

Die Grösse der Fehler ist also nicht abhängig davon, wieviel von der zu bestimmenden Formaldehydmenge gebunden ist. Die eingangs erhobenen Bedenken gegen die Beweiskraft unserer Testversuche für die Zweckmässigkeit der Destillation mit Phosphorsäure sind somit unbegründet.

Zusammenfassung.

Die von uns vor zwei Jahren in dieser Zeitschrift veröffentlichte Methode zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds in mit Formalin gehärtetem Casein (Destillation mit verdünnter Phosphorsäure und Titration des Formaldehyds im Destillat nach *Clausen*) wurde dahin abgeändert, dass nach beendeter Destillation nochmals Wasser zugesetzt und zum zweitenmal destilliert wird. Auf diese Weise gelingt es, aus allen kaltgegerbten Caseinen den Formaldehyd quantitativ abzuspalten. Bei heissgegerbten Präparaten muss am Schluss noch mit stärkerer Phosphorsäure destilliert werden. Es wird empfohlen, sich mit der Farbreaktion von *Rimini* und *Shryver* stets davon zu überzeugen, dass das Destillat am Schluss der Destillation formaldehydfrei ist. Schliesslich wurden frühere sowie neue Testversuche diskutiert und gezeigt, dass sie als Grundlage für unsere Analysenmethode der Kritik standhalten.

Bern, chemisches Institut der Universität,
Organische Abteilung.

108. Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd.

III. Quantitative Verfolgung der Formaldehydbindung bei der Härtung des Caseins mit wässrigem und mit gasförmigem Formaldehyd¹⁾

von Hs. Nitschmann und H. Hadorn.

(4. V. 43.)

Es ist seit langem bekannt, dass Eiweissstoffe Formaldehyd chemisch zu binden vermögen, und dass sie dabei in ihren Eigenschaften sehr wesentlich verändert werden. Sie verlieren u. U. ihre Löslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln für Proteine; sofern die Eiweisstoffe an sich schon unlöslich sind, wird ihre Quellfähigkeit in Wasser usw. bedeutend herabgesetzt. Diese Begleiterscheinungen sind der Grund dafür, dass der Umsetzung mit Formaldehyd bei manchen Proteinen erhebliche praktische Bedeutung zukommt. In der Gerberei wird neben anderen Gerbmitteln auch Formaldehyd gebraucht, um den Häuten ihre grosse Quellfähigkeit in Wasser zu nehmen. Die Anwendung des Formalins als universelles Desinfektionsmittel ist lange bekannt; sie beruht darauf, dass der Formaldehyd die lebenswichtigen Proteine der betr. Mikroorganismen denaturiert. Eine interessante Anwendung findet der Formaldehyd in der Immunologie. Mit Formaldehyd vorsichtig umgesetztes Diphtherietoxin verliert seine enorme Giftigkeit, regt den

¹⁾ II. Mitteilung: Helv. 26, 1069 (1943).

menschlichen Organismus aber immer noch zur Bildung der auch gegen frisches Bakteriengift wirksamen Antikörper an. Galalith ist mit Formaldehyd gehärtetes Casein. Schliesslich bedienen sich alle bekannten Verfahren zur Herstellung von Kunstfasern aus Casein des Formaldehyds als Härtungsmittel. Nicht gehärtete Caseinfäden verlieren in Wasser wegen der enormen Quellung, die sie erleiden, fast alle Festigkeit. Auch ist es nicht möglich, wassernasse Caseinfäden zu trocknen, ohne dass sie gegenseitig verkleben.

Angesichts der vielseitigen Bedeutung der Reaktion zwischen Formaldehyd und Protein überrascht es, dass die Zahl der Arbeiten, welche sich eingehender mit ihr befassen, verhältnismässig klein ist¹⁾. Zudem erscheinen die Ergebnisse der verschiedenen Bearbeiter vielfach widersprechend und besonders die Ansichten über die bei der Formaldehydhärtung sich abspielenden Einzelreaktionen gehen auch heute noch sehr stark auseinander. Deshalb beschlossen wir vor zwei Jahren, uns an die Bearbeitung dieses Fragenkomplexes zu machen. Als Beispiel wählten wir das Casein, ein technisch besonders wichtiges Eiweiss, mit dem sich der eine von uns (N.) schon früher beschäftigt hatte.

