abb. 253. Anlageskizze nach Albright Nell Co.

Abb. 253 stellt den Aufriß einer von der amerikanischen The Albright-Nell Co. gebauten Anlage dar. Man sieht von links nach rechts den Überhitzerofen, anschließend das Gefäß zur Reduzierung des Katalysators



Zeichenerklärung:

- 1 Katalysator-Ansatzgefäß
- 2 Vorwärmer für das Katalysatorölgemisch
- 3 Härteapparat
- 4 Absatzgefäß zur Abkühlung des gefärbten Öles
- 5 Kondensator
- 6 Vorratsgefäß
- 7 Filterpressen
- 8 Wäscher für den Wasserstoff
- 9 Vorratswasserstoffbehälter
- 10 Saugkessel
- 11 Wasserstoffkompressor
- 12 Vakuumpumpe
- 13 Wasserpumpe
- 14 Ölpumpe
- 15 Ölreservoir
- 16 Lösebotte für Nickelsalzsäure
- 17 Bottich zur Fällung des Katalysators
- 18 Absaugnutzen
- 19 Reduzierapparate
- 20 Mühle zum Mahlen des Katalysators
- 21 Sichtmaschine.

Abb. 254. Auf- und Grundriss einer Ölhärtungsanlage nach Borsig für eine Tagesleistung von 20 t in 24 Stdn.

in Öl, dann einen Autoklaven mit Rührwerk zum Mischen des Katalysators mit dem zu hydrierenden Öl, endlich den Hydrierungsautoklaven selbst, von dem aus das Öl durch die Filterpresse oder in ein Kühlgefäß geht, um schließlich auf einer Kühlwalze zum Erstarren gebracht zu werden.

Die Abb. 254 zeigt Auf- und Grundriß einer Ölhärtungsanlage für eine Tagesleistung von 20 Tonnen in 24 Stunden einschließlich Katalysatorerzeugungsanlage. Die Anlage arbeitet kurz wie folgt: In dem Katalysatoransatzgefäß wird 1 Teil Katalysator mit 3 bis 5 Teilen Öl angeteigt. Von diesem angerührten Katalysator wird 0,5 bis 1 Proz., berechnet auf trockenen Katalysator, und 0,1 bis 0,3 Proz., berechnet auf Ni, in das Hydriergefäß zu dem gewöhnlich aus dem Vorwärmer kommenden, auf 150 bis 180° vorgewärmten Öl zugegeben. In den Hydrierungsautoklaven wird Wasserstoff unter geringem Druck von 2 bis 3 Atm. unter starkem Rühren durchgeleitet. Je nach der Empfindlichkeit des Katalysators beginnt die Hydrierung schon bei 130 bis 160°, vielfach aber wird zwischen 180 und 220° hydriert. Wenn die Hydrierung eingeleitet ist, steigert sich die Wasserstoffaufnahme sehr rasch, so daß bei etwaiger Anwendung von 8 bis 10 Atm. Druck eine durchaus zu vermeidende starke Selbsterhitzung des Öles eintritt. Bei Druck von 8 bis 10 Atm. und 180 bis 220° kommt es nach eigener Erfahrung vor, daß in der ersten Viertelstunde nur 5 bis 6 Proz. des Öles hydriert sind, während in den nachfolgenden 10 Minuten von dem Öl 90 bis 93 Proz. gehärtet werden, so daß nur einige Prozente unhydriert bleiben. Die erneute Hydrierung dauert dann noch einmal 30 bis 40 Minuten. Der oben aus dem Hydrierungsgefäß austretende Wasserstoff gelangt in einen Abscheider, wo er sich etwas abkühlt und die mitgerissenen Öltröpfchen fallen läßt, um dann in mehreren Wäschern gereinigt und getrocknet zu werden, worauf er mit dem frischen Wasserstoff zusammengeleitet wird und der Umlaufkompressor ihn erneut dem Autoklaven zuführt. Das gehärtete Öl kommt in einen Ölkühler, in dem sich schon ein Teil des Katalysators abscheidet. Von diesem wird die Filterpresse gespeist, wo das Öl von dem Katalysator getrennt wird. Die früher an Stelle der Filterpressen angewandten Zentrifugen hat man fast überall aufgegeben, da zu viele Betriebsstörungen vorkamen. Der Katalysator aus den Filterpressen kann, wenn gut raffiniertes und wenig saures Öl verwendet wird, zwei- bis dreimal benutzt werden. Der Zusatz größerer oder geringerer Mengen frischen Katalysators ist jedoch häufig nötig.

Die Ansicht einer Versuchsstation zur Herstellung von Katalysator in geringeren Mengen, aber unter Benutzung von für die Technik in großen Ausmaßen gebauten Apparaten zeigt bereits die Abb. 241. Auf der Abb. 255 ist eine Versuchsapparatur für 100 kg Öl, eben-

falls unter Verwendung der für Großbetriebe üblichen Apparaturformen, dargestellt.

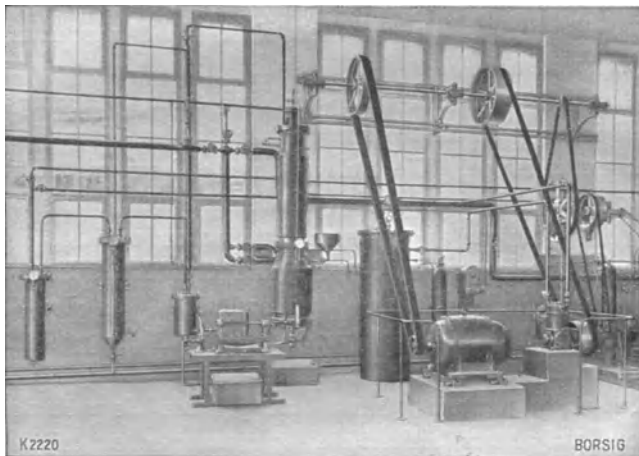


Abb. 255. Versuchsapparatur von Borsig.

Die Abb. 256 gibt den Anlageplan einer Hydrierungsapparatur nach Wurster und Sanger wieder.

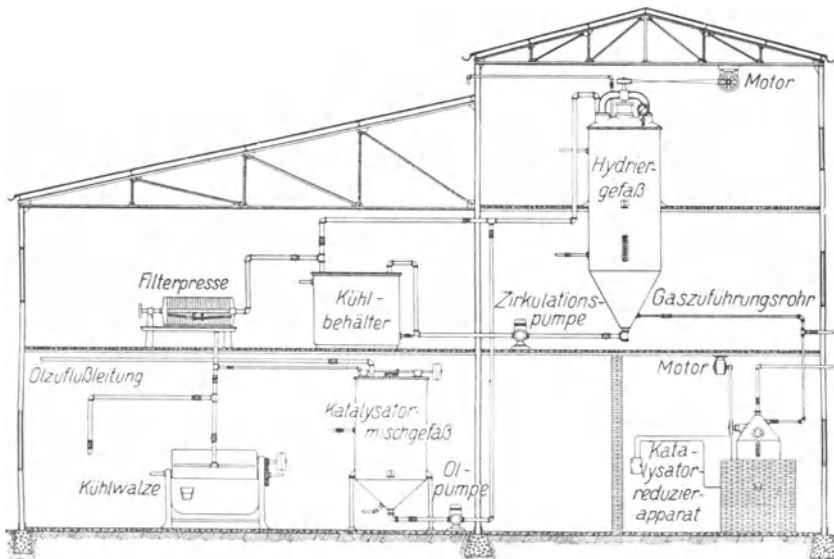


Abb. 256. Anordnung nach Wurster und Sanger.

Es ist am Platze, die Anlagen zur Herstellung des Wasserstoffs kurz zu erwähnen und auch die Anlagen, die die für die Hydrierung nötigen Temperaturen — es kommen in manchen Fällen 250 bis 300° in Frage — schaffen.

Die Gewinnung von Wasserstoff für die in der Technik und besonders der Fetthärtung nötigen großen Mengen geschieht heute entweder auf elektrolytischem Wege dadurch, daß alkalisch gemachtes Wasser zersetzt wird oder mit Hilfe des Kontaktverfahrens, bei dem Dampf auf glühenden Koks geleitet wird. Über die Brauchbarkeit, d. h. über Qualität und Preis des nach beiden Verfahren hergestellten Wasserstoffs sei gesagt: der elektrolytisch hergestellte Wasserstoff ist reiner als der Kontaktwasserstoff, die Gestehungskosten sind aber pro Kubikmeter wegen der viel höheren Stromkosten als auch wegen der teureren Apparatur für gleiche Quantitäten wesentlich größere. Umfangreiche Betriebe arbeiten daher, wo nicht Strom zu ganz abnorm billigem Preise zu haben ist, stets mit Kontaktanlagen. Wichtig ist, daß der Kontaktwasserstoff, der auch mit Schwefelwasserstoff und mit Kohlenoxyd verunreinigt ist, stets einer sorgfältigen Reinigung unterzogen werden muß, um nicht den Katalysator zu vergiften und unwirksam zu machen.

Es sei noch erwähnt, daß die Wiederbelebung gebrauchter Katalysatoren ebenfalls Gegenstand einer ganzen Reihe von Patenten ist. Es handelt sich meist um chemisch physikalische Vorgänge. Es sei auf die folgenden Patente verwiesen. Franz. Pat. 426 343, 465 256; Amer. Pat. 1 022 347, 1 203 233, 1 132 710 und D. R. P. 313 102, 314 685, 324 580, 319 332; Österr. Pat. 81 308.

Die Erzeugung der zur Fetthärtung nötigen Temperaturen — die Anlagen müssen mindestens die Möglichkeit von 300° bieten — besorgte bisher im allgemeinen der Dampf; freies Feuer kam des Anbrennens wegen praktisch nicht in Frage. Die üblichen Hochdruckdampfkessel von 20 Atm. Betriebsdruck geben jedoch in der zu beheizenden Masse nur Temperaturen von 100 bis 180°. Die weitere Erhitzung des Dampfes geschieht in Überhitzeröfen mit sehr schlechter Ausnutzung der Wärme. Bei auf diese Weise auf 300° erhitztem Dampf wird nicht einmal 10 Proz. der Wärme, die das Brennmaterial entwickelt, ausgenutzt. Man ist daher zur Verwendung von Heißwasser übergegangen, die in ökonomischer Hinsicht einen großen Fortschritt darstellt. Nachteilig ist nur, daß Heißwasser bei der Höchsttemperatur von etwa 311° einen Atmosphärendruck von 100 Atm. ausübt. Die Beheizungs Vorrichtung der Hydrierungskessel muß also diesen Druck aushalten können. Die so praktischen doppelwandigen Autoklaven sind dazu nicht benutzbar. Um die Apparatur nicht ins Ungemessene zu verteuern und schwerfällig zu machen, kommen nur Heizschlangen in Frage. Man hat schließlich allseitig beheizte Apparate dadurch hergestellt, daß man die Hochdruckrohre in die Autoklavenwand eingegossen hat. Durch diese sogenannten Frederkingapparate wird an den sonst frei im Autoklaven stehenden Heizrohren ein Anbrennen und Anlegen vermieden. Das ganze Heizsystem besteht

aus zwei Rohrschlangen, von denen die eine im Ofen liegt, wo das Wasser auf die hohe Temperatur erhitzt wird. Infolge der spezifischen Gewichts-differenz in dem einen Rohrschenkel steigt es zu dem Wärmeabgabesystem nach oben, das im Autoklaven liegt. Nachdem es seine Wärme abgegeben und sich abgekühlt hat, fällt es durch den zweiten Rohrschenkel nach unten und kehrt in den Ofen zur Wiedererwärmung zurück. Das überhitzte Wasser gibt in dem zu beheizenden Autoklaven nur einen Teil seiner Wärme ab und kehrt mit dem Rest seiner Wärme zum Ofen zurück, wo nun die abgenommene Wärme wieder hinzugeführt wird (Abb. 257). Bei gut isolierter Rohrleitung geht selbst bei großer Entfernung zwischen Ofen und Apparat sehr wenig Wärme verloren, denn die Temperaturdifferenzen zwischen Ofenausstritt und Apparate-eintritt betragen bei einer Wasserwärme von 300° nur etwa 1° bei je

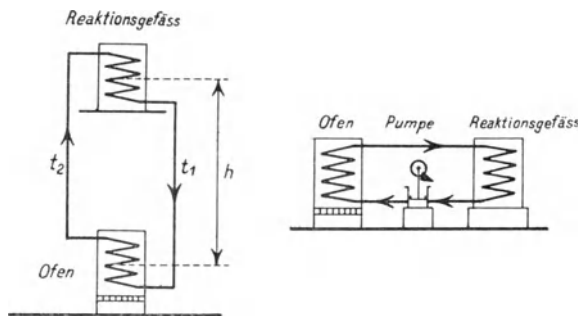


Abb. 257. Heißwasserofen mit eigenem Gefälle und mit Pumpe arbeitend.

10 m Entfernung. Da das Wasser im flüssigen Zustand bleibt, also kein Dampf erzeugt wird, so werden gegenüber der Dampfbeheizung die zur Dampferzeugung nötigen 536 WE. ebenfalls gespart. Das Brennmaterial kann auf 60 bis 75 Proz. seines theoretischen Brennwertes ausgenutzt werden. Wie groß die Differenzen am Brennmaterialverbrauch sind, die sich theoretisch errechnen, mag noch folgendes Beispiel ergeben. Für das Einbringen von 240 000 WE. in eine Flüssigkeit, die auf 300° erhitzt werden sollen, sind bei Verwendung von überhitztem Dampf 1154 kg Kohle, bei freiem Feuer etwa 50 kg Kohle und mit überhitztem Wasser theoretisch nicht mehr, aber praktisch ungefähr 70 bis 80 kg Kohle nötig. Diese Berechnung stimmt mit den Angaben von E. Hausbrand überein, der angibt, daß zur Erhitzung einer Flüssigkeit auf 150° mit überhitztem Dampf von 300° weniger als 10 Proz. des Wertes des Brennmaterials ausgenutzt werden und mehr als 90 Proz. unbenutzt verloren gehen.

Zusammenfassend ergibt sich bei einer Gegenüberstellung von Dampf und überhitztem Wasser folgendes:

Sattdampf	Überhitztes Wasser
<p>1. Dampfkessel stehen meist nur für weniger als 12 Atm. Betriebsdruck zur Verfügung, höchst selten für mehr, maximal für 20 Atm. Bei 12 Atm. Druck erzielt man höchstens 190° im Dampfkessel, also unter günstigsten Umständen 180° im Dampfraum des Heizgefäßes und nur etwa 150 bis 160° in dem zu verarbeitenden Kesselinhalt. (Bei den wenigen existierenden Dampfkesseln von 20 Atm. sind die entsprechenden Temperaturen 170 bis 180°.)</p>	<p>1. Temperaturen sind bis zu 400° spielend leicht und schnell zu erreichen sowohl im Heizwasser, als auch in der zu verarbeitenden Masse. Selbst höhere Temperaturen, bis 450°, sind in entsprechend konstruierten Apparaten leicht zu erreichen.</p>
<p>2. Doppelwandige Gefäße, wie diese oft bei Dampfbeheizung benutzt werden, werden leicht wegen des fortwährenden Temperaturwechsels undicht, der Dampf und das Kondenswasser kommen mit dem zu verarbeitenden Kesselinhalt in Berührung. Dadurch entsteht oft großer Schaden.</p>	<p>2. Undichtigkeiten sind vollkommen ausgeschlossen, da keinerlei Verfälschungen und Vernietungen vorhanden sind. Als Beweis lassen wir die Heizschlangen vor Inbetriebnahme auf 800 Atm. Probedruck prüfen. Unsere Gefäße halten einen 40 mal so hohen Druck aus als die kräftigsten existierenden doppelwandigen Apparate, bieten also unvergleichlich größere Sicherheit.</p>
<p>3. Die Regulierung der Temperatur wäre nur bei Aufstellung eines besonderen Dampfkessels möglich (also hohe Anlage- und Unterhaltungskosten) oder durch Einschaltung eines Reduzierventiles (höchst unwirtschaftlich und unzuverlässig).</p>	<p>3. Allergenaueste Regulierung auf 1° genau, schnellstens und auf einfachste Weise möglich.</p>
<p>4. Der Kohlenverbrauch ist groß, weil nicht nur das Wasser erhitzt werden muß, sondern dieses auch noch in Dampf verwandelt werden muß und die hierzu nötigen 437 WE. keine Temperaturerhöhung bewirken. Außerdem ist die Brennmaterialausnutzung in Dampfkesseln weniger gut als in Heißwasseröfen.</p>	<p>4. Der Kohlenverbrauch ist geringer, weil die zur Überführung des Wassers in Dampf nötige Wärme gespart wird.</p>
<p>5. Große Temperaturverluste in den Dampfleitungen.</p>	<p>5. Minimale Temperaturverluste in den Heißwasserleitungen.</p>
<p>6. Die Erhitzung der Masse dauert außerordentlich lange.</p>	<p>6. Die Erhitzung der Masse geht überraschend schnell vor sich. Sie erfordert kaum die Hälfte der bei Heizung mittels Dampf benötigten Zeit.</p>
<p>7. Die doppelwandigen Gefäße und die Dampfkessel unterliegen der Konzession und Beaufsichtigung durch den Dampfkesselrevisionsverein.</p>	<p>7. Heißwasseranlagen unterliegen dieser Konzession und Beaufsichtigung nicht.</p>

Vergleich zwischen Beheizung durch:

freies Feuer	überhitztes Wasser
1. Die Einhaltung genauer Temperaturen ist sehr schwierig, bisweilen ganz unmöglich.	1. Die Temperatur läßt sich mit größter Leichtigkeit allgeräuestens einhalten, bis auf 1° genau.
2. Die verschiedenen Stellen des Kessels werden auf ganz verschiedene Temperaturen erhitzt. An den Stellen, wo die Flammen oder heißen Feuer-gase hintreffen, findet meist eine Überhitzung statt, während an den Stellen, die nicht direkt von den Flammen getroffen werden, die Heizfläche nur unvollkommen ausgenutzt wird.	2. Alle Teile des Kessels haben ganz genau gleichmäßige Temperatur, und zwar in der Höhe, wie man sie zu haben wünscht. Es ist sogar möglich, auch den Deckel der Kessel oder Pfannen zu beheizen. Dadurch, daß sämtliche beheizten Teile des Apparates die gleiche Temperatur haben, wird die volle Heizfläche ausgenutzt und trotzdem eine lokale Überhitzung vermieden.
3. Die Apparate brennen bei sehr vielen Prozessen sehr schnell durch oder werden undicht.	3. Die Lebensdauer der mit überhitztem Wasser beheizten Apparate ist unbegrenzt.
4. Die Ausnutzung des Brennmaterials ist außerordentlich schlecht.	4. Das Brennmaterial wird so vollkommen ausgenutzt, wie es auf keine andere Weise auch nur annähernd möglich ist. Der Grund liegt darin, daß in unseren Heißwasseröfen diejenige Heizfläche angeordnet ist, die der Menge des pro Zeiteinheit verbrennenden Materials entspricht, während bei direkt befeuerten Kesseln die Heizfläche stets zu klein sein muß, denn man kann sie nicht willkürlich bestimmen, sondern sie ist abhängig vom Kesselinhalt.
5. Bei der Verarbeitung feuergefährlicher Stoffe ist stets Entzündungsgefahr vorhanden, die entweder beim Defektwerden oder durch lokale Überhitzung des Kesselinhaltes hervorgerufen wird oder dadurch, daß irgendwelche feuergefährlichen Stoffe sonstwie an die Feuerung gelangen.	5. Die Feuersgefahr ist vollkommen ausgeschlossen, da der zur Überhitzung des Wassers dienende Ofen beliebig (100 m und weiter) vom Kochgefäß entfernt aufgestellt werden kann. Wärmeverluste nur 3 bis 5° pro 100 m Entfernung. Da also in das Gebäude, in welchem feuergefährliche Stoffe verarbeitet werden, überhaupt kein Feuer gelangt, sondern nur überhitztes Wasser, ist eine Feuersgefahr vollkommen ausgeschlossen.

Vergleich zwischen Beheizung durch:

überhitzten Dampf	überhitztes Wasser
1. Temperaturen von über 300° sind nur schwer zu erreichen.	1. Temperaturen von über 300 bis 400° sind spielend leicht zu erreichen, und zwar nicht nur im Heizmittel, sondern auch in der zu erheizenden Masse. Wir liefern in letzter Zeit Anlagen für Temperaturen bis 400°.
2. Die Regulierung der Temperatur ist ungenau und schwierig.	2. Die Temperatur kann auf 1° genau reguliert werden.
3. Die Erhitzung der Masse dauert außerordentlich lange.	3. Die Erhitzung der Masse geht überaus rasch vor sich. Sie erfordert kaum ein Viertel der bei Heizung mittels überhitzten Dampfes benötigten Zeit.
4. Der Dampfverbrauch ist erschreckend groß, denn überhitzter Dampf ist zwar das beste Betriebsmittel für Dampfmaschinen, aber anerkanntermaßen das schlechteste Wärmeübertragungsmittel.	4. Dampf wird nicht erzeugt und so werden die 437 zur Überhitzung des Wassers in Dampf nötigen Wärmeinheiten gespart. Ersparnis hierdurch etwa 70 Proz. Während überhitzter Dampf, um eine leidliche Heizwirkung zu ergeben, frei ausblasen muß, kehrt das zirkulierende Heizwasser nach Abgabe eines Teiles seiner Wärme beispielsweise von 400 auf 350° abgekühlt wieder in den Ofen zurück und braucht nur eine kleine Wärmemenge von neuem wieder aufzunehmen. Hierdurch weitere Ersparnis. Die Gesamtersparnis gegenüber dem Betrieb mit überhitztem Dampf beträgt etwa 90 Proz. Man braucht also nur den zehnten Teil an Brennmaterial.
5. Die Dampfüberhitzer haben eine sehr kurze Lebensdauer.	5. Die Heißwasseröfen sind fast unverwüsthlich.
6. Man kann überhitzten Dampf nur kurze Strecken fortleiten, weil er sich außerordentlich schnell abkühlt.	6. Überhitztes Wasser kann mehrere 100 m weit fortgeleitet werden, ohne daß man einen wesentlichen Temperaturabschlag bemerkt. (Temperaturabnahme nur etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ der bei überhitztem Dampf eintretenden Temperaturabnahme.)
7. Die Anlage untersteht der Konzession und Beaufsichtigung durch den Dampfkesselrevisionsverein	7. Die Anlage untersteht dieser Konzession und Beaufsichtigung nicht.

Drittes Kapitel.

Fettpaltung.

Allgemeines.

Die tierischen und pflanzlichen Fette sind die Ester der Fettsäuren. Wie man Ester aus Alkoholen und Säuren durch Wasserentziehung synthetisieren, d. h. zusammensetzen kann, ebenso kann man sie wieder durch Wasser in ihre Bestandteile zerlegen.

1. Die erste Notwendigkeit, somit aus Fetten Glycerin und Fettsäuren zu erhalten, ist für jede Zerlegungsweise, für jede Fettpaltung die Gegenwart von Wasser.

2. Der Zerfall — die Spaltung — eines größeren Moleküls, das aus mehreren Radikalen von größerer Atomanhäufung besteht, wird durch Erwärmen des Moleküls, wodurch dieses sich ausdehnt, erleichtert. Die einfachste Methode, Ester zu spalten oder zu verseifen, ist daher die, diese mit Wasser zu erhitzen.

3. Ein Erhitzen mit Wasser im offenen Gefäß ist nur bis etwa 100° möglich. Da das Fettsäuremolekül jedoch eine viel höhere Temperatur braucht, um in seinem molekularen Zusammenhang nennenswert beeinflußt zu werden, so erhitzt man in geschlossenem Gefäße, d. h. praktisch gesprochen unter Druck.

Da eine Reaktion zwischen zwei heterogenen Flüssigkeiten um so schneller bewerkstelligt wird, je mehr Berührungsflächen man zwischen beiden Flüssigkeiten schaffen kann, ja, da die Reaktion vielfach unter sonst gleichen Bedingungen, in ihrer Geschwindigkeit direkt proportional der Größe der sich berührenden Flächen vor sich geht, so ist es klar, daß man Wasser und Öl möglichst gut miteinander mischt. Als besten Grad der Mischung betrachtet man allgemein den, bei dem Öl und Wasser in so kleine Partikelchen oder Tröpfchen zerschlagen nebeneinander liegen, daß die Mischung infolge der veränderten Lichtbrechung weiß erscheint, also eine sogenannte Emulsion bildet, wie dies die Natur uns bei der Milch zeigt.

Die Spaltung der Fette findet in der Technik in der Tat unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte statt. Man spaltet durch Erhitzen, mit Wasser, unter Druck und Mischen. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich nur dadurch, daß bei dem einen das eine Hilfsmittel, wie z. B. Druck, und bei dem anderen das andere Hilfsmittel, möglichste Durchmischung, im Vordergrunde stehen und dem Verfahren den Charakter geben.

Autoklavenspaltung.

Die Fettspaltung durch Wasser dauert sehr lange, da das verdampfende Wasser immer wieder erneuert werden muß. Das Verfahren kommt deshalb für die Technik nicht in Betracht. Man versuchte die Spaltung, wie es bei der Verseifung zur Herstellung von Seife seit altersher geschieht, durch Zuhilfenahme von Basen. Während man zur Herstellung von Seife Ätzalkalien verwendete, bediente man sich bei der Fettspaltung zuerst des Ätzkalks und dann der Magnesia. Man setzte 12 bis 16 Proz. der angewandten Menge Fett Kalk zu, den man mit Wasser bis zur Breikonsistenz gelöscht hatte. Das Kochen geschah in offenen Holzbottichen mit Dampf, das Kochen dauerte zuweilen $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tage. Der Weg von der altmodischen Kalkverseifung zum modernen Autoklavenprozeß ist kurz folgender:

Appert (1823), Manicler (1826) und Berthelot, etwas später, wiesen darauf hin, daß die Zersetzung des Fettes durch hohe Temperatur durchführbar sei bzw. beeilt werde. De Milly zeigte (1852), daß die Wirkungen der hohen Temperatur durch das Hinzufügen geringer Mengen basischer Körper beschleunigt werde, welchen Hinweis J. Pelouz (1855) durch weitere Versuche bestätigte. Bouis, Knapp, Payen, Baudod, Thum und Henriques suchten daraufhin die Vorgänge bei der Autoklavenverseifung wissenschaftlich zu klären. Bornemann und Stiepel arbeiteten in neuerer Zeit weiter.

Die oben erwähnte Form der Autoklavenspaltung durch Erhitzen des Öles oder Fettes mit Wasser unter Druck geht nur langsam vor sich und erreicht auch keine völlige Spaltung. Bei einem der ersten Autoklaven, die diese Mängel abhelfen sollten, wurde das Öl oder Fett zwecks Spaltung in feinen regenartigen Strahlen und unter starkem Druck auf eine in einem mit Dampf von 8 bis 10 Atm. Spannung erfüllten Raum angeordnete Prellwand gespritzt. Das Fett sollte hierbei so vollständig zerstäubt werden, daß gewissermaßen ein Fettnebel entstand, der sich mit dem Dampf aufs innigste vermischte. Eine genügende Spaltung war hiermit noch nicht erreicht, auch alle daran anschließenden Versuche führten zu keinem technisch brauchbaren Verfahren. Man versuchte erneut, die Spaltung ohne Zusätze und bei geringem Druck, sogar bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck durchzuführen. Als die Spaltung förderndes Mittel wird nun auch die Einwirkung von ultravioletten Strahlen¹⁾ angegeben. In der betreffenden Patentschrift ist nicht ausgeführt, wie lange die Belichtungsdauer bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur anhalten muß, um einen dem üblichen Autoklavenverfahren

¹⁾ D. R. P. 357 695, 8. Febr. 1921 [30. Aug. 1922].

entsprechenden Spaltungsgrad von 94 bis 95 Proz. zu erreichen. Es wird nur gesagt, daß es dadurch selbstverständlich möglich sei, eine gute Qualität und eine gute Farbe der Fette zu erreichen. Ebenfalls würden bei dieser Behandlung, da ein Zusatz von Chemikalien oder sonstigen Produkten nicht in Frage käme, Fettsäure- oder Glycerinverluste vermieden. Man hat noch nicht gehört, ob das Verfahren irgendwo praktisch durchgeführt worden ist.

Das Ausführungsbeispiel des Patents lautet: 250 kg Tran werden in Gegenwart von 50 kg Wasser in einem Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck der Belichtung von ultravioletten Strahlen ausgesetzt. Bereits nach kurzer Zeit haben sich Fettsäuren und Glycerin gebildet, worauf man den Inhalt des Autoklaven in einen anderen Autoklaven leitet, um ihn hier absetzen zu lassen. Durch einfaches Absetzen werden dann die Fettsäuren von dem Glycerinwasser, welches je nach Art der Fette mehr oder weniger Bé-Grade enthält, getrennt, worauf dann in der bekannten Art die Fettsäuren vollkommen wasserfrei und das Glycerin im Vakuumverdampfer auf 28° Bé eingedampft werden.

Ein Fett- und Ölsplattverfahren ohne Zusatz von Chemikalien, lediglich durch Wasser hat sich E. Böhm¹⁾ schützen lassen. Er will damit eine helle, dem Neutralöl oder Fett entsprechende Fettsäure erzielen. In dem Patent heißt es:

Der erzielte Spaltungsgrad ist bei gleichzeitig geringer Spaltungsdauer von nur 1 bis 3 Stunden sehr hoch und beträgt im Durchschnitt etwa 95 Proz. Dieser Erfolg wird dadurch erzielt, daß der Druckbehälter unter völliger Luftverdrängung mit dem Fett oder Öl und mit Wasser vollständig angefüllt, die Fett- oder Öl-Wassermischung alsdann, nachdem der Druckbehälter hermetisch verschlossen ist, unter Aufrechterhaltung einer innigen Emulsion durch indirekte Beheizung auf über 200° erhitzt und unter einem solchen Überdruck gehalten wird, daß sich in dem Druckbehälter kein Wasserdampf entwickeln kann. Die schädliche Berührung von Luft und Wasserdampf mit dem Fett oder Öl während der Spaltung wird dadurch vermieden.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich eines z. B. horizontal liegenden Autoklaven. Das Druckfaß, das ebenso wie alle sonstigen inneren Teile aus von Fettsäure nicht angreifbarem Metall besteht, ist mit einer Panzerung versehen, um dem hohen Überdruck widerstehen zu können. Im Innern des Druckfasses ist ein aus einer Doppelschnecke bestehendes Rührwerk angeordnet, das durch die Welle mit einer hohen Umdrehungsgeschwindigkeit, etwa mit 200 bis 300 Umdrehungen in der Minute, angetrieben wird und den Apparat völlig ausfüllt,

¹⁾ D. R. P. 292496, 25. Nov. 1913 [14. Juni 1916].

damit alle Teile der Füllung einer innigen Mischung unterworfen werden. Die beiden Schnecken sind so gestaltet, daß die eine Schnecke unmittelbar mit der Welle verbunden ist, während die entgegengesetzt hierzu gerichtete Schnecke mit ihrer Innenkante nicht bis zur Schneckenwelle, dagegen mit ihrer Außenkante nahezu bis zur Behälterwandung reicht. An einem Ende des Druckfasses ist eine Heizschlange angeordnet, die mit einem Heißwasserofen verbunden ist und in welche an einem Ende auf über 200°C überhitztes Wasser ein- und am andern Ende austritt. Das Druckfaß ist noch mit einem Zulauf g für die Füllung mit Öl und Wasser und mit einem Ablauf für die Entleerung versehen. Zu- und Ablauf sind hermetisch verschließbar. Das Innengefäß und die Doppelschnecke bestehen aus Aluminium, die Heizschlange aus mit Aluminium überzogenem Eisen, die übrigen Teile aus Bronze.

In Ausübung des Verfahrens werden z. B. 5000 kg Öl und 5000 kg Wasser in das Druckfaß gebracht, und zwar so, bis das letztere überläuft und somit voll gefüllt und alle Luft verdrängt ist. Das Druckfaß

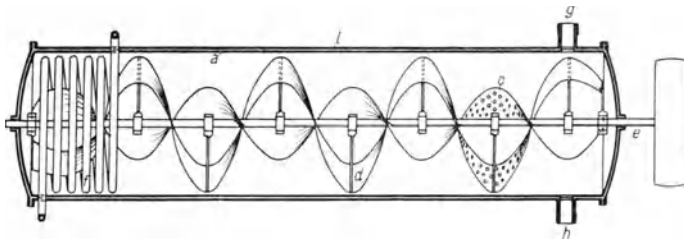


Abb. 258. Druckspalter nach E. Böhm.

wird nun dicht abgeschlossen, und es wird durch die Heizschlange über 200° erhitztes Wasser hindurchgeleitet. Gleichzeitig wird das Rührwerk angestellt. Die im Druckfaß befindliche Öl-Wassermischung wird dadurch auf über 200° , z. B. 220 bis 240°C , erhitzt und gleichzeitig unter einen Druck von etwa 25 bis 35 Atm. gesetzt. Dadurch, daß das Druckfaß voll gefüllt ist und die Masse einem so hohen Druck ausgesetzt wird, wird eine Dampfbildung vermieden. Durch das etwa 200 bis 300 Umdrehungen machende Rührwerk wird die Masse unter dem hohen Druck einer intensiven Mischung unterworfen, so daß eine innige Emulsion entsteht. Je nach Art und Beschaffenheit des Öles ist die Zerlegung, wie oben bemerkt, in 1 bis 3 Stunden beendet, und der Spaltungsgrad beträgt dann durchschnittlich 95 Proz. Die Fettsäure selbst ist hell und dunkelt nicht nach, so daß sie für alle technischen und industriellen Zwecke verwertbar ist.

Das Glycerinwasser, das oft mehrere Arbeitsgänge hindurch ohne Erneuerung im Druckfaß bleiben kann, wird nach genügender Anreicherung mit Glycerin abgezogen und in bekannter Weise durch Verdampfen auf Glycerin verarbeitet, ohne daß es einer vorherigen chemischen Reinigung bedarf.

E. Böhm¹⁾ konstruierte dann eine Vorrichtung zum ununterbrochenen Spalten von Fetten, die auf dem alten Gedanken beruht, die Laboratoriumsversuche im Bombenrohr technisch ununterbrochen durchführbar zu machen. Die Apparatur ist so durchgearbeitet, daß keine unmittelbare Erhitzung des Spaltrohres stattfindet.

Die Erwärmung erfolgt hier vielmehr durch ein Wasser- oder Dampfbad. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß als Spaltrohr nur ein dünnwandiges Aluminium- oder Kupferrohr benutzt wird, das durch eine Rohrleitung mit zwischengeschaltetem Quecksilber- oder Ölverschluß mit dem das Spaltrohr umgebenden Wasser- oder Dampfbad verbunden ist, wodurch Druckausgleich an seiner gesamten Außen- und Innenfläche erreicht und fernerhin verhindert wird, daß der Inhalt des Spaltrohres und des Mantels in Berührung kommen.

Das Spaltrohr kann geradlinig oder zur Erzielung eines größeren Raumes als Rohrschlange verlaufen. Auch läßt sich in gleicher Weise

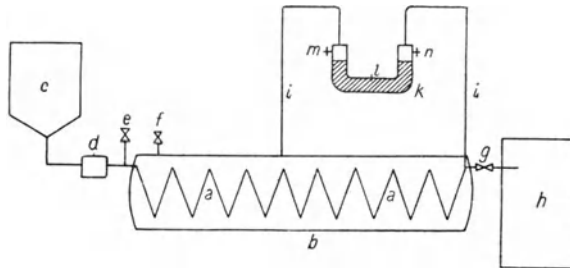


Abb. 259. Kontinuierliche Spaltanlage nach E. Böhm.

ein Rohrbündel verwenden, das sich am Ein- und Austritt aus dem Mantelgefäß zu einem einzigen Rohr vereinigt. Das Mantelgefäß besteht aus druckfestem Stoffe, vorzugsweise Schmiedeeisen.

Das Rohr besitzt an seinem Ende ein Ventil, das auf bestimmte Druckbelastung eingestellt werden kann. Das emulgierte Gemisch von zu spaltendem Fett und Wasser, welchem in üblicher Weise ein Katalysator zugefügt werden kann, wird unter Druck in das Rohr eingeführt und dieses alsdann erhitzt. Sobald in dem Rohr ein bestimmter Druck, z. B. von 100 Atm., überschritten wird, öffnet sich das Austrittsventil, und der Inhalt entleert sich in dem Maße, wie das Rohr aus einem Füllbehälter mittels Druckpumpe unter gleichbleibendem Druck nachgefüllt wird.

In der Zeichnung ist die Erfindung in beispielsweise Ausführung form schematisch veranschaulicht (Abb. 259).

a ist das spiralförmig gebogene Spaltrohr, das von dem Mantelgefäß *b* eingeschlossen ist. Aus dem Vorratsgefäß *c* wird das emulgierte Gemisch von Fett, Wasser und Katalysator mit der Druckpumpe *d* in

¹⁾ D. R. P. 361321, 15. Mai 1920 [12. Okt. 1922].

das Spaltrohr *a* gedrückt. Zwischen *d* und *a* ist der Füllhahn *e* und an *b* der Füllhahn *f* angebracht. Das gespaltene Fett verläßt *a* durch das Druckventil *g* und gelangt dann in den Behälter *h*. *a* und *b* sind durch die Rohrleitung *i* verbunden, in welche das U-förmige Gefäß *k* eingeschaltet ist; dieses ist mit dem Quecksilberschluß *l* versehen. *k* steht durch die Regelungshähne *m* und *n* mit der Außenwelt in Verbindung.

Die Anwendung der Vorrichtung ist folgende:

Die Rohrschlange *a* und das Mantelgefäß *b* sowie die Rohrleitung *i* werden bei geöffneten Hähnen *m* und *n* vollständig mit Wasser gefüllt. Alsdann werden die Füllhähne *e* und *f* geschlossen und die Vorrichtung erhitzt. Das Wasser dehnt sich durch die Erwärmung aus und tritt zum Teil durch die Hähne *m* und *n* aus. *m* und *n* werden so geregelt, daß die Quecksilberfüllung *l* möglichst im Gleichgewicht bleibt. Ist die gewünschte Temperatur mit entsprechendem Druck erreicht, so werden *m* und *n* geschlossen. Hierauf wird die Druckpumpe *d* in Gang gesetzt und das Füllgut aus *c* durch *a* gegen *g* gedrückt, wobei sich infolge der Druckerhöhung das entsprechend eingestellte Druckventil *g* selbsttätig öffnet und den Austritt des Wassers gestattet. Gelangt das Füllgut bis an die Rohrleitung *i*, so kann es wegen des hierin herrschenden Gegendrucks nicht in *i* eintreten, sondern wird durch *g* entweichen, da der Druck im System durch die Druckpumpe höher gehalten wird, als der Belastung von *g* entspricht. Der durch die Druckpumpe *d* einerseits und das Ventil *g* andererseits beeinflusste Druck verteilt sich durch die Rohrleitung *i* gleichmäßig auf Spaltrohr, Mantelzwischenraum und Verbindungsleitung *i* nebst eingeschaltetem Gefäß *k* und entlastet die Wandung von *a* hierdurch vollständig. Durch Regeln der Pumpe *d* läßt sich die Durchgangsgeschwindigkeit des Füllgutes durch *a* entsprechend der erforderlichen Dauer der Fettspaltung verschieden gestalten.

Praktische Ergebnisse mit diesem Verfahren liegen noch nicht vor. Die Technik arbeitet daher immer noch durch Erhitzen unter Druck mit Zusatz spaltungsfördernder Mittel.

