

Zeitschrift für angewandte Chemie

36. Jahrgang S. 185—200

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

4. April 1923, Nr. 27/28

Die Verwertung tierischer Abfälle.

Von Prof. Dr. H. BECHHOLD, Frankfurt a. M.

Vortrag gehalten vor dem Bezirksverein deutscher Chemiker zu Frankfurt a. M. und der Frankfurter Chemischen Gesellschaft.

(Eingeg. 24.1. 1923)

Der Ausdruck „Leimsieder“ wird gewöhnlich von einem langsam denkenden, pedantischen Menschen gebraucht, dessen Horizont beschränkt ist. Er schließt kein Kompliment ein. Bei der Prägung des Ausdrucks dachte man offenbar an das Gewerbe der Leimsieder, die einen klebrigen Stoff erzeugten, die in kleinem Maßstab, nach genauen Rezepten ihre Knochen verarbeiten, welche sie aus der Umgebung zusammenschaften. Jede Abweichung von dem Rezept konnte dem Sud gefährlich werden; Imponderabilien, wie Aufbewahrung der Knochen, Witterung, Art des Wassers zur Verarbeitung waren von Einfluß auf die Güte der Ware, ohne daß sich der Leimsieder Rechenschaft von den Ursachen ablegte oder abzulegen vermochte. So begreifen wir, daß ein Leimsieder im allgemeinen ein pedantischer „kleiner Mann“ sein mußte, voll von Vorurteilen, und wir verstehen die übertragene Bedeutung.

Das Kleingewerbe der Leimsieder hat noch nicht lange aufgehört; in wenigen Jahrzehnten hat sich daraus eine Großindustrie entwickelt, welche hinter keiner anderen chemisch-n Großindustrie zurücksteht, sowohl in bezug auf Umfang der Produktion, als auch in technischer Durchbildung der Verfahren. Sie beschränkt sich allerdings auch nicht mehr allein auf die Produktion von Leim, sondern ist verknüpft mit der Verwertung aller der Abfallstoffe, welche sich bei der Verarbeitung von Tieren ergeben.

Zur Gewinnung einer Vorstellung wollen wir uns in Gedanken auf einen Schlachthof begeben und sehen, was dort bei der Zersetzung eines Tieres abfällt. Mit der Schlachtung beginnt der Abfluß von Blut, dann wird die Haut abgezogen, wobei es Hautabfälle gibt; die Eingeweide (Magen, Darm, Drüsen) und deren Inhalt machen einen erheblichen Teil vom Gesamtgewicht des Tieres aus. Schließlich fallen die Enden der Beine mit Klauen, Hufen, Sehnen und Hautüberzügen; nicht zu vergessen der Kopf mit den Hörnern. — Der Hauptanteil wandert dann zum Fleischer, von dem das zerteilte Tier in Form von Fleisch, Knochen und Fett in die Haushaltungen gelangt. Soweit hier diese Produkte nicht verzehrt werden, zerfließen sie wieder in verschiedene Kanäle: Knochen teils an die Knochenhändler, teils in den Müllheimer, Fett in das Spülwasser.

Um welche Mengen es sich handelt, mögen folgende Daten erweisen: Es ergibt gewichtsprozentual ein mittelgenährter

	Ochse	Schaf
Blut	4,7%	3,9%
Haut, Kopf, Knochen und Klauen	13,7%	22,8%
Eingeweide	9,8%	8,5%
Fleisch und Fett	49,7%	49,4%
Inhalt von Magen und Darm	18,0%	15,0%

Alle diese Produkte bestehen teils aus Kohlenstoffverbindungen, die in letzter Linie der Kohlensäure der Luft entstammen, teils enthalten diese auch Stickstoff, der dem Boden in Form von Dünger zugeführt wurde, teils Mineralstoffe, welche ebenfalls dem Boden entzogen wurden. Denn das Tier lebt nur von der Pflanze und ihr müssen wir das zur Ernährung bieten, was Luft und Boden ihr nicht freiwillig schenken.

So wird sich denn, rein wirtschaftlich betrachtet, die Verarbeitung tierischer Abfallstoffe nach zwei Richtungen bewegen müssen: Soweit wir aus ihnen veredelte Produkte gewinnen können, die wir in Deutschland benötigen, oder deren Export uns Kaufkraft im Ausland verschafft, werden wir uns vor allem ihrer Erzeugung zuwenden. Alles Übrige aber, was wir dem Boden entzogen, vor allem Stickstoff und ferner Phosphorsäure, für deren Bezug wir, seit dem Verlust unserer Südseekolonie Nauru, größtenteils auf den Import angewiesen sind, werden wir dem Boden wieder zuführen müssen.

Diesen beiden großen Aufgaben hat sich nun auch die neue Großindustrie zielsicher zugewandt und ist damit eines der bedeutendsten Glieder in der deutschen Wirtschaft geworden.

Das Blut, soweit es nicht zur Wurstfabrikation dient, findet eine ausgedehnte Verarbeitung auf Albumin, Blutmehl und Blutkohle; auch wird es getrocknet als Mastfutter für Schweine verwendet und dient als Klebstoff besonders in der Lederindustrie.

Läßt man Blut gerinnen, so trennt sich eine gallertige tiefdunkelrote Masse von einer gelblichen Flüssigkeit. Erstere, der Blut-

kuchen, enthält das Fibrin nebst den Blutkörperchen, während das Serum durch die Zusammenziehung des Kuchens sich auspreßt.