Unsere erste Sorge galt der quantitativen Bestimmung des Formaldehyds in gegebenem Casein. Ohne eine zuverlässige Methode hiefür ist es nicht möglich, etwas sicheres über die Bindungsart des Formaldehyds zu ermitteln. Es zeigte sich, dass es nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelingt, den Formaldehyd hydrolytisch quantitativ abzuspalten und zu erfassen, was von den früheren Autoren zu wenig berücksichtigt worden ist. Eine zuverlässige Analysenvorschrift wurde von uns ausgearbeitet und mit den erforderlichen Belegen für ihre Genauigkeit mitgeteilt²⁾.

Nach diesen Vorarbeiten konnten wir uns dem Studium der Formaldehydhärtung selber zuwenden. Unser Interesse galt besonders folgenden Fragen:

- 1) Zeitliche und quantitative Verfolgung der Formaldehydaufnahme des Caseins unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der technischen Härtung vorliegen.
- 2) Einfluss der unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Härtung des Caseins auf dessen Wasserbindungsvermögen und Quellfähigkeit.
- 3) Mit welchen Gruppen im Casein reagiert der Formaldehyd und wie? Bewirkt er tatsächlich hauptvalenzmässige Verknüpfungen der Proteinmolekeln, wie von vielen Autoren angenommen, aber nie bewiesen worden ist?

In der III. und IV. Mitteilung geben wir eine Reihe von Versuchsergebnissen zu den ersten zwei Fragen wieder, wobei wir uns bewusst sind, dass dieselben noch in verschiedener Hinsicht ergänzt werden müssen. Mit der Bindungsart des Formaldehyds werden wir uns in einer später an gleicher Stelle erscheinenden Publikation befassen.

¹⁾ Wir werden auf diese Arbeiten erst an den geeigneten Stellen in unseren Mitteilungen eingehen.

²⁾ *Hs. Nitschmann* und *H. Hadorn*, *Helv.* **24**, 237 (1941); **26**, 1069 (1943).

I. Die Gerbung mit wässriger Formaldehydlösung.

Es ist bekannt, dass die Formaldehydaufnahme der Proteine vom p_H abhängig ist. Bei höherem p_H wird mehr Formaldehyd gebunden als bei tiefem. Bei den nachfolgenden Gerbungen, welche auch die Präparate für die Quellungsmessungen abgaben, wurde stets beim gleichen p_H gearbeitet. Reinstes Casein wurde ganz einfach mit wässriger Formaldehydlösung bekannter Konzentration übergossen. Es stellt sich dann stets ein p_H von 4,7—5 ein, was ungefähr dem isoelektrischen Punkt des Caseins entspricht. Der Grund, warum wir dieses einfache Vorgehen wählten und nicht in Pufferlösungen arbeiteten, war vor allem der, dass das Casein sich so wohl am ehesten im gleichen elektrochemischen Zustand befindet, wie bei der nachfolgend zu behandelnden Gasgerbung, wo das trockene Casein nur den Dämpfen einer Formaldehydlösung ausgesetzt wird.

Die Gerbungen wurden im einzelnen wie folgt ausgeführt:

Wir verwendeten dreimal umgefälltes, sehr sorgfältig ausgewaschenes und durch Ätherextraktion von Fett befreites Säurecasein, und zwar teils käufliches Casein nach *Hammarsten* der Fa. *Merck*, teils ein von uns selber aus Magermilch hergestelltes Präparat¹⁾. Das Säureverbindungsvermögen der beiden Präparate war praktisch gleich, was in diesem Zusammenhang besonders wichtig ist:

$$\begin{aligned} \text{Casein Merck} &= 75,3 \times 10^{-5} \text{ Mol H}^+/\text{g} \\ \text{eigenes Präparat} &= 76,3 \times 10^{-5} \text{ Mol H}^+/\text{g}^2. \end{aligned}$$

Während das Casein von *Merck* staubfein gemahlen war, war unser Präparat mehr griessförmig, wobei allerdings die einzelnen Körner weiss und porös erschienen.