Als spaltungsfördernde Mittel kommen zusammenfassend in Frage: Ätzkalk (weniger gebraucht). Magnesia, deren Zusatz W. Freestone sich als erster im Jahre 1884 hat patentieren lassen. Der Prozentsatz der Magnesia, die am besten als frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd in Anwendung kommt, wird mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Proz. angegeben. Barium- und Strontiumoxyd, die in gleichen Mengen zugesetzt wurden. Ihr Gebrauch wurde wieder eingestellt, da beim Nachbehandeln mit Schwefelsäure unlösliche Sulfate gebildet werden. Zinkoxyd, Zinkstaub und Zinkasche. N. Michaud, E. Boullain und F. Michaud haben sich die Verwendung 1882 patentieren lassen. Zusatz $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{3}$ Proz.

V. Litzemann ist 1893 ein engl. Patent auf Mischungen, die aus Zink und geringen Mengen Zinkoxyd bestehen, erteilt worden. O. Baujard hat ein amer. und engl. Patent auf den Zusatz von 0,2 bis 0,3 gepulverten Zink, also Zinkstaub.

Versucht wurde Manganoxyd und Aluminiumverbindungen und Natriumaluminat. W. Schrauth schlug Blei vor. Ammoniak ist Gegenstand eines 1882 von Ch. Violette und A. Buisine genommenem

Patents. Von allen Mitteln haben sich Magnesia und Zinkoxyd am meisten bewährt.

Aber nicht nur die Basen, sondern auch die Säuren hat man als spaltungsbeschleunigende Mittel herangezogen. F. Nitsche hat schon 1876 Fette bei der üblichen Spannung von 8 bis 9 Atm. mit 1 Proz. Schwefelsäure gespalten. Nach seiner Behauptung sollen nach 12 Stunden nur noch 2,8 Proz. Fett und nach 17 Stunden 0,96 Proz. Fett unzerstört gewesen sein.

A. Stein, J. Berge und A. de Roubaix empfehlen nach ihrem Patent schweflige Säure. Sie setzen 2,5 bis 3 Proz. zu und erhitzen auf 170 bis 200°. Es wurden ferner Fettsäuren, fettsaure Salze, wie Zink und Magnesiaseifen als Katalysator, vorgeschlagen.

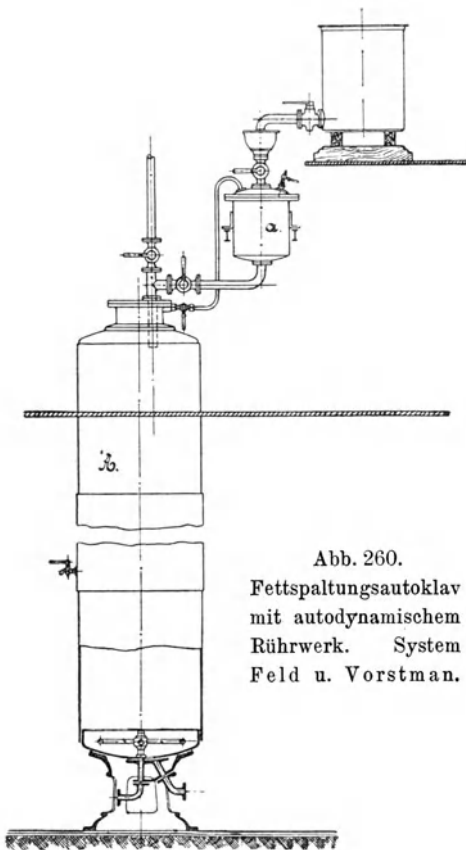


Abb. 260.
Fettspaltungsautoklav
mit autodynamischem
Rührwerk. System
Feld u. Vorstman.

Technik und Apparatur. Zum Spalten verwendet man am besten stehende Autoklaven zylindrischer Form (Abb. 260). Am Boden des Autoklaven *A* wird der Dampf zentral zugeführt. Ein durch den Dampfdruck bewegtes Kreuz verteilt den Dampf und rührt die Masse nach Möglichkeit durch. Mit dem Autoklaven steht ein kleines Gefäß *a* in Verbindung, das die Aufschwemmung des die Spaltung beschleunigenden Mittels abzumessen gestattet, das in dem darüber stehenden Behälter gespeichert ist. Es gibt Autoklaven aus Eisen. Da Eisen von der Fettsäure angegriffen wird, findet eine starke Dunkelfärbung der Fettsäure statt. Man verwendet deswegen heute auch schon Spezialguß-

sorten, Kupfer und auch Aluminium, die dem Angreifen durch die Fettsäure nicht so ausgesetzt sind. Man hat auch eiserne Autoklaven mit Blei oder Kupfer ausgeschlagen.

Die Einwirkung des Autoklavengemisches auf Metall wird durch einen Versuch von Marazza erläutert, bei den am Rührwerk eines Autoklaven befestigte Stücke verschiedener Metalle in einem Monat an Gewicht verloren hatten: Blei 6, Stahl 6, Zinn 4,8, weiches Gußeisen 3,4, Bronze 0,3, weißes Gußeisen 0,0, Rotkupfer 0,2, Gelbkupfer 0,1 Proz.

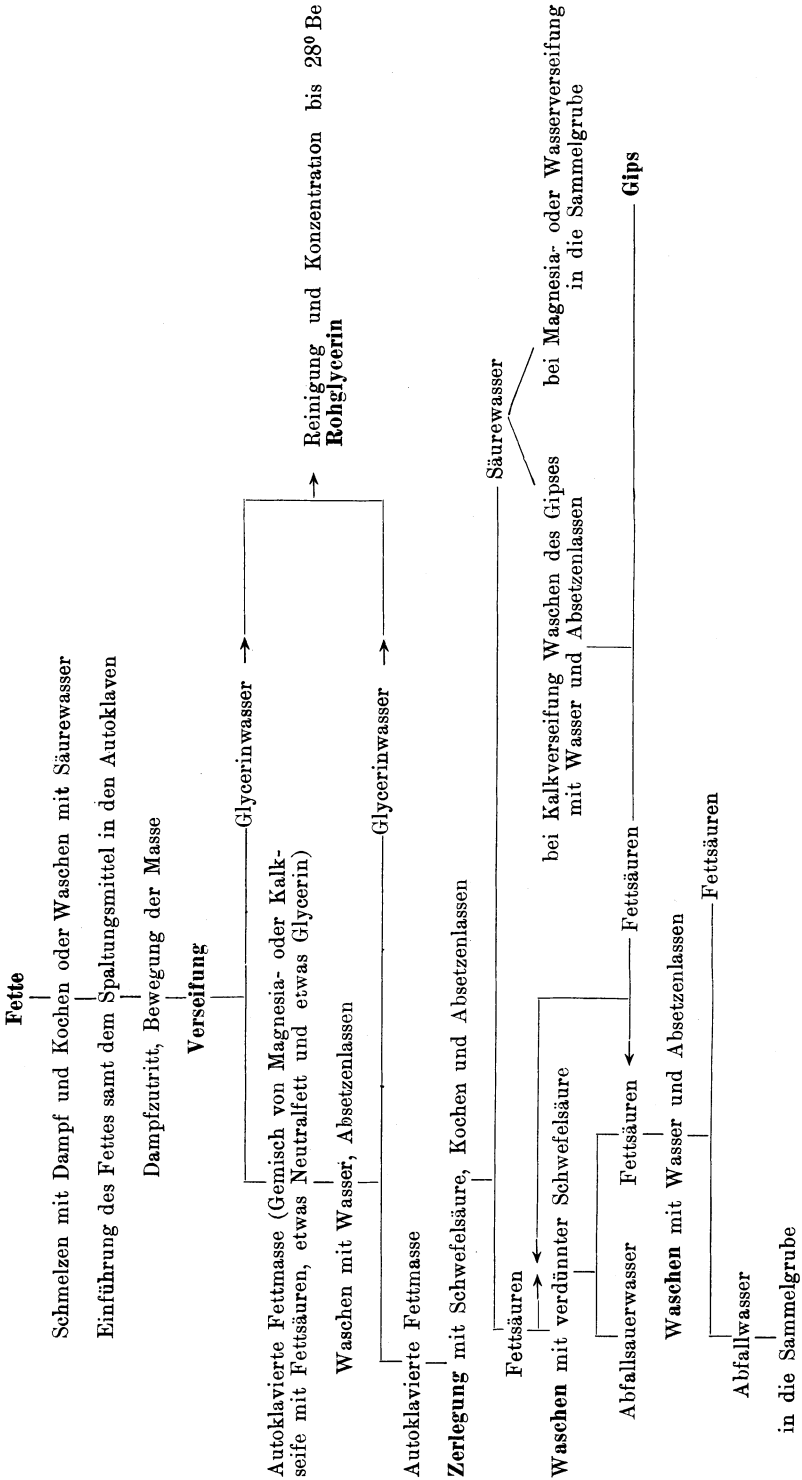
Ob und welche Abnutzung bei der Fettspaltung die modernen Sorten Gußeisen und Stahl, die Krupp und andere Firmen als säurefestes Material empfehlen, erfahren, steht noch nicht fest.

Donath sagt schon 1895, daß Aluminium gegen Fettsäuren auch in der Wärme und bei Luftzutritt äußerst widerstandsfähig sei, obwohl das damalige Aluminium noch nicht technisch so vollkommen hergestellt wurde wie heute. Trotzdem die Angaben Donaths, von Pastrovich und Heller bestätigt, heute nicht mehr allgemein anerkannt sind, so baut man doch noch Fettsäuredestillationsanlagen, besonders die Helme und die Kühler, aus Aluminium. Über die Ursachen der an den Apparate-teilen aufgetretenen Korrosion bestehen noch Unklarheiten. Bei dem ständigen Betriebsdruck von 8 bis 10 Atm. muß die Ausrüstung des Autoklaven, die Blechdicke, eine entsprechende sein. Es ist selbstverständlich, daß die Armatur die zum Arbeiten unter Druck vorgeschriebenen Sicherheitsvorrichtungen, Manometer und einstellbares Ventil, aufweist. Die Dampfzuleitung geschieht entweder von unten, wie bei dem nach Lach erbauten Autoklaven, oder von oben, wobei das Dampfverteilungsrohr bis zum Boden des Autoklaven reicht. Da die Dampfrührung selbst mit dem turbinenartigen Dampfrührwerk von Lach nur eine verhältnismäßig schwache ist, sind auch Autoklaven mit Rührwerk konstruiert worden. Die Schwierigkeiten der Dichtung haben die Konstruktionsfirmen jedoch von einem Rührwerk wieder abkommen lassen. Selbst ganz moderne Anlagen in Amerika begnügen sich mit einfachen Autoklaven ohne Rührwerk. Dennoch sollte man die Versuche nicht aufgeben, brauchbare Autoklaven mit Rührwerken, sogar mit verhältnismäßig hoher Tourenzahl von 100 bis 120 Umdrehungen in der Minute, zu schaffen, da durch diese nicht nur eine zeitliche Beschleunigung, sondern auch ein höherer Spaltungsgrad erreicht wird; bei 8 Atm. in nicht mehr als 12 Stunden eine 97- bis 98proz. Spaltung.

Die Arbeitsweise des Autoklaven. Die Fette finden sich geschmolzen in doppelwandigen Vorratsbehältern. Sie werden in den Autoklaven eingefüllt, nachdem sie auf Klarheit und Verunreinigungen geprüft worden sind. Nicht erstklassige Fette, wie Abfallfette, werden vor der Spaltung raffiniert. Vor dem Einfüllen wärmt man den Autoklaven durch Einlassen von Dampf an und läßt das entstehende

Kondenswasser wiederholt ab, wodurch in gewissem Maße eine Reinigung des Autoklaveninnern stattfindet. Nach dem Einfließen des Öles setzt man den vollen Druck des Dampfkessels, üblicherweise aber nicht mehr als 10 Atm., auf den Autoklaven. Um den Neueintritt von Dampf zu ermöglichen und zugleich durchzurühren, bleibt der am Deckel des Autoklaven befindliche Lufthahn zum Dampfaustritt ständig etwas geöffnet. Aus dem über dem Autoklaven stehenden Mischgefäß wird vor dem Einfüllen so viel von der Anschwemmung aus Magnesia oder Zinkoxyd zugegeben, daß der Prozentsatz $\frac{1}{2}$ bis 1 Proz. bei Magnesia und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Proz. bei Zinkoxyd, berechnet auf das Spaltgut, beträgt. Die Dauer der Spaltung ist je nach dem Öl sehr verschieden und beträgt, um eine 95- bis 96proz. Spaltung zu erreichen, 3 bis 14 Stunden. Wesentlich ist, wie stark man den Dampfdurchgang durch den Autoklaven gestaltet, je mehr Dampf man durchläßt, eine desto intensivere Mischung findet statt. Von ihr hängt die Reaktionsdauer in hohem Maße ab. Ein Rührwerk, das eine intensive Emulsionierung besorgt, setzt daher den Dampfverbrauch sehr stark herab und verbilligt das Verfahren bedeutend, wenn auch der Abdampf vielfach für die Glycerinkonzentration verwendet wird. Während der Spaltung wird durch einen seitlichen Probehahn Material entnommen und im Laboratorium auf den Spaltungsgrad fortlaufend geprüft. Steigt dieser innerhalb einer Stunde nicht mehr, hat man wie gesagt doch mindestens 96 bis 98 Proz. erreicht, so wird der Dampf abgestellt, der Druck auf 3 bis 4 Atm. abgelassen und der Inhalt des Autoklaven in das sogenannte Ausblasereservoir gedrückt, wo das Absetzen des Glycerinwassers stattfindet. Das Ausblasereservoir ist nur lose durch eine Dunsthaube abgeschlossen, da die heiße Autoklavenmasse, besonders bei minderwertigen Fetten, stark riechende Dämpfe abgibt. Das Absetzgefäß ist meist konisch, um eine möglichst scharfe Trennung von Glycerin und Fettsäure zu ermöglichen. Sollte die Masse, wie es manchmal bei sehr minderwertigen Fetten, z. B. Tranen, vorkommt, emulgiert bleiben, so gibt man kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure zu und läßt etwas Dampf durchtreten. In der gleichen Weise verfährt man, wenn sich zwischen Fettsäureschicht und Glycerinwasser eine größere Emulsionsschicht bildet, die nicht verschwinden will. Das sich unten absetzende Glycerinwasser wird aus dem Ausblasegefäß in Klärreservoir abgelassen. Die Fettsäure versetzt man nochmals mit etwa 10 Proz. oder, wenn gutes Material verarbeitet wurde, auch weniger Wasser und siedet sie aus, um das in den Fettsäuren noch zurückgebliebene Glycerin auszuwaschen. Das Waschwasser wird dem Glycerinwasser zugegeben. Mit den Autoklavenspaltanlagen ist zur Ausnutzung des Dampfes stets die Konzentrationsanlage für Glycerin verbunden. Hefter gibt für die einzelnen Operationen folgendes Arbeitsdiagramm:

Arbeitsdiagramm der Autoklavenverseifung.



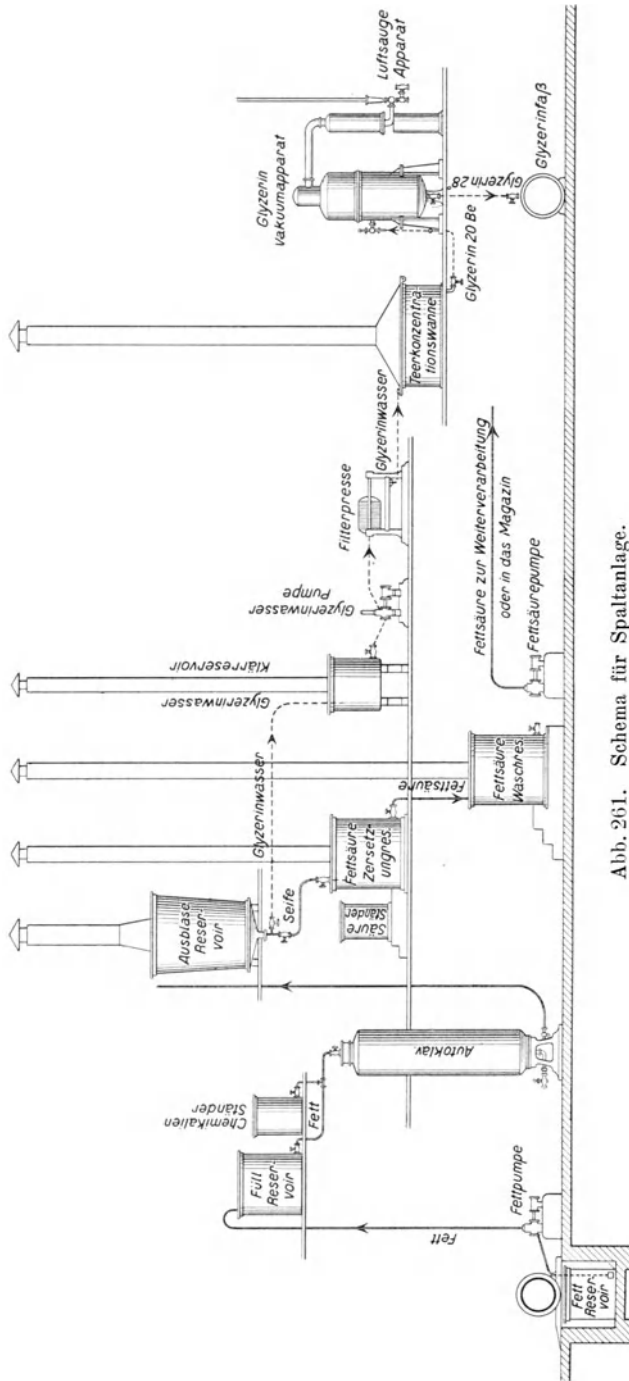


Abb. 261. Schema für Spaltanlage.

In der Abb. 261 ist ein Schema für eine Autoklavenspaltanlage wiedergegeben; der Gang der Spaltung ist deutlich ersichtlich. Die Abb. 262 zeigt eine Transpaltanlage.

Zur Berechnung der Betriebskosten der Autoklavenspaltung hat Bela Lach Tabellen aufgestellt, die, wenn auch veraltet, auch heute noch als Relativzahlen einen gewissen Wert besitzen.

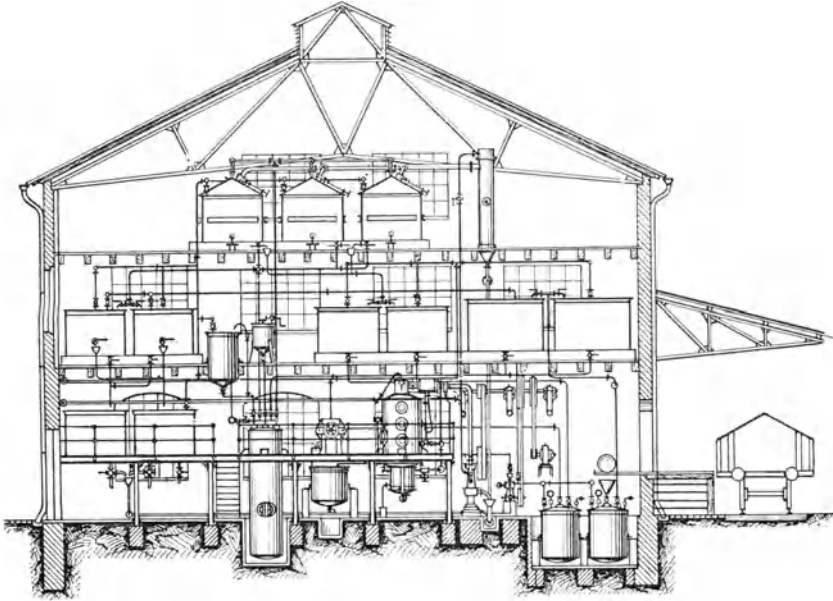


Abb. 262. Transpalt- und Konzentrationsanlage.
System Schlotterhose & Co.

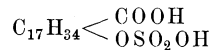
Bornemann hat zu den in der Technik nötigen Berechnungen bei der Spaltung Formeln niedergelegt. Diese Formeln unter Erklärung der zu suchenden Unbekannten sind:

- M = Molekulargewicht der Fettsäuren,
- M_1 = Molekulargewicht des dazugehörigen Fettes,
- V = Verseifungszahl der technischen Fettsäuren,
- E_1 = Esterzahl der technischen Fettsäuren,
- N = Neutralisations- oder Säurezahl der technischen Fettsäuren,
- K = Gramm-Molekel Ätzkali = 56 g,
- $Z = M_1 - 3M = 38$,
- a = Proz. wirkliches Fett
- b = Proz. Unverseifbares
- } im technischen Fette,
- C = zersetztes Fett in Proz. vom wirklichem Fette,
- C' = zersetztes Fett in Proz. vom technischen Fette,
- y = Proz. Fettsäure,
- y_1 = Proz. unzersetztes Fett
- y_2 = Proz. Unverseifbares
- } in der technischen Fettsäure.

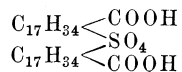
Gesucht	Gegeben	Nummer der Gleichung	Gesuchte Formel
V	N, E	2	$V = N + E$
C	N, V	6	$C = \frac{100 N}{V}$
M	y, N	7	$M = \frac{10 K y}{N}$
M_1	y_1, E	8	$M' = \frac{30 K y_1}{E}$
y	E, N, V	9	$y = \frac{(3000 K - Z E) N}{30 K V}$
y	E, C	9	$y = \frac{(3000 K - Z E) C}{3000 K}$
y	E, N, V, y_2	13	$y = \frac{[30 K (100 - y_2) - Z E] N}{30 K V}$
y_1	y	10	$y_1 = 100 - y$
y_1	N, E, V	10	$y_1 = \frac{(3000 K + Z N) E}{30 K V}$
y_1	y, y_2	14	$y_1 = 100 - (y + y_2)$
a	N, y_2	11	$a = \frac{100 [30 K (100 - y_2) + Z N]}{3000 K + Z N}$
b	N, y_2	12	$b = \frac{3000 K y_2}{3000 K + Z N}$

Säurespaltung.

Die Spaltung der Fette mittels Schwefelsäure: Die Theoretiker sind sich über das Wesen und über die chemischen sogenannten intermediären Vorgänge bei diesem Prozeß, noch nicht einig. Die einen behaupten, daß dieser ebenfalls ein katalytischer Vorgang sei, während die anderen sagen, daß den dabei entstehenden geringen Mengen von Fettsulfosäure die Hauptwirkung zukomme. Benedikt hat schon 1886 nachgewiesen, daß bei der Spaltung in geringeren Mengen der Schwefelsäureester der Oxystearinsäure erzeugt wird, dem er die Formel



gibt. Dubovitz kommt später zu folgender Formel für die entstehende Sulfosäure:



Achard ist einer der ersten, der sich mit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fette befaßt hat. Er beobachtete 1777, daß beim Vermischen von Ölen mit konzentrierter Schwefelsäure ein Erhitzen und Aufschäumen erfolgt, schweflige Säure sich bildet, das Fett selbst teilweise verkohlt und in Weingeist löslich wird. Lefevre wiederholte die Versuche mit Talg 1829 und meinte, daß der Talg in Fettsäure sich umwandle. Fremies führte in seiner Abhandlung über

den gleichen Gegenstand 1836 klar aus, daß Fette mit Schwefelsäure in Glycerinschwefelsäure und Sulfofettsäure übergehen, und daß kochendes Wasser diese Verbindungen in Schwefelsäure, Glycerin und Fettsäuren zerlegt. Die Versuche der drei Franzosen machten sich die Engländer Delianson Clark in einem Patent 1840, Colyn Jones durch ein solches 1842 und Colyn Jones und Ferg. Wilson ebenfalls 1842, Ferg. Wilson und Gwynne 1843 und 1844 und die gleichen mit Pillan Wilson Ende 1844 zunutze.

Technik. Die Technik zerfällt in zwei Teile, in die Vorreinigung der Fette und in die Spaltung selbst.

Da durch den Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure Eiweiß, Schleimstoffe und sonstige leicht oxydierbare Verunreinigungen bei der Schwefelsäurespaltung eine starke Dunkelfärbung verursachen, so ist es selbstverständlich, daß man diese nach Möglichkeit vorher beseitigt, weil man ja für die Schwefelsäureverseifung an sich nur minderwertigere Fette nimmt. Die direkte Schwefelsäurespaltung wird, nachdem heute das Twitchellverfahren an seine Stelle getreten ist, nur noch selten durchgeführt. Es besteht seinem Wesen nach darin, daß man dem Fett 4 Proz. konzentrierter Schwefelsäure zurührt und das Gemisch je nach der Temperatur eine entsprechende Zeit stehen läßt. Für das Durchmischen mit der Säure sind die verschiedensten Mischapparate gebaut worden. Auf die Wandlungen, die das Verfahren durchgemacht hat, im einzelnen einzugehen, kann bei der geringen Bedeutung für die heutige Praxis verzichtet werden. Braconnot, Chevreul und Fremy haben zuerst festgestellt, daß schon eine kurze Berührung der Schwefelsäure mit dem Fette Spaltung verursacht. Knab baute darauf 1854 sein praktisches Verfahren, indem er auf 120° erwärmtes Fett mit der Hälfte der Gewichtsmenge mischte und eine Minute einwirken ließ. Der hohe Prozentsatz an Schwefelsäure wurde später auf 4 bis 6 Proz. reduziert. Da die beiden Komponenten Schwefelsäure und Fett verschiedenes spezifisches Gewicht haben, so lag es nahe, für die technische Durchführung die Apparate besonders daraufhin zu konstruieren, daß eine innige und gleichmäßige Mischung ermöglicht wurde. Petit, Droux, Engelhardt, Lach, Michel haben derratige in der Form mehr oder minder komplizierte Sulfurationskessel konstruiert. Die jetzt zur Sulfurierung gebrauchten Apparate sind einfach innen verbleite Kessel, die, um ein Herausspritzen zu vermeiden, abgedeckt sind, und die ein intensives Rührwerk, das wirklich mischt, eingebaut enthalten. Das Öl wird in die Kessel eingefüllt und dann auf die angewandte Temperatur erwärmt. Die Temperatur, mit der gearbeitet wird, ist sehr verschieden, liegt aber im allgemeinen zwischen 100 und 120°. Ist diese erreicht, so werden 4 bis 5 Proz. konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und 1 bis 2 Stunden gerührt. Über den Spaltungsgrad bei

verschieden konzentrierter Säure sowie mit Salzsäure und Katalysator und bei verschiedener Einwirkungsdauer hat Lewkowitsch seine Versuchsergebnisse in vorstehenden Tabellen zusammengestellt.

Nach genügend langer Einwirkungsdauer wird die Masse mit Wasser in verbleiten Holzbottichen mit offener Dampfschlange aufgekocht, wobei eine Zersetzung der gebildeten Sulfosäure stattfindet. Das Gemisch läßt man in verbleite Absetzbottiche, wo es sich in dunkle Fettsäuren, in das stark saure Glycerinwasser und in mehr oder minder große Mengen Teer trennt. Das Verfahren hat insofern Bedeutung gehabt, als bei dem Säureverfahren eine Umwandlung flüssiger Fettsäuren in feste stattfand, so besonders der Ölsäure in Oxystearinsäure. Die größere Ausbeute an festen Fettsäuren, der allerdings eine geringere Ausbeute an Gesamtfettsäure gegenübersteht, wurde von Rosauer eingehend bearbeitet. Im Abschnitt Aufarbeitung der Fettsäuren wird noch näher hierauf einzugehen sein.

Twitchellspaltung.

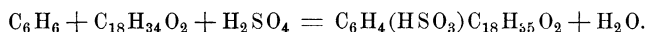
Das Twitchellverfahren ist nichts anderes als eine Modifikation der Säurespaltung. Es besteht im Zusatz von Sulfosäuren. Diese Sulfosäuren unterscheiden sich prinzipiell in ihrer Wirkung dadurch, daß sie länger als die bei der Säurespaltung entstehenden Sulfosäuren beständig sind. Über die Art der Wirkung gehen die Meinungen auseinander, auch die Erklärung des Erfinders selbst befriedigt nicht.

Wesen und Herstellung der Spalter. Die gebräuchlichen Spalter sind die Sulfosäuren. Der Twitchellsalter ist wesentlich nur in den Patentschriften behandelt worden. Da alle sonst in der Literatur in dieser Sache geschehenen Veröffentlichungen ungenau und vielfach bestritten sind, so erscheint es, um dem Leser eine einigermaßen feste Grundlage zu schaffen, angebracht, die Originalpatente wenigstens im Auszug wiederzugeben. Das grundlegende Patent Twitchells¹⁾ stammt aus dem Jahre 1898; er sagt darin über das Spaltemittel und über die damit auszuführende Spaltung folgendes:

Zur Herstellung dieser neuen Verbindung mischt man eine Fettsäure, beispielsweise Handelsölsäure, mit irgend einem Gliede der aromatischen Reihe, wie z. B. mit Benzol, Phenol, Naphthalin usw., im wesentlichen in ihren Molekulargewichten entsprechenden Mengen, da dieses Verhältnis die besten Resultate ergibt. Hierauf wird das Gemisch mit Schwefelsäure behandelt und stehen gelassen, bis sich die Reaktion vollzogen hat. Dann wird zur Auswaschung der überschüssigen Schwefelsäure Wasser zugegeben, worauf die gebildete Verbindung sich als ein klares Öl an der Oberfläche der Säure abscheidet und zur Weiter-

¹⁾ D. R. P. 114491, 6. März 1898 [25. Okt. 1900].

verwendung leicht entfernt werden kann. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach den Angaben des Erfinders nach folgender Gleichung



Das so erzeugte Öl ist eine wohlausgesprochene chemische Verbindung und bildet eine Verbindung des Schwefelsäureradikals mit der Fettsäure und dem aromatischen Körper und soll in folgendem als „aromatische Sulfofettsäure“ bezeichnet werden. Natürlicherweise kann auch hier eine ganze Reihe solcher Verbindungen hergestellt werden, entsprechend den Gliedern der Fettsäurereihe und der aromatischen Reihe, welche mit Schwefelsäure behandelt und durch die doppelte Wirkung des Schwefelsäureradikals in eine wohlausgesprochene Klasse von chemischen Verbindungen umgewandelt werden. Eine allgemeine Formel für diese Verbindung wäre $\alpha(HSO_3)C_{18}H_{35}O_2$, in welcher α dem aromatischen Rest entspricht.

Das vorliegende Verfahren der Zerlegung der Fette bzw. Öle in Glycerin und Fettsäuren wird nun vorzugsweise in folgender Weise ausgeführt.

In ein offenes Gefäß wird eine bestimmte Menge geschmolzenes Fett bzw. Öl eingebracht, dann 1 Proz. eines der oben genannten Produkte, entweder der Sulfofettsäure oder der aromatischen Sulfofettsäure zugesetzt, worauf die Masse sorgfältig durcheinander gerührt und nach Zusatz von 50 Proz. Wasser, vorzugsweise durch Einleiten von Dampf, welcher gleichzeitig das durch Verdampfung verloren gehende Wasser ersetzt, zum Kochen erhitzt wird. Die Zeitdauer des Kochens richtet sich ganz nach der Menge des zugesetzten Reagens. Ist 1 Proz. desselben in Anwendung gebracht, so wird der Kochprozeß vorteilhaft während 12 bis 20 Stunden fortgesetzt. Sind dagegen 5 Proz. zugesetzt, so dauert der Kochprozeß 5 bis 12 Stunden. Der Grund, weshalb ein größerer Prozentsatz nicht zugesetzt wird, besteht lediglich darin, daß die Kosten des Verfahrens dadurch vergrößert werden.

Nach Beendigung des Kochprozesses wird das Glycerin und das Wasser vom Boden des Behälters abgezogen. Enthält das zu zerlegende Fett keine freie Fettsäure, so ist es erforderlich, etwas von derselben zuzusetzen, um die Löslichkeit des die Zerlegung bewirkenden Produkts im Fett zu vermehren.

Die durch die Zerlegung gebildeten Fettsäuren werden dann aus dem Behälter abgelassen und sind für die Verwendung in Seifen- oder Lichtfabriken fertig. Sie können natürlich, wenn sie weiter verarbeitet werden sollen, auch in der bekannten Weise besonders raffiniert werden.

Das soeben beschriebene Verfahren läßt eine Reihe von Abänderungen zu. So kann beispielsweise mehr Wasser angewendet werden; je geringer

jedoch die verwendete Wassermenge ist, desto geringer braucht auch die Eindampfung zur Wiedergewinnung des Glycerins zu sein. Nach dem ersten Kochen wird eventuell die erste Wassermenge abgezogen und eine neue Menge zugesetzt. Dann wird die Masse wieder einige Stunden gekocht und diese Flüssigkeit wieder abgezogen, um als erste Flüssigkeit zum Kochen einer weiteren Menge der mit der Sulfofettsäure in der beschriebenen Weise gemischten Fette oder Öle verwendet zu werden.

Es ist nicht durchaus erforderlich, das Gemisch zu kochen, vielmehr tritt die Zersetzung schon unterhalb des Siedepunktes des Wassers ein, wenn es gut umgerührt wird. Natürlicherweise kann diese Operation auch durch Kochen unter Druck ausgeführt werden; dies ist jedoch überflüssig, da dadurch nur die Kosten erhöht werden, ohne einen entsprechenden Vorteil zu erzielen.

Eine weitere Abänderung des vorliegenden Verfahrens würde darin bestehen, die Sulfofettsäure direkt dem Wasser zuzusetzen und dann das geschmolzene Fett bzw. das Öl mit dem Wasser sorgfältig zu mischen. Diese Arbeitsweise läßt sich jedoch nicht so schnell durchführen wie die erstbeschriebene.

Das vorliegende Verfahren ist einfach, billig und wirksam und bietet gegenüber den unter Benutzung von Druckgefäßen arbeitenden Verfahren den Vorteil, daß es, ohne kostspielige Apparate zu erfordern, ausgeführt werden kann. Auch wird nach dem vorliegenden Verfahren ein größerer Prozentsatz an Fettsäuren erhalten, und zwar sind die letzteren reiner und weniger mißgefärbt, als bei dem für den gleichen Zweck bisher benutzten Säureprozeß.

Auch das Glycerin wird ohne wesentliche Färbung gewonnen und bedarf ebensowenig wie die Fettsäuren einer weiteren Raffination; schon allein hierauf beruht eine wesentliche Ersparnis gegenüber den älteren Verfahren. Schließlich ist zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens keine teure Maschinenanlage erforderlich, deren Reparatur gleichfalls beträchtliche Ausgaben verursacht. Die Wirkungsweise der in der Beschreibung als Sulfofettsäuren bezeichneten Substanzen hält der Erfinder für eine katalytische, da eine geringe Menge derselben genügt, um eine große Menge Fett zu zerlegen.

In seinem zweiten Patent¹⁾ aus dem Jahre 1912 heißt es:

Durch die Patentschrift 114 491 ist es bekannt geworden, daß sulfoaromatische Fettsäuren, wie solche durch Behandeln eines Gemisches einer Fettsäure und eines aromatischen Körpers, z. B. Naphthalin mit Schwefelsäure, in Form eines Öles erhalten werden, ein vorzügliches Spaltmittel für Fette oder Öle darstellen.

¹⁾ D. R. P. 365522, 5. Juli 1912 [16. Dez. 1922].

Trotzdem besitzt dieses Spaltnittel gewisse Mängel, die darin bestehen, daß die damit erhaltenen Fettsäuren erheblich dunkler sind als das Ausgangsmaterial, und daß das andere Spaltungsprodukt, das Glycerin, nicht unbedeutende Mengen von Sulfosäuren des verwendeten aromatischen Körpers enthält, welche das Glycerin verunreinigen und seine Weiterverarbeitung erschweren. Außerdem riecht das Spaltnittel stark nach schwefliger Säure, was bei der Verarbeitung als lästig empfunden wird.

Von der Erkenntnis ausgehend, daß diese Mängel die Folgen einer Verunreinigung des eigentlichen Spaltnittels, nämlich der sulfoaromatischen Fettsäure, durch Sulfosäuren des verwendeten aromatischen Körpers sowie von verteilter freier Fettsäure sind, wurde nun gefunden, daß man nicht allein diese Mängel fast ganz beseitigen, sondern auch die Wirksamkeit des Spaltnittels ganz erheblich steigern kann, wenn man dasselbe in der nachstehend beschriebenen Weise weiter behandelt.

Zunächst kocht man das ölige Spaltnittel mit einer Lösung von Kochsalz oder dergleichen auf, wodurch die freien Sulfosäuren in ihre Natronsalze übergeführt und gleichzeitig von dem größten Teil der in dem rohen Spaltnittel noch enthaltenen freien Schwefelsäure befreit werden. Außerdem findet eine Trennung der sulfoaromatischen Fettsäure von den Sulfosäuren des aromatischen Körpers dabei statt, indem die Natronsalze dieser Säuren in salzhaltigem Wasser leicht löslich sind, während sich das schwer lösliche Natronsalz der sulfoaromatischen Fettsäure abscheidet. Dieses wird hierauf in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen geeigneten organischen Lösungsmittel behandelt, wobei die in dem öligen Ausgangsprodukt enthaltenen Mengen freier Fettsäure entfernt werden. Dieses hat sich als sehr wichtig herausgestellt, da diese Fettsäure durch die Behandlung mit starker Schwefelsäure sehr stark schwarz gefärbt ist und daher die Hauptursache der Verunreinigung der beim Spalten der Fette entstehenden Fettsäuren darstellt. Es hat sich nun gezeigt, daß sich diese freie und verteilte Fettsäure vollkommen von der sulfoaromatischen Fettsäure, dem eigentlichen Spaltnittel, trennen läßt, wenn man die letztere nach erfolgtem Überführen in ein Salz mit solchen Lösungsmitteln für Fettsäuren behandelt, welche, wie die oben genannten, die sulfoaromatischen Fettsäuren nicht lösen. Nach erfolgter Extraktion wird das Salz der sulfoaromatischen Fettsäure in Wasser gelöst und dieselbe aus der Lösung mit einem entsprechenden Salz, z. B. Tonerdesulfat, Chlorbarium, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat oder dergleichen, in Form eines schwerlöslichen Salzes ausgefällt. Dieses kann zur weiteren Reinigung mit Wasser gewaschen werden und stellt dann eine schwere ölige Flüssigkeit dar. Trocknet man diese in geeigneter Weise, so erhält man ein festes harzartiges Produkt, das sich

pulvern läßt. Die Herstellung eines Spaltmittels aus sulfoaromatischen Fettsäuren in dieser Form stellt für die Technik des Fettspaltens mit sulfoaromatischen Fettsäuren einen großen Fortschritt dar, da dasselbe doppelt so wirksam als das bisher bekannte und verwendete Präparat, dabei völlig geruchfrei ist und ein weit helleres Spaltprodukt liefert als das Ausgangsmaterial.

Die Möglichkeit, das Spaltmittel in fester Form verschicken zu können, ist ein weiterer großer Vorteil.

Das feste Spaltmittel wird in der gleichen Weise angewendet wie das flüssige, doch muß dazu das Salz der sulfoaromatischen Fettsäure zunächst zersetzt werden, was zweckmäßig erst im Spaltbottich selbst durch Zugabe der entsprechenden Menge einer Säure geschieht. Hierzu wählt man vorteilhaft eine solche Säure, die mit der an die sulfoaromatische Fettsäure gebundenen Base ein unlösliches Salz bildet, da sich dieses dann im Spaltbottich zu Boden setzt und von dem Glycerinwasser leicht getrennt werden kann.

Das dritte Patent aus dem Jahre 1914 schützt die Herstellung eines Spalters aus Naphthen-Sulfosäure. Diese bei der Petroleumraffination abfallende Rohsäure wird nach ihrer Reinigung über das Natriumsalz in das Barium-Calcium-Aluminiumsalz übergeführt. Diese Metallsalze stellen den in den Handel kommenden Spalter dar. Die Patentschrift¹⁾ führt aus:

In der französischen Patentschrift 463 912 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Spaltmittels für Fette und Öle in fester Form aus dem durch Sulfurieren eines Gemisches von Fettsäuren und aromatischen Körpern erhältlichen öligen Reaktionsprodukt beschrieben, welches darin besteht, daß man dieses mit Kochsalzlösung kocht, das sich dabei abscheidende Natriumsalz der sulfoaromatischen Fettsäuren mit Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, behandelt und dann das in Wasser gelöste Natriumsalz der sulfoaromatischen Fettsäure durch Zusatz eines entsprechenden Metallsalzes, wie z. B. Chlorbarium, in ein unlösliches Metallsalz überführt und dieses trocknet.