Das erste Serum, welches aus dem Kuchen austritt, ist ziemlich dunkel, das spätere hell; schließlich wird der Kuchen noch mit Wasser ausgelaugt und ergibt noch einen Rest dunklen minderwertigen Albumins. Übrigens verhält sich das Serum verschiedener Tiere nicht ganz gleichartig; Pferdeserum ist z. B. von vornherein recht hell.

Je nach der Verwendungsart bedarf das Serum, welches auf Albumin verarbeitet werden soll, noch einer Vorbehandlung. Für Klebstoff und Kitte werden keine so hohen Anforderungen an Reinheit gestellt, wie für die Verwendung als Beize in der Färberie, Zeugdruckerei und zu wasserdiichten Anstrichen oder gar für die Herstellung von photographischen Papieren (Albuminpapier) und medizinischen Präparaten.

Besonders im und seit dem Kriege werden die besten Albuminsorten auch für menschliche Nahrung, als Eiersatz, zur Bereitung von Schaumgebäck in ausgedehntestem Maß herangezogen.

Für letztere Zwecke wird das frische Bluterum über Kohle filtriert oder, bei technischen Produkten, mit Bleiessig gefällt, und der gewaschene Niederschlag dann mit Kohlensäure zerlegt. In neuerer Zeit wurde auch Wasserstoffsuperoxyd zur Entfärbung von Serum, behufs Gewinnung farb- und geruchlosen Albumins empfohlen. Auch für das Klären von Flüssigkeiten (z. B. Leim- und Gelatinelösungen) werden keine so hohen Anforderungen an die Reinheit des Albumins gestellt.

Die Trocknung des Albumins bedarf großer Sorgfalt: es wird in dünnen Schichten bei Temperaturen nicht über 56° eingedunstet. In ganz modernen Betrieben bedient man sich dazu der Vakuum-Walztrockner. — Die beste Sorte Albumin bildet hellgelbe, durchsichtige und geruchlose Schuppen von muscheligem Bruch, während die geringen Sorten schwarzbraun sind.

Verdorbener Blutkuchen, sowie der durch Auswaschen ausgelaugte Blutkuchen wird in Würfel zerschnitten und auf Darren getrocknet. Er dient als Mastfutter für Schweine, gemahlen als wertvoller Stickstoffdünger (Blutmehl) mit einem Gehalt von etwa 14% Stickstoff und 0,5—1% Phosphorsäure.

Um eine Vorstellung davon zu geben, um welche Mengen es sich dabei handelt, seien einige Daten angeführt, die ich, ebenso wie die späteren, der A.-G. für Chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin, verdanke. Es fallen an Blut, das für die Albumingewinnung geeignet ist, in Berlin und München etwa 1500 t jährlich an. Daraus werden gewonnen

30 t helles Albumin
150 t dunkles Albumin
150 t Blutmehl.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß 1 Stück Rindvieh rund 18 l Blut gibt, aus denen etwa 4 l Serum mit 400 g hellen Albumins gewonnen werden.

Erhebliche Mengen Blut werden auch auf Blutkohle verarbeitet, indem das Blut mit Pottasche eingedampft und verkohlt wird. Nachher wird mit Wasser und Salzsäure ausgewaschen und unter Luftsabschluß geglüht. Die Blutkohle zeichnet sich durch ihre besonders zarte Beschaffenheit und durch ihr hohes Adsorptionsvermögen aus.

Unter den Veredelungsprodukten der tierischen Abfallstoffe spielen Leim und Gelatine die wichtigste Rolle. Sie werden aus Knochen, Knorpel, Sehnen, Haut und Lederabfällen gewonnen. An der Küste sind die Fischabfälle, wie Schuppen, Köpfe, Gräten, entfetteter Walsspeck und für besonders feine Sorten auch die Hausenblase, die wichtigsten Ausgangsmaterialien.

Verfolgen wir zunächst einmal die Verarbeitung von Knochen. Wo Schlachthäuser und Abdeckereien existieren, also in den Städten, ist es leicht, einen erheblichen Teil der Knochen und der sonstigen für die Leimgewinnung erforderlichen Materialien an der Quelle zu erfassen. Sehr viel schwieriger ist dies auf dem Land, wo sich von vornherein viel in die Metzgereien und Haushaltungen verkrümelt. Ist einmal die „Beigabe“ zu dem Fleisch in die Küche gelangt, dann ist es sehr schwer, sie für die Fabrik wieder zu ergattern. Teils herrscht noch bei Köchinan der Unfug, die Knochen mit zu verbrennen, teils, was meist noch nicht das Schlimmste ist, wandern die Knochenabfälle in den Müllheimer. Es war eine der schwierigsten Aufgaben, die Herr Generaldirektor Salomon zustande gebracht hat, die Sammlung der Knochenabfälle zu organisieren und aus den tausend und abertausend Kanälchen die Zuflüsse in ein Bett zu leiten. Zu diesem Zweck wurde eine besondere Organisation geschaffen, die „Rohag“. — Kinder

Frauen, alte Männer grasen die Haushaltungen ab und bringen die Abfälle nach den Sammelstellen, wo sie sortiert und mit den sortierten Auslesen aus den Müllverwertungsanstalten vereinigt werden. Auf Wagen verladen werden die Knochenabfälle usw. der Eisenbahnverladungsstelle zugeführt und waggonweise nach den Fabriken geschafft.