Proben von je 10 g Casein wurden in einem verschlossenen Kolben mit einem vielfachen Überschuss der betr. Formaldehydlösung übergossen, so dass die Konzentrationsabnahme durch die Umsetzung mit dem Casein unwesentlich war³⁾.

Die Gerbproben wurden bei Zimmertemperatur und nicht in einem Thermostaten aufbewahrt, da es uns nicht darum zu tun war, exakte Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen zu machen. Immerhin hatten die Ansätze einer Versuchsreihe unter sich alle die gleichen

¹⁾ Beim Umfällen desselben hatten wir Salzsäure statt Essigsäure wie *Hammarsten* gebraucht. Arbeitsweise sonst gleich. Beim Lösen wurde p_H 8 nie überschritten. Für die Extraktion mit Äther (12 Std.) wurde aus dem feuchten Produkt zuerst das Wasser durch Alkohol verdrängt.

²⁾ Über diese Messungen wird später berichtet.

³⁾ Im ungünstigsten Falle, bei 0,2-proz. Formaldehydlösung, wurden 220 cm³ zugesetzt, entsprechend 0,44 g Formaldehyd. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, wird vom Casein aus dieser Lösung in 30 Tagen 1% Formaldehyd aufgenommen, d. h. nicht einmal $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge. Der betr. Punkt sowie der vorhergehende in der Kurve für 0,2-proz. Formaldehyd liegen also ein wenig zu tief. Bei den anderen Lösungen sind die übrigen Fehlerquellen grösser als die durch die Konzentrationsabnahme bedingten Ungenauigkeiten.

Temperaturbedingungen. Nach den vorgesehenen Zeiten wurden die gegerbten Caseinproben in einem Glasfiltertiegel G3 abfiltriert, mit dest. Wasser ausgewaschen und dann das Wasser aus dem feuchten Casein durch Waschen mit Alkohol verdrängt. Nach scharfem Absaugen wurde das Casein auf Filtrierpapier ausgebreitet und an der Luft trocknen gelassen.

Das Auswaschen der Proben mit Wasser stellt ein besonderes Problem dar. Es hat sich nämlich gezeigt, dass man nicht nur stunden- sondern tagelang auswaschen kann und immer noch werden kleine Mengen von Formaldehyd an das Waschwasser abgegeben. Dieser Umstand ist von früheren Autoren scheinbar nicht beachtet worden, sonst könnten z. B. *H. Bowes* und *B. Pleass*¹⁾ nicht einfach schreiben:

„Das gegerbte Protein wurde auf ein Filter gebracht und mit einer Lösung vom gleichen p_H wie die Gerblösung ausgewaschen.“

Bekanntlich lässt sich bei sehr langer Destillation mit Wasserdampf aus gehärtetem Casein der grösste Teil des Formaldehyds abspalten und mit den Wasserdämpfen übertreiben²⁾. Man hätte also denken können, dass sich bei Zimmertemperatur dieselben hydrolytischen Reaktionen abspielen wie bei 100°, nur sehr viel langsamer. Es stellte sich damit die Frage, ob einfach solange Formaldehyd an das Waschwasser abgegeben wird, als das Casein noch solchen gebunden enthält. Dies ist nicht der Fall, wie uns folgender Versuch zeigte.

Auswaschversuch.