Es wurde nun gefunden, daß sich dieses Verfahren auch auf die durch Behandeln von Mineralölen mit Schwefelsäure erhältlichen und auch schon als Spaltmittel für Fette und Öle vorgeschlagenen Sulfosäuren anwenden läßt, trotzdem dies im vorhinein aus dem Grunde nicht erwartet werden konnte, weil es sich bei den Sulfofettsäuren um aliphatisch konstituierte Alkylschwefelsäureester handelt, bei denen sich der Schwefel in Sauerstoffbindung befindet, bei den Mineralsulfosäuren dagegen um eigentliche Sulfosäuren, bei denen der Schwefel unmittelbar an Kohlenstoff gebunden ist und die ungleich beständiger sind als jene.

¹⁾ D. R. P. 385 074, 4. Juni 1914 [12. Nov. 1923].

Außerdem ist das Ausgangsprodukt gemäß dem Verfahren der französischen Patentschrift 463 912 ein Gemisch von aromatischen Sulfofettsäuren mit aromatischen Sulfosäuren und freien Fettsäuren, das Ausgangsprodukt im vorliegenden Fall hingegen ein Gemisch von Mineralölen, d. h. Kohlenwasserstoffen, mit deren Sulfosäuren. Es hat sich aber überraschenderweise gezeigt, daß sich auch die Mineralölsulfosäuren aus einem solchen Gemisch mit kochender Kochsalzlösung ebenso wie die Alkylschwefelsäureester in Form ihrer Natriumsalze aussalzen und von den sie begleitenden Verunreinigungen in gleicher Weise trennen lassen, so daß man auf diese Weise den als Spalter wirksamen Bestandteil in reiner und fester, somit wirtschaftlich sehr handlicher und gut dosierbarer Form gewinnen kann. Diese reinen Salze zeigen überdies ein wesentlich größeres Spaltungsvermögen als die rohen Sulfosäuren, so daß die Spaltungsdauer bei gleichem Spaltungsgrad erheblich verkürzt werden kann. Infolge der größeren Reinheit des Spaltungsmittels und der Verkürzung der Spaltungsdauer ist ferner die Farbe der anfallenden Fettsäuren erheblich heller als bei Verwendung der unreinen flüssigen Mineralölsulfosäuren.

Das Verfahren wird an folgendem Ausführungsbeispiel näher veranschaulicht: 100 kg Naphthasulfosäure russischer Provenienz werden in 100 kg kochendem Wasser gelöst und sodann mit 100 kg konzentrierter Kochsalzlösung versetzt. Das ausgeschiedene Natriumnaphthasulfonat wird abgetrennt und mit Benzol extrahiert. Das so gereinigte Natriumsalz wird sodann in etwa 100 kg Wasser wieder aufgelöst und mit einer kochenden Chlorbarium- oder Barythydratlösung das Bariumsalz gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Bariumnaphthasulfonat wird sodann mittels geeigneter Vorrichtungen bei etwa 120° getrocknet und zu einer pulverigen hellbraunen Masse gemahlen.

An Stelle von Naphthasulfosäuren russischer Herkunft können hierbei gleicherweise andere Mineralölsulfosäuren, wie z. B. Sulfosäuren amerikanischer oder deutscher Erdöle sowie Sulfosäuren von Braunkohlenteerölen, Verwendung finden. Desgleichen kann man an Stelle von Chlorbarium oder Bariumhydrat auch lösliche Calcium- oder Aluminiumverbindungen, wie z. B. Chlorcalcium, Tonerdesulfat usw. verwenden.

Der Spaltprozeß vollzieht sich unter Verwendung der reinen Metallsalze der Mineralölsulfosäuren in genau der gleichen Weise wie bei Verwendung der freien Sulfosäuren, nur muß hierbei das Salz der Mineralölsulfosäure zunächst zersetzt werden, was zweckmäßig erst im Spaltbottich selbst durch Zugabe einer entsprechenden Menge einer geeigneten Säure geschieht.

Im ersten Patent ist also die Herstellung der Sulfosäure, im zweiten deren Reinigung über das Natriumsalz und im dritten die Überführung

in Salze des Barium-Calcium-Aluminiums und damit in ein trockenes haltbares und leicht transportables Pulver geschützt.

Ein ähnliches Patent wie Twitchell haben 1911 W. Happach und die Sudfeldt Comp.¹⁾ erhalten, das wie folgt lautet:

Vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur hydrolytischen Zerlegung der Glyceride in Glycerin und Fettsäuren. Das Verfahren besteht in der Anwendung von zu diesem Zweck aus Mineralölen, wie Erdöl oder dessen Destillaten, gewonnenen organischen Sulfosäuren, welche als Spaltnittel große Vorzüge gegenüber den in der Technik zur Spaltung der Fette bisher gebräuchlichen Mitteln besitzen.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bzw. Schwefelsäureanhydrid auf Erdöl, seine Destillate oder dergleichen sich organische Sulfosäuren bilden. Diese Sulfosäuren können in verschiedener Weise aus den Sulfurierungsprodukten ausgeschieden und in mehr oder weniger reiner Form erhalten werden. So kann man z. B. die sulfurierten Naphthakohlenwasserstoffe nach der Abscheidung der sich absetzenden sauren Gudronschicht mit wässriger Lauge waschen, wie dies z. B. bei der Raffinierung der Naphthadestillate üblich ist. Dabei gehen die Sulfosäuren in Form von Salzen derselben in die Wasserlösung über, aus welcher die mitgerissenen Kohlenwasserstoffe mittels Benzin, Benzol oder anderer Lösungsmittel entfernt werden; die auf solche Weise gereinigte Lösung wird mit einem Überschuß konzentrierter Schwefelsäure zerlegt. Die Sulfosäuren scheiden sich dabei als eine dicke Schicht aus, welche nur etwas Wasser und Schwefelsäure enthält. In solcher Form können die Sulfosäuren zur Spaltung der Fette verwendet werden.

Digiert man solche technisch reine Sulfosäuren mit Äther oder Benzol, so lösen sich darin nur die Sulfosäuren, welche nach Entfernung der Lösungsmittel in chemisch reinem Zustand zurückbleiben. Je nach den Eigenschaften des Ausgangsmaterials sowie nach dem Sulfurierungsgrad bilden solche reinen Sulfosäuren eine feste oder halbfeste harzähnliche hygroskopische Masse, welche aus einem Gemisch verschiedener Sulfosäuren, ausschließlich der zyklischen Reihe, besteht, welche letztere ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen.

Der Erfinder hat nun festgestellt, daß wässrige Lösungen solcher Sulfosäuren eine scharf ausgesprochene Fähigkeit besitzen, Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten, und zwar genügen schon sehr geringe Mengen (0,5 bis 1,0 Proz.) dieses Spaltnittels. Die Spaltwirkung und die Reaktionsgeschwindigkeit steigen mit der Erhöhung der Temperatur und des Molekulargewichts der Sulfosäuren. Die Spaltwirkung

¹⁾ D. R. P. 310455, 29. Nov. 1911 [16. Jan. 1919].

wird auch durch die Anwesenheit kleiner Mengen einiger Mineralsäuren begünstigt und beschleunigt.

Das vorliegende Verfahren kann z. B. in folgender Weise zweckmäßig ausgeführt werden.

In ein hölzernes oder verbleites eisernes Gefäß, welches mit einem Zuflußrohr für Wasserdampf versehen ist, werden nacheinander 40 Gewichtsteile Wasser, 0,25 Teile konzentrierter Schwefelsäure, 0,75 Teile der obengenannten Sulfosäuren und 100 Teile geschmolzenen Fettes oder Öles gegossen. Durch Einleiten von Dampf wird das Gemisch zum Sieden gebracht und einige Stunden ununterbrochen im Sieden erhalten. Bei den angegebenen Gewichtsverhältnissen werden nach 5 bis 10 Stunden mehr als 90 Proz. der Glyceride gespalten. Daraufhin unterbricht man das Sieden und läßt die Fettsäuren sich abscheiden, die alsdann vom Glycerinwasser getrennt und in bekannter Weise auf Stearin oder Seife weiterverarbeitet werden.

Die zum Spalten verwendeten Sulfosäuren bleiben im Glycerinwasser gelöst. Letzteres wird mit Kalk oder Bariumhydroxyd neutralisiert, wobei ein Niederschlag ausfällt, welcher aus Barium- bzw. Calciumsalzen der Schwefel- und Sulfosäuren besteht. Derselbe wird durch Filtrieren abgeschieden und das Filtrat auf gewöhnliche Weise auf Glycerin verarbeitet; aus dem Niederschlage werden, und zwar durch die Behandlung desselben mit Schwefelsäure, die Sulfosäuren zurückerhalten, welche wiederum als Spaltmittel verwendet werden können.

Die Verwendung der Sulfosäuren zum Spalten der Fette hat sehr viele Vorzüge im Vergleich zu den bekannten Fettspaltern, wie z. B. gegenüber den bei dem sogenannten Twitchellverfahren angewandten aromatischen Sulfofettsäuren, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Gemisch ungesättigter Fettsäuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen. Die aus sulfurierten Naphthakohlenwasserstoffen ausgeschiedenen Sulfosäuren besitzen nämlich eine größere Spaltfähigkeit, so daß man sowohl die Reaktionsdauer wie auch die Menge des Spaltmittels bedeutend verringern kann. Die erhaltenen Fettsäuren sind bedeutend heller als die beim Twitchellverfahren erhältlichen. Außerdem kann das Spaltmittel, wie schon erwähnt, nach jedem Spaltprozeß regeneriert werden, so daß mittels einer verhältnismäßig sehr kleinen Menge desselben eine bedeutende Menge von Glyceriden gespalten werden kann.

Die Vereinigten chemischen Werke Charlottenburg¹⁾ haben sich 1911 ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Spalters schützen lassen, das noch heute als Grundlage für den von ihnen in den Handel gebrachten Pfeilringspalter anzusehen ist. Der Spalter besteht aus sulfuriertem, vorher gehärtetem Rizinusöl. Über die Herstellung wird

¹⁾ D. R. P. 298 773, 3. Febr. 1911 [27. Juni 1917].

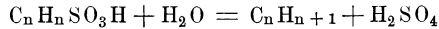
in der Patentschrift gesagt: Die Herstellung des Spalters geschieht z. B. in folgender Weise: 100 kg Rizinusöl werden z. B. nach dem Paalschen Verfahren reduziert. Das Reduktionsprodukt wird mit 100 kg Naphthalin zu einem feinen Pulver vermahlen, das Gemisch, sukzessive unter Rühren in 400 kg Schwefelsäure von 66° eingetragen. Die Temperatur soll während dieses Prozesses nicht über etwa 20° steigen. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis eine gleichmäßige Lösung entstanden ist. Dann wird die ganze Masse in 800 Liter Wasser von Zimmertemperatur eingetragen und gut durchgerührt. Es bilden sich alsbald zwei Schichten, von welchen die untere, welche eine etwa 33 proz. Schwefelsäure darstellt, aus dem Verfahren entfernt wird. Die obere Schicht wird eventuell durch Filtration von unwirksamen Bestandteilen befreit, das Filtrat stellt den Spalter dar.

Das Verfahren besteht also lediglich in einer Sulfurierung von gehärtetem Rizinusöl mit sehr großen Mengen Schwefelsäure. Die Spaltung selbst geht wie folgt vor sich: 1000 kg Palmkernöl werden mit 300 kg Wasser und 2 kg des oben beschriebenen Spalters gemischt, dann wird in das Gemenge getrockneter Dampf eingeleitet. Nach sechs bis acht Stunden wird der Dampf abgestellt, und die Spaltung ist technisch vollendet. Man überläßt jetzt das Gemenge der Ruhe, eventuell unter Hinzufügung geringer Mengen verdünnter Schwefelsäure, welche dazu dienen sollen, die anfänglich sehr homogene Emulsion zu trennen. Es bilden sich zwei Schichten mit klarer, spiegelnder Trennungsfäche. Die untere stellt das Glycerinwasser dar, welches nach Entfernung der Schwefelsäure nach bekannter Methode ohne weiteres konzentriert werden kann, die obere Schicht besteht aus den abgespalteten Fettsäuren des Fettes oder Öles.

G. Petroff schreibt in seiner Patentschrift¹⁾ über einen neuen Spalter: Bekanntlich verwandelt sich bei Raffination hochsiedender Naphthaschiefer- und Braunkohlenteeröledestillate mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure ein Teil der in ihnen befindlichen Kohlenwasserstoffe in Sulfosäuren, welche teils aufgelöst in den unveränderten Kohlenwasserstoffen verbleiben und aus denselben mit Alkalien oder mit Wasser und Spiritus laut Patent 246 785 und 271 433 ausgeschieden werden, teils aber gehen diese Sulfosäuren zusammen mit dem Überschuß an Schwefelsäure und an Produkten der Oxydation und Verharzung einiger Bestandteile der Destillate der Sulfosäuren in saure Teere über und geraten in Abfall. Alle bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren der Ausscheidung der Sulfosäuren aus diesen Abfallteeren durch Waschen mit Salzlösung, Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln, Neutralisation mit Kalk, Aussalzen usw. ergeben keine genügenden Resultate und haben in der Praxis keine breite Anwendung gefunden.

1) D. R. P. 412 822, 23. Juli 1921.

Es ist auch bekannt, daß, wenn man sauren Abfallteer mit Wasser vermischt und im Autoklaven auf 180 bis 250° erwärmt, eine Abspaltung der Sulfogruppe und die Bildung entsprechender Kohlenwasserstoffe gemäß der Reaktion



erreicht wird. Diese Reaktion ist schon längst bekannt. Es wurde vorgeschlagen, sie für die Zerlegung von Sulfosäuren und Ausscheidung der Kohlenwasserstoffe aus saurem Teer im Ruß, Patent 10 416, anzuwenden. Dieselbe Reaktion wird auch ohne Autoklav bei gewöhnlichem Druck beim Durchblasen derselben durch sauren Abfallteer mit überhitztem Wasserdampf erreicht.

Es wurde festgestellt, daß die durch die Zerlegung der Sulfosäuren erhaltenen Kohlenwasserstoffe nach ihrem Abscheiden vermittelt Abdestillierens oder eines anderen Verfahrens von teerartigen und sonstigen schmutzenden Bestandteilen der Abfallteere bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure leicht und vollständig nach der Reaktion



in Sulfosäuren zurückverwandelt werden, die auf diese Weise in technisch reinem Zustand ohne Beimischung teerartiger Produkte gewonnen werden. Durch Reinigen derselben auf gewöhnliche Weise vom Überschuß der Schwefelsäure und nicht sulfurierter Kohlenwasserstoffe durch Extraktion, z. B. mit Benzin, oder durch Hinzufügen von Spiritus, welcher ihr Ausscheiden fördert, wird eine ungefähr 50 bis 70 proz. wässrige Lösung von Sulfosäuren gewonnen. Sie haben die Gestalt einer durchsichtigen, dunkelbraunen, dicken Flüssigkeit, welche in allen Verhältnissen in Wasser löslich ist, beim Schütteln schäumt und, wie Seifenlösungen, sehr gute emulgierende und Wascheigenschaften besitzt. Sie sind unlöslich in konzentrierten Mineralsäuren und Alkalisalzen und scheiden sich mit ihnen daher von den wässrigen Lösungen ab. Fette spalten sich im Beisein von Wasser mit einer geringen Menge dieser Sulfosäuren beim Sieden leicht auf Glycerin und Fettsäuren. Ihre Alkalisalze sind unlöslich in konzentrierten Alkalilösungen und deren Mineralsalzen und besitzen auch Wasch- und emulgierende Eigenschaften wie Lösungen der Fettseife. Die Salze erdalkalischer und anderer Metalle sind unlöslich oder schwer löslich in Wasser. Nach allen ihren Eigenschaften sind sie sehr ähnlich den Naphthasulfosäuren, die nach den in den Patenten Nr. 346 785 und 271 433 beschriebenen Verfahren gewonnen werden, jedoch unterscheiden sie sich von den in der Patentschrift Nr. 16 401 beschriebenen sogenannten Tumenolsulfosäuren, welche im Gegensatz zu ihnen in der Luft oxydieren, reduzierende Eigenschaften besitzen und mehr Sauerstoff und Schwefel enthalten. Die nach diesem Verfahren gewonnenen chemisch reinen Sulfosäuren sind

eine durchsichtige, gelbe oder braune hygroskopische, glasähnliche Masse. Sie besteht aus einer Mischung ausschließlich einbasischer Sulfosäuren mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 450 und enthält durchschnittlich 17 bis 27 Kohlenstoffatome. Säuren mit einem niedrigeren Molekulargewicht besitzen keine Wasch- und emulgierenden Eigenschaften und stellen ein technisch weniger wertvolles Produkt vor, daher sind für die Gewinnung brauchbarer Sulfosäuren nur solche Abfallteere geeignet, welche bei Raffination hochsiedender Kohlenwasserstoffe der Naphtha, namentlich der Solar- und Schmierödestillate, gewonnen werden.

Beispiel: 100 Gewichtsteile saurer Abfallteer, welcher bei Raffination der Solarödestillate kaukasischer Naphtha mit rauchender Schwefelsäure gewonnen wird, werden mit 100 Teilen Wasser vermischt und im Laufe von drei bis vier Stunden im Autoklaven bis 20 Atm. Druck erwärmt. Das gewonnene dunkle, dicke Öl scheidet sich von der unteren Wasserschicht ab, wird mit Wasser gewaschen und einer Destillation im Vakuum mit bis 200° überhitztem Dampf unterworfen. Das vom Wasser abgeschiedene Destillat wird dann mit einer ungefähr gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bearbeitet, die gebildeten Sulfosäuren werden in üblicher Weise durch Aussalzen mit Glaubersalz oder Neutralisation mit einer äquivalenten Menge Kalk oder kohlensaurem Barium vom Überschuß der Schwefelsäure befreit, und nach Hinzufügen einer geringen Menge Spiritus werden sie von den unveränderten Kohlenwasserstoffen abgetrennt.

Technik der Reaktivspaltung: Die praktische Ausführung der Spaltung mit einem der genannten Spalter ist verhältnismäßig einfach, da, wie schon Twitchell in seinem ersten Patent ausführt, das Spalten durch gewöhnliches Erhitzen im offenen Bottich vor sich geht. Ein Schema für eine Fettspaltanlage mit Reaktiv ist in der Abb. 263 wiedergegeben. Nachdem das Fett im Behälter *A* geschmolzen und gewaschen oder sonstwie, soweit nötig, vorgereinigt ist, werden 250 kg unter Hinzugabe von 50 kg Kondenswasser in den Behälter *B* gebracht. Durch die eingezeichnete Dampfschlange bringt man den Inhalt des Bottichs zum Sieden und gibt die vorgeschriebene Menge von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Proz. für Talg erster Qualität, Hammeltalg, Olivenöl, Maisöl oder Schweinefett zu; für technische Fette und Öle braucht man 1 bis 2 Proz. Reaktiv. Der Spalter wird mit etwas Wasser aufgelöst oder angeschwemmt und nun 12 bis 24 Stunden lang ununterbrochen gekocht. Ob die Spaltung genügend weit vorgeschritten, kann man leicht dadurch feststellen, daß man eine bestimmte Menge Fett mit einer entsprechenden Menge absoluten Alkohols auf 15° abkühlt und dann erwärmt. Je weniger stark man erwärmen muß, desto weiter ist die Spaltung fortgeschritten. Man erreicht so praktisch 80 bis 85 Proz. an freier Fettsäure. Der Dampf wird nun nicht mehr unten nach dem Boden des Bassins gelassen, sondern geht durch ein zweites Rohr, das über dem Flüssigkeitsniveau und

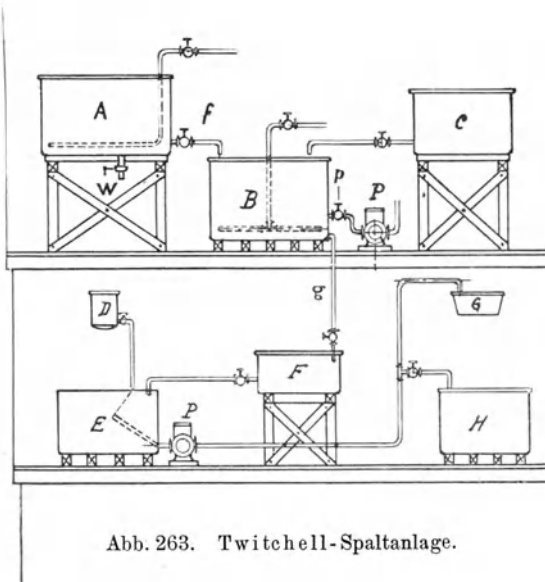


Abb. 263. Twitchell-Spaltanlage.

- A* Fetteinigungsbehälter mit Bleiverkleidung und Bleischlange
B Zwei Fettspaltungsbehälter mit Dampfrohrkranz aus Messing
C Kondenswasserbehälter
D Behälter für gelöschten Kalk
E Behälter zum Neutralisieren des Glycerinwassers
F Behälter zum Absetzen des Glycerinwassers
G Tuchfilterkasten
H Vorratsbehälter für das zu konzentrierende Glycerinwasser
P Pumpen

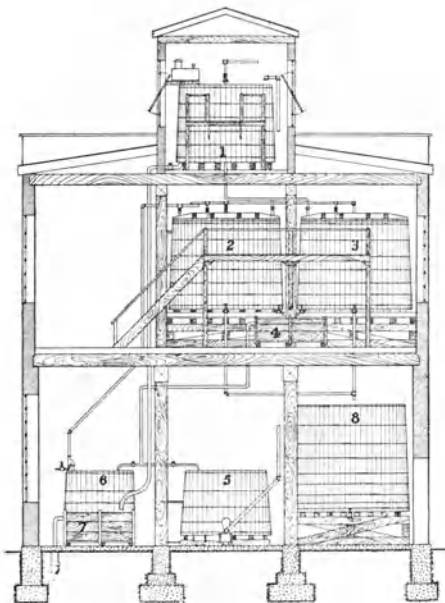


Abb. 264.

Amerikanische Vorlage für Reaktivspaltanlage.

unterhalb des Deckels des Bottichs angebracht ist. Der Zweck, über der Flüssigkeit Wasserdampf zu verbreiten, ist, die Fettsäure vor Luftzutritt und Bräunung zu schützen. Während einer bis längstens zwei Stunden hat die Trennung zwischen Glycerinwasser und Fettsäure stattgefunden. Das Glycerinwasser läuft durch die Leitungen in den Absetzbottich *F* ab, von wo es zur Reinigung in den Bottich *E* geführt wird, dem von *D* aus Kalkmilch zur Neutralisation zugegeben wird. Das neutralisierte Glycerin geht durch das Druckfilter *G* und von da nach dem Vorratsbehälter *H*. Die im Bottich *B* zurückbleibende Fettsäure wird mit 10 Proz. ihres Gewichts frischem Wasser noch einmal 12 bis 16 Stunden gekocht eventuell unter Zusatz geringer Mengen Reaktiv, wodurch ungefähr weitere 10 Proz. Fettsäure gespalten werden. Alsdann wird das Glycerinwasser wieder abgelassen und die Fettsäure eventuell nochmals mit 10 Proz. ihres Gewichts Wasser ausge-

waschen, worauf sie endlich nach dem Vorratsbehälter abgepumpt werden kann. Für das ganze Arbeiten sind also nur offene bzw. einfach abgedeckte Holzbottiche nötig, deren Aufstellung innerhalb eines Fabrikgebäudes die Abb. 264 zeigt.

Über die Wirkungsweise der einzelnen Reaktive oder Spalter gehen die Ansichten der Hersteller und auch der Verbraucher natürlich auseinander. Lewkowitsch hat seine Versuche mit folgender Zusammenstellung veröffentlicht (siehe Tabelle 1, S. 442). In neuerer Zeit hat W. Schrauth vergleichende Versuche mit einem neuen Spalter Idrapid unternommen. Auch die von ihm aufgestellte Tabelle, die allerdings von anderer Seite angefochten wurde, sei hier wiedergegeben (siehe Tabelle 2, S. 442).

Feld und Vorstman geben eine Tabelle (siehe Tabelle 3, S. 443) für die Spaltung der verschiedenen Fette, in der leider in der Spalte Reaktiv der Name des Reaktivs nicht angegeben ist, auf das die Tabelle sich beziehen soll. Bei Ubbelohde findet sich noch folgende Tabelle (siehe Tabelle 4, S. 444). Über die Kosten einer Spaltanlage macht die Sudfeldt Co. nachstehende Angaben.

Die Tabelle berücksichtigt Spaltanlagen für vier Operationsquanten, nämlich:

	Jedesmalige Leistung:	2 500 kg	5 000 kg	7 500 kg	10 000 kg
	Jahresleistung:	250 000 „	500 000 „	750 000 „	1 000 000 „
1. Ein Waschbehälter aus bestem 60 mm starkem Kiefernholz, 3 m stark verbleit	Inhalt:	4000 Ltr.	7500 Ltr.	11 000 Ltr.	15 000 Ltr.
	Preis:	350 Mk.	525 Mk.	690 Mk.	850 Mk.
2. Ein Spaltbottich aus bestem amerikanischen Pitchpineholz, ausgetrocknet, imprägniert	Inhalt:	5000 Ltr.	10 000 Ltr.	15 000 Ltr.	20 000 Ltr.
	Preis:	375 Mk.	650 Mk.	940 Mk.	1200 Mk.
3. Ein Behälter für Glycerinwasser I aus bestem, 60 mm starkem Kiefernholz	Inhalt:	2000 Ltr.	4000 Ltr.	5500 Ltr.	7500 Ltr.
	Preis:	70 Mk.	130 Mk.	175 Mk.	210 Mk.
4. Ein Behälter für Glycerinwasser II aus bestem, 60 mm starkem Kiefernholz	Inhalt:	1000 Ltr.	1500 Ltr.	2000 Ltr.	2500 Ltr.
	Preis:	50 Mk.	60 Mk.	70 Mk.	90 Mk.
5. Ein Behälter für das abfließende Säurewasser aus bestem, 60 mm starkem Kiefernholz, verbleit	Inhalt:	1000 Ltr.	1500 Ltr.	2000 Ltr.	2500 Ltr.
	Preis:	140 Mk.	175 Mk.	210 Mk.	250 Mk.
6. Hähne usw., angenomm. Preis:		200 „	250 „	300 „	325 „
Die Gesamtkosten der einzelnen Behälter einschließlich Zubehör stellen sich auf		1185 Mk.	1690 Mk.	2385 Mk.	2925 Mk.
(Ohne Frachten, Montagekosten und Rohrleitungen.)					

Tabelle 1. Hydrolyse von Fetten mittels des Twitchellschen Reagens (Lewkowitsch).
100 g Fett mit 1 Proz. der sulfoaromatischen Verbindung in offenem Gefäße aufgedampft.

Fett	Ursprüngliche Säurezahl	Säurezahlen nach Stunden															
		2	7	9	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36
Baumwollsaamenöl . . .	5,67	8,75	61,28	99,8	129,4	137,6	148,7	150,1	155,9	157,9	161,4	164,5	165,2	166,3	167,0	168,4	168,9
Walfschtran . . .	6,01	14,99	48,69	63,72	72,42	80,8	84,31	86,82	89,68	90,71	91,67	91,67	91,7	94,69	97,88	98,07	98,9
Rüböl . . .	2,16	8,4	23,24	30,59	44,26	50,57	53,6	55,4	56,58	56,72	57,91	59,58	60,6	61,46	61,61	61,87	62,3
Schweinefett . . .	2,6	11,37	38,66	58,73	82,42	90,81	98,49	107,3	107,9	109,0	110,5	112,0	115,2	118,3	118,6	119,1	120,2
Talg . . .	11,15	15,03	25,68	43,44	49,39	50,11	52,93	53,1	53,85	55,6	57,11	59,82	60,23	63,95	66,2	67,3	68,5
Kokosnußöl . . .	18,75	114,0	221,4	232,9	233,2	236,0	236,2	237,2	237,9	238,9	239,5	239,8	239,8	240,6	240,9	241,0	241,2

Tabelle 2. Spaltgrade der ersten Kochung.

Stunden	Rindertalg, 0,5 Proz. Idrapid, ohne H ₂ SO ₄ Proz.	Rindertalg, 1 Proz. Idrapid, ohne H ₂ SO ₄ Proz.	Austral. Talg, 0,5 Proz. Idrapid, spalter, 0,2 Proz. H ₂ SO ₄ Proz.	Palmkernöl, 0,5 Proz. Idrapid, spalter, ohne H ₂ SO ₄ Proz.	Kokosöl, 0,5 Proz. Idrapid, spalter, ohne H ₂ SO ₄ Proz.	Kokosöl, 1 Proz. Idrapid, spalter, ohne H ₂ SO ₄ Proz.	Kottonöl, 1 Proz. Idrapid, spalter, 0,2 Proz. H ₂ SO ₄ Proz.	Sesamöl, 1 Proz. Idrapid, ohne H ₂ SO ₄ Proz.	Waltran 4, 1,8 Proz. Idrapid, Spaltpulver, 1,5 Proz. H ₂ SO ₄ Proz.
0	1,8	1,8	5,0	7,8	0,1	0,1	8,9	2,2	28,0
4	51,9	64,1	52,3	62,6	—	—	—	60,2	—
8	75,2	—	73,9	—	73,9	88,1	—	—	86,0
10	—	—	—	—	—	—	88,6	—	—
12	—	92,1	—	91,5	—	—	90,1	—	—
16	89,1	96,7	—	—	84,8	92,2	91,9	92,7	88,0
20	—	—	89,9	95,1	—	—	—	—	89,6
24	97,0	—	—	97,1	94,1	—	93,5	96,1	—

Zweite Kochung nach jeweils zwei Stunden Ruhe, Abzug des Glycerinwassers und nach erneuter Zugabe von 0,1 Proz. Idrapidspalter auf 10 Proz. Kondenswasser

5	—	—	—	—	—	96,2	—	—	—
12	—	—	92,4	—	—	—	96,1	—	—
14	—	—	94,2	—	—	—	98,1	—	95,0

Tabelle 4. Spaltergebnisse nach dem Twitchellverfahren.

Stunden	Prima Hammeltalg	Austras- lischer Talg	Süd- amerik. Talg	Amerik. kanisch. Talg	Palmöl	Palmöl	Kokos- öl	Palm- kernöl	Palm- kernöl	Oliven- öl	Sulfuröl	Kotton- öl	Leinöl	Haus- abfall- fett
—	6	3,0	4,5	2,57	19,8	19,8	1,8	8,9	8,9	4,9	40	0	2,3	40,8
—	8	11	10	8	8	8	8	9	10	6,7	18	17	12 1/2	8
—	1/2	3/4	1	3	1 1/2	1 1/2	1/2	1/2	3/4	8/10	1	1/2	3/4	2
3	4,8	—	—	58,7	33,0	53,0	—	—	—	—	—	—	—	73,0
6	—	—	—	85,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	83,3
7	—	—	—	89,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87,9
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88,9
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	73,1	—	—	—	—	—	—	—
18	67,1	—	—	—	77,6	94,8	—	—	—	—	—	—	—	—
24	80,2	81,2	91,3	—	85,2	—	85,5	84,0	87,1	92,0	92,5	47,3	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71,0	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89,9	—	—
40	91,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	13 : 7	1 : 1	100 : 76	—	—	—	122 : 78	1 : 1	1 : 1	10 : 8	—	—	2 : 1
—	—	6	3 1/2	—	—	—	—	5	4	3	2	—	—	—
4	—	—	—	97,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	94,9	—	—	—	—	98,1	—	—	—	—	—	—	—	93,1
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96,7
16	—	—	—	—	91,9	—	—	—	—	—	—	95,7	—	97,0
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	94,2	99,1	—	95,2	—	—	93,1	—	96,0	96,1	—	94,4	—
—	48	48	48	11	48	24	40	48	48	48	48	44	48	24
—	36	24	18	7	36	12	24	24	24	20	20	36	—	12
—	12	12	12	4	12	8	16	16	12	20	20	12	—	12

Freie Fettsäure in Fetten in Proz.
 Stärke des Säurewassers nach der
 Fettreinigung in ° Bé
 Quantum des benötigten Reaktivs
 in Prozenten

Spaltung durchschnittlich bei ver-
 schiedenen langer Siedezeit

Verhältnis von Fett zu Wasser am
 Schlusse der ersten Siedeperiode
 Stärke des Glycerinwassers in ° Bé

Spaltung durchschnittlich zu ver-
 schiedenen Stadien während der
 zweiten Siedeperiode

Totale Siedezeit in Stunden . . .
 Zeitangabe der gewöhl. Dauer
 der ersten Siedeperiode
 „ zweiten „

Hefter gibt dazu einen Betriebsbericht:

Gespalten wurden vom 1. Januar bis 30. Juni 1908 in einer Anlage, bestehend aus einem Spaltbottich von etwa 2500 kg jedesmaliger Leistung, einem Vorreinigungsbehälter und einem Glycerinwasserkessel und Neutralisiergefäß im Anlagewert von etwa 1200 Mk. insgesamt 150 730 kg Öle und Fette. Von den 58 Spaltungen waren 44 von Leinöl, 10 von Palmkernöl, 6 von Kottonöl, 7 von Talg und Fetten meist abfälliger Natur, 1 von Tran.

Die Gesamtausbeute an Rohglycerin im Glycerinwasser betrug 14 689 kg gleich etwa 9,73 Proz. Der Erlös für die direkt verkauften 81 900 kg Glycerinwasser betrug 8900,40 Mk. und verteilt sich also auf 100 kg gespaltene Neutralöl oder Fett mit 5,90 Mk.

Aufzuwenden waren für die Ausübung des Verfahrens folgende Unkosten:

Abschreibung und Verzinsung der Anlage beanspruchten im Halbjahr $7\frac{1}{2}$ Proz. vom Anlagekapital = 90 Mk., also 0,06 Mk. für 100 kg neutralen Rohstoff.

Als Arbeitslohn für die Spaltung sind die Kosten von $\frac{1}{4}$ Arbeitskraft mit 100 Mk. vollständig ausreichend. Anstatt wie sonst das Neutralöl in die Siedekessel zu fördern, wird es jetzt in den Waschbehälter gebracht und fließt von dort ohne Förderung weiter, so daß gegen den früheren Betrieb ohne Spaltung besondere Kosten nicht entstehen. Dagegen sind für die Aufrechterhaltung des Betriebes während der Nacht Überstunden des Kesselwärters erforderlich gewesen, die sich auf 149,60 Mk. stellen, so daß der für die Spaltung aufgewandte Gesamtarbeitslohn von 249,60 Mk. sich auf 100 kg der gespaltene Gesamtmenge mit 0,17 Mk. verteilt.

Der Wert der verbrauchten Chemikalien, wie Bariumcarbonat zum Neutralisieren, Schwefelsäure zum Waschen usw., war 186,13 Mk. insgesamt, also 0,12 Mk. für 100 kg Rohstoff. Der Kohlenverbrauch wurde bei wiederholter Feststellung mit 0,32 Mk. für 100 kg Öl oder Fett ermittelt.

Der Verbrauch an Twitchellreaktiv war 768,85 kg (= 0,51 Proz.)

zum Preise von 1,54 Mk. je Kilo frei Fabrik	1184,05 Mk.
Ab Wert der daraus wiedergewonnenen Fettsäure 70 Proz. = 538 kg	
zu 0,40 Mk.	215,20 „
	also netto 968,85 Mk.

für die verarbeiteten 150 730 kg oder 0,64 Mk. für 100 kg gespaltener Rohstoff.

Die gesamten Unkosten für die Ausübung des Verfahrens setzen sich also wie folgt zusammen:

Abschreibung und Verzinsung	0,06 Mk.
Arbeitslohn und Überstunden	0,17 „
Schwefelsäure usw.	0,12 „
Kohlenverbrauch	0,32 „
Twitchellreaktiv	0,64 „
	<u>1,31 Mk.</u>

Dieser Betrag, von dem oben nachgewiesenen Bruttospaltnutzen von 5,90 Mk. abgesetzt, ergibt also für gespaltene 100 kg Rohstoff im Durchschnitt einen Nettospaltnutzen von 4,59 Mk.; auf die gesamte im Halbjahr gespaltene Menge ausgerechnet 6918,50 Mk.

Die Fermentspaltung.

Eine auf der innigen Emulsion und in der Hauptsache auf Hydrolyse beruhende Spaltung ist die mit Hilfe von Fermenten, deren spaltende Wirkung auf Fette zuerst Belouze 1850 beim Zerreiben ölhaltiger Samen mit Wasser beobachtet haben soll. Green und Siegmund

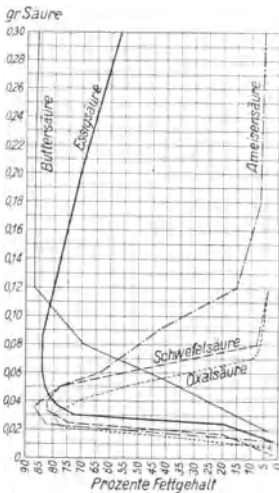


Abb. 265. Wirkungsgrad der einzelnen Säuren bei den verschiedenen Konzentrationen.

haben 1889 und 1890 diese Wirkung neu entdeckt. Connstein, mit ihm Hoyer und Wartenberg haben die Versuche wieder aufgenommen und als wesentlich festgestellt, daß der Zusatz geringer Mengen Säure die Zersetzung nicht nur nicht beschleunigt, sondern praktisch fast völlig durchzuführen vermag. Sie haben das auf dieser Entdeckung basierende Patent auf ihr Unternehmen, die Vereinigten chemischen Werke A.-G., Charlottenburg, übertragen. In ihren Arbeiten ist der Einfluß der verschiedenen Säuren eingehend beachtet. Es wird eine graphische Darstellung für den Wirkungsgrad der einzelnen Säuren bei den verschiedenen Konzentrationen gegeben (Abb. 265).

Über tierische fettspaltende Enzyme haben außer den Genannten noch Bernard, Folhard, Castle und Loewenhardt, Mohr, Hanriot, Lewkowitsch, Fokin u. a. Versuche angestellt. Insbesondere wurde mit Pankreassaft gearbeitet. Indes hat sich bis jetzt nur das Enzym des Rizinussamens, das sich im Protoplasma des Samens findet, als in die Technik einführbar erwiesen.

Technische Herstellung des Enzyms.

Das Spaltferment wird für die Technik in größerem Maßstab dadurch gewonnen, daß man die geschälten, grob gemahlene Rizinussamen mit Wasser anrührt, dem 2 bis 3 Proz. Glycerin zugegeben sind. Die Gewinnung verbilligt sich bei Benutzung ausgepreßter Rizinuskuchen. Diese werden ebenso mit Glycerinwasser angerührt und einige Stunden ausgelaut, worauf das gelöste Enzym durch ein Filtertuch abfiltriert wird. Die Filtration braucht nur so weit zu gehen, daß eine emulsionsartige, keine absolut klare Flüssigkeit durch das Filter geht. Über die Herstellung der Spalter nach dem patentierten Verfahren ist nur das

bekannt, was in den Patentschriften enthalten ist. In Deutschland ist der Spalter der Vereinigten Chemischen Werke A.-G. Charlottenburg¹⁾ im Handel. Die Gesellschaft gibt über die Herstellung und Eigenschaften des Spalters folgende Auskunft:

Das Vorhandensein fettspaltender Fermente in ölhaltigen Pflanzensamen ist von Green (Proceedings of the Royal Society 1890, S. 370 ff., Green-Windisch, „Die Enzyme“, Berlin 1901, S. 230) und von Sigmund (Monatshefte für Chemie 1890, S. 272, und Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften 1891, 1. Bd., S. 328) bei ihren wissenschaftlichen, auf die Ergründung pflanzenphysiologischer Fragen gerichteten Untersuchungen beobachtet worden. Diese Autoren stellten beim Verreiben ölhaltiger Samen mit Wasser das allmähliche Auftreten von Säuren fest, welches sie darauf zurückführten, daß ein in den Samen vorhandenes Ferment die gleichfalls in den Samen vorhandenen, neutralen Fette zum Teil in freie Fettsäure und Glycerin zerlegt. Sie geben an, daß das Ferment durch die Anwesenheit geringer Mengen Alkali oder Säure unwirksam wird. Nach den von Green und Sigmund innegehaltenen Arbeitsbedingungen kann, wie die Autoren selbst hervorheben, die Spaltung stets nur bis zu einem mäßigen Grade fortschreiten, so daß unter Innehaltung der von ihnen bekannt gegebenen Arbeitsbedingungen eine technische Durchführung der Spaltung der Fettsäureester nicht möglich ist.