Aus der Natur des Materials ergibt sich, daß, im Gegensatz zu den andern chemischen Großindustrien, nicht einige wenige ganz große Fabriken an gewissen Zentren existieren, sondern, daß die Leimfabriken über das ganze Land verbreitet sind, da das Ausgangsmaterial, die Knochen, keine erheblichen Transportspesen vertragen. Ein großer Teil der deutschen Leimfabriken wurde im Laufe der Zeit in einem Konzern, dem Scheidemandel-Konzern, vereinigt, der den einzelnen Fabriken zwar ihre Selbständigkeit bewahrt, die Produktion, den Verkauf und die Fabrikationsverbesserungen aber in eine Zentrale verlegt, von der aus nach einheitlichen Gesichtspunkten dirigiert wird.

Durch die früher erwähnten Umstände gehen recht erhebliche Mengen des Rohmaterials in Verlust. Wir werden später sehen, was dies für die deutsche Volkswirtschaft bedeutet.

In neuerer Zeit wurde auch eine größere Anzahl außerdeutscher Fabriken in der Tschechoslowakei, Ungarn, Österreich, Serbien, Polen, Dänemark, Schweden, Argentinien dem Konzern angegliedert. Es ist dies deshalb von Bedeutung, weil das deutsche Aufkommen an Rohmaterial infolge unserer vermindernden Vieh- und Pferdeproduktion, nicht mehr genügt, die Leistungsfähigkeit der deutschen Fabriken voll auszunutzen.

In den Fabriken angekommen, wird das Material zunächst sortiert, was meist mittels Transportbänder durch Mädchen geschieht. Dann kommen die Knochen in die Brecher und darauf in die Fettextraktion.

Bevor wir auf die Verarbeitung der Knochen näher eingehen, wollen wir uns ihre Zusammensetzung klar machen: Der Knochen ist ein strukturiertes Gebilde, das aus fibrillärem Bindegewebe besteht, welches von Fett durchsetzt ist, und in das anorganische Substanzen eingelagert sind. So könnte man etwa die Struktur charakterisieren. Vom Standpunkt des Chemikers besteht die organische Substanz im wesentlichen aus Ossein, oder, wie es von chemischer Seite lieber bezeichnet wird, aus Kollagen (leimgebender Substanz). Daneben enthält sie Mucin, schleimartige Substanzen, die jedoch meines Wissens seitens der leimerzeugenden Industrien bisher nicht beachtet wurden. Ob und welche Bedeutung ihnen für die Leimqualität zukommt, dürfte daher bis jetzt unbekannt sein. — Als zweite Hauptgruppe von organischen Substanzen ist, wie erwähnt, Fett eingelagert. Diese Substanzen würden dem Knochen jedoch keine Festigkeit geben. Sie wird ihm verliehen durch eingelagerte Calciumverbindungen, in der Hauptsache Phosphate und Carbonate. Die geringen Mengen Magnesiumphosphat und Fluorcalcium des Knochens spielen für die Industrie keine Rolle. Das Ossein macht je nach Knochenart und Tier 27—51% im Durchschnitt etwa 35% der Knochensubstanz aus, das Fett 1 bis 22% und die Calciumverbindungen 40—70%.

Als Ausgangsmaterial für Leim dienen nicht nur Knochen, aus denen der Knochenleim gewonnen wird, sondern ferner Haut- und Lederabfälle, welche Lederleim liefern, Sehnen, knorpelige Organe, wie Ohren, Luftröhre u. dgl., sowie die schon erwähnten Fischabfälle, die den Fischleim geben. Alle diese Materialien enthalten leimgebende Substanzen, die sich strukturell wesentlich voneinander unterscheiden, und aus denen auch ganz verschiedenwertige Produkte gewonnen werden. Das Gemeinsame derselben ist das Erzeugnis, nämlich Leim und Gelatine, die bei der Hydrolyse des Kollagens entstehen, d. h. eine Substanz, die in kaltem Wasser quillt, in heißem Wasser sich zu einer viskosen Flüssigkeit löst, in der Kälte wieder zu einer Gallerte erstarrt und die Eigenschaft hat, poröse Körper, die von ihnen benetzt werden, miteinander zu verkleben. Das ist so in der Hauptsache das Gemeinsame. Die Unterschiede bestehen in der größten Verschiedenheit dieser qualitativen Eigenschaften. Färbung, Quellbarkeit, Erstarrungsfähigkeit, Klebkraft und viele andere Eigenschaften unterscheiden sich wesentlich voneinander, je nach Herkunft und Verarbeitung. So hat z. B. Lederleim die höchste Klebfähigkeit, während Knorpelleim die geringste besitzt. Für die Herstellung von Gelatine muß man von reinstem Rohmaterial ausgehen, von ausgewähltem Lederleim, sogenannte Hornbrillen¹⁾, oder Stirnzapfen, während Schwanzknorpel u. a. eine dunkle Färbung geben.

Kommen wir nun wieder auf die Verarbeitung zurück. Die gebrochenen Knochen werden durch Auskochen, Dämpfen oder durch Extraktion entfettet. Die einzelnen Methoden wollen wir hier übergehen, sie sind schon so häufig beschrieben, daß es sich erübrigkt, sie

genauer darzulegen. Es sei nur erwähnt, daß man ein schwach bräunliches (beim Auskochen) bis braunschwarzes Fett (beim Extrahieren) erhält, das in bekannter Weise raffiniert wird und ein geschätztes Produkt für die Seifen- und Kerzenfabrikation liefert, womit auch die Gewinnung von großen Mengen Glyzerin verknüpft ist. Das durch Auspressen des Knochenfettes erhaltene Knochenöl zeichnet sich durch Kältebeständigkeit aus und dadurch, daß es nicht rancig wird; es ist deshalb zum Schmieren feiner Maschinenteile sehr beliebt.

Der deutsche Knochenanfall betrug im Jahre 1921/22 53240 t, aus denen 4600 t Knochenfett gewonnen wurden.