10 g Casein wurden 64 Stunden bei Zimmertemperatur mit 50 cm³ 38-proz. Formaldehyd gegerbt. Nun wurde in einem Glasfiltertiegel ausgewaschen, so dass das Waschwasser langsam, aber kontinuierlich nachfloss. Nach ca. 5 Stunden war im abfliessenden Waschwasser mit der Probe von *Rimini* und *Shryver*³⁾ kein Formaldehyd mehr nachweisbar, wohl aber, wenn man das Wasser 10 Minuten mit dem Casein in Berührung liess. Es wurde nun weiter ausgewaschen. Die Zeit, welche das Waschwasser brauchte, um vom Casein noch nachweisbare Mengen Formaldehyd aufzunehmen, nahm ständig zu. Erst nach 24 Tagen war ein Endzustand erreicht. Im Waschwasser liess sich jetzt auch nach fünftägiger Berührung mit dem Casein keine Spur von Formaldehyd mehr nachweisen. Das Casein zeigte bei der Analyse noch einen Formaldehydgehalt von 1,78%; dieser ist also durch kaltes Wasser auch bei noch so langer Einwirkung nicht zu entfernen.

Es ist klar, dass derjenige Formaldehyd, der erst im Laufe vieler Tage ganz langsam abgegeben wird, nicht frei oder bloss absorbiert im Caseingel sein konnte. Das Auswaschen müsste sonst viel schneller

¹⁾ J. Int. Soc. Leather Trades Chem. **23**, 365—85 (1939).

²⁾ Wir führten selbst eine Destillation mit Wasserdampf an einem Casein mit einem Gehalt von 2,3% Formaldehyd aus. Nach 3 Stunden waren aus den 0,5 g Casein 89% der gesamten Formaldehydmenge übergetrieben. Das Destillat betrug 560 cm³. Es war am Schluss noch nicht frei von Formaldehyd.

³⁾ Reaktion von *Rimini* und *Shryver*: Zu 10 cm³ der zu prüfenden Lösung fügt man 2 cm³ 1-proz. Phenylhydrazin-hydrochlorid- und 1 cm³ 5-proz. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung. Nach dem Durchmischen gibt man 5 cm³ konz. Salzsäure zu. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht eine fuchsinrote Färbung. Empfindlichkeit 1 : 1000000.

beendet sein. Mit Kaliumrhodanid getränktes Casein beispielsweise liess sich in wenigen Stunden vollständig auswaschen, so dass das Waschwasser mit Fe(III)-Ionen keine Spur von Rotfärbung mehr ergab. Man muss also annehmen, dass sich ein Teil des gebundenen Formaldehyds in besonders lockerer Bindung befindet, die schon bei Zimmertemperatur durch Wasser langsam gespalten wird. Wir kommen auf diese Frage in einer späteren Publikation zurück. Der Prozess des blossen Auswaschens geht allmählich in den der Abspaltung der locker gebundenen Anteile über, und man muss sich deshalb fragen, wie weit man die Behandlung mit Waschwasser treiben will. Das vollständig erschöpfende Auswaschen, wie es beschrieben wurde, ist ausserordentlich zeitraubend; zudem gehen gegen Schluss nur noch sehr geringe Mengen Formaldehyd ab. Wir haben alle unsere Gerbproben, bei denen nichts anderes vermerkt wird, solange ausgewaschen, bis das Waschwasser nach einstündiger Berührung mit dem Casein keine positive Reaktion nach *Rimini* und *Shryver* mehr gab. Wir bezeichnen solche Präparate im folgenden als „normal“ ausgewaschen. Um diesen Zustand zu erreichen, musste immerhin je nach Art der Gerbung bis zu 12 Tage ausgewaschen werden.