Es wurde nun gefunden, daß die Spaltung der Fette, Öle, Wachst-arten und dgl. durch die vielen Pflanzen, besonders in den Euphorbiaceen, speziell den Rizinusarten, vorhandenen Fermente in technisch vollständiger Weise gelingt, wenn man im Gegensatz zu den von Green und Sigmund mitgeteilten Beobachtungen nicht in neutraler, sondern in saurer Lösung die Einwirkung der Fermente vor sich gehen läßt.

Hierdurch erreicht man außer der annähernd quantitativen Spaltung der Ester auch nach folgender Richtung hin bessere Resultate.

In saurer Lösung werden hauptsächlich die wichtigeren, höheren Fettsäureester angegriffen, während bei den von Green und Sigmund innegehaltenen Arbeitsbedingungen nur die Ester der technisch unwichtigeren, niederen Fettsäuren teilweise gespalten werden.

Die Benutzung der angeführten Beobachtungen zur technischen Spaltung der Fettsäureester kann derartig erfolgen, daß die Einwirkung der Pflanzenfermente auf die zu spaltenden Fette in Gegenwart einer von Anfang an zugesetzten Säuremenge, z. B. Schwefelsäure stattfindet. Die am besten innezuhaltenden Bedingungen sind die folgenden:

1. Innehaltung einer nicht zu hohen Temperatur, etwa 10 bis 40° C.
2. Gegenwart geringer Mengen Säure in verdünntem Zustand.

¹⁾ D. R. P. 145 413, 22. April 1902 [2. Nov. 1903].

3. Anwesenheit von Wasser in mindestens der theoretischen Menge, die sich aus der allgemeinen Gleichung $\text{RCOOR}_1 + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOOH} + \text{R}_1\text{OH}$ ergibt.

4. Von besonderer Wichtigkeit für die Ausführung des Verfahrens ist, daß die zu zerlegenden Fette in emulgiertem Zustand vorhanden sind.

Es hat sich besonders Schwefelsäure und Salzsäure in der Konzentration von $\frac{1}{10}$ normal als geeignet erwiesen, es würde aber auch eine organische Säure anwendbar sein. Diese kann man entweder sofort dem Fettansatz hinzufügen, oder aber, wenn eine organische Säure angewendet wird, sich selbst durch den Spaltungsprozeß entwickeln lassen.

Wenn man nämlich den Fettansatz ohne sofortigen Säureansatz macht, so tritt allmählich eine geringe Spaltung der niedrigen Fettsäureester ein, aber erst nach tagelangem Warten wird hierdurch eine genügende Menge Säure frei, um die energische Spaltung der höheren Fettsäureester einzuleiten.

Ein Beispiel wird das geschilderte Verhalten klar machen. Wenn man 5 g entschälten Rizinussamen mit kaltem Wasser verreibt, so kann man bereits nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde einen Säuregrad von 1,2 ccm $\frac{1}{10}$ normal-Natronlauge feststellen; nach zweitätigem Stehen hat sich die Säuremenge etwa verdoppelt (2,3 ccm $\frac{1}{10}$ normal-NaOH); nach vier Tagen endlich hat die allmählich langsam sich vermehrende Säure eine genügende Konzentration erreicht, um die starke und energische Spaltung der höheren Fettsäureester einzuleiten, so daß die Säuremenge jetzt am vierten Tage plötzlich auf 59 ccm $\frac{1}{10}$ normal-NaOH in die Höhe geht. Dieses Resultat hätte man anstatt in vier Tagen bereits in wenigen Stunden hervorrufen können, wenn man sofort zu der Rizinussamen-Wasser-Emulsion ein Quantum von $\frac{1}{10}$ normal-Schwefelsäure hinzugegeben hätte.

Green und Sigmund sind bei ihren Versuchen aus dem Grunde zu so äußerst unbefriedigenden Resultaten gelangt, weil sie von der falschen Ansicht ausgingen, daß Säure ihr Ferment schädige, und weil sie ihre Experimente in einem Zeitpunkt abbrachen, wo eine energische Wirkung wegen Säuremangels noch gar nicht eingetreten sein konnte.

Die Herstellung der Emulsion kann in der Weise bewirkt werden, daß man das zu zerlegende Fett mit den Pflanzenteilen und Wasser verreibt.

Bei Innehaltung der vorstehend angeführten Bedingungen gelingt es leicht, z. B. durch Zusammenbringen von 6 kg entöltem Rizinussamen, 100 kg Talg (Palmöl oder etwa anderem Neutralfett), 20 kg Wasser und 100 g konzentrierter Schwefelsäure, Verrühren der Masse zu einer Emulsion und Stehenlassen der letzteren, innerhalb 24 Stunden eine annähernd quantitative Spaltung des Neutralfettes zu erzielen.

Zur Spaltung niederer Fettsäuren und Wachsarten kann man folgendermaßen verfahren:

1 kg Tributyrin wird mit 1,4 kg Rizinussamen und 3 kg $\frac{1}{10}$ normal-Schwefelsäure verrieben, nach 18 Stunden waren bereits über 40 Proz. des Esters gespalten.

15 kg Walrat werden mit 4,5 kg Rizinussamen und 10 kg $\frac{1}{3}$ normal-Essigsäure verrieben und 18 Stunden lang bei 35° gehalten. Nach dieser Zeit waren bereits 32 Proz. des Walrats gespalten.

Die in der üblichen Weise, z. B. durch Pressen, Filtrieren usw. isolierten Spaltungsprodukte (Fettsäure und Glycerin) sind dabei von einer so großen Reinheit, wie sie sonst nur durch Anwendung besonders kostspieliger Reinigungsverfahren erzielt werden kann.

In Frankreich wird der Enzymspalter von Maurice Nicloux verwendet, der auch in Deutschland unter mehrfachem Patentschutz steht. Die Herstellung des Spalters geht nach Nicloux¹⁾ wie folgt vor sich:

Die vollständig oder teilweise von der Schale befreiten Rizinusölsamen werden zerdrückt und mit irgend einem Öl, vorzugsweise mit einem flüssigen Öl, z. B. Rizinusöl, behandelt. Das Gemisch wird zunächst durch ein grobmaschiges Filter, darauf durch ein feinmaschiges Filter filtriert, wobei man ein trübes Öl erhält. Der Rückstand wird gegebenenfalls noch einmal in dieser Weise behandelt, und das hierbei erhaltene trübe Öl wird dem erstmalig erhaltenen hinzugefügt. An Stelle der Ölsamen können auch die Ölkuchen verwendet und in gleicher Weise wie diese behandelt werden.

Das trüb ablaufende Öl wird schließlich in einer Zentrifuge geschleudert. Der hierbei gewonnene Bodensatz besteht aus zwei scharf voneinander getrennten Schichten, nämlich einer unteren weißlichen, aus Zellkernen mit Aleuronkörnern und einer oberen grauen Schicht, die frei von den vorerwähnten Stoffen ist und lediglich aus einem sehr feinkörnigen Protoplasma besteht. Augenscheinlich enthalten die Bestandteile beider Schichten (infolge des Schleuderns im Öl) noch eine gewisse Menge Öl. Die beiden Schichten lassen sich leicht mechanisch voneinander trennen.

Der daraus folgende Anspruch: Verfahren zur Gewinnung von für die Verseifung von Ölen und Fetten sowie für andere Zwecke verwendbarem Protoplasma aus Rizinussamen, dadurch gekennzeichnet, daß die entschälten und zerkleinerten Rizinussamen mit Öl, beispielsweise mit Rizinusöl, angerieben werden, das Gemisch alsdann filtriert und das hierbei trüb ablaufende Öl geschleudert wird, wobei ein aus zwei getrennten Schichten bestehender Bodensatz erhalten wird, dessen obere Schicht im wesentlichen nur Protoplasma enthält, das von der unteren Schicht mechanisch getrennt wird.

¹⁾ D. R. P. 188511, 4. Nov. 1903 [31. Aug. 1907].

Das Verfahren ergänzt Nieloux in weiteren Patenten¹⁾ folgenden Inhalts:

Die Verwendung von Rizinuskörnern, welche auf Fette unter Zusatz von Säure wirken, ist bereits Gegenstand des Patents 145 413.

Es erschien demzufolge sehr wohl begründet, anzunehmen, daß die Verseifung der Fette ohne Unterschied, ob sie sämtlichen Bestandteilen der Körner zusammen oder nur dem in diesen enthaltenen Cytoplasma zuzuschreiben ist, einen Säurezusatz erfordert.

Nach dieser Richtung hin ausgeführte Versuche ergaben, daß ein Säurezusatz nicht notwendig ist; in dieser Erkenntnis bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Verseifung von Fetten mittels ganzer Samenkörner oder des aus ihnen separierten Cytoplasmas unter Zusatz eines neutralen Mittels.

Es genügt, dem Gemisch der Samenkörner oder des Cytoplasmas mit dem Fett an Stelle angesäuerten Wassers eine gesättigte neutrale Lösung von Calciumsulfat hinzuzufügen, welche in Lösung eine gewisse Menge neutralen Magnesiumsulfats enthält, und deren verhältnismäßiger Betrag mit der Fettmenge variiert, aber niemals mehr als 5 von 1000 Teilen des Fettes beträgt.

Um z. B. innerhalb 24 bis 28 Stunden von 1000 kg Fett 90 Proz. zu spalten, wird vorteilhaft folgende Zusammensetzung gewählt:

Calciumsulfat wird in 450 bis 500 kg Wasser aufgelöst. Nach dem Auflösen werden 400 kg der gesättigten Lösung abgegossen und letzterer sodann höchstens 5 kg Magnesiumsulfat zugesetzt.

Unter den angegebenen Verhältnissen findet nicht nur die Verseifung regelmäßig statt, sondern die Salze zeigen auch eine aktivierende Wirkung; sie bewirken eine Verseifung, welche für eine gleiche Menge von Körnern oder Cytoplasma größer ist, als bei Verwendung von angesäuertem Wasser erzielt wird.

Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet eine Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 188 511, bei dem der Rizinussamen nach einer Zerkleinerung mit Öl angerieben, das Gemisch alsdann filtriert und das hierbei überlaufende Öl durch Schleudern in drei Schichten zerlegt wird, deren eine im wesentlichen nur Cytoplasma enthält.

Bei den bekannten Verfahren wurde bisher der Rizinussamen nur ausgepreßt und dem gewonnenen Öl als Fettlösungsmittel Schwefelkohlenstoff zugeführt; hierbei wurde jedoch immer nur ein geringer Teil des in dem Rizinussamen enthaltenen Cytoplasmas gewonnen.

Bei dem neuen Verfahren werden dagegen die zerkleinerten und mit Öl versetzten Rizinussamen vor dem Filtrieren mit einem Lösungs-

¹⁾ D. R. P. 191 113, 25. Juni 1905 [27. Nov. 1907]; D. R. P. 197 444, 23. April 1904 [16. April 1908].

mittel für das Öl, wie Benzol (C_6H_6), versetzt, welches auf sämtliche wesentliche Bestandteile der Körner wirkt, ohne daß das Öl dabei getrennt würde. Außerdem werden bei der vorliegenden Erfindung die Körner nicht wie bisher einfach ausgepreßt, sondern nach dem Hinzufügen des Lösungsmittels werden die bereits zerkleinerten Rizinuskörner vermittelst eines besonderen Apparates nochmals verrieben, wodurch es ermöglicht wird, das gesamte in den Rizinuskörnern enthaltene Cytoplasma zu gewinnen.

Da bei der vorliegenden Ausführungsform des Verfahrens sämtliche Teile des zerriebenen Samens der Behandlung unterliegen, ist es vorteilhaft, die Flüssigkeit, die durch die Beifügung des Lösungsmittels zu den zerriebenen Körnern gebildet wurde, zu filtrieren.

Im Filter, das aus einem geeigneten feinen Zeuggewebe besteht, bleiben dann die festen Bestandteile zurück, und nur das Öl mit dem Lösungsmittel und dem Cytoplasma können hindurchdringen. Beim Stehenlassen dieser Flüssigkeit sammelt sich das Cytoplasma auf dem Boden, während das Öl und die Flüssigkeit sich darüber befinden.

Technische Durchführung der Spaltung mit Hilfe eines Ferments. Die Spaltungsapparatur ist ähnlich der für die Twitchellspaltung. Das zu spaltende Öl wird in einen heizbaren Kessel gepumpt, auf 20 bis 22°C angewärmt und hierauf mit 30 bis 40 Proz. seines Gewichtes Wasser, das vorher auf gleiche Temperatur gebracht wurde, versetzt. Die Temperaturregulierung geschieht durch eine in den Kessel eingelegte geschlossene Heizschlange, deren Heizung am besten durch Warmwasser, nicht durch Dampf geschieht, um lokale Überhitzungen zu vermeiden, falls das Enzym bereits zugesetzt ist. Das Wasser wird entsprechend der erwähnten Förderung der Spaltung durch Säurezusatz mit 0,1 bis 0,15 Proz. phosphorsauren Salzen oder 0,15 bis 0,20 Proz. Mangansulfat versetzt, worauf das Ferment selbst zugesetzt wird. Der prozentuale Zusatz schwankt zwischen 5 bis 10 Proz. des Fettes, und zwar richtet sich die Höhe des Zusatzes nach der Verseifungszahl der zu spaltenden Öle und Fette. Es ist um so mehr Ferment nötig, je höher die Verseifungszahl des Fettes ist. Ebenso brauchen Fette von höherem Schmelzpunkt den höheren Zusatz, weil durch die höhere Temperatur, bei der die Spaltung vorgenommen werden muß, ein Teil der Wirksamkeit des Enzyms verloren geht. Das Emulsionieren des Fettwassergemisches geschieht im allgemeinen durch Druckluft, die, durch eine Luftpumpe erzeugt, in einem Windkessel gespeichert wird, von wo sie durch eine am Boden des Kessels befindliche Schlange in die Mischung eintritt und diese durchrührt. Bei Neuanlagen werden indes die Emulsionsrührwerke, welche viel einfacher sind und dabei doch eine viel intensivere Emulsion hervorrufen, verwandt.

Ölgattung	Ölmenge in kg	Wasser		Mangansulfat		Ferment- extrakt		Temperatur in °C bei		Ausbeute an						An- mer- kung					
		kg	Proz. vom Ole- gewicht	kg	Proz. vom Ole- gewicht	kg	Proz. vom Ole- gewicht	Be- ginn	Ende	Fettsäuren		Glycerin (wasserfrei)		Mittelschicht			Gehalt der erhal- tenen Fettsäure an Neutralfett				
										kg	Proz. vom Ole- gewicht	kg	Proz. vom Ole- gewicht	kg	Proz.			kg	Proz.	kg	Proz.
Leinöl, roh	877	307	35	1,75	0,2	53	6	—	—	858	97	79,7	9,1	26	3,0	6	1,0	10	Versuche, vorgenommen in der Versuchs- und Versuchs- an- stalt von J. Chr. Knutze in Aschersleben		
Leinöl, gebleicht	532	312	40	1,00	0,2	26,5	5	24	27	511	96	50,3	9,7	17	3,0	7	1,0	9			
Cottonöl, amerik.	900	360	40	1,80	0,2	54	6	24	28	870,5	96	80,5	8,94	34	3,9	14	1,6	14			
Cottonöl, amerik.	912	364	40	1,80	0,2	55	6	23	27	888	97	82,1	9,0	42	4,5	8	0,9	9			
Cottonöl, englisch	780	276	35	1,52	0,2	53	7	26	31	760	97	70,2	9,0	24	3,0	7	1,0	11			
Talg	904	326	35	1,90	0,2	90	10	40	42	888	98	78,5	8,7	40	4,4	16	1,8	14			
Palmkernöl	845	338	40	1,70	0,2	68	8	24	26	833	98	85,1	10,1	19	2,0	6	0,7	16			
Palmkernöl	816	326	40	1,63	0,2	65	8	24	26	795	97	84,3	10,3	28	3,0	8	1,0	10			
Leinöl	5167	1750	33	6	0,12	270	5,3	—	—	5100	98	471,6	9,1	120	2,3	20	0,4	10			
Leinöl	5119	1850	36	9	0,17	292	5,7	—	—	4978	97	476,8	9,5	120	2,3	35	0,7	9			
Cottonöl	5120	1650	32	8	0,15	412	8,2	—	—	5040	98	510,3	10,0	135	2,6	50	0,9	10			
Cottonöl	5000	2000	40	9	0,18	470	9,4	—	—	4850	97	448,8	9,0	190	3,8	68	1,3	11			
Cottonöl	5010	1625	32	12	0,24	373	7,4	—	—	4815	96	464,7	9,3	120	2,4	61	1,2	14			
Palmkernöl	5037	2125	40	10	0,20	378	7,5	—	—	5002	99	544,2	10,7	135	2,7	35	0,7	11			

Versuche, vorgenommen in der
Versuchs- und Versuchs-
an-
stalt von J. Chr. Knutze
in Aschersleben

Der Spaltprozeß dauert 24 bis 48 Stunden. In der ersten Hälfte der Zeit findet gewöhnlich nur eine Spaltung bis zu 75 Proz. statt, aber auch in der zweiten Hälfte geht die Spaltung selten höher als 90 Proz., woraus sich erklärt, daß das Verfahren nur beschränkte Anwendung in der Technik gefunden hat. Schließlich ist diese Spaltungsart für Fette mit hohem Schmelzpunkt auch wenig geeignet, da infolge der hohen Arbeitstemperatur ein erhöhter Prozentsatz Enzym nötig, und trotzdem die Spaltung nur schwierig zu Ende zu führen ist.

Die Aufarbeitung des Spaltgemisches im Kessel, das oft besonders bei dem Kokosfett eine innige Emulsion darstellt, ist nicht immer ganz leicht. Die Trennung wird bewirkt durch Erwärmung des Kesselinhalts auf 80 bis 90° und unter weiterer Rührung und Zusatz von 0,4 bis 0,6 Proz. einer 50proz. Schwefelsäure. Die Emulsion trennt sich daraufhin meist, wenn auch an der Trennungsschicht eine Mittelschicht bleibt, die nicht vollständig klar ist. Diese Mittelschicht, die bei selbsthergestelltem und schlecht gereinigtem Enzym 15 bis 20 Proz. beträgt, reduziert sich bei den käuflichen Spaltern auf 5 bis 8 Proz. Nach der Trennung gibt man dem Ganzen wenigstens über Nacht Ruhe, wobei man aber die Temperatur nicht zu stark sinken lassen soll, zumindest nicht so weit, daß das Fett erstarrt. Die Fettschicht wird jetzt oben bis zur trüben Mittelschicht abgelassen, die Mittelschicht in einen kleineren Vorratsbehälter gegeben und dort mit Wasser mehrere Male ausgewaschen, wodurch die Emulsionsbildner entfernt und die Fettsäure klar abgeschieden wird. Mit einem gewissen Verlust an Fett ist auf Grund dieser Mittelschicht stets zu rechnen. Das Glycerinwasser, das gewöhnlich nur ganz wenig getrübt, aber sonst ungefärbt ist, bietet bei der weiteren Verarbeitung auf Glycerin keine Schwierigkeiten, wie auch das daraus hergestellte Glycerin an Qualität dem nach dem anderen Verfahren gewonnenen nichts nachgibt. Daten (siehe vorstehende Tabelle) über die Resultate bei Spaltung mit Enzymspaltern gibt Hefter.

Die Fermentspaltung findet fast nur in der Seifenindustrie Anwendung.

Aufarbeitung der Fettsäuren.

Die Aufarbeitung der Fettsäuren richtet sich danach, ob diese einer Destillation unterworfen werden oder nicht. Handelt es sich um Säure, die aus besseren, nur zur Herstellung von Seifen dienenden Fetten gewonnen wurde, so unterläßt man die das Material verteuernde Destillation. Die Fettsäuren werden im allgemeinen nur mit $\frac{1}{3}$ Wasser versetzt und in verbleiten Bottichen gekocht, wobei das Wasser mehrere Male erneuert wird. Der Zweck ist, die Fettsäuren mineralsäurefrei zu machen und sonstige wasserlösliche Verunreinigungen auszuwaschen. In seltenen

Fällen werden die Fettsäuren hierbei gebleicht. Werden sie zu Seifen verwendet, so findet das Bleichen erst nach dem Verkochen auf Seife statt. Werden sie auf Stearin gearbeitet, so müssen sie meist destilliert werden. Bei der Verarbeitung hat man natürlich das größte Interesse

Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Stärke auf Ölsäure
(von der Jodzahl 80) bei 5° C (Lewkowitsch).

Ölsäure Moleküle	Schwefelsäure		Jodzahl des Produktes
	enthaltend SO ₄ H ₂ Proz.	Moleküle	
1	95	1	39,83
1	95	1	33,73
1	95	1	47,23
1	103	1	26,26
	(rauchende Säure)		
1	103	1	20,43
	(rauchende Säure)		
1	95	2	10,9
1	95	2	10,86
1	95	2	10,28
1	95	2	11,15
1	95	2	14,99
1	92	2	23,02
1	92	2	24,06
1	103	2	10,28
	(rauchende Säure)		
1	100,5	2	14,40
	(Gemisch rauchender und konzentrierter Säure)		
1	100,5	2	14,41
	(Gemisch rauchender und konzentrierter Säure)		
1	95	2,5	16,73
1	92,5	2,5	23,60
1	93	2,5	19,61
1	95	3	6,74
1	95	3	8,46
1	103	3	16,04
	(rauchende Säure)		

daran, möglichst viel feste Fettsäuren zu erhalten. Man kann, wie schon in diesem Abschnitt erwähnt, Ölsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Oxystearinsäure überführen, die im Aussehen und in der Höhe des Schmelzpunktes der Stearinsäure fast gleich ist. Man strebt auch an, die 5 bis 6 Proz. Neutralfett, die noch enthalten sind, dabei zu spalten. Man versetzt daher das Fettsäuregemisch, ehe man es destilliert, mit Schwefelsäure. Dies geschieht entweder in

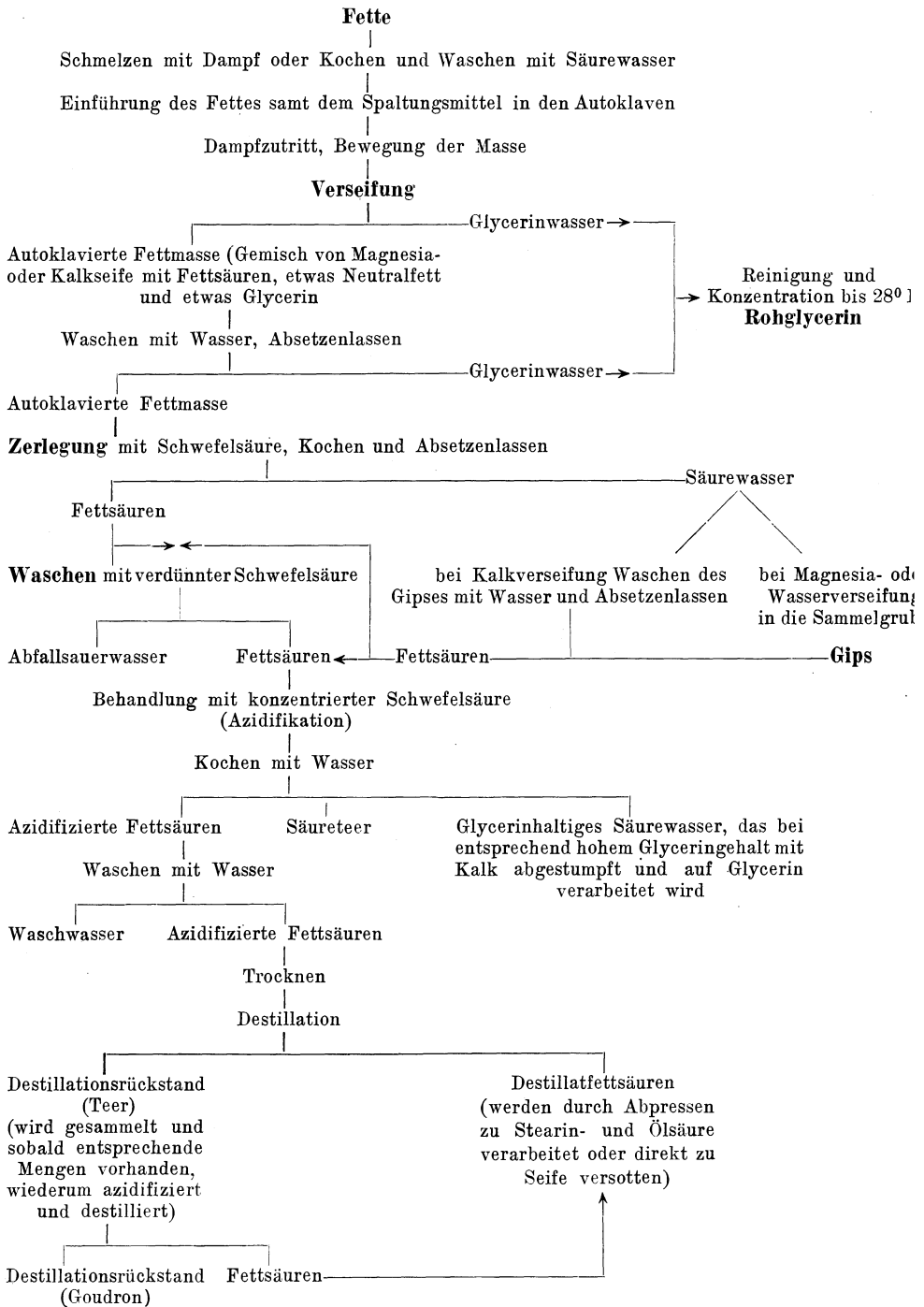
Einfluß des Röhrens mit Gasen und mechanischen Rührwerken auf das Azidifikationsprodukt.

Erstarrungs- punkt Grad	Gesamt- ausbeute an Fettsäuren Proz.	Jodzahl	Ölsäure Proz.	Ölsäure- abnahme um Proz.	Acetylzahl	Konstante Ätherzahl	Stearo- lacton Proz.	Acetylzahl des Lactons	Oxysäuren	Goudron
Vor der Be- handlung	—	50,60	56,18	—	—	—	—	—	—	—
	42,50	35,32	39,21	16,97	33,05	5,38	2,71	5,36	15,12	Wenig, weich, größtenteils in Kali- lauge löslich
Kohlen- saure	100	30,00	33,31	22,87	37,46	6,53	3,29	6,50	16,95	Ziemlich viel, zäh, nach dem Lösen in Kalilauge ziemlich viel Kohlerückstand
	43,00	29,51	32,76	23,42	35,95	7,01	3,53	6,97	15,51	Sehr viel, hart, kör- nig, nach dem Lösen in Kalilauge sehr viel kohliger Rückstand
Luft	98	30,37	33,72	22,46	43,90	6,59	3,32	6,56	20,63	Wenig, weich, größtenteils löslich in Kalilauge
	43,25									
trockener vorge- wärmter Luft	96									
Rührwerk	101									
Nach der Behandlung unter										

Zeitlicher Verlauf der Schwefelsäurewirkung bei der Azidifikation.

Erstarrungs- punkt Grad	Vorprobe	Sofort nach dem Einlauf der Schwefelsäure	Eine Stunde danach	Zwei Stunden danach	Drei Stunden danach	Vier Stunden danach	Fünf Stunden danach	Sechs Stunden danach
Erstarrungspunkt	42,50°	42,80°	42,60°	42,85°	42,90°	43,00°	43,00°	43,00°
Jodzahl	50,60	38,32	34,15	32,76	31,66	30,65	30,25	30,25
Ölsäure	56,18 Proz.	42,54 Proz.	37,91 Proz.	36,37 Proz.	35,15 Proz.	34,03 Proz.	33,58 Proz.	33,33 Proz.
Ölsäureabnahme von Stunde zu Stunde	—	13,64 "	4,63 "	1,54 "	1,22 "	1,12 "	0,45 "	0,25 "

Arbeitsdiagramm des gemischten Verseifungsverfahrens.



geschlossenen Apparaten oder auch in offenen oder nur lose zugedeckten verbleiten Bottichen, heute auch in säurefesten Kesseln. Auf die Apparaturen von Droux, Engelhardt usw. wird hier nicht mehr eingegangen. Der Zusatz an Schwefelsäure von 66° Bé beträgt 2 bis 10 Proz., und zwar wird die Säure den Fettsäuren zugesetzt, nachdem diese auf 100° erwärmt sind. Über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Stärke sei auf die Tabelle, S. 454 von Lewkowitsch verwiesen.

Zur innigen Mischung von Fettsäure-Mineralsäure wird eine halbe bis eine Stunde stark gerührt. Das Rühren kann durch Luft oder mit Rührwerk stattfinden. Die Temperatur steigt dabei um etwa 20°. Die Fettsäuren verfärben sich und werden allmählich fast schwarz. Nach der innigen Durchmischung läßt man die Fettsäuren absetzen und zieht von dem zu Boden gegangenen Säureasphalt in ein Gefäß mit warmem Wasser ab. Hier wird wiederholt ausgewaschen und eventuell ausgekocht. Nachdem die Fettsäuren mineralsäurefrei sind, werden sie zur Entwässerung noch über 100° unter Rühren erhitzt. Über den Verlauf des Azidifikationsprozesses gibt Rosauer Resultate, die er in der Tabelle, S. 455 zusammengestellt hat.

In einer zweiten Tabelle, S. 455, zeigt er den zeitlichen Verlauf der Einwirkung der Schwefelsäure. Hefter stellte das vorstehende Arbeitsdiagramm (S. 456) für eine solche gemischte Verseifung auf.

Destillation der Fettsäuren.

Für die Verwendung der Fettsäuren zur Abscheidung von Stearin ist es besonders bei allen Fettsäuren, die mit Schwefelsäure behandelt wurden, notwendig, sie zu destillieren. Der Zweck der Destillation ist: 1. hellere Fettsäuren zu erhalten; 2. den Geruch zu verbessern; 3. Oxyfettsäuren in Isoölsäure überzuführen; 4. Neutralfett, Unverseifbares und sonstige Verunreinigungen zu entfernen.

Allgemeine Gesichtspunkte. Es muß also bei der Destillation, während sich das Material in anderer Hinsicht vielleicht verschlechtert, nicht nur einer dieser Punkte erreicht werden, sondern es muß den vier Anforderungen in gleicher Weise Rechnung getragen werden. Die Destillation von Fettsäuren hat für die Technik Gay-Lussac als erster vorgeschlagen, der 1825 darauf ein französisches und englisches Patent erhielt. Ihm folgten Dubrunfaut und Jones, Wilson und Gwynne. Für die Praxis hat aber erst das englische Patent Nr. 9542 von W. C. Jones und G. W. Wilson Bedeutung, das aus dem Jahre 1842 stammt und sich auf die Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf bezieht. Die Destillation im Vakuum schlugen Masse und Tribouillet vor, die 1848 und de Milly, der 1851 Patente erhielten.

Die Siedepunkte der Fettsäuren sind verschieden, so sieden die Palmitinsäure bei 339 bis 356° und die Stearinsäure bei 359 bis 383°. Die Ölsäure läßt sich überhaupt nicht destillieren, sondern zersetzt sich, sie ist aber mit Wasserdampf flüchtig. Es kann daher auch eine rationelle Destillation der Fettsäuren ohne Wasserdampf nicht durchgeführt werden. Mit überhitztem Wasserdampf geht die Palmitinsäure bei 170 bis 180°, Ölsäure bei 200 bis 210°, Stearinsäure bei 230 bis 240° über.

Benutzt man außer Wasserdampf auch noch Vakuum, so wird die Temperatur zwar im Durchschnitt nur um 10 bis 15° herabgesetzt, die Destillation verläuft aber bedeutend schneller.

Destilliert man, wie z. B. im Laboratorium, nur im Vakuum, so ist bei 100 mm der Siedepunkt der Palmitinsäure 271°, der Ölsäure 286°, der Stearinsäure 291°. Bei Hochvakuum unter 15 mm sind die entsprechenden Siedepunkte für Palmitinsäure 215°, Ölsäure 232° und Stearinsäure 233°.

Erwähnt sei auch noch der Verbrauch an überhitztem Wasserdampf. Er beträgt bei 200 bis 230° 7 Gewichtsprozent der überdestillierenden Masse, bei 220 bis 260° 3 bis 4 Proz., bei 290 bis 320° 2 Proz. und bei 325 bis 350° 1 Proz.

Ausführung der Destillation.

Die bei der Destillation Verwendung findende Apparatur besteht aus der Destillierblase, dem Dampfüberhitzer, dem Kühler, den nötigen Auffangreservoirs, sowie bei der Vakuumdestillation aus der Vakuumpumpe mit Einspritzkondensator.

Die Destillationsblase wird aus säurefestem Guß, aus Kupfer oder Aluminium gefertigt. Die kupfernen Blasen sind die ältesten. Je nach der Bearbeitungsmöglichkeit des Materials sind die Blasen rund geformt, wie beispielsweise die einfache, früher in Frankreich übliche Kupferblase mit Unterfeuerung nach Morane. Eine moderne Blase mit indirekter Feuerung durch eingegossene Heizrohre ist in der Abb. 266 gegeben. Die Beheizung der Blasen geschieht direkt oder indirekt. Bei direkter Heizung ist diese so eingebaut, daß das Feuer nicht direkt an den Blasenboden anschlägt, da sonst die Säure anbrennen und auch der Blasenboden bald so stark angegriffen würde, daß er ausgewechselt werden müßte. Es muß ferner vermieden werden, die Blase mit dem Überhitzer zusammen in die gleiche Feuerung einzubauen, vor allem nicht den Überhitzer unter die Blase zu bringen,

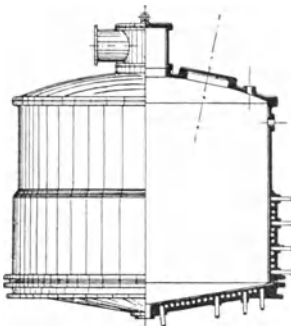


Abb. 266.
Fettsäure-Destillierblase.

würde, daß er ausgewechselt werden müßte. Es muß ferner vermieden werden, die Blase mit dem Überhitzer zusammen in die gleiche Feuerung einzubauen, vor allem nicht den Überhitzer unter die Blase zu bringen,

sondern im äußersten Falle den Überhitzer vor die Blase und dann so, daß die Feuerzüge, die vom Überhitzer zur Blase führen, durch Schieber gut reguliert werden können. Trotzdem ist es aber meist schwer, die Regulierung beider Teile wunschgemäß durchzuführen, bei Neubauten ist es daher heute Regel, daß beide getrennt eingebaut werden. Wird die Blase indirekt geheizt, wie in Abb. 266, so findet die Heizung seltener durch überhitzten Dampf statt, eventuell aus dem gleichen Überhitzer, der zur Dampfdestillation verwendet wird; meist dient als Heizmaterial Heißwasser (siehe die Anordnung im Abschnitt Fetthärtung). Die großen Destillationsblasen werden nicht mehr wie früher liegend ausgeführt, sondern wie die nachfolgenden Anlageskizzen zeigen, nur stehend.

Der Überhitzer besteht im Material nur noch selten aus Kupfer, meist aus schlangenförmig gebogenen nahtlosen Stahlrohren, soge-

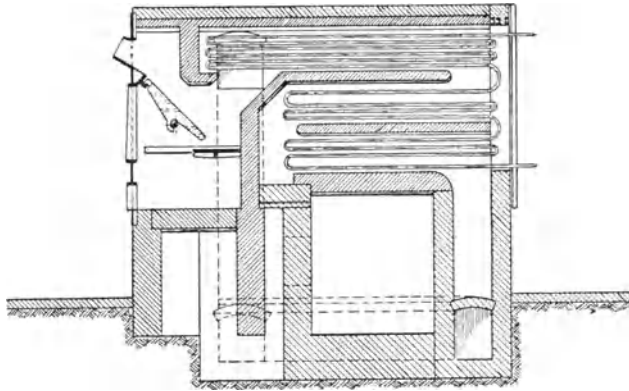


Abb. 267. Überhitzerofen.

nannten Mannesmannröhren (Abb. 267), die so in die Feuerung eingebaut sind, daß die Flanschstellen durch das Mauerwerk geschützt werden bzw. außerhalb der Feuerzüge liegen. Die Flansche sind gewöhnlich durch Kupferringe gedichtet. An der Austrittsstelle des Dampfes aus dem Ofen sind stets Thermometer und Manometer anzubringen, um dem Arbeiter eine möglichst gute Kontrolle über den Dampf zu geben.

Der Kühler ist ein Wasserkühler oder Luftkühler aus Kupfer, säurefestem Gußeisen oder Aluminium. Bei Vakuumdestillation bringt man stets Wasserkühler an. Man benutzt heute fast allgemein Röhrenkühler. In größeren Anlagen, wo die Destillate getrennt aufgefangen werden, werden zwei bis drei Kühler vorgeschaltet, wobei aus jedem das entsprechende konzentrierte Destillat abläuft.

Die Vorlagen werden ebenfalls aus Kupfer, Aluminium oder säurefesten Guß gefertigt.

Die Vakuumpumpen sind Trocken- oder Naßluftpumpen. Die letzteren sind, da man in modernen Anlagen stets, auch bei Vakuumanlagen, der Pumpe einen Einspritzkondensator vorgeschaltet hat, liegende Naßluftpumpen.

Die Destillation. Man läßt die Fettsäuren, die in Vorratsbehältern gewöhnlich schon geschmolzen oder sogar auf über 100° erhitzt sind, in die Blase einlaufen, bis sie höchstens zwei Drittel voll ist. Nachdem die Fettsäuren dort auf 160 bis 170° weiter erhitzt sind, beginnt man mit dem Einlassen des überhitzten Dampfes.

Der Dampf muß auf mindestens 200° erhitzt sein, damit beim Eintreten in die Blase keine zu große Expansion eintritt und dadurch ein Überschäumen der Blase verursacht wird. Wenn der Dampf eingeströmt ist, wird das Vakuum angestellt. Man sorgt weiter dafür, daß durch sparsames Durchgehen des Dampfes in den Überhitzer oder durch seine stärkere Heizung möglichst rasch die Dampftemperatur 240 bis 250° erreicht, und auch die Blase auf diese Temperatur gebracht wird, bei der das Fettsäuregemisch nunmehr zu destillieren beginnt. Die Feuerung unter der Blase wird darauf sparsam gehalten. — Bei Beginn der Destillation muß man darauf achten, daß der Kühler sich nicht verstopft. Gegebenenfalls ist dem durch Anwärmen oder Entleeren des Kühlmantels vorzubeugen. Hat die Destillation begonnen, tritt der Dampf regelmäßig ein und ist das Vakuum auf die Dampfzufuhr eingestellt, so ist darauf zu achten, daß die Temperatur auf 260 bis 270° erhöht wird, was bei direkter Feuerung, mehr noch bei indirekter Heizung meist dadurch erreicht wird, daß man den Dampf, auf 300 bis 340° erhitzt, eintreten läßt. Die Temperatur in der Blase andererseits darf nicht über 280° ansteigen. Geht bei dieser Temperatur nichts mehr über, so ist die Destillation gewöhnlich beendet, wenn man die Destillation bloß bis auf Weichpech treiben will. Will man auf Hartpech arbeiten, so geht man mit der Temperatur der Blase noch um 10 bis 15° höher, fängt aber das nun übergehende Destillat getrennt auf, da es meist etwas dunkler gefärbt ist und einen brenzlichen Geruch hat. Den Rückstand, das Pech, läßt man nach Herabkühlung um 30 bis 40° ab. Vielfach läßt man den Rückstand in der Blase und füllt noch ein- bis zweimal mit Rohfettsäure neu auf, bis der Rückstand fast ein Drittel des Blaseninhalts einnimmt.