Knochenöl resultiert besonders aus Rinderfüßen. So beträgt z. B. in Berlin der Jahresanfall an Rinderfüßen etwa 7200 t, aus denen 500 t Knochenöl gewonnen wurden.

Auch aus Hautabfällen und gewissen Ledersorten wird etwas Fett gewonnen; es ist jedoch der Menge nach verschwindend gegenüber dem Knochenfett.

Der entfettete Knochen kann nun in verschiedener Weise weiterverarbeitet werden. Ziel bleibt stets Hydrolyse der leimgebenden Substanz behufs Gewinnung von Leim oder Gelatine. Man kann so vorgehen, daß man den Knochen vorher entkalkt und das zurückbleibende Ossein nachher verkocht. Oder man verkocht den Knochen und zieht die Leimbrühe von dem Calciumphosphat und -carbonat ab.

Das Entkalken des nochmals zerkleinerten Knochenschrots erfolgt durch verdünnte Salzsäure oder neuerdings lieber durch schweflige Säure, die oft an Ort und Stelle durch Verbrennen von Schwefel oder Pyriten erzeugt wird. Das zurückbleibende Ossein wird durch mehrstündigtes Kochen meist bei höherem Druck (etwa 3 Atm.) in Leim aufgespalten. Die resultierende warme „Leimbrühe“ bedarf häufig noch der Klärung (durch Alaun oder Albumin) und wird schließlich im Vakuum auf genügende Konzentration eingekocht. Aus dem Kocher läßt man die Brühe in ziemlich flache Email- oder Zinkküsten ab, in denen der Leim erstarrt. Die Blöcke werden in Tafeln geschnitten, eventuell mit einem Firmenstempel versehen und auf Netzen getrocknet. Von diesen Netzen führt der rautenförmige Abdruck her, der jedem von den Leimtafeln bekannt ist. Die Trocknung ist eine sehr penible Arbeit. Sie erfolgt meist in langen Kanälen, in welche die Netze, auf Wagen übereinander geschichtet, am einen Ende hineingefahren, an andern Ende nach der Trocknung herausgezogen werden. Am einen Ende des Kanals befindet sich meist ein Heizkörper, am andern ein Ventilator. Ist die Temperatur zu niedrig, so trocknet der Leim nicht, ist sie zu hoch, so läuft der Leim durch die Netze und man kann ihn am Boden zusammenkratzen.

Wird der Knochenschrot vor der Entkalkung gedämpft, so erhält man eine Leimbrühe, die, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet wird. Doch resultiert eine geringere Leimsorte, da der Kochprozeß länger durchgeführt werden muß, worunter die Klebkraft leidet.

Der beste Leim ist, wie schon gesagt, der Lederleim aus Hautabfällen und Lederabfällen. Die Ausgangsmaterialien werden durch Waschen von Fleisch- und Blutresten befreit und dann gekalkt. Die Behandlung mit Kalkmilch dauert oft mehrere Wochen. Durch gründliches Abspülen und Waschen mit schwefriger Säure werden die letzten Reste von Kalk entfernt, und die Hautabfälle ebenso, wie vorher das Ossein, durch Verköchen bei 76—100° oder Dämpfen in Leim überführt. Es gibt verschiedene Verfahren, um auch gegebeenes Leder für die Leimfabrikation nutzbar zu machen, indem man sie vorher entgerbt. Die Weiterverarbeitung erfolgt dann in der geschilderten Weise.

Im Prinzip nicht anders wird bei der Verarbeitung von knorpeligen Organteilen, sowie von Fischabfällen (Schuppen, Häuten, Köpfen, Gräten, Walspeck, Hausenblase) verfahren.

Auch Gelatine wird in gleicher Weise hergestellt, doch wird nur ausgesuchtes Material verwendet, stets wird vorher entkalkt und die Verkochtemperatur wird niedrig gehalten (nicht über 93°).

Das Verwendungsgebiet des Leims ist ein viel ausgedehnteres als man im allgemeinen annimmt. Der Laie denkt zuerst an das Verleimen von Holz, Papier, Leder u. dgl. Diese Gewerbe verbrauchen in der Tat sehr große Leimmengen. Aber die Leimverwendung dringt in zahlreiche Gewerbe, bei denen man sie zunächst nicht vermutet, z. B. für die Herstellung von Anstrichfarben, zum Leimen von Papier, für Herstellung von Schmirgelscheiben, für Hektographenmasse. Der Stukkateur benötigt ihn für seine Gipsformen, der Zündholzfabrikant zum Anmachen seiner Zündkopfmasse; ich möchte fast sagen, daß es wenige Industrien und Gewerbe gibt, in denen nicht für irgendwelchen Zweck Leim benötigt wird.

Nicht minder verschiedenfältige Verwendung findet Gelatine. Eines ihrer wichtigsten Gebiete ist die für Speizezwecke: Wo eine Speise gallertige Beschaffenheit haben soll, ist Gelatine am Platz. So treffen wir sie in der Küche für Pudding (als Puddingpulver), bei der

¹⁾ Hornbrillen nennt man die Abfälle von der Knopffabrikation, Knochen, aus denen die Knöpfe ausgebohrt sind.