Der Mengenanteil des chemisch gebundenen, aber durch Wasser abspaltbaren Formaldehyds scheint nicht unbeträchtlich zu sein. Eine ungefähre Vorstellung davon vermittelt folgender Versuch:

Eine Caseinprobe, die 24 Stunden mit 38-proz. Formaldehyd gegerbt worden war, wurde 1½ Stunden kontinuierlich mit dest. Wasser ausgewaschen. Nach dieser Zeit dürfte ein blosses Auswaschen ungefähr beendet sein. Die Hälfte des Präparates (38 Ia) wurde getrocknet, die andere Hälfte (38 I) wurde nun „normal“ ausgewaschen, was 12 Tage in Anspruch nahm. Die Analyse der Präparate ergab folgende Werte:

$$38 \text{ Ia} = 2,59\% \text{ CH}_2\text{O}$$

$$38 \text{ I} = 1,91\% \text{ CH}_2\text{O}$$

$$\text{Differenz} = 0,68\% \text{ CH}_2\text{O} = 35,6\% \text{ des fest gebundenen Anteiles.}$$

Diese Zahlen zeigen sehr deutlich, wie stark der Formaldehyd-gehalt gegerbter Caseinproben von der Dauer des Auswaschens abhängt, ein Umstand, der beim präparativen Arbeiten unbedingt beachtet werden muss.

Die Analyse auf Formaldehyd-gehalt der fertigen, lufttrockenen Präparate wurde nach der von uns ausgearbeiteten Methode¹⁾ der Destillation mit verdünnter Phosphorsäure durchgeführt. Zuvor wurde der Trockengehalt der Proben bestimmt, und zwar durch Trocknen im Hochvakuum (0,04—0,06 mm Hg) bei Zimmertemperatur neben Phosphor-pentoxyd bis zur Gewichtskonstanz, die jeweils nach 2 Tagen erreicht war²⁾. Die Analysen wurden stets doppelt ausgeführt.

¹⁾ l. c.

²⁾ Bevor man mit den Proben ins Hochvakuum geht, müssen sie einige Stunden im Wasserstrahlvakuum (14—20 mm) neben konz. Schwefelsäure vorgetrocknet werden. Sonst bläst das im Hochvakuum zuerst sehr rasch verdampfende Wasser einen Teil des Caseinpulvers aus dem Wägegglas heraus.

Tabelle 1 gibt an, wieviel Formaldehyd vom Casein (eigenes Präparat) aus 0,2-, 0,5-, 2-, 10- und 38-proz. Formaldehydlösung in verschiedenen Zeiten gebunden wurde. Die Zimmertemperatur betrug während der ganzen Versuchsreihe $17^{\circ} \pm 2^{\circ}$.

Tabelle 1.

Die Formaldehydbindung des Caseins bei der Härtung mit Formaldehydlösungen verschiedener Konzentration.

Zeichen des Präparates	Konzentration der Gerblösung in %	Gerbzeit in Tagen	% CH ₂ O ber. auf Trocken-casein
0,2 I	0,2	1	0,19
0,2 II	0,2	9	0,69
0,2 III	0,2	28	1,05
0,5 I	0,5	1	0,42
0,5 II	0,5	9	1,34
0,5 III	0,5	28	1,67
2 I	2	1	1,14
2 II	2	9	1,80
2 III	2	28	1,95
10 I	10	1	1,80
10 II	10	9	1,99
10 III	10	28	2,33
38 I	38	1	1,91
38 II	38	9	2,37
38 III	38	28	3,15

Die dazu gehörende Fig. 1 gibt die Verhältnisse graphisch wieder. Bemerkenswert ist die anfangs sehr rasche Zunahme des gebundenen Formaldehyds. Die Kurven nähern sich aber nicht asymptotisch

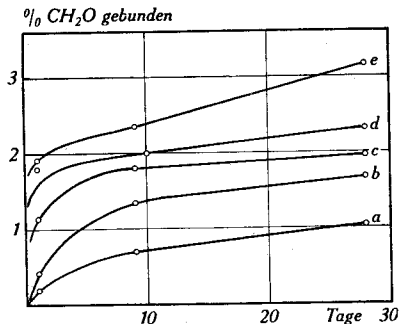


Fig. 1.