Die nachstehenden Tabellen geben Resultate von Fettsäuredestillationen, ausgegangen von verschiedenen hergestellten Rohfettsäuren. Die beiden Tabellen (S. 461 und 462) über die Destillation autoklavierter Fettsäuren und über autoklavierte und nachher gesäuerte stammen von Lewkowitsch. Über die Zusammensetzung der Destillate gebe die Tabelle von Kassler auf S. 463 Aufschluß.

Destillation der autoklavierten Fettsäuren.

Proben, ent- nommen nach Stunden	Talgfettsäuren vom Erstarrungspunkt 41,7° C, enthaltend Olsäure 41,5 Proz., Neutralfett 3,6 Proz.			Knochenfettsäuren vom Erstarrungspunkt 39,8° C, enthaltend Olsäure 60,4 Proz., Neutralfett 2,5 Proz.			Palmölfettsäuren vom Erstarrungspunkt 41,6° C, enthaltend Olsäure 60,4 Proz., Neutralfett 2,9 Proz.			Sheabutterfettsäuren vom Erstarrungspunkt 48,4° C, enthaltend Neutralfett 2 Proz.		
	Erstarrungs- punkt °C	Olsäure Proz.	Kohlen- wasserstoffe Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Olsäure Proz.	Kohlen- wasserstoffe Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Olsäure Proz.	Kohlen- wasserstoffe Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Olsäure Proz.	Kohlen- wasserstoffe Proz.
5	40,4	38,0	—	37,2	54,9	—	43,8	56,0	—	48,9	47,24	—
6	40,4	38,3	—	38,1	54,9	—	43,8	56,2	—	49,7	47,72	—
7	40,7	38,9	—	38,1	55,7	—	43,8	56,3	—	50,5	48,05	—
8	40,9	38,9	—	38,3	56,2	—	43,5	56,7	—	50,4	48,04	—
9	41,2	39,5	—	38,7	56,5	—	43,4	56,9	—	49,8	48,37	—
10	41,3	39,9	—	38,8	57,0	—	43,1	57,6	—	50,3	48,50	—
11	41,3	40,5	—	38,9	57,6	—	42,4	58,8	—	50,3	48,50	—
12	41,3	41,0	—	38,9	58,1	—	42,2	59,0	—	50,8	48,71	—
13	42,5	41,2	—	39,2	58,5	—	42,0	59,0	—	50,8	48,77	—
14	42,7	41,5	—	39,2	59,4	—	41,0	59,0	—	50,9	48,97	—
15	42,9	41,7	—	39,2	59,8	—	40,8	59,5	—	51,3	49,14	—
16	43,0	42,0	—	39,4	59,9	0,5	40,5	59,5	—	51,3	49,29	—
17	43,2	42,5	—	39,5	60,7	0,9	40,1	59,7	0,5	51,0	50,56	—
18	43,4	42,5	—	39,8	60,9	1,3	39,8	59,9	1,1	50,7	51,00	—
19	43,6	42,5	—	40,0	61,2	1,8	39,8	60,4	1,7	51,1	51,62	—
20	44,5	42,7	—	40,5	61,2	2,2	39,3	60,8	2,3	51,1	51,73	—
21	44,5	42,7	0,2	40,3	61,4	2,9	39,2	61,1	2,8	50,9	51,40	—
22	44,6	42,8	0,8	40,3	61,6	3,5	39,1	62,0	4,0	50,9	51,18	—
23	43,2	43,0	1,2	40,0	61,8	3,8	38,2	62,7	4,5	51,2	51,23	—
24	42,5	43,1	1,7	39,0	62,0	4,2	38,0	63,4	5,1	51,3	51,32	—
25	40,0	43,0	2,9	39,0	62,1	4,5	38,0	63,8	5,1	51,3	51,42	0,34
26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51,4	51,59	0,78
27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51,5	51,68	0,92
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51,79	2,80	—
29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51,3	51,64	3,56
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50,8	51,52	5,07

Destillation autoklavierter und gesäuerter Fettsäuren.

Proben, ent- nommen nach Stunden	Talgfettsäuren vom Erstarrungspunkt 42,2° C, enthaltend Ölsäure 29,8 Proz., Neutralfett 0,4 Proz.				Knochenfettsäuren vom Erstarrungspunkt 40,4° C, enthaltend Ölsäure 42,2 Proz., Neutralfett 0,5 Proz.				Palmitfettsäuren vom Erstarrungspunkt 42,8° C, enthaltend Ölsäure 42,8 Proz., Neutralfett 0,5 Proz.			
	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure + Isoölsäure Proz.	Hydroxy- stearinsäure Proz.	Kohlen- wasserstoffe Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure + Isoölsäure Proz.	Hydroxy- stearinsäure Proz.	Kohlen- wasserstoffe Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure + Isoölsäure Proz.	Hydroxy- stearinsäure Proz.	Kohlen- wasserstoffe Proz.
5	41,7	33,1	4,0	—	37,8	50,3	5,9	—	45,9	51,2	6,0	—
6	41,9	33,8	4,3	—	37,9	51,1	6,0	—	45,9	51,5	6,0	—
7	42,2	34,4	4,5	—	38,3	51,5	6,3	—	46,0	52,4	6,3	—
8	42,5	35,0	4,7	—	38,3	51,9	6,3	—	45,8	52,4	7,0	—
9	42,7	35,7	5,5	—	38,3	52,3	6,8	—	44,8	53,3	7,5	—
10	42,7	36,1	5,5	—	38,3	53,0	8,0	—	44,2	53,8	7,5	—
11	42,7	36,6	5,8	—	38,4	53,4	8,2	—	43,8	54,2	5,0	—
12	43,0	36,9	5,8	—	38,5	53,8	8,3	—	42,9	54,7	4,2	—
13	43,0	37,7	6,0	—	39,5	54,2	8,3	—	42,7	54,8	3,0	—
14	43,3	38,3	6,3	—	39,6	54,7	6,2	—	41,8	55,8	2,8	—
15	43,5	38,8	5,9	—	39,7	55,7	6,0	0,3	41,0	56,5	2,8	—
16	43,8	39,1	5,7	—	39,9	58,6	3,2	0,5	41,0	57,2	2,8	—
17	44,1	39,6	5,7	—	40,0	58,6	3,0	0,9	40,8	58,0	1,0	0,2
18	44,4	40,4	5,0	—	40,2	59,1	2,2	1,1	40,5	59,1	—	0,3
19	44,6	40,8	3,7	0,2	40,2	59,3	1,4	1,3	40,1	59,9	—	0,5
20	45,0	41,3	3,3	0,5	40,5	59,7	0,5	1,5	39,8	60,7	—	0,5
21	45,2	41,5	3,0	0,7	40,7	60,4	—	1,9	39,8	61,5	—	0,6
22	45,2	42,2	1,1	0,7	40,8	60,9	—	2,2	39,3	61,6	—	0,8
23	45,8	42,2	—	1,2	41,0	61,5	—	2,7	39,0	61,9	—	2,0
24	45,0	42,4	—	1,3	40,8	61,5	—	3,0	38,8	63,0	—	2,2
25	42,7	42,5	—	1,8	39,9	61,8	—	3,6	38,8	63,0	—	2,7

Destillationsresultate bei den gebräuchlichsten Fettsäuren.

Destilla- tionsdauer in Stunden	Pflanztaigfettsäuren (saponifiziert)		Pflanzenaldfettsäuren (saponifiziert)		Talgfettsäuren (nach gemischtem Verfahren)		Knochenfettsäuren (nach gemischtem Verfahren)		Palmölfettsäuren (nach gemischtem Verfahren)	
	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure Proz.	Erstarrungs- punkt °C	Ölsäure Proz.
0	49,1	24,50	52,5	35,60	42,5	38,20	39,3	58,70	41,6	57,50
5	47,0	20,46	49,5	28,64	42,0	29,09	38,9	49,21	46,5	47,83
6	47,5	20,29	49,9	29,80	42,0	28,92	39,2	49,21	46,1	48,51
7	44,5	33,08	50,0	30,41	42,2	28,81	39,3	49,34	45,2	49,17
8	47,8	18,45	50,2	31,44	42,3	28,70	39,0	49,87	45,2	49,84
9	48,1	19,02	50,4	33,23	42,5	28,64	39,2	50,27	44,8	51,91
10	48,1	19,50	51,0	32,40	42,5	29,00	39,3	51,00	44,5	51,91
11	48,1	20,85	51,2	34,53	42,7	29,12	39,6	51,79	44,1	52,16
12	48,2	21,30	51,4	33,71	43,0	29,47	39,3	52,27	43,5	53,00
13	49,0	21,79	51,7	34,41	43,4	30,97	39,5	53,14	43,3	54,30
14	50,0	22,13	52,4	34,75	43,9	32,42	39,7	53,29	43,0	54,62
15	50,0	22,95	52,0	35,97	44,3	34,61	39,8	53,96	43,0	54,98
16	50,0	23,23	53,7	35,77	44,3	35,03	39,5	54,98	43,0	55,50
17	50,1	23,36	54,0	35,56	44,4	35,50	39,5	55,02	43,0	55,50
18	50,2	23,38	54,1	34,33	44,9	35,52	39,5	55,55	42,7	55,84
19	50,2	23,24	53,0	36,31	45,5	35,88	39,3	55,99	42,2	56,24
20	50,4	24,02	53,7	35,95	46,0	36,39	38,8	56,72	41,7	56,91
21	50,4	24,37	53,4	37,06	46,5	36,71	39,8	57,34	41,2	56,91
22	50,5	24,78	52,5	38,07	46,7	37,15	39,5	57,50	41,0	57,02
23	51,0	25,08	53,6	35,53	47,0	37,37	39,5	58,20	40,7	57,29
24	51,3	25,72	53,6	40,46	46,6	37,70	39,0	58,80	40,0	58,16
25	52,4	26,48	53,0	40,48	43,6	36,97	40,3	59,21	39,0	58,56

Die Konstruktion der heute üblichen Fettsäuredestillationsanlagen sei durch Wiedergabe einiger Aufrisse erläutert. Die Abb. 268 zeigt eine Anlage mit Unterfeuerung nach B. Lach. Die Blase ist rund und hat den Dampfleinlaß in Gestalt eines auch für andere Destillationsanlagen vorgeschlagenen rotierenden Dampfbrades. Beachtenswert ist, daß der Überhitzer in die gleiche Feuerung wie die Blase eingebaut und der Blase vorgelagert worden ist. Die Anordnung hat zwar den Vorteil der Ersparnis von Wärme, aber den Nachteil, daß die feine Einregulierung der Temperatur für Überhitzer und Blase nicht so leicht durch-

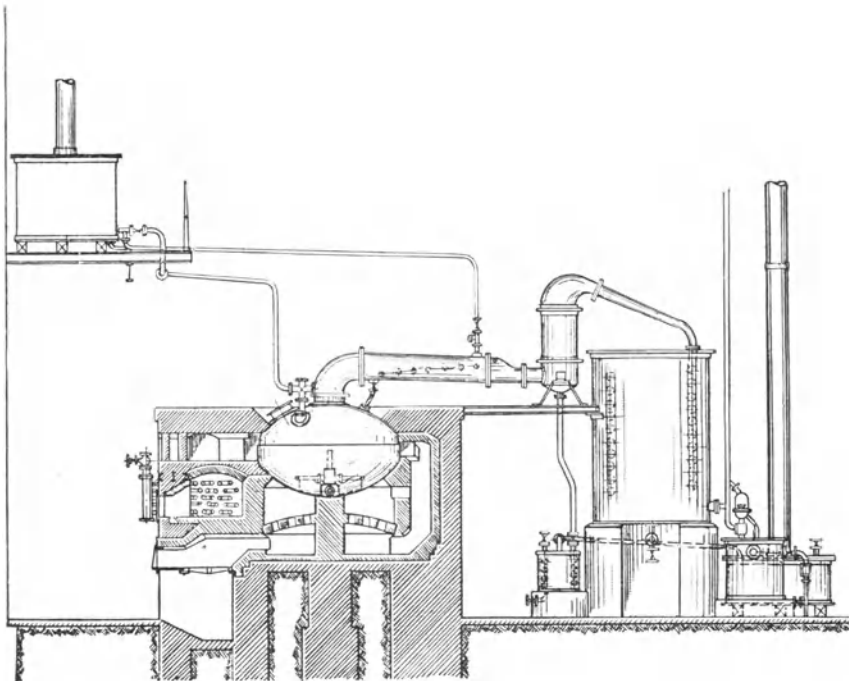


Abb. 268. Fettsäuredestillationsanlage mit Unterfeuerung nach Lach.

föhrbar ist, selbst dann, wenn durch Schieber der Zugang der Feuergase zur Blase auf ein Minimum eingeschränkt werden kann. Die aus dem Vorwärmer kommenden Fettsäuren können bei der gezeichneten Anordnung auch in den Rüssel des Helmes eingelassen werden, den sie in einem Schlangenrohr durchlaufen, wodurch bei Beginn der Destillation dieser Teil der Blase angewärmt und ein Verstopfen des Blasenabzuges verhindert wird. Die Kühlung geschieht durch einen Luftkühler, der helmartig nach oben ausgebaut ist und an den sich ein größerer Wasserkühler anschließt.

Gußeiserne Anlagen, nach Ringhofer, arbeiten in gleicher Weise mit Unterfeuerung. Bei ihnen werden aber Überhitzer und Blase getrennt geheizt. Die Kühlung wird nur durch einen Wasserkühler besorgt, die Blase ist zylindrisch stehend und weist ein sehr langes, weites Ver-

bindungsrohr mit dem Wasserkühler auf, so daß dieses Rohr als Luftkühler dienen kann.

Die Abb. 269 zeigt eine moderne Fettsäuredestillationsanlage, bei der die Blase indirekt geheizt ist. Um jede Feuersgefahr auszuschließen, ist der mit *H* bezeichnete Heißwasserofen und der mit ihm zu-

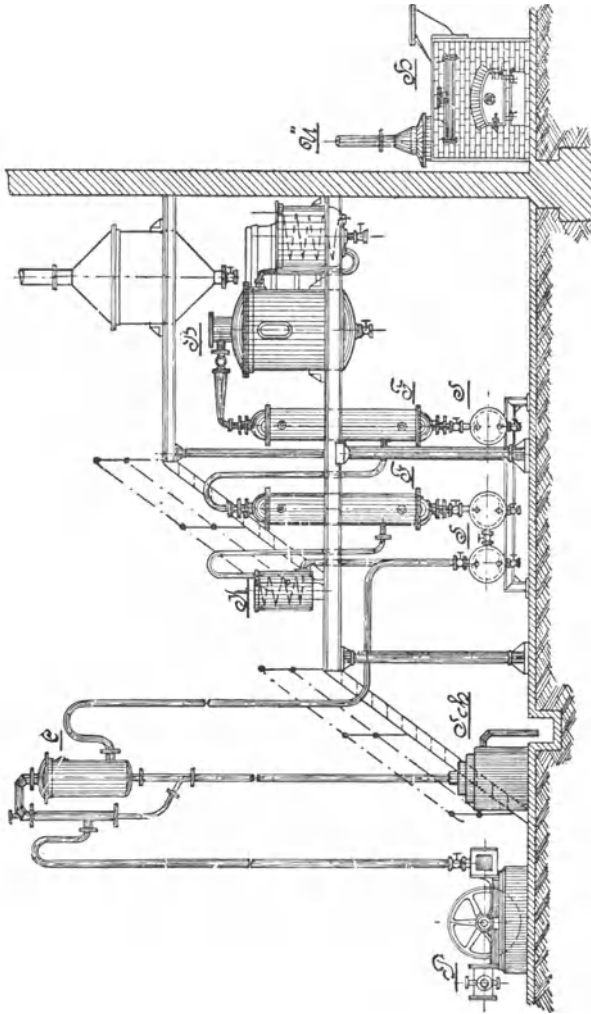


Abb. 269. Schema einer modernen Fettsäureanlage. Feld & Vorstman.

sammengebaute Überhitzer außerhalb des eigentlichen Destillationsraumes aufgestellt. Die Anlage selbst besteht aus einem Vorwärmer für die Fettsäure, der Blase *B* mit einem kurzen Rüssel, der zu zwei hohen schmalen Wasserkühlern *F* führt. Hinter den beiden als Flächenkühler gebauten langen Kühlern ist noch ein kurzer Kühler *K* angeschlossen. Von diesem aus gehen die noch nicht konzentrierten Dämpfe zu dem Einspritzkondensator *C*, dem noch ein Rücklauf an-

gebaut ist, von wo die Leitung zur Vakuumpumpe *P* führt, die als liegende Naßluftpumpe gedacht ist. Das Kondensat aus dem Einspritzkondensator geht in den Scheider *Sch*, von wo das Wasser durch Überlauf in den Sumpf abgeführt wird.

Eine vielfach in Amerika gebaute Konstruktion gibt die Abb. 270. Sie zeigt eine stehende, gußeiserne Blase, die mit einem verhältnismäßig großen Aluminiumhelm gebaut werden kann. Die Blase ist direkt in die Feuerung eingebaut. Die Kühlung findet durch einen

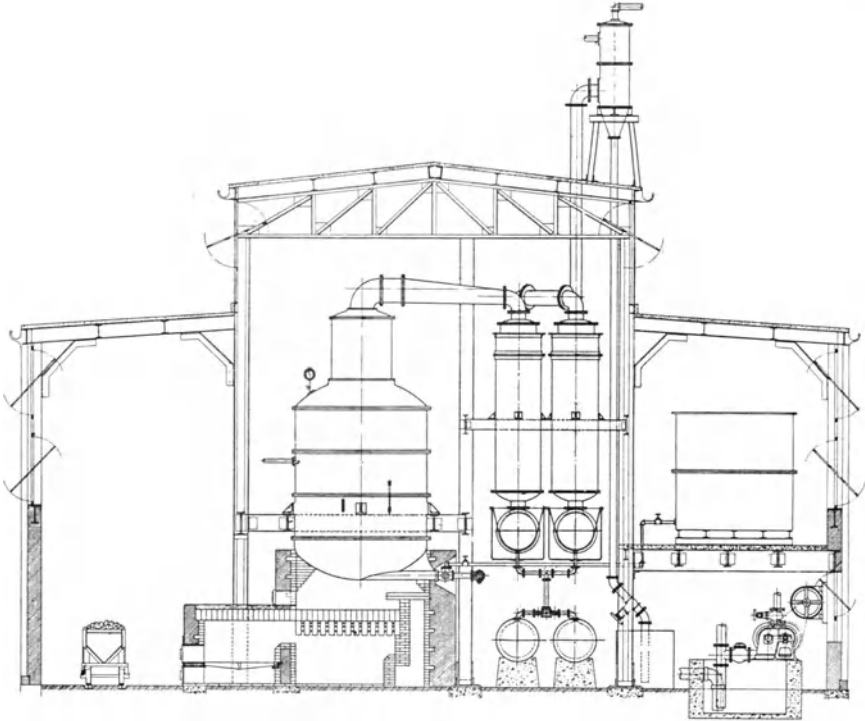


Abb. 270. Moderne Fettsäuredestillationsanlage (amerikanische Konstruktion).

hohen stehenden Wasserkühler statt, an den sich ein sehr weites Rohr anschließt, das zum Einspritzkondensator führt, der hier sogar über dem Dache angeordnet ist. Das zwischengeschaltete Rohr soll als Kühler (Luftkühler) dienen. Das Rohr des Einspritzkondensators, in dem das Kondensat und das eingespritzte Wasser abläuft, geht in einen Scheider. Die kondensierten Fettsäuren aus dem Wasserkühler und dem Luftkühler gelangen in eine gemeinsame Vorlage, die durch einen Warmwassertank gewärmt werden kann, so daß die Fettsäure flüssig bleibt und ohne Schwierigkeiten in den darunter liegenden Vorratstank abgelassen werden kann. Der Vorrat an Rohfettsäuren befindet sich in einem angebauten Trakt, unter dem sich der Raum für die Pumpe befindet. Die Kosten einer solchen Anlage, die es ermöglicht, täglich

24 000 Pfd. Rohsäure zu destillieren, gibt die Erbauerin mit 55 000 Dollar an. Für die Destillationskosten wird folgende Rechnung aufgestellt:

Betriebskosten pro Arbeitsstunde:

1. Material und Betriebskosten	} à 2 ¹ / ₂ c pro kW . . . 1,33 \$
20 PS. für die Wasserpumpe	
50 PS. für die Vakuumpumpe	
2. 1000 Pfd. Wasser	0,50 „
3. 300 Pfd. Kohle pro Tag 4,— \$ die Tonne	0,60 „
4. 1 Meister	0,45 „
5. 1 Destillateur	0,60 „
6. 1 Helfer	0,40 „
	Summa 3,88 \$

Das macht pro Tag 93,12 \$

Amortisation pro Tag für das Anlagekapital von 55 000,— \$ bei 10 Proz. pro Jahr	18,00 \$
Amortisation pro Tag für die Gebäude, ebenfalls mit 55 000,— \$ berechnet, bei 3 Proz. pro Jahr	6,00 „
Verzinsung des Anlagekapitals für Apparatur 55 000,— \$, für Gebäude 55 000,— \$, für Land 8000,— \$, insgesamt 118 000,— \$ bei 6 Proz.	24,00 „
Versicherung pro Jahr 150,— \$, pro Tag	0,50 „
Lizenzgebühr oder Amortisation für das Patent von 75 000,— \$ bei 6 Proz.	15,00 „
	Das macht pro Tag 63,50 \$

Die Gesamtkosten betragen demnach pro Tag und 24 000 Pfd. . 156,62 \$
Für 100 Pfd. ergibt sich somit ein Preis von 0,65 „

In neuester Zeit baut man Anlagen, welche die fortlaufende Destillation der Fettsäuren ermöglichen. Man geht dabei so vor, daß die Fettsäuren in feiner Verteilung und in geringer Menge in einen Verdampfkörper gespritzt werden und daß die Destillation dieser geringen Fettsäuren während des Falles der Fetttröpfchen durch einen entgegengeführten Strom überhitzten Dampfes sofort destilliert und abgeführt wird. Ein derartiges Verfahren ist K. Kubierschky geschützt (Abb. 271). Auf ähnlicher Grundlage arbeiten die von Bormann (Essen) gebauten Anlagen, die sehr helle Fettsäuren liefern. Da auch die Arbeitsweise wärmetechnisch eine sehr ökonomische ist, so kann man diese Anlagen als die besten für Fettsäure und ähnliche hochsiedende zu destillierende Körper betrachten. Der Vorteil besteht hierbei noch darin, daß

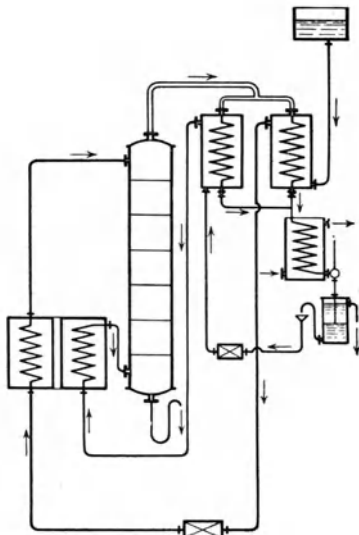


Abb. 271. Schema zur Destillation nach Dr. Kubierschky.

die Fettsäuren oder die sonstigen zu destillierenden Produkte statt 6 bis 8 Stunden nur einige Augenblicke der hohen Temperatur ausgesetzt sind. Das lange Schmoren des Materials, das natürlich die Pechbildung bedeutend vergrößert, fällt fort; ebenso Explosionsgefahr, Überlaufen, Durchbrennen des Blasenbodens, Austreten größerer Mengen und dann in Brand geratender Fettsäuren. Die Abb. 272 zeigt die Apparaturanordnung.

Die Anlage besteht aus einer Destillierkolonne *A*, einem Verdampfer *B*, einer Reinigungskolonnen *C*, einem Kühler *D*, dem Nachkühler *E*, den Rückstandsbehältern *F*₁ und *F*₂, den Destillatbehältern *N*₁, *N*₂ und *N*₃, dem Wasserkasten *S*, dem Schwimmerbehälter *K*, der Fettsäurepumpe *P* und dem Erhitzer *U*.

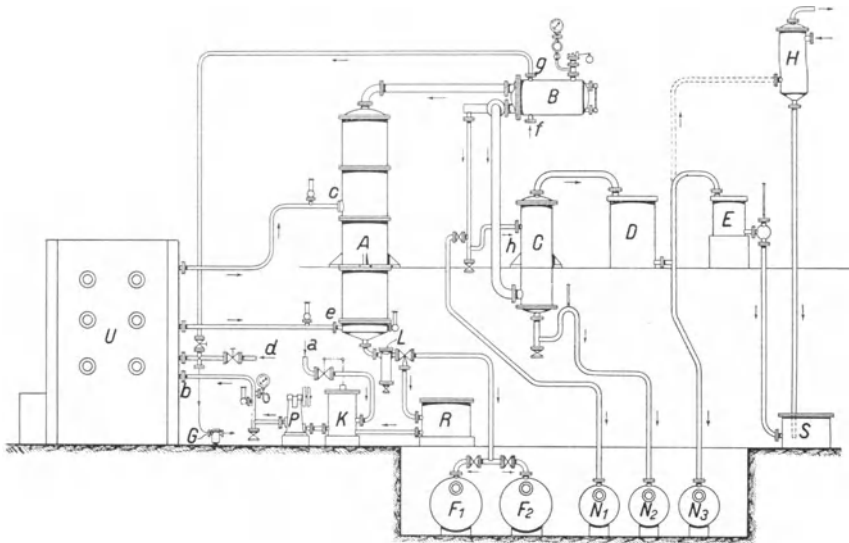


Abb. 272. Kontinuierliche Destillationsanlage nach Bormann.

Der Erhitzer *U* enthält ein Heizsystem zum Vorwärmen der Rohfettsäure und einen Dampfüberhitzer.

Der Arbeitsgang ist folgender: Die Rohfettsäure, in einem heizbaren Hochbehälter vorgewärmt, so daß sie gut flüssig ist, dient im Rückflußkühler der Reinigungskolonnen *C* als Kühlflüssigkeit, ehe sie bei *a* dem Schwimmerbehälter *K* zuläuft. Aus diesem wird sie mittels der Pumpe *P* in genau regelbarer und stets gleichbleibender Menge dem Erhitzer *U* zugeführt. In einem kontinuierlich wirkenden Heizsystem aus Gußeisen erfolgt hier die Erhitzung der Rohfettsäure bis auf die Destillationstemperatur von 280 bis 300°, mit welcher sie bei *c* in die Destillierkolonne *A* eingeführt wird. Gleichzeitig tritt unten bei *e* überhitzter Dampf von etwa 350° in die Kolonne *A* ein, steigt in dieser aufwärts der in feiner Verteilung herabrieselnden Fettsäure entgegen und destilliert hierbei alle verdampfbaren Anteile der Rohfettsäure im Gegenstrom ab.

Die Fettsäure- und Wasserdämpfe verlassen die Kolonne *A* durch den Deckelstutzen mit einer Temperatur von 220 bis 275° und gelangen durch eine Aluminiumleitung nach dem Verdampfer *B*, welcher ein Heizsystem aus Aluminiumrohren besitzt. In *B* werden die Dämpfe mit Wasser gekühlt, welches bei *f* zugeführt wird. Das Wasser verdampft hierbei, und der erzeugte Wasserdampf wird durch Stutzen *g* nach dem Dampfüberhitzer im Ofen *U* geleitet, um dann als Destillationsdampf in der Kolonne *A* verwendet zu werden.

Im Verdampfer *B* wird nur ein Teil der Fettsäuredämpfe niedergeschlagen, welcher zur Berieselung der nachfolgenden Reinigungskolonne *C* benutzt oder für sich im Behälter *N*₁ aufgefangen werden kann.

Die in *B* noch nicht kondensierten Fettsäure- und Wasserdämpfe werden durch die Reinigungskolonne *C* von unten nach oben hindurchgeleitet und hier, soweit regelbar, gekühlt, so daß wiederum ein Teil der Fettsäuredämpfe kondensiert und nach dem Behälter *N*₂ abfließt.

Der restliche Fettsäuredampf wird in dem Kühler *D* bei einer Temperatur von etwa 70° fast vollständig kondensiert, und das Kondensat läuft nach dem Behälter *N*₃ ab.

Die bei der Temperatur von 70° noch nicht verflüssigten Wasser- und Fettsäuredämpfe enthalten hauptsächlich die übelriechenden Anteile der Fettsäure und werden in dem Nachkühler *E* besonders verflüssigt.

Bei Anwendung von Luftleere wird die Abluft von *D* zweckmäßig in einem Einspritzkondensator *H* mit barometrischem Abfallrohr tief gekühlt bis auf die Kühlwassertemperatur, damit man mit einer möglichst geringen Luftpumpenleistung auskommt.

Das ablaufende Kondenswasser wird zweckmäßig noch durch einen Wasserkasten *S* geleitet, damit die letzten Ölanteile aufgefangen werden können und nicht in den Wasserabflußkanal gelangen.

Der aus dem Unterteil der Destillierkolonne *A* in heiß-flüssigem Zustand ablaufende Rückstand fließt durch den Syphon *L*, welcher mit einem Kühlmantel versehen ist, nach den Rückstandsbehältern *F*₁ und *F*₂, welche abwechselnd gefüllt und entleert werden können.

Das Schwimmerventil im Behälter *K* sorgt für den selbsttätigen Zulauf der Rohfettsäure entsprechend der einstellbaren Leistung der Pumpe *P*.

Bei diesem Verfahren werden sehr geringe Mengen gefärbte Destillate gewonnen, und die abdestillierte Fettsäure kann in zwei oder drei Fraktionen gewonnen werden.

Der Erhitzerofen *U* wird zweckmäßig mit Gas oder flüssigen Brennstoffen geheizt, welche eine möglichst gleichmäßige und kontinuierliche Heizung ermöglichen.

Der Behälter *R* dient während der Anheizungsperiode zur Aufnahme des noch nicht fertig abdestillierten Rückstandes, welcher noch einmal verarbeitet werden muß.

Aufarbeiten der Destillate.

Das Aufarbeiten geschieht entweder auf chemischem Wege oder nur durch mechanische Operationen. Der Zweck ist, eine Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren zu bewerkstelligen.

Chemische Verfahren. Durch diese wird auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der festen und der flüssigen Fettsäuren in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol u. dgl., eine Trennung durchgeführt, die man oft auch in gleicher Weise bei der Paraffinraffination anwendet. — Pastrovich schlägt vor, die Fettsäuren bei 65. bis 70° in Alkohol zu lösen, langsam abkühlen zu lassen und die festen Fettsäuren von dem Gemisch von Alkohol und Olein abzufiltrieren. — C. Dreymann raffiniert über die Alkylester, die er fraktioniert, destilliert und dann im Autoklaven spaltet. — F. Lanca trennt die festen von den flüssigen Fettsäuren, indem er 1000 kg Fettsäuren mit 1000 kg Wasser, das 1 Proz. 66er Schwefelsäure enthält, mit 10 Proz. Sulfoölsäurelösung (1 zu 25) mischt und abkühlt, darauf zentrifugiert. — Twitchell geht entsprechend seinem amerikanischen Patent ähnlich vor.

Die Verbesserung nicht geruchfreier oder dunkelgefärbter Destillatfettsäuren versuchte man auf verschiedenste Weise. — G. Sandberg verbessert Tranfettsäuren, indem er sie mit 20 Proz. konzentrierter Schwefelsäure bei 25 bis 40° mischt. Dadurch werden die Amine wasserlöslich gemacht, die dann mit der Schwefelsäure ausgewaschen werden. — E. Böhm kocht zur Geruchlosmachung mit säurehaltigem Wasser aus und behandelt bei 260° mit indifferenten Gasen. Dabei gehen die den Geruch verursachenden Körper, 1½ Proz. des Gewichts der Fettsäuren, über. — C. Stiepel verbesserte Tranfettsäure dadurch, daß er den Fettsäuredämpfen schweflige Säure zumischt.

Die mechanische Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren besteht im vorsichtigen Auskristallisierenlassen und nachherigem Abpressen. Ulzer und Lach haben zwar mit einem, dem beim Paraffin geübten, englischen Schwitzverfahren Versuche zur Trennung unternommen. Das Verfahren hat sich aber in der Praxis nicht eingebürgert.

Die Fettsäuren werden zur Kristallisation völlig geschmolzen und bei möglichst niedriger Temperatur, 70 bis 80° — früher hielt man die Temperatur bedeutend höher —, in flache Kristallisierwannen ausgegossen, die im allgemeinen 35 bis 40 cm breit, 60 bis 70 cm lang und 5 bis 6 cm hoch sind und an der einen Schmalseite eine Überlaufschnauze haben. Die Wannen sind verzinkt oder emailliert; jetzt, wo Aluminium im großen hergestellt wird, werden sie auch aus Aluminium angefertigt. Ist genügend dickes Blech verwandt, kann man sie als unverwüsthlich ansprechen. Ehe man die Fettsäuren ausgießt, findet allgemein ein Verschnitt verschiedener Fettsäuren miteinander statt, um eine schöne Kristallisation und ein

Erstarrungspunkte von Mischungen aus Olein und Stearin.

Erstarrungs- punkt ° C	In 100 Teilen sind ent- halten Teile Stearin vom Erstarrungspunkt 48° C	Erstarrungs- punkt ° C	In 100 Teilen sind ent- halten Teile Stearin vom Erstarrungspunkt 48° C
5,4	—	27,0	21,7
6,0	0,3	28,0	23,3
7,0	0,8	29,0	25,2
8,0	1,2	30,0	27,2
9,0	1,7	31,0	29,2
10,0	2,5	32,0	31,5
11,0	3,2	33,0	33,8
12,0	3,8	34,0	36,6
13,0	4,7	35,0	39,5
14,0	5,6	36,0	43,0
15,0	6,6	37,0	46,9
16,0	7,7	38,0	50,5
17,0	8,8	39,0	54,5
18,0	9,8	40,0	58,9
19,0	11,1	41,0	63,6
20,0	12,1	42,0	68,5
21,0	13,1	43,0	73,5
22,0	14,5	44,0	78,9
23,0	15,7	45,0	83,5
24,0	17,0	46,0	89,0
25,0	18,5	47,0	94,1
26,0	20,0	48,0	100,0

Erstarrungspunkte von Gemischen von Palmitin- und Stearin-
säure nach de Visser¹⁾.

Erstarrungs- punkt ° C	Palmitinsäure	Stearinsäure	Erstarrungs- punkt ° C	Palmitinsäure	Stearinsäure
	Proz.	Proz.		Proz.	Proz.
62,62	100	0	56,36	56	44
59,31	90	10	56,39	54	46
57,80	85	15	56,40	52	48
56,53	80	20	56,42	50	50
55,46	75	25	56,50	48	52
54,85	70	30	56,85	46	54
55,12	68	32	58,76	40	60
55,38	66	34	61,73	30	70
55,62	64	36	64,51	20	80
55,88	62	38	67,02	10	90
56,11	60	40	69,32	0	100
56,25	58	42			

Der niedrigste Erstarrungspunkt dieser Reihe liegt bei 54,82°, entsprechend einem Gemisch von 29,76 Proz. Stearinsäure und 70,24 Proz. Palmitinsäure.

¹⁾ de Visser, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 182 u. 346, 1898.

Schmelzpunkte von Gemischen von Palmitin- und Stearinsäure nach Heintz, Hehner und Mitchell.

Schmelzpunkt		Palmitin- säure	Stearin- säure	Schmelzpunkt		Palmitin- säure	Stearin- säure
Heintz ° C	Hehner u. Mitchell ° C			Heintz ° C	Hehner u. Mitchell ° C		
62,0	61,8	100	0	56,6	55,6	50	50
60,1	59,0	90	10	60,3	59,4	40	60
57,5	56,5	80	20	62,9	61,5	30	70
55,1	54,2	70	30	65,3	64,2	20	80
55,2	54,5	67,5	32,5	67,2	66,5	10	90
56,3	55,5	60	40	69,2	68,5	0	100

Schmelzpunkte von Gemischen von Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure nach Heintz.

Laurinsäure Proz.	Myristinsäure		Palmitinsäure		Stearinsäure	
	Proz.	Schmelzp. ° C	Proz.	Schmelzp. ° C	Proz.	Schmelzp. ° C
100	0	43,6	0	43,6	0	43,6
90	10	41,3	10	41,5	10	41,5
80	20	38,5	20	37,1	20	38,5
70	30	35,1	30	38,3	30	43,4
60	40	36,7	40	40,1	40	50,8
50	50	37,4	50	47,0	50	55,8
40	60	43,0	60	51,2	60	59,0
30	70	46,7	70	54,5	70	62,0
20	80	49,6	80	57,4	80	64,7
10	90	51,8	90	59,8	90	67,0
0	100	53,8	100	62,0	100	69,2

recht leichtes Abpressen zu erreichen. Die Schalen mit der Fettsäure werden zur Kristallisation in Gestellen im Kristalliserraum aufgestellt, der heiz- und kühlbar sein, sowie eine Ventilationsvorrichtung besitzen muß. Das Kristallisieren soll langsam vor sich gehen und mindestens 12 Stunden dauern. Angaben über das Abkühlen und die Erstarrungspunkte von Fettsäuregemischen finden sich in den von Spezialisten aufgestellten vorstehenden Tabellen künstlicher Fettgemische genau bekannter Zusammensetzung. In der ersten Tabelle, S. 471, ist von den Erstarrungspunkten ausgegangen. Sie weist den Prozentsatz nach, der an Stearin der Ölsäure beigemischt werden muß, um den entsprechenden Erstarrungspunkt zu erzielen. Beide Tabellen auf S. 471 geben die Erstarrungspunkte für Palmitin- und Stearinsäuregemische.

Über ein von Heintz bestimmtes Gemisch von Laurin-Myristin-Palmitin und Stearinsäure gibt die zweite Tabelle auf S. 472 Auskunft.

Der von Schepper und Geitel geführte Nachweis über den Ölsäuregehalt von Oleinen ist in der nachstehenden Tabelle niedergelegt.

Erstarrungspunkte und Ölsäuregehalte von Oleinen.

Erstarrungs- punkt ° C	Ölsäure Proz.	Erstarrungs- punkt ° C	Ölsäure Proz.	Erstarrungs- punkt ° C	Ölsäure Proz.
1,35	80,18	17,60	76,55	18,50	78,52
13,05	78,21	17,60	76,27	18,50	75,35
13,25	77,67	17,70	76,53	19,40	73,91
14,10	78,42	17,70	76,34	19,50	75,33
16,60	77,65	17,70	74,83	19,80	74,55
16,75	77,83	17,75	75,35	19,90	74,32
16,85	75,58	17,80	76,66	20,00	74,81
16,90	77,03	17,80	75,91	20,00	73,57
16,95	75,72	17,80	72,65	20,05	75,67
17,20	76,62	18,05	75,35	20,50	74,36
17,40	76,49	18,10	75,28		
17,50	76,16	18,10	77,54		

Nach der Kristallisation der Fettsäuren werden die Kuchen aus den Wannen herausgeschlagen und im Lagerraum aufgeschichtet. Hier müssen sie zum völligen Ausreifen 8 bis 14 Tage verbleiben. Während der Gießraum bei Beginn des Gießens 25° haben soll, steigt er durch die heißen Fettsäuren auf 35°. Wenn die Kuchen aus dem Raume genommen werden, soll die Temperatur mindestens auf 25° herabgegangen sein. Die Temperatur im Lager- und Kühlraum soll ungefähr 7° betragen, da die Ölsäure bei 4° selbst erstarrt und ein Teil der Ölsäure ähnlich wie beim Schwitzprozeß des Paraffins hier abtropfen soll.