Bereitung von roter Grütze, von Sülzen u. dgl., beim Konditor zu Konfitüren, als Zusatz zu Fruchtgelees (Geleepulver), ja sogar für Schaum auf Torten. Für Klären von trüben Flüssigkeiten findet sie eine ähnliche Anwendung wie Albumin. Neben ihrem Gebrauch in der Textil- und Strohhutfabrikation ist ein Hauptabsatzgebiet die photographische Industrie. Die photographische Platte besitzt einen Überzug von Emulsionsgelatine, in der das Bromsilber emulgiert ist. Im Lichtdruck wird von der Eigenschaft der Gelatine, durch Bichromate im Licht ihre Quellfähigkeit einzubüßen, Gebrauch gemacht. Auch gewisse Modeartikel, z. B. Pailletten für Damenkleiderbesatz, Flitter und ähnliches gehen von der Gelatine aus. Ferner werden Kapseln aus ihr gemacht und der Bakteriologe benötigt sie bei Wasseruntersuchung. Schließlich sei die Walzenmasse für Buchdruckpressen erwähnt. Mit Glycerin und Sirup bildet Gelatine höchst elastische Massen, die in Walzenform gegossen werden; auf diese wird die Druckfarbe verrieben und damit die Buchdrucklette eingefärbt.

Die handelsübliche Herstellung von Platten bringt für Leim und Gelatine auf manchen Gebieten, z. B. für die Verwendung von Malerleim Unzuträglichkeiten. Man ist deshalb dazu übergegangen, auch Leimpulver zu fabrizieren. Diese Form bietet jedoch leicht Verfälschungsmöglichkeiten. Das gute Leimpulver kann mit minderwertigem gemischt oder gar durch ganz wertloses Material verfälscht werden, ohne daß dies ohne weiteres zu bemerken ist. Angesehene Firmen pflegen deshalb nur noch Leimplatten herzustellen und diese mit ihrem Firmenstempel zu versehen. Es besteht aber ein Bedarf für eine Leimform, die schneller zur Quellung und Lösung zu bringen ist, als die Platte und von der sich bequemer ein bestimmtes Quantum abmessen oder abwiegen läßt. Die Scheidemandel-Gesellschaft bringt deshalb nach einem neuen Patent „Leimperlen“ in den Handel, die noch den Vorzug haben, daß sie, im Gegensatz zu Leimpulver, beim Zusammenbringen mit Wasser nicht klumpen.

Ein weiteres wichtiges technisches Problem ist die Frage der Leimreinigung. Wie wir schon vorher sahen, ist Lederleim besser als Knochenleim, und für Gelatine ist ausgesuchtes Rohmaterial erforderlich; dem entsprechen auch die Preisunterschiede in den genannten Sorten. Bei dem erwähnten Problem wird vielfach von der heute noch nicht bewiesenen Annahme ausgegangen, daß das eigentlich Wertvolle in jeder Leimsorte der Gehalt an reiner Gelatine sei und daß die übrigen Bestandteile als „Verunreinigungen“ anzusprechen seien, die den Leim für seinen Verwendungszweck verschlechtern. Dieser Annahme möchte ich nicht ohne weiteres zustimmen; auf jeden Fall aber ist der Preisunterschied zwischen irgendeiner Leimsorte und Gelatine ein derartiger, daß die Bestrebungen verständlich sind, aus Leim Gelatine zu gewinnen. In dieser Richtung verdienen besonders die Bestrebungen Interesse, durch Elektroosmose Gelatine aus Leim zu gewinnen (Versuche der Elektroosmose-Gesellschaft gemeinsam mit Scheidemandel; beschrieben von Prausnitz in der Ztschr. f. Elektrochemie 1922, Nr. 1/2). Das Prinzip ist etwa folgendes: Durch eine Vorosmose wird der Leim von der Hauptmenge der Elektrolyte befreit. Er wandert dabei nach der Kathode, trotzdem er unverändert eine Wasserstoff-Ionenkonzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ aufweist. Der Prozeß wird in einer Art Filterpresse vorgenommen, deren einzelne Kammern durch Diaphragmen geteilt sind, in denen die Elektroden liegen (immer eine Kammer mit Elektrode und eine ohne). Die Diaphragmen sind durchlässig für Elektrolyte, undurchlässig für Leim. Der so vorgereinigte Leim kommt nun in einen Trog, welcher durch drei Diaphragmen in vier Räume geteilt ist. Die Elektroden befinden sich in den äußeren beiden Räumen, die vorgereinigte Leimbrühe kommt in den Anodenraum der mittleren beiden Abteilungen. Diese sind durch ein sehr weitporiges Diaphragma geteilt. Unter der Einwirkung des Stroms wandert der Leim durch das Diaphragma in den Kathodenraum, während die höher kolloiden Bestandteile, insbesondere die eiweißartigen Stoffe im Anodenraum verbleiben. — Man erhält so ein sehr reines gelatineartiges Produkt, während die Verunreinigungen aus einer tief dunkeln, trocken wie Pech aussehenden Masse bestehen, die sich in Wasser leicht mit grünbrauner Farbe lösen. Technisch dürfte das Problem der Leimraffination nicht weit von seinem Ziel sein, wirtschaftlich scheint es jedoch nicht zu befriedigen.

Während man bei den meisten übrigen Produkten der tierischen Abfallverwertung zuverlässige Methoden besitzt, meist chemische, für deren Wertbemessung, läßt sich für die Beurteilung von Leim und Gelatine nicht das gleiche behaupten.