Zeitlicher Verlauf der Nassgerbung bei verschiedenen Konzentrationen der Formaldehydlösung (a = 0,2, b = 0,5, c = 2, d = 10, e = 38%).

einem Grenzwert, vielmehr scheint die Reaktion ungefähr von zehn Tagen an ziemlich gleichförmig fortzuschreiten und ist auch nach 4 Wochen noch keineswegs beendet. Nach den Kurvenbildern müssen

sich hier — besonders klar bei den höher konzentrierten Lösungen — zwei ganz verschiedene Reaktionen überlagern, nämlich eine rasch verlaufende, die nach 10 Tagen praktisch beendet ist, und eine sehr viel langsamere verlaufende, bei der die Grösse des Umsatzes innerhalb der betrachteten Zeitspanne proportional der Zeit ist. Das Kurvenbild soll später eingehender diskutiert werden, wenn wir uns mit der Bindungsart des Formaldehyds befassen.

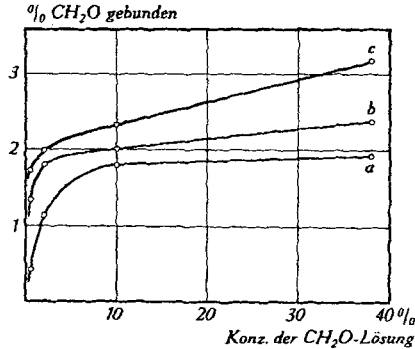


Fig. 2.

Die Formaldehydbindung des Caseins nach 1 (a), 9 (b) und nach 28 (c) Tagen in Abhängigkeit von der einwirkenden Formaldehydkonzentration.

Trägt man den gebundenen Formaldehyd in Abhängigkeit von der Konzentration der Gerblösung für die drei verschiedenen Zeitdauern auf, so zeigt sich, dass die Reaktion bei Steigerung der Konzentration von 0,2 auf 10% sehr stark beschleunigt wird (Fig. 2). Geht man mit der Konzentration noch höher hinauf (38%), so wird dadurch nicht sehr viel erreicht, was bei der technischen Durchführung der Formaldehydgerbung zu beachten ist. *J. H. Highberger* und *F. O'Flaherty*¹⁾ fanden ähnliche Verhältnisse bei der Formaldehydgerbung von Kollagen. Sie erklären die verhältnismässig geringe Wirksamkeit konzentrierter Formaldehydlösung damit, dass in ihr ein beträchtlicher Teil des Formaldehyds nicht monomer, sondern polymerisiert in Form von Polyoxymethylenhydraten vorliegt. Die letzteren sollen mit dem Protein nicht reagieren. Wir werden später an Hand eigener Versuche zeigen, dass es in der Tat sehr unwahrscheinlich ist, dass Casein Polyoxymethylenhydrate bindet.

II. Die Gerbung mit gasförmigem Formaldehyd.

Im Gegensatz zu allen anderen gebräuchlichen Gerbmitteln kann der Formaldehyd nicht nur in wässriger Lösung, sondern auch als Gas zur Anwendung gebracht werden. Dieser Umstand bietet interessante Möglichkeiten. Beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen befindet sich das zu gerbende Proteingel während der Gerbung natür-

¹⁾ *J. Int. Soc. Leather Trades Chem.* **23**, 549 (1939).

lich notwendigerweise immer in einem mehr oder weniger stark gequollenen Zustand. In der Gerberei wird dem Quellungszustand der Blößen bekanntlich viel Aufmerksamkeit geschenkt, denn man weiss, dass er für den Verlauf und das Resultat der Gerbung von grosser Bedeutung ist. Mit Formaldehyd hat man die extreme Möglichkeit, die Gerbung mit einem ungequollenen, ja beliebig trockenen Proteingel durchzuführen. Man braucht ja nichts anderes zu tun, als das lufttrockene Eiweiss in eine formaldehydhaltige Atmosphäre zu bringen. Der Formaldehyd diffundiert dann allmählich in das Protein hinein und bewirkt dort die Gerbung. Es scheint möglich, dass auf solche Weise durch die Gerbung eine besonders dichte Struktur fixiert wird, was dazu führen müsste, dass mit der Gasgerbung ein Protein von geringerer Quellfähigkeit erhalten werden kann als mit der Nassgerbung.