Pressen. Das Pressen kann kalt oder warm stattfinden. Kalt gepreßt wird bei einer Temperatur von ungefähr 15° bei 300 Atm. in stehenden offenen Etagenpressen. Die zu pressenden Kuchen werden in Ziegenhaar, Schafwoll- oder Kamelhaartücher eingeschlagen. Beim Pressen wird langsam bis auf 150 Atm. vorgepreßt. Erst das Fertigpressen findet bei 300 Atm. statt. Die Fettkuchen, die beim Eingeben in die Presse 4 bis 5 cm hoch sind, werden auf etwa 2 cm zusammengepreßt. Der Prozentsatz an ablaufendem Olein und an Stearinpreßlingen schwankt, der Gehalt an Stearin beträgt 85 bis herunter auf 60 Proz.

Warm gepreßt wird besonders dann, wenn man hochschmelzendes Stearin erhalten will. Man verwendet dazu heizbare Pressen, d. h. solche, bei denen die Platten der Etagen durch Dampf oder Heißwasser beheizt werden. Die Pressen können stehend oder liegend gebaut sein. Das Warmpressen findet bei 10° über der Raumtemperatur von etwa 15° an statt. Auch bei dieser Preßarbeit hat man Versuche mit kontinuier-

lichen Pressen angestellt; schon L. Droux und R. H. Schmidt haben vor 40 Jahren derartige Pressen konstruiert; in der neueren Zeit versucht man den Andersonpressen ähnliche zu verwenden.

Aufarbeitung des Stearins und des Oleins. Die aus den Tüchern genommenen Preßkuchen werden in Kesseln mit indirekter Heizung aufgeschmolzen und erneut in die Wannen ausgossen und

Erstarrungs- punkt ° C	Prozentgehalt an „Stearin“ von dem angegebenen Erstarrungspunkt							
	Palmöl				Talg			
	48°	50°	52°	55,4°	48°	50°	52°	54,8°
5	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4,2	3,6	3,3	2,6	3,2	2,7	2,3	2,1
15	10,2	9,8	7,8	6,6	7,5	6,6	5,7	4,8
20	17,4	15,0	14,4	11,0	13,0	11,4	9,7	8,2
25	26,2	22,4	19,3	16,2	19,2	17,0	14,8	12,6
30	34,0	30,5	26,6	22,3	27,9	23,2	21,4	18,3
35	45,6	40,8	35,8	29,8	39,5	34,5	30,2	25,8
36	48,5	43,2	38,0	31,8	42,5	36,9	32,5	27,6
37	51,8	45,5	40,3	33,6	46,0	40,0	34,9	29,6
38	55,5	48,8	42,6	35,8	49,5	42,6	37,5	32,0
39	59,2	51,8	45,6	38,2	53,2	45,8	40,3	34,3
40	63,0	55,2	48,6	40,6	57,8	49,6	43,5	37,0
41	66,6	58,7	52,0	43,0	62,2	53,5	47,0	40,0
42	70,5	62,2	55,2	45,5	66,6	57,6	50,5	42,9
43	74,8	66,0	58,8	48,5	71,8	62,0	54,0	46,0
44	79,2	70,2	62,0	51,4	77,0	66,2	58,4	49,8
45	84,0	74,5	66,0	54,3	81,8	71,0	62,6	53,0
46	89,4	78,8	69,8	57,8	87,5	75,8	67,0	56,8
47	94,3	83,0	74,0	61,0	93,3	80,9	71,5	60,8
48	100,0	88,0	78,6	65,0	100,0	87,2	76,6	65,0
49	—	94,2	83,5	69,1	—	93,0	84,7	69,5
50	—	100,0	89,0	73,4	—	100,0	87,0	74,5
51	—	—	94,5	78,0	—	—	93,5	79,8
52	—	—	100,0	82,8	—	—	100,0	84,8
53	—	—	—	87,6	—	—	—	90,1
54	—	—	—	92,2	—	—	—	95,3
55	—	—	—	97,5	—	—	(54,8)	100,0
55,4	—	—	—	100,0	—	—	—	—

kristallisieren gelassen. Das Stearin kommt dann in Tafeln, die die Größe der Wannen haben, in den Handel. In der Hauptsache wird es bei der Kerzenfabrikation verwandt. Das ablaufende Olein wird entweder in Fässer gefüllt oder nochmals filtriert. Wieviel Stearin noch im Olein enthalten ist, und ob es rationell ist, aufs neue zu pressen, ergibt ein Vergleich des Stockpunktes des Oleins mit den Zahlen der dafür ausgearbeiteten Tabellen. So die vorstehende Tabelle von Schepper und Geitel, die unter Zugrundelegung eines Oleins vom Stockpunkt 5,4°

und eines Stearins vom Stockpunkt 48° hergestellt ist. Wird das Olein nochmals gepreßt, so wird es auf 50° angewärmt und dann in Oleinkühler (Abb. 273), stehende kühlbare Rührgefäße abgelassen und dort unter Rühren herabgekühlt. Der jetzt entstehende Kristallbrei kommt als sogenannter Retourgang in den Preßraum zurück.

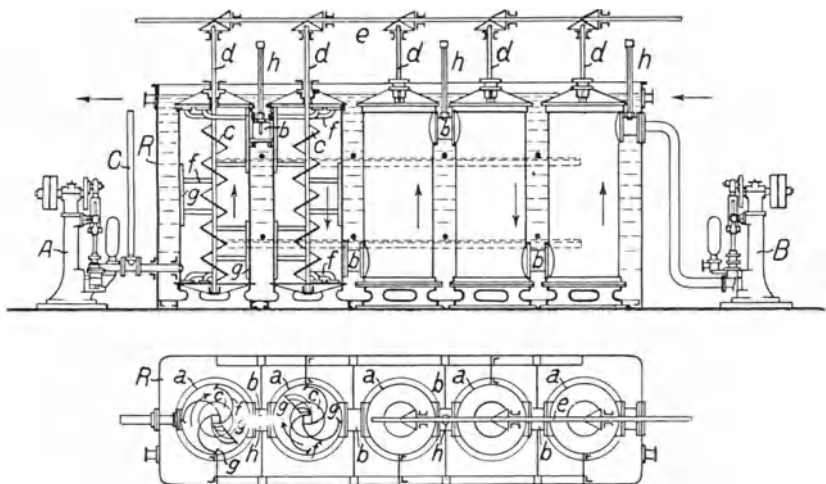


Abb. 273. Oleinkühler.

Es sei noch auf eine von B. Lach aufgestellte Kalkulation für eine Stearinfabrik, die nach dem eben beschriebenen Verfahren arbeitet und mit einer Kerzenfabrik verbunden ist, hingewiesen. Wenn diese auch noch mit Vorkriegszahlen rechnet, so ist sie dennoch als Unterlage durch Angabe der einzelnen Positionen für eine Neukalkulation gut verwendbar. Sie lautet:

Kalkulation für die Anlage einer Stearin- und Kerzenfabrik mit einer Leistungsfähigkeit von 30000 Mtrztr. Rohmaterial pro Jahr.

Anlage.

Grundstück, 35000 qm, à 10 Mk.	350 000 Mk.
Gebäude: Für Fabrikation 6000 qm bebaute Fläche, à 100 Mk.	600 000 Mk.
Für Bureau, Wohnungen und Stallungen 500 qm bebaute Fläche, à 150 Mk.	75 000 „ 675 000 „
Maschinen	500 000 „
	Summe 1 525 000 Mk.
Betriebskapital	2 000 000 „
	Zu investierendes Kapital 3 525 000 Mk.

Stearinfabrikation.

Unter der Annahme, daß tierische und animalische Fette zu gleichen Teilen verarbeitet werden sollen, und ausschließlich Destillatstearin hergestellt und un-
vermischt auf Kerzen verarbeitet werden soll, was allerdings heute wohl kaum mehr

zutrifft, weil wohl keine Kerzenfabrik mehr reines Stearin ohne Zusatz von Paraffin verarbeitet, stellen sich die Fabrikationskosten folgendermaßen:

50 Proz. animalische Fette im Durchschnitt 65 Mk. pro 100 kg	32,50 Mk.
50 Proz. vegetabilische Fette im Durchschnitt 60 Mk. pro 100 kg.	30,— „
Das Rohmaterial kostet pro 100 kg	62,50 Mk.
Spaltungskosten	1,— Mk.
Destillationskosten	1,50 „ 2,50 „
	<u>65,— Mk.</u>
Hiervon gehen ab: Erlös für 6 Proz. 28grädiges Glycerin, pro 100 kg 130 Mk.	7,80 Mk.
Erlös für 2 Proz. Stearinpech, pro 100 kg 20 Mk	0,40 „ 8,20 Mk.
Ausbeute 91 kg Destillatfettsäure, welche kosten	56,80 Mk.
100 kg Destillatfettsäure kosten also	62,42 „
Kosten für die Verarbeitung derselben auf Stearin (55 kg)	3,50 „
55 kg Stearin kosten also	65,92 Mk.
Hiervon gehen ab: 45 kg Olein, pro 100 kg 60,— Mk.	27,— „
Also kosten 55 kg Stearin	38,92 Mk.
100 kg Stearin werden zum Selbstkostenpreis von 70,77 Mk. hergestellt.	

Kerzenfabrikation.

99 kg Stearin, pro 100 kg 70,77 Mk.	70,06 Mk.
1 kg Docht, pro 100 kg 400,— Mk., inkl. Beize, Flechten usw.	4,— „
Dampf, Gießen, Adjustierung, Packung	8,— „
	<u>Selbstkosten für 100 kg Kerzen 82,06 Mk.</u>

Generalunkosten.

5 Proz. Zinsen der investierten 3 525 000 Mk.	176 250 Mk.
5 Proz. Amortisation der Gebäude (675 000 Mk.)	33 750 „
10 Proz. Amortisation der Maschinen (500 000 Mk.)	50 000 „
Gehälter, Versicherung, Heizung, Beleuchtung, Post, Bureau- materialien usw.	150 000 „
Summe der Unkosten für 30 000 Mtrztr. pro Anno oder pro 100 kg Rohmaterial 13,67 Mk.	410 000 Mk.

Unter der Annahme, daß von der gesamten produzierten Stearinmenge von 15 015 Mtrztr. (50,05 Proz. des Rohmaterials) die Hälfte als Stearin verkauft wird, die andere Hälfte auf Kerzen verarbeitet werden soll, ergibt sich folgender Nutzen:

100 kg Stearin kosten . . .	70,77 Mk.
dazu Generalunkosten . . .	13,67 „
Selbstkosten 84,44 Mk. od. f. 7508 Mtrztr. (abgerundet)	634 000 Mk.
100 kg Kerzen kosten . . .	82,06 Mk.
dazu Generalunkosten . . .	13,67 „
Selbstkosten 95,73 Mk. od. f. 7508 Mtrztr. (abgerundet)	718 700 Mk.
	<u>1 352 700 Mk.</u>

Angenommener Verkaufspreis für Stearin pro 100 kg 100 Mk. 750 800 Mk.

Für Kerzen pro 100 kg 110 Mk.	825 880 „ 1 576 680 „
	<u>Gesamtnutzen (abgerundet) 224 000 Mk.</u>

224 000 Mk. sind von dem investierten Kapital von 3 525 000 Mk. (abgerundet) 6,3 Proz.

Dazu die bereits ausgewiesenen Kapitalzinsen 5,0 „

Somit verbleibt eine Verzinsung des investierten Kapitals von 11,3 Proz.

Glyceringewinnung.

Rohstoff: Die bei der Verseifung entstehenden Unterlaugen bilden, wie bereits dargetan, das Rohmaterial für die Gewinnung von Glycerin. Sie sind also Nebenprodukte der Fettsäure-, Stearin- und Seifenindustrie. Dem Verfahren entsprechend, nach dem die Fette gespalten worden sind, unterscheidet man 1. Unterlaugenglycerine, 2. Saponifikatglycerine, 3. Destillationsglycerine.

1. Die aus den Seifenfabriken stammenden Unterlaugenglycerine sind die am stärksten verunreinigten. Je nach der Art und Weise, in der die Verseifung in der Seifenfabrik vorgenommen wird, vor allem welche Seifen gekocht werden und auf wieviel verschiedenen „Wässern“, enthalten die Seifenlaugen 4 bis 8 Proz. Reinglycerin, größere Mengen Kochsalz, die zum Aussalzen der Seife verwendet werden, sowie kleinere Mengen von freiem Ätznatron, Soda sowie auch eine ganze Reihe organischer Verunreinigungen. Diese letzteren bestehen in der Hauptzahl aus Seifen der Oxyfettsäuren, der Harzsäuren und eiweißartigen durch Alkali wasserlöslich gewordenen Substanzen. Es kommen noch hinzu mechanische Verunreinigungen und ausgeflockte Leim- und Eiweißsubstanzen.

2. Die Saponifikat-Glycerinlaugen stellen die besten Sorten der Rohglycerine. Die aus der Autoklavenspaltung herrührenden Laugen enthalten 6 bis 16 Proz. Reinglycerin und vor allem die bei der Spaltung im Autoklaven zugesetzten gelösten Metalloxyde, also vor allem Kalk, Magnesia und Eisenverbindungen. Die organischen Verunreinigungen sind verhältnismäßig gering; sie bestehen in der Hauptsache in etwas gelösten Eiweißstoffen und geringen Mengen niederer Säuren der Fettsäurenreihe.

3. Die Destillations-Glycerinlaugen sind die sogenannten sauren Wässer, die bei der Säureverseifung, d. h. bei der Behandlung der Fette mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen. Sie enthalten, da die Säure gewöhnlich vorher abgestumpft ist, Calciumsulfat und Eisen. Die organischen Verunreinigungen setzen sich zusammen aus Farbstoffen, niederen Fettsäuren, Ameisensäure, Essigsäure usw. Der Gehalt an Reinglycerin schwankt stark.

Vorreinigung. Alle diese dünnen Laugen werden nur selten und in kleinen Mengen verdünnt gehandelt. Sie werden vielmehr wegen des schwierigen Transportes konzentriert und auf 60 bis 80 Proz. Glycerin gebracht. Nur wenn das Glycerin im eigenen Betriebe destilliert wird, nimmt man schon eine Reinigung der dünnen Laugen vor oder die Reinigung geht neben der Konzentration einher.

Die Glycerinfabriken reinigen die konzentrierten Laugen nach allgemeinen Gesichtspunkten ziemlich gleich; jedoch sind die Einzelheiten

in der Konzentration der Laugen und Konzentration und Weise des Zusatzes der Raffinations- und Fällungsmittel verschieden. Bei der gewöhnlichen Reinigungsmethode werden die etwa sauren Wässer mit Kalkmilch übersättigt und dann filtriert. Ist, wie bei den Destillatlaugen, viel Gips in den Laugen, so wird die eingedampfte Lauge zuerst etwas verdünnt, dann filtriert, um erneut konzentriert zu werden. Zur Beseitigung der letzten Reste Schwefelsäure und Sulfate setzt man allgemein Bariumcarbonat zu. Das überschüssige Barium entfernt man durch Oxalsäure. Das Fällen von Schleim und Eiweißstoffen findet vielfach durch Erhitzen mit Alaun statt.

Von den Raffinationsverfahren der Rohglycerine seien hier nur die in letzter Zeit vorgeschlagenen angeführt: Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.¹⁾ wollen Rohglycerine reinigen, indem sie das Glycerin mit Bleioxyd oder Bleihydroxyd in Bleiglycerid überführen, das als weißer Schlamm ausfällt und von dem die Verunreinigungen einfach abfiltriert und ausgewaschen werden. Das Bleiglycerin wird mit Schwefelsäure zerlegt und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Dieses Verfahren verbessern die Farbenfabriken dadurch, daß sie später das Bleiglycerid nur durch Erhitzen im Autoklaven unter Druck mit Wasser zersetzen. Die Fällung des Bleiglycerides verbessern sie noch dadurch, daß sie diese in alkalischer Lösung wie z. B. in Gegenwart von Ätznatron in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen. — R. Blum und C. Franke²⁾ suchen Glycerin dadurch zu reinigen, daß sie es mit Ozon behandeln, indem sie während des Eindampfens auf 32 bis 36° Bé Ozon ständig hindurchleiten, wodurch hauptsächlich die organischen Verunreinigungen völlig zerstört werden. Die eingedampften Rohglycerine sind dann noch gelb oder lichtbraun gefärbt. — Die Billwärdler Seifen- und Glycerinfabrik W. Kraus und H. Hofmann³⁾ reinigen durch Gärung hergestellte Glycerinlaugen, indem sie mit Alkali bei 110 bis 120° die Ester und Stickstoffverbindungen dieser Laugen verseifen.

Die Aufhellung der Laugen, die bekanntlich durch Filtration durch Kohle vorgenommen wird, suchen die Chemischen Werke Charlottenburg⁴⁾ dadurch herbeizuführen, daß sie die Glycerinwässer durch Erwärmen mit Phosphorsäure oder deren sauren Salzen bleichen; sie setzen bis 5 Proz. derselben zu. — Die Elektro-Osmose A.-G.⁵⁾ versetzt zur Reinigung mit 30 prozentigem Wasserglas, wobei sie eventuell auf 90° erwärmen will. Die Badische Anilin- und Sodafabrik⁶⁾ bleicht mit Hydrosulfiten, Formaldehyd-Sulfoxylaten (Decreolein) durch Verwendung der schwerlöslichen oder wasserunlöslichen Salze. Sie schlägt

¹⁾ D. R. P. 303805, 17. Juni 1917 [11. Juli 1919]. — ²⁾ D. R. P. 310045, 3. Mai 1918 [23. Okt. 1919]. — ³⁾ D. R. P. 310606. — ⁴⁾ D. R. P. 403077, 6. Juli 1922 [22. Sept. 1924]. — ⁵⁾ D. R. P. 323666, 14. Febr. 1919 [31. Juli 1920]. — ⁶⁾ D. R. P. 224394, 30. Mai 1909 [2. Juli 1910].

eine Vorreinigung mit Eisen und Aluminiumsalzen vor und einen Zusatz von 0,5 Proz. Decreolein, wodurch Rohglycerine von weingelber Farbe entstehen sollen. Man kann den Zusatz des Bleichmittels bei der Autoklavenspaltung schon im Autoklaven vornehmen, wobei nicht nur helle Glycerinlaugen, sondern auch hellere Fettsäuren entstehen.

Watrigan *frères*¹⁾ reinigen Schlempeglycerine mit Gerbsäure, Ferrihydrat oder Ferrichlorid und nachherigem Zusatz von Kalk. — Die Elektro-Osmose A.-G. früher Graf Schwerin-Gesellschaft²⁾ hat sich mit der Reinigung des Glycerins durch Osmose stark beschäftigt. Die Reinigung von Flüssigkeiten durch ein Diaphragma ist auch in anderen Fabrikationen versucht worden, hat aber technisch sich nirgends in großem Maßstab einführen können. Wegen des Verfahrens der Osmose-Gesellschaft sei auf deren eigene Angaben verwiesen. Die Zahlen geben wohl über den Erfolg der Reinigung Auskunft, lassen aber Angaben über die Apparatur, und ob eine solche Apparatur für die Technik bereits hergestellt worden ist, fehlen.

Bekannt ist, mittels Dialyse oder Elektrolyse eine Reinigung des Glycerins herbeizuführen. Durch Dialyse sind aber Glycerinlösungen überhaupt nicht vollständig zu reinigen. Außerdem würde eine Reinigung durch diese osmotische Methode eine derartig lange Zeit erfordern, daß sie praktisch gar nicht in Betracht kommen kann. Ebensowenig ist eine vollständige Reinigung von Glycerin auf dem elektrolytischen Wege möglich, da durch Elektrolyse gewisse Beimengungen nur zersetzt, nicht aber zur Abwanderung gebracht werden. Demgegenüber wird nach der Erfindung eine restlose Reinigung des Glycerins dadurch erzielt, daß die Wirkung der Osmose durch den elektrischen Strom zwischen Diaphragmen herbeigeführt wird.

Das nicht gereinigte Glycerin, wie es bei den verschiedenen Herstellungsverfahren gewonnen wird, enthält neben mehr oder weniger großen Mengen anorganischer Verunreinigungen solche organischer Natur, wie Fettsäuren, Seifen, unverseiftes Fett, Pektinstoffe, Eiweißkörper, Farbstoffe u. dgl. Diese Körper liegen zum großen Teil in kolloidaler Form vor und sind im elektroosmotischen Sinne teils positiv, teils negativ, teils amphoter. Das Glycerin selbst zeigt, wie festgestellt wurde, in elektroosmotischer Hinsicht unter den angewandten Bedingungen nur schwache elektrische Eigenschaften und hat die Neigung, mit dem Wasser zusammen durch Kataphorese zu wandern. Durch Anwendung geeigneter Diaphragmen gelingt es jedoch, praktisch ein Abwandern des Glycerins zu verhindern. Hierauf beruht die Möglichkeit, das Glycerin auf elektroosmotischem Wege zu reinigen. Das Verfahren besteht demnach darin, daß das zu reinigende Glycerin zwischen

¹⁾ D. R. P. 263354, 10. Sept. 1912 [6. Aug. 1914]. — ²⁾ D. R. P. 354235, 18. Jan. 1919 [2. Juni 1922].

Diaphragmen der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird, wobei die Diaphragmen so gewählt sind, daß sie unter den innergehaltenen Verhältnissen für Glycerin praktisch undurchlässig sind, während die im allgemeinen elektrisch aktiveren Verunreinigungen das Diaphragma passieren können.

Ein Glycerin, das im wesentlichen nur von sauren Verunreinigungen befreit werden soll, kann in dem Kathodenraum einer durch ein positives Diaphragma, z. B. Leder, in zwei Räume geteilten Zelle durch Elektroosmose gereinigt werden. Die sauren bzw. negativen Reste wandern zur Anode, während das Glycerin nebst etwa vorhandenen basischen Verunreinigungen im Kathodenraum zurückbleibt. Glycerin wird durch die kathodische, chemische Wirkung des Stromes praktisch nicht angegriffen.

Zur Befreiung des Rohglycerins nur von basischen Bestandteilen kann man in analoger Weise verfahren, indem man dasselbe in dem Anodenraum einer zweiteiligen Zelle der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt, wobei als Diaphragma zweckmäßig ein solches von pflanzlichen Stoffen verwendet wird. Hierbei ist aber die Tatsache zu berücksichtigen, daß Glycerin gegen die anodische chemische Wirkung des Stromes empfindlich ist.

Bringt man Glycerinwasser oder wässrige Lösungen von Rohglycerin in einer dreiteiligen Zelle zwischen zwei Diaphragmen von ausgesprochen elektronegativem Charakter, z. B. Pergamentpapier, Viskose und dergleichen, während sich die Elektroden in den Seitenräumen befinden, so wandern unter dem Einfluß des elektrischen Stromes die basischen anorganischen und organischen Bestandteile sowie ein Teil der kolloidal gelösten Körper, z. B. ein Teil der Farbstoffe, nach dem Kathodenraum. Von den negativ geladenen Komplexen wandert aber nur ein Teil in den Anodenraum, während andere negative Reste, z. B. manche organische Säuren, auch ein Teil der Farbstoffe, von dem Diaphragma mit negativer Polarität nicht durchgelassen werden, also im Glycerin verbleiben. Das Glycerin selbst, das nur sehr schwache elektrische Eigenschaften hat, wandert infolge von Kataphorese nur in sehr geringem Maße zusammen mit Wasser in den Kathodenraum.

Bei einigen Rohglycerinen fallen ferner gewisse Verunreinigungen unter dem Einfluß der Elektroosmose unter diesen Umständen im Mittelraum aus und können dann auf mechanischem Wege leicht entfernt werden. Man erhält auf diese Weise ein teilweise gereinigtes, namentlich aschearmes Glycerin. Bei gewissen Glycerinsorten ist diese Reinigung aber nicht immer ausreichend.

Verwendet man in der beschriebenen Anordnung zwei positive Diaphragmen, z. B. tierische Membran, Leder u. dgl., so wandern die sauren Bestandteile, sowohl anorganischer wie organischer Natur, und auch die negativen größeren Komplexe nach dem Anodenraum; basische

anorganische Reste wandern in den Kathodenraum, aber gewisse positive Komplexe wesentlich organischer Art werden durch das positive Diaphragma zurückgehalten. Naturgemäß hängen die quantitativen Verhältnisse wesentlich von der Beschaffenheit des angewandten rohen Glycerins und der Art der Diaphragmen ab. Die auf diese Weise erzielte Reinigung ist für manche Glycerine bereits ausreichend.

Durch Kombination der beiden beschriebenen Anordnungen läßt sich ein sowohl von allen negativen wie positiven Resten weitgehend befreites Glycerin gewinnen. Man kann das Verfahren so durchführen, daß man das rohe Glycerin zunächst zwischen negativen und hierauf noch einmal zwischen positiven Diaphragmen, oder umgekehrt, in der beschriebenen Weise behandelt. Zweckmäßig wird das Verfahren aber derart ausgeführt, daß man an der Kathode ein Diaphragma von negativem oder indifferentem Charakter, an der Anode ein Diaphragma von positivem Potential anwendet. Das negative Diaphragma läßt die basischen, anorganischen und organischen Reste sowie einen Teil der färbenden Bestandteile des Rohglycerins in den Kathodenraum, das positive Diaphragma die sauren Reste anorganischer und organischer Natur in den Anodenraum wandern, während das Glycerin im Mittelraum zurückgehalten wird. Gewisse Fremdstoffe kolloidaler Natur, z. B. Eiweißkörper, die in kolloidaler Lösung vorhanden sind und deren kolloidale Lösung meist durch die Anwesenheit von geringen Mengen saurer bzw. basischer Bestandteile bewirkt wird, fallen, soweit sie nicht abgewandert sind, im Mittelraum aus und können auf mechanischem Wege entfernt werden. Durch die trennende Wirkung des elektrischen Stromes werden auch diejenigen Verunreinigungen des Glycerins, welche durch chemische Mittel nicht entfernt werden können, also wahrscheinlich in maskierter Form oder vielleicht als Adsorptionen vorliegen, freigelegt und im Mittelraum zur Ausscheidung gebracht oder nach den Seitenräumen übergeführt.

Die Diaphragmen können außer aus den schon erwähnten pflanzlichen und tierischen Stoffen auch aus mineralischen Stoffen bestehen, sofern sie im elektroosmotischen Sinne das geeignete Potential haben.

Bei der Durchführung des Verfahrens hat sich gezeigt, daß der elektroosmotische Reinigungsprozeß sowohl in bezug auf den notwendigen Energieaufwand wie hinsichtlich der Zeitdauer erheblich günstiger verläuft, wenn man in der Wärme arbeitet.

Das Verfahren wurde auf die Glycerinwässer oder Rohglycerine verschiedenster Abstammung, wie z. B. Saponifikatglycerin, Destillationslaugen-Rohglycerin, synthetisches Rohglycerin, mit Erfolg angewandt. Es kann ferner in den verschiedenen Stadien der üblichen Fabrikation benutzt werden.

Das nach dem vorliegenden Verfahren gereinigte Glycerin ist von hervorragender Beschaffenheit, praktisch aschefrei und farblos. Selbst

das aus den Unterlaugen kommende, dunkel gefärbte Glycerin wird fast vollständig entfärbt. Es kann für die meisten Zwecke ohne vorherige Destillation direkt verwendet werden.

Die nachstehenden Beispiele sollen zur Erläuterung des Verfahrens dienen:

1. Rohglycerin, herrührend von der Twitchellsplaltung.

Das verdünnte Rohglycerin wird im Mittelraum einer dreiteiligen Zelle zwischen einem positiven Diaphragma, z. B. tierische Haut, Leder u. dgl., und einem negativen, z. B. Cellulose, Hanfgewebe u. dgl. der Einwirkung des elektrischen Stromes in der Wärme unterworfen. In den beiden Seitenräumen befindet sich die Elektrode und warmes Wasser, welches während des Prozesses unter Umständen erneuert wird. Nach Schließung des elektrischen Stromes beginnt die Abwanderung der Verunreinigungen des Rohglycerins nach den Seitenräumen. Die Farbstoffe wandern zum größten Teil in den Kathodenraum. Alsbald beginnt sich bei vielen Glycerinen auch ein Niederschlag im Mittelraum abzusetzen. Die zu erzielende Reinigung ist sehr erheblich. Das Glycerin ist farblos und praktisch aschefrei.

Die Analyse eines Rohglycerins vor und nach der elektroosmotischen Reinigung ergab z. B. folgendes Resultat:

	Gesamtrückstand Proz.	Organische Substanz Proz.	Asche Proz.
Ursprüngliches Rohglycerin	0,235	0,142	0,093
Elektroosmotisch gereinigt	0,014	0,013	0,001

Im Mittel aus zahlreichen Versuchen ergab sich, daß 87 Proz. der organischen Verunreinigungen und 98 Proz. der Aschebestandteile entfernt werden, so daß das elektroosmotisch gereinigte Rohglycerin ohne weiteren Reinigungsprozeß, z. B. für die Verarbeitung zu Dynamitglycerin, Verwendung finden kann.

2. Autoklaven-Splaltungsglycerinwasser.

Das Glycerinwasser wird in der oben beschriebenen Weise der elektroosmotischen Reinigung unterworfen. Die Analyse des nur noch schwach gelb gefärbten, gereinigten Glycerinwassers gegenüber dem nicht gereinigten lieferte folgendes Ergebnis:

	Gesamtrückstand Proz.	Organische Substanz Proz.	Asche Proz.
Ursprüngliches Glycerinwasser . . .	1,210	0,950	0,260
Elektroosmotisch gereinigt	0,081	0,071	0,010

3. Unterlaugen-Rohglycerin.

Das verdünnte Rohglycerin wird dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren ausgesetzt. Die Analyse des schwach gelb gefärbten, elektroosmotisch gereinigten Glycerins gegenüber dem dunkelbraun gefärbten Rohglycerin derselben Konzentration ergab:

	Gesamtrückstand Proz.	Organische Substanz Proz.	Asche Proz.
Ursprüngliches Rohglycerin	2,350	1,260	1,090
Elektroosmotisch gereinigt	0,120	0,116	0,004

Vor der elektroosmotischen Reinigung des Rohglycerins kann eine Vorreinigung in bekannter Weise, z. B. mit Bariumcarbonat und Schwefelsäure oder Oxalsäure usw., vorgenommen werden. Diese chemische Reinigung kann mit der elektroosmotischen Reinigung in der Weise verbunden werden, daß, in den Mittelraum des Dreizellenapparates die notwendigen Agenzien eingebracht werden. Es findet dann gleichzeitig mit der elektroosmotischen die chemische Reinigung statt. Es hat sich ferner gezeigt, daß ein Zusatz von kolloidalen oder adsorptionsfähigen Stoffen zu dem zu reinigenden Rohglycerin vor oder während der Elektrosmose die günstige Wirkung hat, die Entfernung der Farbstoffe zu erleichtern und die Elektrosmose zu beschleunigen.

Als solche kolloidale bzw. adsorptionsfähige Stoffe kommen z. B. Kohle, Teerkohle, Aluminiumoxyd, Kaolin, Ton und dergleichen Entfärbungsmittel in Betracht.

Die letzte Verbesserung des Verfahrens¹⁾ sieht als beste Diaphragmakombination vor, bei Gleichstrom als anodisches Diaphragma Linoxyn und als kathodisches Diaphragma dicht gewebtes Segeltuch zu verwenden. Die Gesellschaft hat auch noch kleine Verbesserungen für die Vorbehandlung der Laugen²⁾ vorgeschlagen; sie gibt vor der allgemein üblichen Behandlung zuerst Oxalsäure und dann Bariumcarbonat zu, oder auch Eisensalze³⁾, fällt dann mit Oxalsäure oder das vorhandene Eisen als Hydroxyd oder Carbonat. Endlich empfiehlt sie auch, nur metallisches Eisen zuzusetzen, dessen gelöster Teil dann gefällt wird.

Konzentration.

Wird das Eindampfen der anfallenden Wässer am Orte des Anfalls, wie z. B. in kleineren Seifenfabriken, vorgenommen, so geschieht es oft mit direktem Dampf in offenen Bottichen, wodurch die Laugen bedeutend dunkler werden und zudem geringe Mengen Glycerin verdampfen und sich zersetzen. In den Glycerinfabriken und in größeren Fettsäure-

¹⁾ D. R. P. 397480. — ²⁾ D. R. P. 347154, 13. Febr. 1919 [12. Jan. 1922]. — ³⁾ D. R. P. 355546, 2. März 1919 [28. Juni 1922].

destillationen findet die Konzentration auf 80- bis 90prozentiges Rohglycerin in Vakuumverdampfanlagen statt, im Prinzip Oberflächenverdampfer, die für stark salzhaltige Laugen mit Salzabscheidern versehen sind. Die Abb. 274 zeigt den Aufbau für eine Glycerineindampfanlage nicht stark salzhaltiger Laugen. Sie zeigt ferner einen Bottich, in dem die Rohlauge mit Eisenfeilspänen behandelt wird, worauf sie von den dadurch hervorgerufenen Ausscheidungen durch eine Filterpresse befreit wird. Das Filtrat fließt direkt in einen zweiten Bottich, wo es mit Soda alkalisch gemacht und in einer zweiten der Sodapresse von den dadurch ausgefällten Verunreinigungen befreit wird. Von dieser Presse fließt es in den Vorrattank, von dem aus es mit der Vakuum-

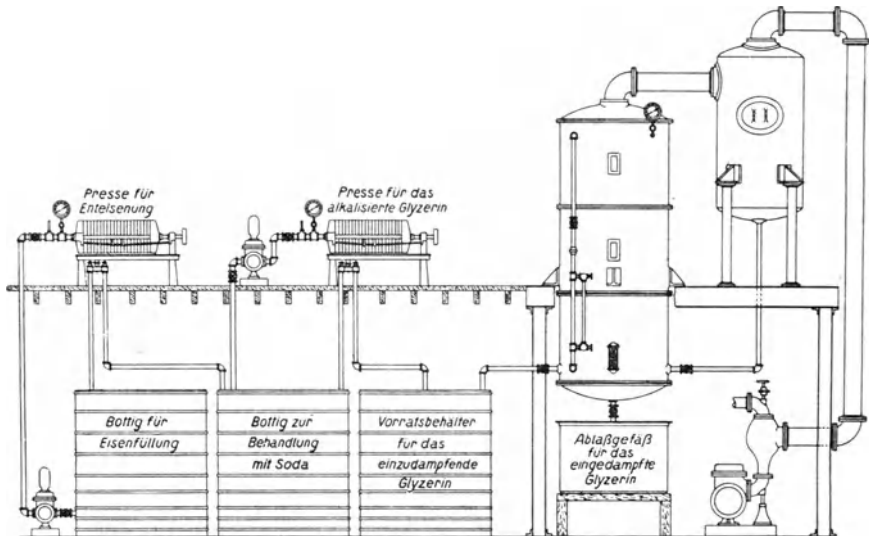


Abb. 274. Glycerinlaugen-, Reinigungs- und Eindampfanlage.

pumpe in den Verdampfer eingezogen wird. Der Verdampfer ist, da Glycerinlaugen häufig Neigung zum Schäumen und Übersteigen zeigen, sehr hoch gebaut und nur ungefähr zur Hälfte gefüllt. Sollte trotzdem ein Übersteigen stattfinden, so ist dem Verdampfer zur Sicherheit eine große Vorlage vorgelagert, aus der das Übergelaufene in den Verdampfer zurückgelassen werden kann. Die Vakuumpumpe ist eine Naßluftpumpe, die die Dämpfe ohne Kondensation ins Freie läßt.

Für Seifenunterlaugen gibt die Abb. 275 einen Aufriß. Die Vorreinigung ist hier fortgelassen, es ist nur der Verdampfkörper aufgeführt, der dem eben beschriebenen gleicht, er hat jedoch am Boden zwei große Absperrventile, die zu zwei Behältern führen, die als Salzabscheider dienen und zum Entfernen des Salzes große Reinigungstüren aufweisen. Dem Verdampfer nachgeschaltet ist ein Schaumfänger mit Rückleitung nach dem Verdampfer. In der Abb. 276 ist ein Aufriß eines von der Firma Feld & Vorstman konstruierten deutschen Verdampfers wiedergegeben.

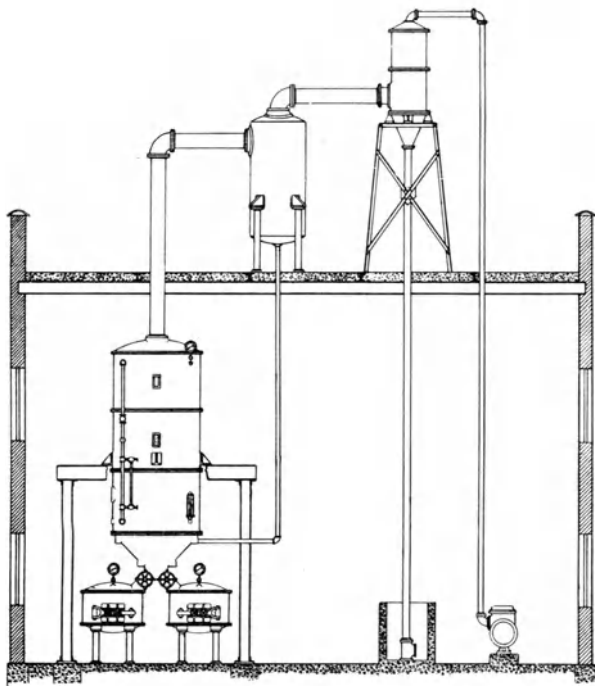


Abb. 275. Eindampfanlage stark salzhaltiger Laugen.

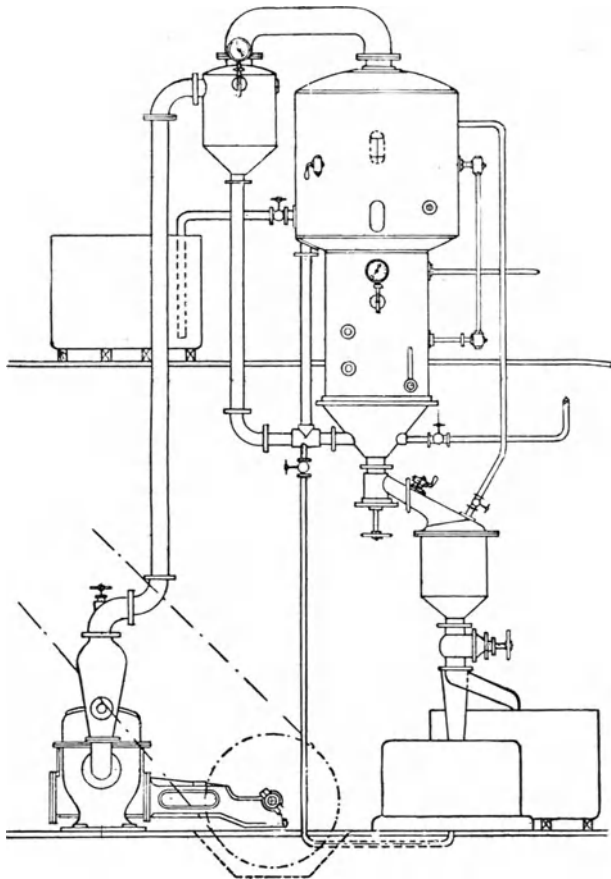


Abb. 276. Glycerinverdampfer nach Feld & Vorstman.

Destillation des Rohglycerins.

Die Rohglycerine bilden zwar an sich schon eine Handelsware, aber nur als Zwischenprodukt, nicht für den Verbraucher. Die Konsumenten, vor allem die Dynamitfabriken, wollen ein- oder zweimal destilliertes Glycerin haben. Für die Dynamitfabriken genügt einmalige Destillation, für chemische Zwecke und für Arzneimittel wird das Dynamitglycerin ein zweites Mal destilliert. Da der Siedepunkt des Glycerins bei gewöhnlicher Temperatur bei 280° liegt, das Glycerin sich aber auch bei dieser Temperatur zersetzt, so ist es technisch nicht möglich, Glycerin durch einfache Destillation zu gewinnen; man kommt aber unter Zuhilfenahme von Wasserdampf und auch Vakuum zum Ziele.