Bisher geht es mit der Leim- und Gelatineprüfung etwa wie mit dem Wein: der erfahrene Fachmann ist dem Chemiker immer noch bedeutend über. Wie letzterer mit Nase und Zunge Herkunft, womöglich Jahrgang, eines Gewächses festzustellen vermag, so erkennt der Leimfachmann am Geruch, an den Netzeindrücken auf der Leimplatte, aus den Zacken am Rand, aus Blasen im Innern, aus Eisblumenstrukturen, was für eine Leimsorte er vor sich hat, wie der Trocken-

prozeß vor sich ging, ob der Leim durch Fäulnis gelitten hat oder erfrorren ist. Aber ebenso, wie die Weinkenner, so sind auch die Leimfachleute dünn gesät, und man sucht nach objektiven, möglichst durch Zahlen ausdrückbaren Kennzeichen, welche die Eigenschaften des betreffenden Leims oder der Gelatine charakterisieren.

Die Untersuchungsmethoden, welche bisher üblich waren, zerfallen in chemische und physikalische.

Die chemischen Untersuchungsmethoden suchen teils das Glutin, teils die Nichtleimstoffe, teils den Stickstoffgehalt zu ermitteln. Wenn es sich nicht um ganz grobe Differenzen oder gar Verfälschungen handelt, sagen die Ergebnisse jedoch nicht viel über die Qualität des Produkts. Gewisse chemische Methoden wird man natürlich nie entbehren können, wie die Bestimmung von Wasser, eventuell des Arsengehalts (wegen der Verwendung für Speisezwecke, oder bei Malerleim, in dem die Bildung von Arsenwasserstoff höchst gefährlich werden kann usf), Säure, Asche usw.

Viel wichtiger für die Qualitätsbeurteilung erscheinen die physikalischen Methoden. Insbesondere der Viscositätsbestimmung legt man große Bedeutung bei. Auch die Gallertfestigkeit ist eine wichtige Qualitätsbemessung von Leim und Gelatine. Der Kenner beurteilt sie, indem er eine Leimgallerte mit dem Finger betastet und prüft, wie stark sich die Gallerte dem Fingerdruck entgegenstemmt, wie elastisch sie ist. — Die Klarheit ist bei der Beurteilung von Gelatine besonders wichtig (man denke an deren Verwendungszwecke). Sie wird geprüft, indem man unter eine Lösungsschicht von bestimmter Dicke ein Blatt mit Schreibmaschinenschrift legt und prüft, wie die Schrift dem Auge erscheint.

Die physikalischen Methoden stecken noch sehr in den Kinderschuhen und sind weit davon entfernt, zuverlässige zahlenmäßige Daten zu geben. Im „Institut für Kolloidforschung“ zu Frankfurt a. M. ist begonnen worden, Methoden auszuarbeiten, welche auf Exaktheit Anspruch machen dürfen. So wurde z. B. die Klarheit von Gelatinen mit dem Nephelometer untersucht, das auf der Messung des Tyndallegifikts beruht und Trübungen erkennen läßt, die selbst dem geübtesten Auge verborgen bleiben und das auch feinste Trübungsunterschiede zahlenmäßig zu erfassen vermag.

Für die zahlenmäßige Feststellung der Gallertfestigkeit hat man zwar in der Leimindustrie ein sehr primitives Instrument konstruiert: ein Becherglas wird mit so viel Quecksilber belastet, bis ein Einreißen der Gallerte erfolgt; das Quecksilbergewicht ist dann ein Maß für die Gallertfestigkeit. Ich will hier nicht die Mängel dieser Methode auseinandersetzen; aber abgesehen von der außerordentlichen Ungleichmäßigkeit der Resultate, sagt sie nichts aus über die Elastizität der Gallerte. Wir haben das Elastometer für die Bestimmung von Gallerten herangezogen, das sowohl den Eindruck von Gewichten, als auch die Elastizität der Gallerte erkennen läßt und zahlenmäßig eine Kurve aufzeichnet, welche jedem Beurteiler sofort ein Bild von den elastischen Eigenschaften der betreffenden Gallerte gibt.

Welche Bedeutung die „Klarheit“ für Gelatine hat, ist ohne weiteres ersichtlich. Hingegen besteht zwischen den übrigen Eigenschaften eines Leims, der Viscosität, der Gallertfestigkeit usw. und seiner wichtigsten Eigenschaft, nämlich seiner Klebfähigkeit, ein nur supponierter Zusammenhang. Es fehlt noch vollkommen an umfassenden Versuchen diese Beziehungen festzustellen. In der letzten Zeit sind nun am „Institut für Kolloidforschung“ zu Frankfurt a. M. Untersuchungen in Angriff genommen worden, welche diese Beziehungen klarlegen sollen. Sie werden angestellt an der Zerreißmaschine. Dabei sind große Schwierigkeiten zu überwinden, da es bisher nicht möglich war, Materialien zu finden, deren Struktur so gleichmäßig ist, daß sie nach der Verklebung beim Zerreissen stets die gleichen Zahlen aufweisen. In der allerletzten Zeit scheinen wir jedoch dieser Schwierigkeiten Herr geworden zu sein.

Welche Fülle ungelöster Probleme der Leimindustrie noch harren, ergibt sich aus folgendem: Seitens des Offenbacher Gewerbeamts war an den Verfasser dieser Zeilen die Anregung ergangen, sich mit der Erstarrungstemperatur des Leims zu befassen.

Die Arbeiter der Offenbacher Lederindustrie leiden sehr unter den überhitzen Räumen, in denen sie Verklebungen vornehmen müssen. Die hohe Temperatur ist notwendig, damit der Leim nicht erstarrt. Durch den Aufenthalt in den erwähnten Räumen sind die Arbeiter gegen Erkältungskrankheiten sehr anfällig, und dies hat seine Rückwirkung auf die Krankenversicherungskassen. Es ist daher die Frage aufgeworfen worden, ob es nicht möglich ist, die Erstarrungstemperatur des Leims herabzusetzen, ohne seine Klebeigenschaften im geringsten zu ändern. — Es ist zu hoffen, daß diese Untersuchung mit Unterstützung der interessierten Kreise in Angriff genommen werden kann.