Zur Abklärung dieser Frage, die nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch interessant ist, wurde eine Reihe solcher gasgegerbter Präparate hergestellt.

Herstellung der gasgegerbten Caseine.

Auf Papier in dünner Schicht ausgebreitete Caseinproben wurden in kleinen Exsikkatoren über Schalen mit genügend konzentrierter Formaldehydlösung aufbewahrt. Wir benutzten

- 1) käuflichen 38-proz. Formaldehyd. Dieser besitzt noch einen beträchtlichen Wasserdampfdruck, der jedenfalls über demjenigen liegt, der normalerweise in der Zimmerluft herrscht. Wir bezeichnen diese Art der Gerbung als „feuchte Gasgerbung“;
- 2) eine Mischung, hergestellt durch Auflösen von 26 g wasserfreiem Calciumchlorid in 100 cm³ 38-proz. Formaldehyd. Der Calciumchloridzusatz hatte den Zweck, den Wasserdampfdruck der Lösung herabzusetzen („trockene Gasgerbung“).

Nach bestimmter Zeit wurden die Proben herausgenommen und 6 Tage immer noch ausgebreitet an der Luft liegen gelassen, damit der bloss absorbierte Formaldehyd abgegeben werden konnte. Nach dieser Zeit war der zuerst sehr starke Formaldehydgeruch vollständig verschwunden. Diese Behandlung ist allerdings eine willkürliche, denn die Verhältnisse sind ähnlich wie beim Auswaschen der nassgegerbten Proben. Bei noch längerem Liegen an der Luft oder auch beim Auswaschen verlieren diese gasgegerbten Proben weiter Formaldehyd, der wohl nicht mehr nur absorbiert war.

Wir machten später folgenden Versuch mit einem Präparat, das 50 Tage trockene Gasgerbung erlitten hatte. Nach 6tägigem Liegen an der Luft hatte die völlig geruchlose Probe einen Formaldehydgehalt von 3,22%. Nach 3 weiteren Wochen an der Luft war dieser auf 2,31% gesunken. Jetzt wurde noch erschöpfend mit Wasser ausgewaschen. Die Analyse ergab nur noch 1,81%.

Dass auch beim Liegen an der Luft, gleich wie beim Auswaschen, so lange Formaldehyd abgegeben wird, braucht nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass gegerbtes, lufttrockenes Casein bei einer relativen Feuchtigkeit der Atmosphäre von 60—70% immer noch 12% Wasser enthält.

Dieses Wasser, das auch im scheinbar trockenen Proteingel enthalten ist, ermöglicht nicht nur die Abspaltung grosser locker gebundener Formaldehydanteile, sondern erleichtert auch das Abdiffundieren des Aldehyds aus dem Inneren der Gelteilchen, sei er nun gebunden oder bloss absorbiert gewesen.

Umgekehrt wird Formaldehyd aus der Gasphase um so schneller aufgenommen, je mehr Feuchtigkeit das Casein enthält. Dies zeigt sich sehr deutlich, wenn man den zeitlichen Verlauf der Gerbung über gewöhnlicher und mit Calciumchlorid versetzter Formaldehydlösung vergleicht (Tab. 2, Fig. 3). Völlig trockenes Casein, das in einem Exsikkator neben konz. Schwefelsäure und Paraformaldehyd aufbewahrt wird, wird innerhalb der beobachteten Zeiten nur oberflächlich angegerbt.

Tabelle 2.
Zeitlicher Verlauf der Gasgerbung.