Raummangel verbietet, auf die große Reihe von französischen Apparaten einzugehen, die zur Destillation von Glycerin aus Schlempe konstruiert worden sind. Genannt seien indes die D. R. P. 125 788, 129 578, 141 703, 147 558, die alle Apparate und Verfahren für diese Zwecke beschreiben.

Die Firma E. Barbet & Fils in Paris¹⁾ hat für die durch den Krieg wieder aktuell gewordene Gewinnung von Glycerin aus Rückständen vergorener Flüssigkeiten eine besondere Apparatur konstruiert, die auch in Deutschland geschützt worden ist. Die Anordnung ist in der Abb. 277 gegeben. Sie besteht aus einer Vorrichtung *A* zur Endkonzentration und einer Vorrichtung *B* zum Übertreiben des Glycerins.

1. Endkonzentration. Die Endkonzentration muß außerordentlich weit getrieben werden, bis das Wasser nahezu restlos entfernt ist. Dies läßt sich im ununterbrochenen Betrieb mittels einer Verdampfvorrichtung *A* erreichen unter der Bedingung, daß man mit einem wenig heißen Dampf erhitzt, einen wirksamen Umlauf der Lösung in den Rohren hat und ein Sicherheitsgefäß *A*₁ von großem Durchmesser vorsieht, um das Mitreißen von Blasen zu vermeiden.

Dem Verdampfer *A* wird bei 1 Heißdampf zugeführt, während das Kondenswasser bei 2 abgeleitet wird. Die zu konzentrierende Schlempe wird bei 3 eingeleitet. In den Gefäßen *A* und *A*₁ findet mittels der sie verbindenden Rohre ein lebhafter Flüssigkeitsumlauf statt, wobei sich in dem Gefäß *A*₁ Flüssigkeit und Dampf scheiden. Die Dämpfe und Gase entweichen durch das im oberen Teile von *A*₁ punktiert angeordnete Rohr in einen Kondensator *D*, in dem die Dämpfe kondensiert werden, während die nichtkondensierbaren Gase durch eine Vakuumpumpe *E* oder einen Ejektor abgesaugt werden.

2. Abtreiben. Die nahezu wasserfreie Flüssigkeit, die durch den Hahn *a* abgezogen wird, fließt ununterbrochen durch das Rohr *a*₁

¹⁾ D. R. P. 393 569, 4 Juli 1920 [5. April 1924].

zur Abtreibkolonne *B*. Diese Kolonne besteht aus mehreren ummantelten zylindrischen Abschnitten mit Deckel und unterem Kessel. Im letzteren befindet sich eine Frischdampfschlange *V* für Dampf von mindestens 5 kg Druck und eine Vorrichtung *V*₁ zum Einblasen von überhitztem Dampf.

An den Verbindungsstellen der Abschnitte sind Platten mit Überläufen angeordnet, die aus gelochten Blechen oder aus Platten mit Durchlaßhauben bestehen können. Gelochte Platten sind zweckmäßiger, weil jede Platte mit einer Heizschlange *v*₁ für Frischdampf versehen sein muß, um die Glycerinflüssigkeit auf möglichst hoher Temperatur zu halten. Die Abschnitte sind so hoch, daß der Schaum nicht von einer Platte zur anderen steigen kann.

Die oben aus *B* entweichenden Dämpfe gehen durch das Rohr *b*₁ zu einem kräftigen Röhren- oder Schlangenkühler *C*. In dem an der Austrittsstelle von *C* angeordneten Abscheider *c* scheidet sich die Glycerinflüssigkeit ab und fließt durch ein Barometerrohr *n* in einen Behälter *N*, während der Wasserdampf und die Gase durch ein Rohr *c*₁ in den barometrischen Kondensator *D* gelangen. Die Glycerinflüssigkeit wird durch einfache oder mehrfache Verdampfung konzentriert und liefert rohes Handelsglycerin.

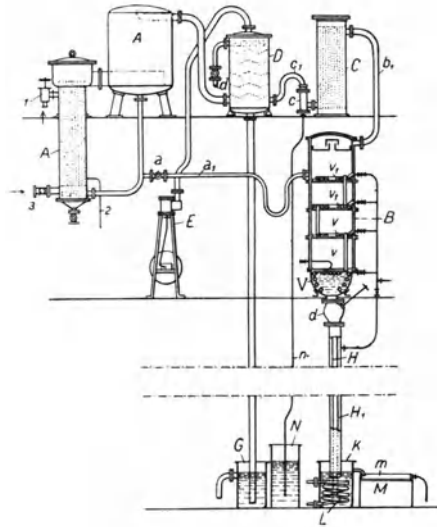


Abb. 277. Apparatskizze zum Verfahren nach E. Barbet & Fils.

Es ist wichtig, daß nicht nur die glycerinhaltige Flüssigkeit auf den Platten in *B* bei hoher Temperatur in kräftigem Sieden bleibt, sondern auch der von Platte zu Platte gelangende Dampf in überhitztem Zustand bleibt und endlich keine Kondensation von Glycerin an den Wänden eintritt. Zu diesem Zwecke könnte man die Wände gegen Wärme isolieren; es ist aber noch zweckmäßiger, die Abschnitte der Kolonne zu ummanteln und innerhalb des Mantels sehr heißen Dampf umlaufen zu lassen.

Der von der obersten Platte entweichende glycerinhaltige Dampf hat einen Glyceringehalt, der von dem der Glycerinlösung abhängt. Ungünstigerweise liegt infolge der zahlreichen Verunreinigungen der Rückstände stets eine verhältnismäßig arme Lösung vor, deren Glyceringehalt viel geringer ist als der der Laugen aus Verseifungen oder der Unterlaugen. Aus diesem Grunde ist die ununterbrochene Arbeitsweise

von Wert, weil beim Arbeiten mit Unterbrechungen der Anfangsgehalt der rohen Lösung, der bisweilen noch unter 10 Proz. liegt, während der Erschöpfung immer mehr abnimmt. Es ist leicht verständlich, daß man, wenn nur noch 1 Proz. Glycerin vorhanden ist, einen sehr kostspieligen Verbrauch an überhitztem Dampf hat, um die letzten Anteile zu entfernen; während beim ununterbrochenen Betrieb der Dampf stets mit der möglichen Höchsttemperatur oben entweicht.

Eine merkbliche Schwierigkeit bildet der ununterbrochene Austritt der erschöpften Masse, die bei sinkender Temperatur leicht sofort fest werden kann. Man kann daher nicht daran denken, sie mittels einer Pumpe zu entfernen.

In der Zeichnung ist eine Anordnung dargestellt, bei der diese Masse durch ein Barometerrohr abgezogen wird, indem die Kolonne *B* in einer zu diesem Zwecke genügenden Höhe angeordnet ist. Der Austritt wird durch ein Ventil *b* geregelt, und damit die Masse beim Herabfließen nicht erstarrt, ist das Abflußrohr *H* von einem zweiten Rohr *H*₁ umgeben, in dem sehr heißer Dampf umläuft. Die Flüssigkeit fließt so in einen Bottich *K*, der ein Barometergefäß bildet und seinerseits mit einer Dampfschlange *L* versehen ist. Der Bottich *K* entleert sich durch einen Überlauf in Metallrinnen *m*, die beweglich sind und durch fließendes Wasser in einem Bottich *M* gekühlt werden. Die Masse erstarrt und wird zwecks Verwendung als Dünger zerkleinert.

G ist das Barometergefäß des Kondensators *D*, der durch ein mit einem Regelungshahn versehenes Rohr *d* mit kaltem Wasser gespeist wird. Das Vakuum wird entweder durch die trockene Luftpumpe *E* oder durch einen sehr kräftigen Ejektor hergestellt.

Das Verfahren kann durch die üblichen Arbeitsweisen zur Reinigung, Filtration und Konzentration der Schlemperückstände und zur Konzentration der schwachen Glycerinlaugen ergänzt werden.

Beispiel. Weine enthalten im allgemeinen im Liter einen Trockenextrakt von ungefähr 25 g, der aus etwa 5 g Glycerin und 20 g organischen und mineralischen Stoffen besteht. Die Reinheit des Glycerins beträgt also nur 20 Proz. vom Gesamtgewicht des Extraktes. Die erste Konzentration in dem Verdampfer *A* wird ungefähr bis zu dem Punkt getrieben, wo die verdickte Flüssigkeit 6 bis 7 Proz. Wasser, also 94 bis 93 Proz. Extrakt enthält. 100 g dieser verdickten Flüssigkeit ergeben sich also aus 3,76 bis 3,72 Liter des ursprünglichen Weins. Die so erhaltene Flüssigkeit gelangt in die Kolonne *B*, wo der hindurchtretende überhitzte Dampf das Glycerin und einen Teil des vorhandenen Wassers mitreißt, so daß der Endrückstand nach dem Austreiben des Glycerins aus etwa 98 Proz. Trockensubstanz und 2 Proz. Wasser besteht. Diese Masse ist nur bei ziemlich hoher Temperatur flüssig, so daß man bei etwa 160° arbeiten und diese Temperatur auch mittels des Dampfmantels *H*₁

in dem barometrischen Abflußrohr *H* aufrechterhalten muß. Beim Erkalten wird die Masse sehr schnell vollkommen fest, was insofern sehr vorteilhaft ist, als sie sich dann leicht pulvern läßt, wie es für die Verwendung zu Düngezwecken erforderlichlich ist. Das erhaltene Pulver ist nicht mehr hygroskopisch, da es vollständig vom Glycerin befreit ist.

Eine Glycerindestillationsapparatur in moderner Ausführung zeigt die Abb. 278. Die Destillation geschieht hierbei auf folgende Weise: Das Rohglycerin wird in die Blase *B* eingezogen, bis diese etwa bis

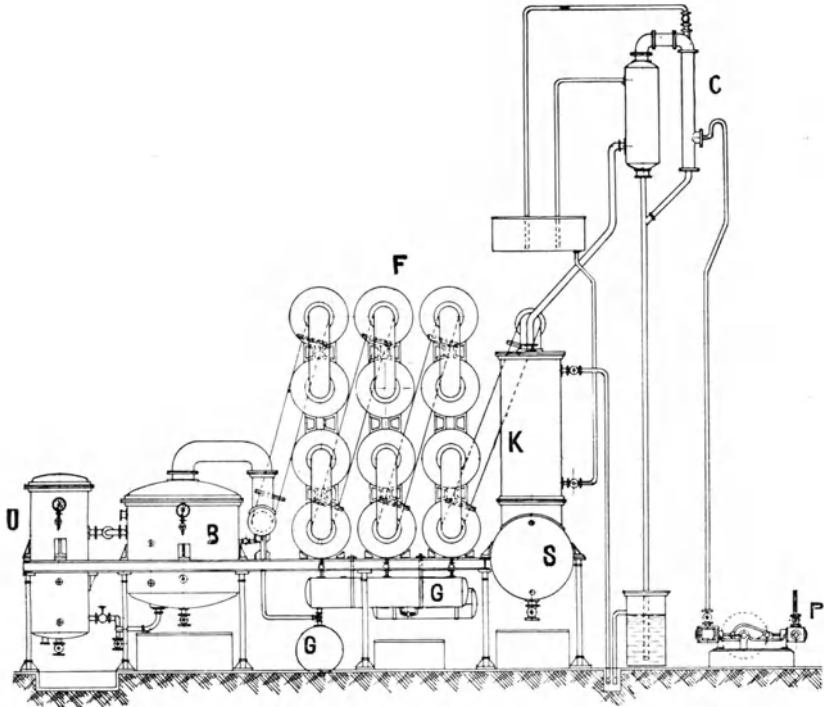


Abb. 278. Glycerindestillationsapparatur in moderner Ausführung.

B Destillierblase, *U* Überhitzer, *F* Fraktionierkolonne, *G* Glyceringefäße, *K* Kühler, *S* Süßwassersammler, *C* Kondensator, *P* Vakuumpumpe.

zu einem Drittel des Raumes gefüllt ist. Dann wird zur Einleitung der Überhitzung Dampf in den Überhitzer *U* gelassen¹⁾. Gleichzeitig wird auch zur Erwärmung der Masse Dampf in die Blase geleitet, wobei der Dampf eine Temperatur haben muß, die über dem Siedepunkt des Glycerins liegt. Um die Destillation zu beschleunigen, wird bei möglichst geringer Temperatur durch die Luftpumpe *P* in *B* Luftleere erzeugt, die übrigens im ganzen System *B*, *F*, *K*, *S* bis *G* herrscht. Wird nun in die Schlange des Überhitzers Dampf geschickt, so expan-

¹⁾ Abb. 279 zeigt Längs- und Querschnitt von Überhitzer nach Feld & Vorstman, die auch für andere Destillationszwecke verwendbar sind.

diert dieser, da das Schlangenrohr einen weit größeren Durchmesser hat als das Dampfzuführungsrohr vor dem Überhitzer. Durch die Ausdehnung des Dampfolumens muß seine Spannung und damit auch seine Temperatur fallen. Da jedoch die Expansion in einem von Frischdampf gefüllten Raume stattfindet, so muß der expandierte Dampf von

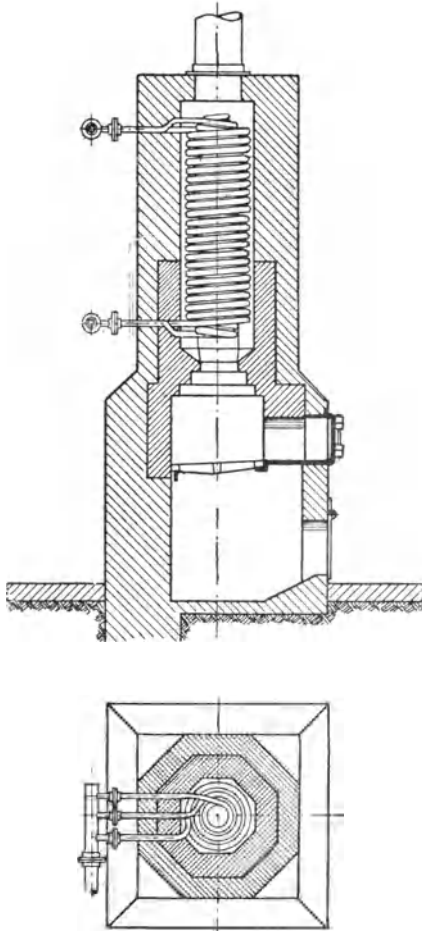


Abb. 279.

Überhitzer nach Feld & Vorstman.
(Längs- und Querschnitt.)

niederer Spannung wieder die hohe Temperatur des ihn umgebenden Frischdampfes erhalten und überhitzt werden. Dieser niedrig gespannte überhitzte Dampf geht nun direkt in die Masse der Blase, wodurch eine lebhafte Destillation unterhalten wird. Die Destillate gehen nun in die Fraktion *F*, die Brüden ziehen durch den Kühler *K* und sammeln sich als Süßwasser in *S*. Der besondere Vorteil, den der entspannte und wieder erhitzte Dampf bei der Destillation hat, besteht darin, daß der Dampf durch die Expansion nur eine geringe Wärme absorbiert. Wird nicht überhitzter, sondern gesättigter Wasserdampf verwendet so verdünnt er sich beim Eintritt in die große Blase und entzieht der hochangewärmten Masse Wärme, so daß die Destillation verlangsamt wird, und zwar nicht wegen der Wärmeentziehung allein, sondern auch dadurch, daß das bei der Expansion des gesättigten Wasserdampfes sich bildende Kondenswasser in die Masse übergeht. Hierbei sei bemerkt, daß man keinen Dampf verwenden soll, der über

direktem Feuer überhitzt ist. Eine derartige Überhitzung ist schlecht zu regulieren, und eine große Überhitzung führt zur Bildung von Zersetzungsprodukten, was unter allen Umständen zu vermeiden ist. Das so gewonnene, einmal destillierte Glycerin ist Dynamitglycerin. An Ausbeute einer derartigen Destillation wird mitgeteilt: 7958 kg Rohglycerin vom spezifischen Gewicht 1,2488 und einem Aschengehalt von 0,27 Proz., das demnach 7308 kg absolut reines Glycerin enthält, ergab eine Aus-

beute von 7264 kg Glycerin, somit 99,3 Proz. an destilliertem Glycerin. Die erbauende Firma garantiert, daß bei der Verarbeitung von Saponifikatglycerin ein Verlust von nicht mehr als 2 Proz. und bei Unterlaugenglycerin von nicht mehr als 4 Proz. entsteht. Ferner, daß das Destillat zu 90 bis 95 Proz. ein spezifisches Gewicht von 1,25 bis 1,262 hat, und 3 bis 5 Proz. sich auf die Rückstände der Blase und auf das Süßwasser verteilen. Für die Destillation wird ein Kohlenverbrauch von $\frac{1}{2}$ bis 1 kg Kohle für 1 kg destilliertes Glycerin garantiert. Die Apparateile der Anlage sind aus Eisen hergestellt.

An weiteren, zum Teil ebenfalls unter Patentschutz stehenden Anlagen bzw. Verfahren sind die von Marx und Rawolle¹⁾ (Abb. 280) zu nennen. Die Patentinhaber schreiben:

In der beigelegten Zeichnung ist eine zur Ausführung des neuen Verfahrens geeignete Vorrichtung beispielsweise dargestellt, und zwar zeigt Fig. 1 die Gesamtanordnung der Vorrichtung und Fig. 2 eine schaubildliche Sonderansicht eines der Verdampfer.

Bei Beginn des Verfahrens werden die Verdampfer 3, 4 und 5 bis zu ungefähr zwei Dritteln ihres Fassungsvermögens mit heißem Glycerin gefüllt und eine Vakuumpumpe 34 in Betrieb gesetzt, um in den Verdampfern, ihren Behältern 6 und Rohren 9 sowie in den Rohren 25

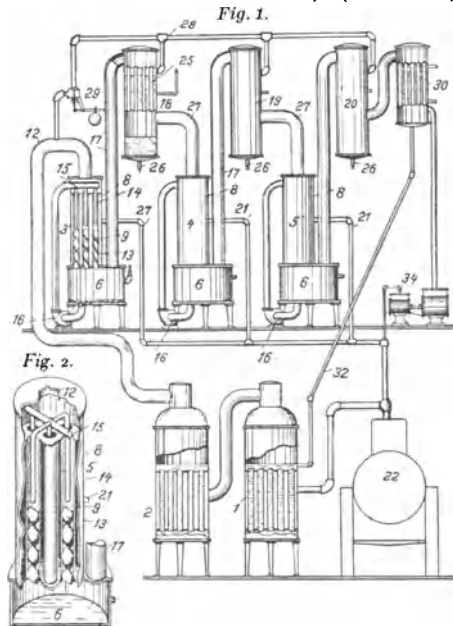


Abb. 280. Glyceringewinnungsanlage nach Marx und Rawolle.

in dem Dampferzeuger 2 ein Vakuum von ungefähr 710 mm hervorzurufen. Dieses gleichmäßige Vakuum kann leicht in jeder beliebigen Anzahl von Verdampfern und Kondensatoren hergestellt werden, da die Verbindung zwischen dem Dampferzeuger 2 und der Pumpe an keiner Stelle durch eine Glycerinmenge unterbrochen wird. Durch Einstellung des Druckreglers 29 wird das Vakuum in den Heißwasserräumen der Kondensatoren 18, 19, 20 auf ungefähr 406 mm vermindert, so daß das Wasser dieser Kondensatoren bei ungefähr 80°C kocht.

Das Vakuum von 406 mm wird wie folgt erzielt: Wenn die Vakuumpumpe 34 angelassen wird, saugt sie die Luft aus den Verdampfern,

¹⁾ D. R. P. 217 689, 9. Okt. 1907 [11. Jan. 1910].

ihren Behältern und Rohren, den Rohren 25 der Kondensatoren und dem Dampferzeuger 2. Jedoch wird der Druck im Rohr 28 nicht beeinflusst, da das Regelventil 29 durch ein Gewicht gegen seinen Sitz gepreßt wird. Wenn jedoch der Druck in den Verdampfern auf ungefähr 406 mm Vakuum herabgesunken ist (den ungefähren Druckunterschied), so öffnet der im Rohre 28 vorhandene Druck das Ventil 29 und vermindert sich, bis er ungefähr noch um einen Druck von 406 mm Vakuum höher ist als der der Verdampfer. Da die Druckverminderung in letzteren anhält, so verringert sich auch der Druck im Rohre 28 stetig, wobei jedoch der Druckunterschied von ungefähr 406 mm Vakuum konstant bleibt. Wenn infolgedessen das Vakuum von 710 mm in den Verdampfern vorhanden ist, so beträgt das Vakuum im Rohre 28 ungefähr 406 mm.

Zur Gewinnung chemisch reinen Glycerins ist es erforderlich, daß nicht das dem Dampferzeuger 1 von dem Dampfkondensator 30 zugeführte, gewöhnlich Unreinigkeiten enthaltende, sondern vollkommen reines Wasser Verwendung findet. Zu diesem Zwecke wird letzteres in den Dampferzeuger 2 eingeführt, der mit dem Dampferzeuger 1 so verbunden ist, daß der durch die Verdampfung des unreinen Wassers mittels Kesselampfes erzeugte Dampf das reine Wasser verdampft und der aus letzterem erzeugte reine Dampf mit Hilfe des Rohres 12 dem Verdampfer 3 mit der gleichen Temperatur zugeführt wird, wie sie der in dem Dampfkessel 22 erzeugte Dampf aufweist.

Der reine Dampf des Dampferzeugers 2 strömt zunächst durch das Rohr 12 zu dem Verdampfer 3, tritt darauf von oben in die Rohre 9 des Behälters 8 ein, in denen er abwärts strömt. Die Pumpe 16 wird in Gang gesetzt und hierdurch das Glycerin aus dem Behälter 6 abgesaugt und einen Verteiler 15 mit Mundstücken 14 zugeführt. Während seines Falles vermischt sich das Glycerin mit dem von oben durch Rohr 12 eintretenden Dampfstrom, und dieses Gemisch wird dann durch Dampf von ungefähr 10 Atmosphären Druck, der vom Dampfkessel 22 durch ein Rohr 21 dem die Röhren 9 umgebenden Raume des Behälters 8 zugeführt wird, überhitzt. Die Röhren 9 werden dadurch auf ungefähr 137° C erhitzt. Das Glycerindampfgemisch strömt alsdann über die spiralig verdrehten Platten 13 unter der Einwirkung des überhitzten Dampfes, wodurch es einer Rührbewegung ausgesetzt wird, die eine möglichst vollkommene Vermischung des Glycerins mit dem Dampf und somit eine raschere Verdampfung des Glycerins bewirkt. Das Dampfgemisch strömt nun aus den Röhren 9 in den Behälter 6 und dann durch ein Rohr 17 in den Heißwasserkondensator 18, während unverdampftes Glycerin und andere tropfbarflüssige Rückstände in den Behälter 6 des Verdampfers 3 zurücktropfen. Die Temperatur des in dem Kondensator 18 enthaltenen Wassers beträgt, wie gesagt, ungefähr 80° C und ist unter dem hier vorhandenen Vakuum genügend niedrig, um

die Glycerindämpfe zu kondensieren, jedoch auch hoch genug, die Wasserdämpfe bestehen zu lassen. Infolgedessen fällt das destillierte und wiederkondensierte Glycerin in den am Boden des Kondensators angeordneten Behälter, von dem es mittels eines Rohres 26 abgelassen werden kann, während der Dampf durch Rohr 27 zum Verdampfer 4 strömt, in dem die im vorstehenden beschriebenen Stufen des Verfahrens sich wiederholen.

Von dem letzten Heißwasserkondensator 20 strömt der Dampf zu dem Kaltwasserkondensator 30, wo der Dampf und das etwa mitgerissene Glycerin kondensiert und dann mit etwa noch anderen vorhandenen Unreinigkeiten dem Dampferzeuger 1 zugeführt werden.

Durch die vorliegende Erfindung wird dadurch noch eine größere Ersparnis an Dampf erzielt, indem man dem Verdampfer 3 Dampf zuführt, der in den Heißwasserräumen der Kondensatoren 18, 19, 20 erzeugt wird. Beim Verdampfen nimmt das Glycerin die Wärme des hochgespannten Dampfes auf, der durch die Rohre 21 zugeführt wird, und gibt natürlich diese Wärme beim Kondensieren wieder ab. Da das Glycerin sich bei seinem Durchgang durch die Röhren 25 kondensiert, die von Wasser umgeben sind, das eine seine Kondensierung bewirkende Temperatur besitzt, so nimmt dieses Wasser die vom Glycerin abgegebene Wärme auf und wird so bis zum Siedepunkt erhitzt, worauf der so erzeugte reine Dampf durch Rohr 28 in das Rohr 12 strömt, so daß er in den Verdampfern verwandt werden kann. Dieser Hilfsdampf kann jedoch im Rohre 28 so lange zurückgehalten werden, bis er einen bestimmten Druck erreicht, auf den der Druckregler 29 eingestellt worden ist. Der Druckregler dient also dazu, die Wassertemperatur in dem Kondensator aufrechtzuerhalten.

Später haben die Patentinhaber in der Anlage besonders die Kondensationsanlage¹⁾ verbessert, indem sie einen mehrstufigen Kondensator schufen (Abb. 281). Der obere Teil ist als Heißwasserkondensator ausgebildet, unter dem ein Sammelbehälter für das reine Glycerin angeordnet ist, den ein Abzugsbehälter für die groben Verunreinigungen des Rohglycerindestillats wärmeschützend umgibt. Über dem Abzugsbehälter ist ein Teller zur Aufnahme und Ableitung des in den Rohren des Heißwasserkondensators niedergeschlagenen Glycerins angebracht. Der Kondensator besteht aus folgenden Teilen:

Der obere Teil der Vorrichtung besteht aus dem Heißwasserkondensator 1, der vertikale Rohre 2 besitzt, die von durch die Leitung 3 eingeführtem Heißwasser umspült werden. An den Heißwasserkondensator schließt sich nach unten der Sammelbehälter 4 für das reine oder beste Glycerin an. In diesen Behälter 4 ist ein Abzugsbehälter 5 eingebaut, der vollständig von dem ersteren umgeben und von der Außenluft

¹⁾ D. R. P. 288 449, 7. Nov. 1913 [2. Nov. 1915].

abgeschlossen ist. Der Behälter 4 bildet für den Behälter 5 einen Wärmeschutzmantel. Sodann ist in dem Behälter 4 oberhalb des Abzugsbehälters 5 und unmittelbar unterhalb des Heißwasserkondensators ein Teller 6 angeordnet, an dessen Unterseite ein ringsumlaufender Flansch 7 vorgesehen

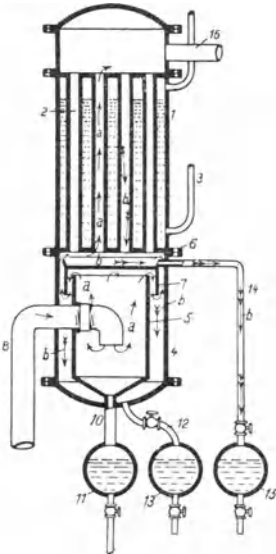


Abb. 281. Neuerer Verdampfer nach Marx und Rawolle.

ist, der in einem gewissen Abstand das obere Ende des Behälters 5 umgibt und ebenfalls einen gewissen Abstand von dem äußeren Behälter 4 hat. Dieser Flansch 7 dient zur Führung der die Vorrichtung durchströmenden glycerin-haltigen, vom Verdampfer kommenden Dämpfe.

Das vom Verdampfer kommende, das Rohglycerindestillat führende Rohr 8 mündet, wie aus der Zeichnung ersichtlich, in den inneren Behälter 5. In diesem Behälter werden die von den Dämpfen mitgeführten groben Unreinigkeiten niedergeschlagen, die bereits bei einer höheren Temperatur kondensieren. Dieselben fließen durch ein Rohr 10 zu einem Sammelbehälter 11, von dem sie entweder zwecks nochmaliger Destillation zum Verdampfer zurück- oder sonstwohin abgeleitet werden können. Die aus dem Behälter 5 entweichenden Dämpfe werden durch den Teller 6 und den an demselben

gebildeten Flansch 7 in den Kondensatbehälter 4 und aus diesem zum Heißwasserkondensator 1 geleitet. Die Führung 7 leitet die Dämpfe so, daß sie zunächst der kondensierenden Wirkung des Behälters 4 ausgesetzt und dann den Kühlrohren 2 zugeführt werden. Das im Kondensat-

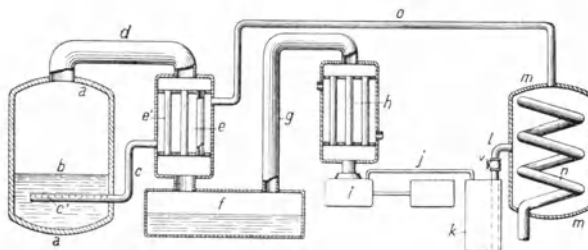


Abb. 282. Schema zum Verfahren nach D. R. P. 169 489.

behälter 4 kondensierte Glycerin ist von der besten Qualität und vereinigt sich in dem mittels des Rohres 12 angeschlossenen Sammler 13. Das in den Rohren des Heißwasserkondensators niederschlagende Glycerin ist von mittlerer Qualität und fließt in dem Teller 6 zusammen, von dem es durch Rohr 14 in den Sammler 15 abzieht. Die nicht kondensierten Dämpfe entweichen durch Rohr 16 in den nächstfolgenden Verdampfer.

Die Pfeile *a* in der Zeichnung geben die Richtung des Dampfstromes, die Pfeile *b* diejenige des abfließenden Glycerins an.

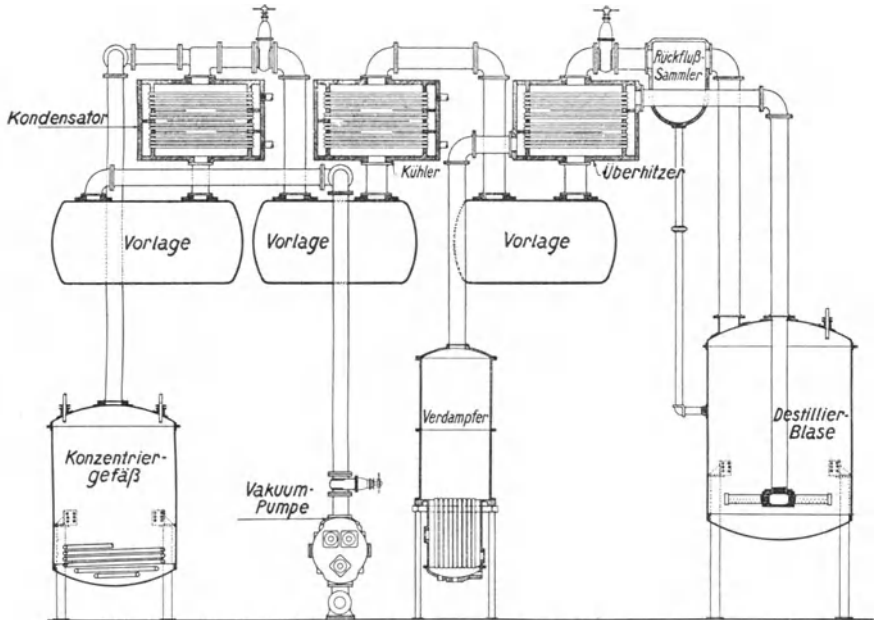


Abb. 283.

Querschnitt durch amerikanische Glycerin-Eindampf- und Destillieranlage.

Eine amerikanische Anlage, wie sie in den Vereinigten Staaten im Betriebe ist, möge noch kurz erwähnt sein. Die Anlage fußt auf dem D. R. P. 169 489, dem für die Apparatur folgende Skizze (Abb. 282) beigegeben ist. Die Abb. 283 gibt einen Querschnitt durch eine amerikanische Anlage.

Tabellen, die für den Destillateur von Glycerin von Wichtigkeit sind.

Ausdehnung wässeriger Glycerinlösungen.
Volumen bei 0° C = 10 000.

Glycerin Proz.	Volumen bei 0° C	Volumen bei 10° C	Volumen bei 20° C	Volumen bei 30° C
0	10 000	10 001,3	10 016,0	10 041,5
10	10 000	10 010	10 030	10 059
20	10 000	10 020	10 045	10 078
30	10 000	10 025	10 058	10 097
40	10 000	10 030	10 067	10 111
50	10 000	10 034	10 076	10 124
60	10 000	10 038	10 084	10 133
70	10 000	10 042	10 091	10 143
80	10 000	10 043	10 092	10 144
90	10 000	10 045	10 095	10 148
100	10 000	10 045	10 090	10 150

Korrektion für das Gewicht auf die Luftleere.

Spezifisches Gewicht	R.	Spezifisches Gewicht	R.	Spezifisches Gewicht	R.	Spezifisches Gewicht	R.
1,00	0,001 06	1,06	0,000 99	1,15	0,000 90	1,25	0,000 82
1,02	0,001 03	1,08	0,000 97	1,20	0,000 86	1,30	0,000 78
1,04	0,001 01	1,10	0,000 95				

Spezifische Gewichte und Brechungsexponenten wässriger Lösungen chemisch-reinen Glycerins (Lenz).

Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 12 bis 14° C	Brechungs- exponent bei 12,5 bis 12,8° C	Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 12 bis 14° C	Brechungs- exponent bei 12,5 bis 12,8° C	Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 12 bis 14° C	Brechungs- exponent bei 12,5 bis 12,8° C
100	1,2691	1,4758	66	1,1764	1,4249	32	1,0825	1,3745
99	1,2664	1,4744	65	1,1733	1,4231	31	1,0798	1,3732
98	1,2637	1,4729	64	1,1702	1,4213	30	1,0771	1,3719
97	1,2610	1,4715	63	1,1671	1,4195	29	1,0744	1,3706
96	1,2584	1,4700	62	1,1640	1,4176	28	1,0716	1,3692
95	1,2557	1,4686	61	1,1610	1,4158	27	1,0689	1,3679
94	1,2531	1,4671	60	1,1582	1,4140	26	1,0663	1,3666
93	1,2504	1,4657	59	1,1556	1,4126	25	1,0635	1,3652
92	1,2478	1,4642	58	1,1530	1,4114	24	1,0608	1,3639
91	1,2451	1,4628	57	1,1505	1,4102	23	1,0580	1,3626
90	1,2425	1,4613	56	1,1480	1,4091	22	1,0553	1,3612
89	1,2398	1,4598	55	1,1455	1,4079	21	1,0525	1,3599
88	1,2372	1,4584	54	1,1430	1,4065	20	1,0498	1,3585
87	1,2345	1,4569	53	1,1403	1,4051	19	1,0471	1,3572
86	1,2318	1,4555	52	1,1375	1,4036	18	1,0446	1,3559
85	1,2292	1,4540	51	1,1348	1,4022	17	1,0422	1,3546
84	1,2265	1,4525	50	1,1320	1,4007	16	1,0398	1,3533
83	1,2238	1,4511	49	1,1293	1,3993	15	1,0374	1,3520
82	1,2212	1,4496	48	1,1265	1,3979	14	1,0349	1,3507
81	1,2185	1,4482	47	1,1238	1,3964	13	1,0332	1,3494
80	1,2159	1,4467	46	1,1210	1,3950	12	1,0297	1,3480
79	1,2122	1,4453	45	1,1183	1,3935	11	1,0271	1,3467
78	1,2106	1,4438	44	1,1155	1,3921	10	1,0245	1,3454
77	1,2079	1,4424	43	1,1127	1,3906	9	1,0221	1,3442
76	1,2042	1,4409	42	1,1100	1,3890	8	1,0196	1,3430
75	1,2016	1,4395	41	1,1072	1,3875	7	1,0172	1,3417
74	1,1999	1,4380	40	1,1045	1,3860	6	1,0147	1,3405
73	1,1973	1,4366	39	1,1017	1,3844	5	1,0123	1,3392
72	1,1945	1,4352	38	1,0989	1,3829	4	1,0098	1,3380
71	1,1918	1,4337	37	1,0962	1,3813	3	1,0074	1,3367
70	1,1889	1,4321	36	1,0934	1,3798	2	1,0049	1,3355
69	1,1858	1,4304	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342
68	1,1826	1,4286	34	1,0880	1,3772			
67	1,1795	1,4267	33	1,0852	1,3758			

Spezifische Gewichte und Brechungsexponenten wässriger Lösungen chemisch-reinen Glycerins (Skalweit).

Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	$n_{[D]}^1)$ bei 15° C	Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 15° C	$n_{[D]}$ bei 15° C	Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 15° C	$n_{[D]}$ bei 15° C
0	1,0000	1,3330	34	1,0858	1,3771	68	1,1799	1,4265
1	1,0024	1,3342	35	1,0885	1,3785	69	1,1827	1,4280
2	1,0048	1,3354	36	1,0912	1,3790	70	1,1855	1,4295
3	1,0072	1,3366	37	1,0939	1,3813	71	1,1882	1,4309
4	1,0096	1,3378	38	1,0966	1,3827	72	1,1909	1,4324
5	1,0120	1,3390	39	1,0993	1,3840	73	1,1936	1,4339
6	1,0144	1,3402	40	1,1020	1,3854	74	1,1963	1,4354
7	1,0168	1,3414	41	1,1047	1,3868	75	1,1990	1,4369
8	1,0192	1,3426	42	1,1074	1,3882	76	1,2017	1,4384
9	1,0216	1,3439	43	1,1101	1,3896	77	1,2044	1,4399
10	1,0240	1,3452	44	1,1128	1,3910	78	1,2071	1,4414
11	1,0265	1,3464	45	1,1155	1,3924	79	1,2098	1,4429
12	1,0290	1,3477	46	1,1182	1,3938	80	1,2125	1,4444
13	1,0315	1,3490	47	1,1209	1,3952	81	1,2152	1,4460
14	1,0340	1,3503	48	1,1236	1,3966	82	1,2179	1,4475
15	1,0365	1,3516	49	1,1263	1,3981	83	1,2206	1,4490
16	1,0390	1,3529	50	1,1290	1,3996	84	1,2233	1,4505
17	1,0415	1,3542	51	1,1318	1,4010	85	1,2260	1,4520
18	1,0440	1,3555	52	1,1346	1,4024	86	1,2287	1,4535
19	1,0465	1,3568	53	1,1374	1,4039	87	1,2314	1,4550
20	1,0490	1,3581	54	1,1402	1,4054	88	1,2341	1,4565
21	1,0516	1,3594	55	1,1430	1,4069	89	1,2368	1,4580
22	1,0542	1,3607	56	1,1458	1,4084	90	1,2395	1,4595
23	1,0568	1,3620	57	1,1486	1,4099	91	1,2421	1,4610
24	1,0594	1,3633	58	1,1514	1,4104	92	1,2447	1,4625
25	1,0620	1,3647	59	1,1542	1,4129	93	1,2473	1,4640
26	1,0646	1,3660	60	1,1570	1,4144	94	1,2499	1,4655
27	1,0672	1,3674	61	1,1599	1,4160	95	1,2525	1,4670
28	1,0698	1,3687	62	1,1628	1,4175	96	1,2550	1,4684
29	1,0724	1,3701	63	1,1657	1,4190	97	1,2575	1,4698
30	1,0750	1,3715	64	1,1686	1,4205	98	1,2600	1,4712
31	1,0777	1,3729	65	1,1715	1,4220	99	1,2625	1,4728
32	1,0804	1,3743	66	1,1743	1,4235	100	1,2650	1,4742
33	1,0831	1,3757	67	1,1771	1,4250			

1) $n_{[D]}$ bezeichnet den Brechungsexponent für die Natriumlinie.

Spezifische Gewichte und Brechungsexponenten wässriger Lösungen
 chemisch-reinen Glycerins (Strohmer).

Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 17,5° C	Brechungs- exponent bei 17,5° C	Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 17,5° C	Brechungs- exponent bei 17,5° C	Gly- cerin Proz.	Spezifisches Gewicht bei 17,5° C	Brechungs- exponent bei 17,5° C
100	1,262	1,4727	83	1,218	1,4478	66	1,170	1,4206
99	1,259	1,4710	82	1,215	1,4461	65	1,167	1,4189
98	1,257	1,4698	81	1,213	1,4449	64	1,163	1,4167
97	1,254	1,4681	80	1,210	1,4432	63	1,160	1,4150
96	1,252	1,4670	79	1,207	1,4415	62	1,157	1,4133
95	1,249	1,4653	78	1,204	1,4398	61	1,154	1,4116
94	1,246	1,4636	77	1,202	1,4387	60	1,151	1,4099
93	1,244	1,4625	76	1,199	1,4370	59	1,149	1,4087
92	1,241	1,4608	75	1,196	1,4353	58	1,146	1,4070
91	1,239	1,4596	74	1,193	1,4336	57	1,144	1,4059
90	1,236	1,4579	73	1,190	1,4319	56	1,142	1,4048
89	1,233	1,4563	72	1,188	1,4308	55	1,140	1,4036
88	1,231	1,4551	71	1,185	1,4291	54	1,137	1,4019
87	1,228	1,4534	70	1,182	1,4274	53	1,135	1,4008
86	1,226	1,4523	69	1,179	1,4257	52	1,133	1,3997
85	1,223	1,4506	68	1,176	1,4240	51	1,130	1,3980
84	1,220	1,4489	67	1,173	1,4223	50	1,128	1,3969

 Differenzen zwischen den Brechungsexponenten wässriger Lösungen
 chemisch-reinen Glycerins und reinen Wassers (Lenz).

Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser	Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser	Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser	Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser
100	0,1424	74	0,1046	48	0,0645	22	0,0288
99	0,1410	73	0,1032	47	0,0630	21	0,0275
98	0,1395	72	0,1018	46	0,0616	20	0,0261
97	0,1381	71	0,1003	45	0,0601	19	0,0238
96	0,1366	70	0,0987	44	0,0587	18	0,0225
95	0,1352	69	0,0970	43	0,0572	17	0,0212
94	0,1337	68	0,0952	42	0,0556	16	0,0199
93	0,1323	67	0,0933	41	0,0541	15	0,0186
92	0,1308	66	0,0915	40	0,0526	14	0,0173
91	0,1294	65	0,0897	39	0,0510	13	0,0160

Differenzen zwischen den Brechungsexponenten wässriger Lösungen chemisch-reinen Glycerins und reinen Wassers (Lenz). (Fortsetzung.)

Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser	Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser	Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser	Gly- cerin Proz.	$n_{[D]}$ Glycerin - $n_{[D]}$ Wasser
90	0,1279	64	0,0889	38	0,0495	12	0,0146
89	0,1264	63	0,0861	37	0,0479	11	0,0133
88	0,1250	62	0,0842	36	0,0464	10	0,0120
87	0,1235	61	0,0824	35	0,0451	9	0,0108
86	0,1221	60	0,0806	34	0,0438	8	0,0096
85	0,1206	59	0,0792	33	0,0424	7	0,0083
84	0,1191	58	0,0780	32	0,0411	6	0,0071
83	0,1177	57	0,0768	31	0,0398	5	0,0058
82	0,1162	56	0,0757	30	0,0385	4	0,0046
81	0,1148	55	0,0745	29	0,0372	3	0,0033
80	0,1133	54	0,0731	28	0,0358	2	0,0021
79	0,1119	53	0,0717	27	0,0345	1	0,0008
78	0,1104	52	0,0702	26	0,0332	0	0,0000
77	0,1090	51	0,0688	25	0,0318		
76	0,1075	50	0,0663	24	0,0315		
75	0,1061	49	0,0659	23	0,0302		

Spezifisches Gewicht	Aenderung des Brechungs- exponenten für 1° C	Beobachter
1,253 50	0,000 32	Listing van der Willigen " " " " " " " " "
1,240 49	0,000 25	
1,192 86	0,000 23	
1,162 70	0,000 22	
1,114 63	0,000 21	

Namenregister.

- A**bfälle G. m. b. H. 211.
 Achard 426.
 Adrani 266.
 Agthe 99.
 Ahrens 166.
 Aktiengesellschaft für Anilin-
 linfabrikation 181.
 Alexander 255.
 Allbright-Nell Co. 272, 405.
 Altonaer Margarinefabrik
 Mohr & Co. 370.
 Amberger 392.
 American Prozess Co. 137.
 Anderson 137, 212.
 Appert 415.
 Aspinal 246.
 Aumund 99.
Baker 341.
 Bachofen, v. 316.
 Badische Anilin- und Soda-
 fabrik 23, 478.
 Bamberger 70.
 Bang 167.
 Bamag 179
 Barbet Fils & Cie. 11, 478.
 Baresville 228.
 Barral 165.
 Barth 163.
 Bataille 172.
 Baudot 415.
 Bauer Bros. & Co. 112.
 Baujard 420.
 Bayer & Co. 5, 67, 478.
 Bedford 392.
 Beilstein 72.
 Belouze 446.
 Benard 166.
 Berberich 229.
 Berge 420.
 Berggreen 137.
 Bergius 252.
 Bergmann 34.
 Berliner 200.
 Bernard 446.
 Bernegan 367.
 Bernstein 367.
 Bertainchand 304.
 Berthelot 78, 515.
 Bessemer 135.
 Bibolini 212.
 Billwärder Seifen- und
 Glycerinfabrik 478.
 Birkenheuer 165.
 Blom 369.
 Blum 478.
 Boggio 165.
 Böhm 416, 418.
 Böhlinger u. Söhne 391.
 Boll 367.
 Bollmann 167, 168, 182,
 229, 239, 249.
 Bordt 71.
 Bormann, v. 230, 467.
 Bornemann 425.
 Borsig 157, 270, 271, 405,
 406, 408.
 Bouillan 419.
 Boyen, v. 56, 167.
 Braconnot 427.
 Bragnier 391.
 Bramath 119.
 Braun 167.
 Braunschweigische Maschi-
 nenfabrik 166.
 Brecht 196.
 Bremer Besigheimer Öl-
 fabriken 397.
 Buis 415.
 Buisine 420.
 Bulton Aspinal & Gen. 255.
 Burton 245.
 Busseks 226.
 Büttner 165.
 Byk-Gouldenwerke 249.
Carlson 344.
 Carr 111.
 Carrigue 274.
 Cassgrand 252.
 Castle 446.
 Charitschkoff 44.
 Charlott 247.
 Chefdebien, de 392.
 Chevreul 227.
 Claire, J. le 367.
 Conders 62.
 Colyn 427.
 Connstein 446.
 Convey 200.
 Cooper 246.
 Cowling 214.
 Crosfielt 402, -403.
 Crosfielt & Markel 396.
 Crosfielt & Sohn 393.
 Culmann 251.
Dehne 222.
 Deiss 164.
 Delattre 172.
 Deprat 164.-
 Deutsche Erdöl A.-G. 22.
 Deveaux 97.
 Deymann 470.
 Diehl 212.
 Digneff 195.
 Dombrain 172.
 Donath 421.
 Donau 343.
 Dongiville 226, 228.
 Dubowitz 426.
 Dubrunfaut 251, 252, 457.
 Dujardin 137.
 Düsseldorfer Margarine-
 fabrik 366.
 Drews 99.
 Droux 427.
Eckeberg 113.
 Edeleanu 54, 162.
 Eisenstein 14.
 Elektro-Osmose A.-G. 478,
 479.
 Ellis 399, 401.
 Elroy 402.
 Endre 10.
 Engelhardt 427, 457.
 Engler 33.
 Engler-Höfer 62.
 Engler-Singer 62.
 Englisch 241.
 Erdmann 395, 396.
 Erslev 378.
 Evrard 228.
 Evers 366.

Fahriou 397.
 Fauth 181.
 Feld und Vorstman 441,
 484, 490.
 Fenaroli 51.
 Ferg 427.
 Festone 419.
 Fette 370.
 Fischer, E. 55.
 Fischer-Jesse 150.
 Fiske 199.
 Flexer 68.
 Flottmann 194.
 Fokin 391, 392, 446.
 Folhard 446.
 Fonrobert 34.
 Foregger, v. 245.
 Fournier 322.
 Frank, H. H. 7, 78.
 Franke 478.
 Fremy 427.
 French Oil Machinery 119.
 Fresenius 367.
 Fricke 172.
 Friedel 8.
 Friedrich & Co. 165.
 Fritsche 137.
 Frye 242.

Ganswindt 158.
 Gasle 242.
 Gay-Lussac 457.
 Gelis 77.
 Geitel 475.
 Gerber 5.
 Gerr 165.
 Girsewald 200.
 Gleitz 228.
 Goldschmidt 262, 391.
 Gordon & Coote 337.
 Goslings 230.
 Gössel 367.
 Graff 213.
 Green 447.
 Gregorius 56.
 Griesheim-Elektron 82.
 Grignard 36.
 Grillo 162, 179.
 Gröber 135.
 Grün 31, 78, 368.
 Gurwitsch 33.
 Guth 78.

Haake 144, 316.
 Haas 197.
 Haecht, van 165.
 Hädicke 165.

Hagemann 227.
 Hanffstengel 99.
 Hansen 368.
 Hanriot 447.
 Happach 435.
 Haries 5
 Hartmann 196, 206, 360.
 Hausamann, H. 369.
 Hausamann, O. 369.
 Haywood 135.
 Hazura 391.
 Hefter 1, 86, 99, 151, 158,
 167, 445, 453, 457.
 Hehner 472.
 Heitz 472.
 Helfenberg 19.
 Heller 421.
 Hemptine, D. 391.
 Hernite 246.
 Henriques 415.
 Herrndorf 378.
 Herzog 246.
 Hess 162, 212.
 Hesselbach 196.
 Hewel 178.
 Heyl 167.
 Hignette 304.
 Hillers 141.
 Hirtzel 165, 172.
 Hlawatschka 190.
 Hoar 246.
 Hoenig 22.
 Holde 77.
 Homann und Pabst 376.
 Holstein 252.
 Hönicke 199, 212.
 Hopkinson 214.
 Hoyer 446.
 Huart 97.
 Hundeshagen 78.

Illingworth 214.
 Ilse 265.
 Imbert 391.
 Impatiew 71.
 Impatiew, Leprince & Sirke
 392.

Jaeschke 228.
 Jamold 242.
 Janko 344.
 Jaroslowski 194.
 Johansson 342.
 Jones 475.
 Jürgens 395.
 Jürgens, Ant., Fabriken 375.

Kalleczok 165.
 Kassler 460.
 Kayser 396, 401, 402.
 Kelber 22, 43, 392.
 Keller 243.
 Kertes und Horvath 344.
 Kerkhove 255.
 Keusen 212.
 Keuss 391.
 Klimont 366.
 Kliva G. m. b. H. 32.
 Knapp 415.
 Koch, A. 12.
 Kolesch 367.
 Koetschau 34.
 Köster 384.
 Kolbe 391.
 Konrad 322.
 Körting 214.
 Kraft 78.
 Kremer 211.
 Krupp-Gruson 137.
 Kubierschky 467.

Lach 425, 427, 464, 470,
 475.
 Lanca 470.
 Lavale 226.
 Lefeldt 334.
 Lenz 496.
 Leuner 165.
 Lewkowitsch 391, 429, 441,
 446, 457, 460.
 Lifschütz 367.
 Lindner 6.
 Litzemann 420.
 Löb 200.
 Lodter 71.
 Loens 322.
 Loewenhardt 446.
 Löloff 367.
 Lommatsch 171.
 Lorenz 177.
 Löwenberg 167.
 Loy 165.
 Lunge-Köhler 62.
 Lunges 165.
 Lutze und Heimann 65.
 Luther 97.

Maassen 382, 383.
 Magnier 391.
 Mailhe 392.
 Majert 251.
 Manikler 406.
 Mann 367.
 Marcille 304.

Mathesius 26.
 Maschinenbau A.-G. Gol-
 zern-Grimma 326.
 Marazza 421.
 Margarinewerke Mohr & Co.
 374.
 Marx 491, 494.
 Masse 457.
 Mayer 392.
 Melamid 68.
 Merck 19.
 Merk 250.
 Merkel 393.
 Metallbank 256.
 Merz 152, 166, 197.
 Meyer, F. H. 166.
 Michaud 419.
 Michel 427.
 Minne 172.
 Miller 196
 Milly, de 457.
 Mitchel 172, 472.
 Mohr 367, 385, 386, 446.
 Moison 165.
 Molinari 44.
 Moltrecht 200.
 Monn 369.
 Mouriec 363.
 Moussusche 164.
 Mühleisen 194.
 Müller 135, 212.
 Müller, C. & Co. 194, 228.
 Müller, F. 135, 144.
 Müllings 171.
 Muspratt 60.

Neuberg 13.
 Neudörfer 266.
 Neumann 249.
 Neumeyer 165.
 Nicloux 449.
 Niessen 196, 206, 209.
 Nitsche 420.
 Nodder 377.
 Nord 392.
 Normann 392, 396.

Ockel 299.
 Oil Refining Co. 250.
 Olech, v. 312.
 Ölverwertungsgesellschaft
 Magdeburg 396.
 Ölwerke Germania 368.
 Otte 212.
 Otto 206.
 Oppenheimer 99.
 Ozongesellschaft 242.

Paal 391, 395, 401.
 Pahl 393.
 Palmer 363.
 Pasqual 119.
 Patterson 246.
 Pastrovich 421, 470.
 Pavy 97.
 Paulino 212.
 Payen 415.
 Pelouze 77, 415.
 Penschuck 212.
 Peters 391.
 Petersen 252.
 Petit 427.
 Petroff 341.
 Pfisterer 242.
 Philipp 246.
 Pignol 164.
 Plauson 230.
 Podewils 206.
 Pollatscheck 366.
 Poppe 366.
 Pöppinghausen 165.

Rad, v. 213.
 Raht 397.
 Rawolle 491, 494.
 Reformatzky 391.
 Reibel 366.
 Reich 251.
 Revohlet 391.
 Rheinische Nahrungsmittel-
 werke 366.
 Richter 181.
 Richters 165.
 Riedel 73, 74, 369.
 Rietschel und Henneberg
 205.
 Ringhöfer 464.
 Risler-Beunat 167.
 Rocca, E. 252.
 Romburgh 78.
 Ronco 242.
 Röpert und Mathis 239.
 Rosauer 457.
 Rosenthal 169.
 Roth 165, 391.
 Roubaix, A. de 420.
 Ruth 99.

Sabatier 392.
 Sacharinfabrik Magdeburg
 368.
 Sachs 162.
 Sandberg 470.
 Sanguetti 167.
 Schaal 14.

Schädler 192.
 Schaffner 28.
 Scheffel und Schiel 195.
 Scheithauer 56.
 Scheele 7.
 Scheller und Schreiber 387.
 Schey 78.
 Schicht A.-G. 368.
 Schick 392.
 Schiepe 368.
 Schildhaus 62.
 Schilling 212, 249.
 Schitten 78.
 Schliemann 167.
 Schlink 229.
 Smith und Sons 214.
 Schlotterhose & Co 168, 356.
 Schneider 138.
 Schneider, Ph. 139.
 Schneider, Wilh. 56, 165.
 Schöllhorn 112.
 Schrauth 74, 441.
 Schröder 162.
 Schröder, N. 179.
 Schröder, W. G. 371, 374.
 Schubert 368.
 Schulze, A. 172, 268.
 Schwaiger 99.
 Schwalbe 181.
 Schwarzkopf 249.
 Seifert 197.
 Seiffert & Co. 212.
 Seltsam 165.
 Senderens 392.
 Separator Aktiebolaget 345.
 Seyferth 167.
 Seyforth 165.
 Sharples Speciality Comp.
 521.
 Siemens Schuckertwerke
 247.
 Sigmond 262.
 Siegmund 447.
 Silkeborg 346, 372.
 Silva 8.
 Sinclair 97.
 Skalweit 497.
 Skita 295, 392.
 Salaville 97.
 Smith 78.
 Soxhlet 333.
 Speltie 198.
 Spiecker 365.
 Sprinz 366.
 Spitz 21.
 Stas 262.
 Stein 420.

- Sternberg 372.
 Steynis 242.
 Stiansen 250.
 Stiepel 251, 255, 415, 470.
 Stokton 368.
 Strobens Fabrik A.-G. 249.
 Strohmmer 498.
 Sudfeldt 5, 255, 435.
 Sudre 11.
- T**anquerel 302.
 Teichmann 63.
 Tellmann 243.
 Tettin 78.
 Tern 353.
 Thiel 165.
 Thierry 10.
 Thomas 351, 352.
 Thum 415.
 Tissier 391.
 Tissot 137.
 Tribouillet 457.
 Tropsch 55.
 Twitchell 429, 439.
- U**bbelohde 82, 167, 200,
 262, 265, 441.
 Ulzer 470.
- V**allery 97.
 Velsen 78.
 Venuleth und Ellenberg
 205.
 Vereinigte Chemische Werke
 Charlottenburg 249, 255,
 395, 437, 478.
 Vial 213.
 Villon 240.
 Violette 420.
 Visser, de 471.
 Vohl 165.
- W**acker 198.
 Waeser 391.
 Wartenberg 446.
 Watrigant Freres 479.
 Wecker 257.
 Weigelt 200.
 Weineck 391.
 Weiss 255.
- Wellstein 165.
 Wenk & Co. 251.
 Wenski 200.
 Wessels de Frise 242.
 Weyhausen 99.
 Whewell 199.
 Whellwright 199.
 Wilbuschewitsch 396.
 Wild 197.
 Wilde 391.
 Willstätter 73, 392.
 Wilm 252.
 Wilson 427.
 Wilson, G. W. 457.
 Wimmer-Higgins 395.
 Wirth 193.
 Wirtz 8.
 Wise 246.
 Wolf 223.
 Wurtz 252.
 Wurster und Sanger 408.
- Z**elinsky 36.
 Zilinsky 293.
 Zuwer 391.

Sachregister.

- Abfüll- und Gießmaschine** 389.
Abwässer 211.
Abwässerverarbeitung nach E. A. Anderson 212.
— — **Kremer** 211.
— — **Otte** 212.
— — **F. Seifert & Co.** 212.
Aceton 161.
Acetylzahl 83.
Akkumulatorenanlage 143.
Amerikanische Preßanlage 148.
Analyse 82.
Andersonpresse 138.
Arbeitsschema 185.
Aschengehalt der Fette und Öle 83.
Ätherzahl 83.
Aufarbeitung der Fettsäuren 453.
Aufsaugeverlust, Berechnung des 236.
Ausbeute an Öl beim Pressen 157.
Autoklavenglycerin 482.
Autoklavenspaltanlage, Schema für 424.
Autoklavenspaltung 415.
—, **Arbeitsdiagramm der** 424.
Autoklavenverseifung, Arbeitsdiagramm der 423, 456.
Azidifikation 450, 455.
- Bandkühler für Margarine** 375.
Baumwollsaat, Schälens der 293.
Baumwollsamens, Entfaserung der 291.
—, **Enthülung der** 293.
—, **Entwollung der** 293.
Betriebskosten der Extraktion 155.
Benzin 166.
Benzol 160.
Bildung der Fette und Öle 5.
Bleichapparat nach Röpert & Mathis 239.
Bleichen der Fette und Öle 231.
— **durch Absorption** 231.
— **mit Bleicherden** 232.
— — **Chromsäure** 245.
— **durch Oxydation** 241.
— **mit Ozon** 241.
— — **gasförmigem Sauerstoff** 241.
— — **Permanganat** 246.
— — **Wasserstoffsperoxyd** 244.
Bleicherden, Arbeitsmethoden mit 238.
- Bleicherden, Aufsaugevermögen der** 235.
—, **Berechnung des Aufsaugeverlustes** 236.
Bleichlaugenanlage 248.
Bodenspeicher 96.
Brechwalzwerke 110.
Brechungsexponenten wässriger Glycerinlösungen 496, 497, 498, 499.
Butter 333.
—, **Kneten der** 346.
Butter-Form-, Teil- und Knetmaschine 385.
Butterteilapparat 386.
Butterschleuder 341, 342.
Butterungsverfahren unter Druck 344.
- Chlorbleiche der Fette und Öle** 246.
Chromsäure, Bleichen mit 245.
Compoundpresse 135.
Cottonöl 289.
—, **Gewinnung** 289.
—, **Pressen** 294.
—, **Raffination** 295.
—, **Sorten** 294.
—, **Verwendung** 297.
- Dämpfen nach W. Adriani** 266.
— — **E. Rocca** 253.
— — **A. Schultze & Co.** 268.
— — **A. von Sigmond** 262.
— — **E. Wecker** 257.
Dampfverbrauch bei der Fettsäuredestillation 458.
Dampfvorwärmer 114.
Desintegrator 111.
Desodorierungsanlage nach Allbright Nell Co. 273.
— — **Carrigue** 274.
Destillation der Fettsäuren 457.
— **von Rohglycerin** 486.
Destillierblase für Fettsäuren 458.
Destillator 163.
Dialyse von Glycerinlösungen 479.
Drucke im Preßseihen, Tabelle über 121.
Druckverteilungsventile, selbsttätige 143.
- Entfaserung der Baumwollsamens** 291.
Enthülung der Baumwollsamens 291.
Entrahmung 344.
—, **saure** 388.

- Entrahmungsapparat 388.
 Entrahmungsschüssel 340.
 Entsäuern nach Bareswil 228.
 — — M. Berberich 229.
 — — H. Bollmann 229.
 — — W. Gleitz 228.
 — — C. und G. Müller 228.
 — — Schlink 229.
 Entstehung der Fette und Öle 5.
 Entwässerung der Fette und Öle 218.
 Entwollung der Baumwollsamens 291.
 Enzymherstellung 446.
 Enzymspaltung 451.
 —, Tabelle über 452.
 Erdnuß 306.
 Erdnußöl 306.
 Erdnußölgewinnung 307.
 Erdnußschälanlage 310.
 Erdnußschälmaschine 309.
 Erdnüsse, Enthüllungsmaschine für 308.
 —, Separiermaschine für 308.
 Erstarrungspunkte, Tabelle über 471.
 Etagenpressen 127.
 Etagenwalzwerk für Margarine 382.
 Eiweißsubstanzen, Reinigen der Fette und Öle von 224.
 Extraktion, Ölgewinnung durch 150.
 — tierischer Fette 200.
 — — — mit Dampf 201.
 —, Vergleich der Eigenschaften der Lösungsmittel für die 158.
 — und Pressung, Kalkulationsvergleich zwischen 152.
 Extraktionsanlage, Arbeitsschema einer 185.
 — nach Merz 182.
 — mit rotierender Trommel 188.
 Extraktionsapparat nach Bollmann 168.
 — — Lutze & Heimann 166.
 — — Merz 166.
 — — Rosenthal 169.
 — — Schlotterhose 168.
 — — Vohl 168.
 Extraktionsapparate 163.
 —, kontinuierliche 172.
 — mit bewegtem Extrahiergut 172.
 — für verflüssigte Gase 179.
 Extraktionsverfahren 163.
 — nach H. Bollmann 182.
 — — Brinkmann und Mergell 180.
 — — F. Ad. Richter 181.
 — — C. Schwalbe 181.
 Extraktor 163.
Fette, Aufbewahrung tierischer 190.
 —, Klärung der 216.
 —, Synthese der 77.
 Fette, Zerkleinerung tierischer 190.
 Fettgehalt 83.
 Fetthärtung 390.
 —, Apparatur 398.
 —, Patentregister 397.
 Fetthärtungsapparat nach Crosfield 402.
 — — Ellis 401.
 — — Elroys 402.
 — — Kayser 402.
 — — nach Paal 401.
 Fettmühlen 192.
 Fettsäurekühler 459.
 Fettsäure, Verbrauch an Dampf bei der Destillation 458.
 —, Vorlagen 459.
 Fettsäuredestillation, Tabelle über eine 461, 462, 463.
 Fettsäuredestillationsanlage, amerikanische 466.
 — nach Kubierschky 467.
 —, Schema einer modernen 465.
 — mit Unterfeuerung 464.
 Fettsäuren, kontinuierliche Aufarbeitung nach Bormann 468.
 —, Synthese 14.
 —, Trennung 470.
 Fettschmelzapparat, kontinuierlicher 198.
 Fettspaltung 414.
 —, fördernde Mittel 419.
 —, Technik 415.
 Fettspaltungsautoklaven 420.
 Fettspaltungsverfahren nach Böhm 416.
 Fermentspaltung 446.
 Filtration 217.
 Filtrationsgeschwindigkeit 219.
 Fischabfälle, Extraktionsanlage für 357.
 Fischöle 349.
 Fischölextraktionsapparat 352.
 Fischölgewinnungsanlage 351.
 Fleischdämpfer, Hartmann 360.
Gins 290.
 Glyceride, Tabelle über die Eigenschaften der bisher hergestellten 79.
 Glycerin 7.
 —, Gewinnung 477.
 —, — aus Destillationsrückständen 10.
 —, — durch Gärung 11.
 —, Löslichkeit 8.
 —, Sorten 477.
 —, Synthese 8, 9.
 —, Verdampfer 484.
 —, Vorreinigung 477.
 Glycerindestillationsanlagen für Überhitzer 490.
 Glycerindestillationsapparatur, moderne 489.

Glycerinendlaugenkonzentration 486.
 Glyceringewinnungsanlage nach Barbet & Fils 487.
 — — Marx und Rawolle 491.
 Glycerinlaugen, Eindampfen von 483.
 Glycerinlaugenaufarbeitung 478.
 Glycerinlösungen, Ausdehnung wässriger 495.
 —, Differenzen zwischen den Brechungs-
 exponenten wässriger — nach Lenz 498.
 —, Spezifisches Gewicht und Änderung des
 Brechungsexponenten bei 1° C 499.
 —, Spezifisches Gewicht und Brechungs-
 index wässriger 499.
 —, Spezifisches Gewicht und Brechungs-
 exponenten wässriger 497.
 —, Spezifisches Gewicht nach Skalweit 497.
 —, Spezifisches Gewicht nach Stohmer 498.

Härtungsanlage 403.
 — nach Allbright Nell Co. 405.
 — — Borsig 406.
 — — Wurster und Sanger 408.

Heißwasser und Dampf 411.
 Heißwasserofen 410.
 Heißwasserschmelzapparat 196.
 Hehnerzahl 83.
 Hering, Fettgehalt 349.
 Heringsöl 349.
 Heringsölgewinnung 349.
 Hilfsapparate für Pressen 129, 140.
 Hochleistungszentrifuge 336.
 Holzöl 278.
 —, Gewinnung 278.
 —, Verwendung 278.
 Hydraulische Pressen 119.
 Hydrierung durch chemische Mittel 390.
 Hydrierungsautoklaven 404.
 Hypochloritlaugengenerzeuger 247.

Jodzah 183.

Kadaverfett 205.
 Kadaverfettgewinnungsanlage nach R. A.
 Hartmann 206.
 — — Niessen-Heiß 206.
 — — Rietschel & Henneberg 205.

Kadaververwertung, Patentliste über Ver-
 fahren zur 207.
 Kalkulation einer Stearinfabrik 475.
 Kalkulationsvergleich zwischen Pressung
 und Extraktion 152.
 Kammerfilterpressen 220.
 Kanaltrockner 103.

Katalysatoren für Fetthärtung 391.
 —, Herstellung von 394.
 Katalysatorpatente 395.
 Katalysatorreduzieranlage 399.
 Kastenpresse 129.
 Kirne, liegende 372.
 Kirnen der Margarine 369.
 Klären der Fette und Öle 216.
 Kneten der Margarine 381.
 Knettisch für Margarine 374.
 Kokosnuß 315.
 Kokosnußspaltmaschine 317.
 Kokosentfaserungsmaschine 316.
 Kokosöl 315.
 Kokosölgewinnung 318.
 Kolbendrucke, von Pressen, Tabelle über
 120.
 Kollergänge 106.
 Kolonialmühle 145.
 — mit Etagenpresse 145.
 Kondensator 164.
 Kopraschneider 319.
 Köttstorfersche Zahl 83.
 Kristallisationswagen für Margarine 381.
 Kristallisieren der Margarineemulsion
 373.
 Kruppsche selbsttätige Presse 139.
 Kuchenschneidemaschinen 126.
 Kuchenvorpresse 127.
 Kühlen der Margarineemulsion 373.
 Kühler für Fettsäure 459.
 Kühltisch für Margarine 374.
 Kühltrommel für Margarine 375.
 Kühlung der Margarine durch Zer-
 stäubung 378.
 Kühlwalze für Margarine 375.
 Kunstpeisefette 387.

Lagerung der Saaten 95.
 Leberkonservierungsapparat 355.
 Lebertrankochanlage 356.
 Leinöl 276.
 —, Gewinnung 276.
 —, Verwendung 278.
 Leinsaat, Zusammensetzung 276.
 Löslichkeit des Glycerins 8.
 Lösungsmittel 158.
 —, Eigenschaften der 158, 167.
 Luftdruckbelastungsakkumulatoren 143.

Mahlen der Saaten 103.
 Mahlgänge 105.
 Margarine 363.
 —, Abflußrinne 374.
 —, Bandkühler 375.
 —, Emulsionsapparat 370.
 —, Etagenwalzwerk für 382.

Margarine, Flächenkühler 374, 376.
 —, Kühler nach Herrndorf 378.
 —, Kühlung durch Zerstäuben 378.
 —, Milchsäuerung für 365.
 —, Mischmaschinen 385.
 —, Walzmaschinen 382.
 —, Zusätze 365.
 Menhadenfisch, Ölgehalt 353.
 Menhadenöl 353.
 Menhadenölgewinnung 353.
 Milchentrahmung 338.
 Mischfette 387.
 Mohnöl 280.
 —, Gewinnung 280.
 —, Verwendung 280.
 Mohnsamen, Zusammensetzung 280.

Naßschmelze 195.

Oleine, Tabelle über die Ölsäuregehalte der 473.
 Oleinkühler 475.
 Olein- und Stearinaufarbeitung 474.
 Oleopresse 328.
 Ölfirnisbaumsamen, Zusammensetzung 278.
 Oliven, Pressen der 301.
 —, Zusammensetzung 300.
 Olivenöl, Bleichen 305.
 —, Gewinnung 300.
 —, Pressen 299.
 —, Raffination 303.
 —, Verwendung 305.

Palmnußbruch, Separiermaschine für 324.
 Palmfrucht 319.
 —, Drescher 321.
 —, Vordämpfapparat 321.
 Palmfrüchte, Trockenschälmaschine für 321.
 Palmkerne, Zusammensetzung 322.
 Palmkernöl 323.
 —, Verwendung 323.
 Palmnußentkernung 323.
 Palmöl 319.
 —, Gewinnung 320.
 —, Verwendung 323.
 Permanganat, Bleichen mit 246.
 Pfanne mit Kuchenbrecher 117.
 Pfannen, Füll- und Entleervorrichtung für 115.
 Pflanzenbutter 389.
 —, Preßtafeln 390.
 Pflanzliche Fette und Öle 276.
 Plansichter 101.
 Plansiebe 100.
 Plattenfilterpressen 220.

Pochwerke 105.
 Preßanlage, amerikanische 148.
 — für große Leistung 149.
 — mit Grundseierfüllanlage 147.
 Presse, kontinuierliche 135.
 —, selbsttätige Kruppsche 138.
 Pressen, Tabelle über Gehalt und Verlust an Öl beim 154.
 Preßplattenwülste 127.
 Preßtücher 129.
 Preßverfahren, Tabelle zum Vergleich zwischen Extraktions- und 158.
 Pumpwerke 130, 141.

Raffination der Fette und Öle 214.
 Raffinationsanlagen 269.
 — nach Allbright Nell Co. 272.
 — von Borsig 270.
 — nach Harburger Eisen- und Bronzewerke 275.
 Raffinationsausbeute 236.
 Raffinationsmethoden 216.
 —, besondere 255.
 Rahmenfilterpressen 220.
 Reaktive, Wirkungsweise der 441.
 Reduktionsbleiche 248.
 Reduzierofen für Katalysatoren 399.
 Reichert-Meisslersche Zahl 83.
 Reinigung der Saaten 100.
 — von Eiweiß-, Schleim- und Leimsubstanzen 224.
 — — freien Fettsäuren 225.
 — — Geruchs- und Geschmacksstoffen 251.
 Ricinusöl 312.
 —, Gewinnung 313.
 —, Verwendung 315.
 Ricinussamen 312.
 Riemenführung für Walzenstühle 109.
 Riffelwalzwerke 110.
 Rindertalg 325.
 Robben 362.
 Robbentran 362.
 Robbentranverwendung 262.
 Rohglycerin 482.
 Rohstoffe der Fette und Öle 85.
 —, Produktionszahlen der 85.
 —, Tabelle über Ölgehalt und Herkunft der 87.
 Rohwollfett 213.
 Rollenwalzenwerk 108.
 Rührwerk von Tellmann 243.

Saaten, Empfangstrichterwagen für 95.
 —, Lagerung der 95.
 —, Reinigung der 100.
 —, Zerkleinerung der 103.

- Saatreinigungsapparate 113.
 Saatspeicher 95.
 Säurespaltung, Technik der 427.
 —, Theorie der 426.
 Saugfilter 222.
 Säuren, Tabelle gesättigter einwertiger 16.
 Säurezahl 83.
 Schachtelpresse 128.
 Schälanlage für Erdnüsse 310.
 Schaukelbutterfaß 341.
 Scheibenmühle 112.
 Schlagkreuzmühlen 112.
 Schleudermaschine 342.
 Schleudermühlen 111.
 Schmelzanlage für Talg 327.
 Schmelzpunkte von Gemischen von Laurin-,
 Myristin-, Palmitin-, und Stearinsäure,
 Tabelle über 472.
 — von Gemischen von Palmitin- und
 Stearinsäure, Tabelle über 472.
 Schneiderpresse 140.
 Schubladenpresse 130.
 Schüttelbuttermaschine 345.
 Schüttelsiebe mit Blasewind 101.
 Schwefelkohlenstoff 159.
 Schwefelsäure, Tabelle über Einwirkung
 auf Ölsäure 454.
 Schweflige Säure 162.
 Schweinefett, Fettkühler 330.
 Seihermantel 132.
 Seiherpresseanlage mit Walzwerk 146.
 Seiherpresse 130.
 Selbstklärung der Fette und Öle 216.
 Separiermaschine für Erdnüsse 308.
 Sesamöl 285.
 Sesamsaat, Zusammensetzung 285.
 Sesamschälmaschine 286.
 Siebapparate 100.
 Silo 96.
 Siloverschlußapparate 99.
 Sojabohne, Zusammensetzung 298.
 Sojabohnenöl 298.
 —, Gewinnung 293.
 —, Verwendung 299.
 Sonnenblumenöl 281.
 —, Gewinnung 281.
 —, Verwendung 284.
 Sonnenblumensamen, Zusammensetzung
 281.
 Sonnenblumenschälanlage 283.
 Spaltanlagen, Tabelle für 447.
 Spalter nach Petroff 437.
 Spaltergebnisse nach dem Twitchellver-
 fahren 444.
 Spaltung mit Enzymen 451.
 — — Salzsäure, Tabelle über 428.
 — — Schwefelsäure, Tabelle über 428.
 Spaltungen mit Enzymen, Tabelle über 452.
 Spaltungsformeln 425.
 Spaltungsgrade der ersten Kochung,
 Tabelle über 422.
 — nach Feld und Vorstman, Tabelle
 über 443.
 Speisefettanlage 331.
 — mit Kühlanlage 332.
 Spindelpresen 118.
 Sprühkreisel 242.
 Stampfwerke 105.
 Standardtemperatur 1.
 Stearin, Tabelle über den Prozentgehalt
 an 474.
 Stearinaufarbeitung 474.
 Sturzbuttermaschinen 343.
 Suintersaufarbeitung 213.
 Synthese von Fetten 77.
 — der Willstädersäure 73.
Taifun-Rührwerk 244.
 Talgschmelzapparat nach Hönnicke 199.
 Talgschmelzapparate 197.
 Talgschmelzkessel 325.
 — mit Hochdruck 326.
 Talgsorten 329.
 Tellerknetter 383.
 Tetrachlorkohlenstoff 161.
 Trane 359.
 Trandesodorierungsanlagen 358.
 Trankochanlagen 355.
 Transiedeanlagen 356.
 Transpalanlagen 425.
 Transportanlagen für Saaten 97.
 Tiere 102.
 Trockenanlagen für Saaten 103.
 Trockenschmelze 193.
 — nach Barth 194.
 Trog- oder Ringpresse 129.
 Trommelsiebe 101.
 Twitchellrelativ, Tabelle über Hydrolyse
 mit 442.
 Twitchellspaltanlage 440.
 Twitchellspalter, Herstellung 429.
 Twitchellspaltung 429.
 Twitchellspaltungen, Tabelle über Un-
 kosten der 445.
 Twitchellverfahren, Tabelle über Spalt-
 ergebnisse nach dem 444.
Überhitzerofen 459.
 — für Glycerindestillation 493.
 Unterlaugenglycerin 483.
Verseifungszahl 83.
 Verunreinigungen, chemische, in Fetten
 und Ölen 215.

Verunreinigungen, mechanische, in Fetten und Ölen 215.

Vierkolbenpumpwerk 142.

Vorkommen der Fette und Öle 5.

Vorwärmen der Saaten 113.

Vorwärmvorrichtung 133.

Walfische 359.

Waltran 359.

Walrangewinnungsanlage 360.

Walzenstühle 109.

Walzmaschine mit Rundwagen 313.

Walzwerke 108.

Wärmedauer 117.

Wärmen durch direkte Feuerung 114.

Wellendurchmesser, Tabelle über 125.

Wollwaschwasser 213.

Zentrifugalextraktionsapparate 171.

Zentrifuge zum Entrahmen von Milch 334.

Zentrifugieren der Fette und Öle 217.

Zerkleinerung der Saaten 103.

Zweiwalzenknetmaschine für Margarine 381.

Alphabetisches Tabellenverzeichnis.

Azidifikation, Einfluß des Rührens auf die 450.

—, zeitlicher Verlauf der 455.

Drucke im Preßseihier 121.

Extraktionsverfahren, zum Vergleich zwischen Preß- und 158.

Fettsäuredestillation 461, 462, 463.

Glyceride, Eigenschaften der bisher dargestellten 79.

Glyceringewicht, Korrektur auf die Luftleere 496.

Glycerinlösungen, Ausdehnung wässriger 495.

—, Brechungsexponenten und spezifische Gewichte wässriger 496.

—, Brechungsexponenten und spezifische Gewichte wässriger — nach Skalweit 497.

—, Brechungsexponenten und spezifische Gewichte wässriger — nach Strohmeyer 498.

—, Brechungsexponenten über die Differenzen zwischen wässrigen — nach Lenz 498.

—, Spezifisches Gewicht und Änderung des Brechungsexponenten bei 1° C 499.

—, Spezifisches Gewicht und Brechungsindex nach Lenz 9.

Kolbendrucke von Pressen 120.

Kreisflächen 125.

Ölgehalte und Herkunft der Rohstoffe 87.
Ölsäure, Einwirkung der Schwefelsäure auf 454.

Pressen, Gehalte und Verluste an Öl beim 157.

Preßverfahren, zum Vergleich zwischen Extraktions- und 158.

Saaten, Eigenschaften einiger Öle und 122.

Schmelzpunkte von Gemischen von Palmitin- und Stearinsäure 473.

— — — — Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure 473.

— — — — Olein und Stearin 471.

Säuren, gesättigte einwertige 16.

Stearin, Prozentgehalte an 474.

Stearin-Olein, Erstarrungspunkte von Mischungen von 471.

Spaltanlagen 441.

Spaltungen mit Salzsäure 428.

— — Schwefelsäure 428.

— — Enzymen 452.

Spaltungsgrade der ersten Kochung 442.

— nach Feld und Vorstman 443.

Twitchellreaktiv, Hydrolyse von Fetten mit 442.

Twitchellspaltungen, Unkosten für 445.

Twitchellverfahren, Spaltergebnisse nach dem 444.

Wellendurchmesser 125.