Dies sind nur wenige Beispiele dafür, welche Fülle von Aufgaben auf dem Gebiet der Leimerzeugung und Leimverwertung ihrer Lösung

noch harren. Es wäre sehr zu wünschen, daß das Gesamtgebiet der Klebstoffe und Kitte, wozu auch die Pflanzenleime und Kleister, sowie die zahlreichen Mischungen von anorganischen Bindemitteln mit Klebstoffen gehören, einer einheitlichen wissenschaftlichen Untersuchung und Bearbeitung unterzogen würde. Ein besonderes Forschungsinstitut müßte sich dieser Aufgabe widmen, und ich darf wohl sagen, daß es am besten dem „Institut für Kolloidforschung“ zu Frankfurt a. M. angegliedert würde, zumal dies nicht nur bereits in Besitz der zahlreichen, unter heutigen Verhältnissen überaus kostspieligen Apparate und Instrumente ist, sondern auch über die erforderliche Erfahrung verfügt.

Nun wollen wir uns einem der Hauptanwendungsbereiche tierischer Abfallstoffe zuwenden, nämlich dem der Düngemittel.

Wie schon oben erwähnt, führen wir dem Boden Stickstoff und Phosphorsäure zu, indem wir ihnen Stoffe des Tierkörpers zurückgeben. Die Hauptstickstoffspender darunter sind Hornmehl aus Klauen Hufen und Hörnern mit 14% Stickstoff. Man pflegt sie der Wirkung gespannten Wasserdampfs auszusetzen, zu trocknen und dann zu vermahlen. Hornmehl ist im Weinbau besonders geschätzt, sowie im Gemüsebau. Gleches gilt für Ledermehl aus Lederabfällen mit 6–11% Stickstoff, sowie für Blutmehl mit 13% Stickstoff.

Beim Düngen mit Knochenmehl ist die Phosphorsäure das maßgebende Nährmittel der Pflanze, während dem Stickstoff eine Rolle zweiter Ordnung zukommt (4,5% Stickstoff und 16% Phosphorsäure). Ein kleines Knochenmehl enthält gar nur 1% Stickstoff und 32% Phosphorsäure. Die technische Verarbeitung dieser Produkte, von denen die letztern aus der Leimgewinnung herrühren, ist chemisch und technisch so einfach, daß wir hier nicht näher darauf einzugehen brauchen.

Bei derjenigen Knochenverarbeitungsmethode, bei welcher der Knochen vorher mit Salzsäure oder schwefliger Säure entkalkt wird, geht die Phosphorsäure in Lösung. Durch Zusatz genau abgemessener Mengen Kalziumchlorid erhält man dann CaHPO_4 , oder, falls man es aus besseren Gründen will, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

Wirtschaftlich gehören die Phosphate zu den bedeutsamsten Produkten der tierischen Abfallindustrie, nachdem wir fast alle unsere deutschen Phosphatquellen durch Versailles verloren haben. Einige Daten, welche auch ein Bild von der Bedeutung der Leimindustrie geben mögen, sollen dies erläutern:

Im Jahr 1921/22 betrug der Knochenanfall Deutschlands 53240 t. Vor dem Krieg war er mehr als doppelt so groß. Schon damals gingen etwa 25% des Aufkommens verloren; heute beträgt dieser Verlust etwa 33%. Hier müßte versucht werden, Abhilfe zu schaffen, denn dies bedeutet gleichzeitig einen entsprechenden Verlust an deutscher Ernte; was wir an Knochen vergeuden, verbrennen, wegwerfen, müssen wir im Ausland zu hoher Valuta kaufen.

Aus diesem Knochenquantum werden nach dem Aussortieren von 3% Abfall gewonnen,

8500 t Leim,
4600 t Knochenfett,
23000 t entkleintes Knochenmehl (mit 1% Stickstoff und 32% H_3PO_4),
5000 t Knochenmehl (mit 4,5% Stickstoff und 16% H_3PO_4).

Die deutsche Landwirtschaft verbrauchte an Phosphorsäure (hierbei ist die Phosphorsäure des Stalldüngers nicht eingerechnet)

1914:	630000 t
1918:	325000 t
1919:	230000 t
1920:	130000 t

Die Knochenverarbeitung deckt somit fast 25% der von außen der Landwirtschaft zuzuführenden Phosphorsäure. Wir könnten davon rund ein Drittel decken, wenn wirtschaftliches Verständnis in breitere Kreise getragen und sämtliche Knochen der Düngerverarbeitung zugeführt würden.

Der jährliche Anfall an Leimleder beträgt zurzeit etwa 80000 t; das gleiche Quantum wird eingeführt. Vor dem Krieg wurden etwa 130000 t produziert. Die 80000 t Leimleder ergaben

etwa 8000 t Lederleim,
1600 t Fett,
10000 t Rückstände zu Düngemitteln vernahmen.

Außer für die Düngemittelindustrie dient die aus den Knochen gewonnene Phosphorsäure auch der Fabrikation von Monoammonphosphat für Backpulver und dem Dinatriumphosphat für die Seidenindustrie. Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß calciniertes Knochenmehl (Knochenasche) zur Herstellung des Milchglasses verwendet wird.