Zeichen des Präparates	Gerbzeit in Stunden	% CH ₂ O im gehärteten Casein	
		I 38-proz. Formaldehyd	II 38-proz. Formaldehyd + CaCl ₂
G 5 M	5	1,82	0,98
G 20 M	20	2,77	2,00
G 30 M	30	2,88	2,29

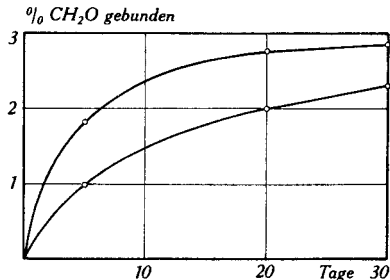


Fig. 3.
Zeitlicher Verlauf der Gasgerbung
(obere Kurve mit 38-proz. Formaldehyd, untere Kurve dito mit CaCl₂).

Die Zeitkurven für die Gasgerbung haben im übrigen erwartungsgemäss eine ähnliche Form wie die für die Nassgerbung. Wie nicht anders möglich, verläuft die Gerbung in den Dämpfen des Formaldehyds weniger rasch als in der Lösung selbst.

Die in Fig. 3 wiedergegebenen Kurven beziehen sich auf das staubfeine Casein von *Merck*. Die Gasgerbung des grobkörnigen eigenen Präparates verlief etwas langsamer, sonst aber analog.

Zusammenfassung.

Für nachfolgende Untersuchungen wurde eine Reihe formaldehydgehärteter Caseinpräparate hergestellt. Die Härtung geschah einerseits durch Einlegen in Formaldehydlösungen verschiedener Konzentration, andererseits durch Einwirkenlassen von Formaldehyddämpfen auf trockenes Casein („Gasgerbung“). In beiden Fällen wurde der zeitliche Verlauf der Formaldehydbindung über 30 Tage verfolgt. Dieselbe hat sich am Schlusse dieser Zeit stark verlangsamt, ein Endwert für die gebundene Formaldehydmenge ist jedoch noch nicht erreicht. Es wurde gefunden, dass der Formaldehydgehalt der Präparate zudem stark davon abhängt, wie lange dieselben nach der Härtung ausgewaschen werden (Versuche bis 24 Tage), resp. wie lange man sie — nach der Gasgerbung — an der Luft liegen lässt.

Bern, chemisches Institut der Universität,
Organische Abteilung.

109. Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd.

IV. Der Einfluss der Formaldehydgerbung auf das Quellungsvermögen des Caseins¹⁾

von Hs. Nitschmann und H. Hadorn.

(4. V. 43.)

Über die Quellung im allgemeinen und die der Proteine im besonderen ist ausserordentlich viel gearbeitet worden²⁾. Trotzdem ist es heute noch nicht möglich, alle Erscheinungen theoretisch einheitlich und widerspruchsfrei zu deuten. Auch die Quellung des Caseins ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. So haben *J. R. Katz*²⁾, ferner *R. Fricke* und *J. Lücke*³⁾ Dampfdruckisothermen des Caseins aufgenommen. Jedoch ist uns nicht bekannt, dass ähnliche Messungen schon an mit Formaldehyd gehärtetem Casein ausgeführt worden sind.

Praktisch besonders wichtig ist natürlich die maximale Quellung, wie sie sich in gesättigtem Wasserdampf oder schneller noch beim Einlegen in Wasser einstellt. Aber gerade die exakte Bestimmung dieser Werte stösst, wie gleich noch gezeigt wird, auf erhebliche Schwierigkeiten. Dampfdruckisothermen dagegen können verhältnismässig leicht aufgenommen werden. Wir stellten uns die Aufgabe,

¹⁾ III. Mitteilung: *Helv.* **26**, 1075 (1943).

²⁾ Zusammenfassende Darstellungen: *J. R. Katz*, „Die Quellung“, *Ergebn. exakt. Naturw.* **3**, 372 (1924); *W. Pauli* und *Valkó*, *Kolloidchemie der Eiweisskörper*, S. 207 (1933).

³⁾ *Z. El. Ch.* **36**, 308 (1930).