Aus den Klauen werden Hornartikel, wie Knöpfe, Spangen, Kämme u. dgl. hergestellt, und die Röhrenknochen sind das Roh-

material für die Beinwarenindustrie. Man denke an die Griffen von Zahnbürsten, Schirmen, Stöcken, Häkelnadeln, Schachfiguren und hunderte von andern Gebrauchsartikeln. Die Ketten aus „Elfenbein“-kugeln, die geschnitten „Elfenbein“anhänger, welche so modern sind, werden von ihren Trägerinnen wohl kaum als Kubknochen erkannt.

Es wäre sehr reizvoll, auch noch auf die Präparate einzugehen, welche aus gewissen Organen der geschlachteten Tiere gewonnen werden, auf Pepsin und Pankreatin, welche teils als Heilmittel, teils als Waschmittel (Burnus) verwendet werden, sowie auf die Präparate aus Galle. Ferner auf die aus den inneren Drüsen gewonnenen Heilmittel, wie das aus der Nebenniere gewonnene Suprarenin und die verschiedenen Schilddrüsenpräparate, auch des von Zuntz aus Horn und Klauen gewonnene Humagsolan zur Förderung des Haarwuchses wäre hier zu gedenken; doch es würde den Rahmen dieser Ausführungen weit überschreiten, wollten wir hier auf deren fabrikatorische Gewinnung eingehen.

[A. 28.]

Die Entwicklung der Chemie und Industrie des Naphthalins in den letzten Jahren.

Von HANS EDUARD FIERZ-DAVID, Zürich.

(Eingeg. 12/2. 1922.)

Die Chemie des Naphthalins und die Verwendung dieses Körpers in der Technik steht im engen Zusammenhang mit der Brennstofffrage im allgemeinen. Durch die Steigerung der Preise flüssiger Brennstoffe hat die Kokerei eine Bedeutung erlangt, welche von Jahr zu Jahr zunimmt, und es ist kein Zufall, daß diese Industrie auch in den Vereinigten Staaten eine erstaunliche Entwicklung erfahren hat. Allerdings legt man heute noch besonderes Gewicht auf die Gewinnung von Benzol, das bekanntlich auch die Ehre hat, im Versailler Friedensvertrage eigens erwähnt und verlangt zu werden, aber es steht zu vermuten, daß binnen kurzem auch die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers ebenso begehrt sein werden, da sie ja einen ungefähr gleich hohen Energiegehalt besitzen. Die Bemühungen, das Naphthalin als Ersatz für Benzin zu verwenden, sind bekannt, und sie werden auch von Lunge-Köhler beschrieben (Brennstoff für Omnibusse in Paris), ohne daß es heute möglich wäre, zu entscheiden, ob durch direkte Vergasung befriedigende Ergebnisse zu erzielen sind. Bei allen derartigen Versuchen spielt die Reinheit des Koblenwasserstoffes eine nicht zu unterschätzende Rolle, weshalb auch eine große Zahl von Reinigungsverfahren beschrieben wurde, die mit möglichst einfachen Mitteln, wie Luft, Schwefel u. a. „Oxydationsmitteln“ versuchen, unerwünschte Stoffe zu entfernen. Meiner Meinung nach ist das Problem jedoch ein mechanisches, und es wird vermutlich durch eine wirklich praktische Vergasungseinrichtung einst befriedigend gelöst werden.

Mit dem Steigen der Petroleumpreise hat das Naphthalin von Jahr zu Jahr größere Aussicht erfolgreich in Wettbewerb zu treten, wobei aber nicht aus dem Auge zu verlieren ist, daß die Mengen, welche zur Verfügung stehen, auch wenn alle geeignete Kohle destilliert würde, niemals hinreichen würden, um einen Ausfall des Petroleum zu decken. Bis heute wird die größte Menge in der Form von Rohöl verbrannt und entgeht der Statistik. Sicher erscheint, daß prozentual der Verbrauch der Farbenchemie immer mehr zurücktreten wird, obschon er in den Vorkriegsjahren etwa 10000 t pro Jahr betragen hat (Lunge-Köhler). Die Preise für Naphthalin nähern sich, auf Gold berechnet, heute den Vorkriegspreisen, und sie werden sich, genau wie die Benzolpreise, automatisch dem Niveau des Benzin nähern müssen, in dem Augenblicke, in welchem man ohne Schwierigkeit das Naphthalin im Motor vergasen kann. Diese Annäherung der Benzolpreise an die Benzinpreise ist z. B. in den Vereinigten Staaten von Nordamerika heute schon realisiert, und bestimmt daher auch die Anilinpreise, welche die Tendenz zum Steigen haben. Wie man sieht, besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Erdölfrage und der Kokerei, der immer inniger werden wird.

Aber nicht nur auf dem Gebiete des Naphthalins zeigen sich diese engen Beziehungen, sie erstrecken sich auch auf andere Teerbestandteile, und führen zwangsläufig wieder auf das Naphthalin zurück. Durch die unerwartete Zunahme des Automobilverkehrs genügen die Teermengen, welche aus den Petroleumraffinerien kamen und die zusammen mit Asphalt und Asphaltersatzprodukten zur Straßenteerung dienen, schon lange nicht mehr, und man hat in den Vereinigten Staaten bald die Beobachtung gemacht, daß ein Teer, aus welchem das Anthracenöl völlig abgetrieben wird, abgesehen von der geringeren Pechausbeute, auch einen spröden und daher wenig geeigneten Straßenteer abgibt. Die Kalkulation hat ergeben, daß es vorteilhafter ist, wenn man auf Straßenteer arbeitet und das Anthracenöl zum größeren Teile verloren gibt. Dieser Verlust ist gleichgültig, da man in der Lage ist, mittels der Hellerschen Anthracinonsynthese über Phthal-