

24. Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd.

VII. Über die Wirkung erhöhter Temperatur (70°) auf den Verlauf der Härtung

von Hs. Nitschmann und H. Lauener.

(21. XII. 45.)

Die Härtung des Caseins bei der Herstellung von Kunsthorn geschieht mit 5-proz. Formalinlösung bei Zimmertemperatur. Über die optimalen Temperaturbedingungen bei der Härtung von Caseinfasern ist aus der Literatur Genaueres nicht zu entnehmen. Man findet aber Hinweise darauf, dass in gewissen, Caseinfasern erzeugenden Werken zuerst bei 30° und dann noch bei 70° gehärtet wird bzw. wurde¹⁾. Es schien deshalb von Interesse, den Einfluss höherer Temperatur auf den Betrag der Formaldehydbindung zu ermitteln. Sodann sollte der Einfluss der Heissgerbung auf das Quellungsvermögen festgestellt werden, weil dasselbe ein gutes Mass für die Stärke des Gerbefektes darstellt. Dass derselbe keineswegs gleichmässig mit dem Formaldehydgehalt des Präparates ansteigt, ist in der IV. Mitteilung²⁾ gezeigt worden. Es ist kaum nötig, darauf hinzuweisen, wie wichtig die Quellfestigkeit bei Kunststoffen und Fasern für die mechanische Festigkeit in der Nässe ist.

Wir haben uns auch bei der Heissgerbung zuerst mit dem Problem der analytischen Bestimmung des gebundenen Formaldehyds beschäftigt. In unserer II. Mitteilung gaben wir eine Analysenvorschrift für bei 70° gehärtetes Casein an³⁾. Auf Grund der Beobachtung, dass heiss gegerbtes Casein am Ende der zweistufigen Destillation noch nicht gelöst ist und somit offenbar noch Gerbstoff, d. h. Formaldehyd, enthält, empfahlen wir eine weitere Destillation mit stärkerer Phosphorsäure. Tatsächlich gelingt es so, am Schlusse ein formaldehydfreies Destillat zu erhalten. Testversuche mit dosierten Formaldehydmengen sind damals nicht gemacht worden. Wir haben solche nachgeholt, nachdem wir die prinzipiellen Schwierigkeiten, die sich der Analyse stark gegerbter Präparate entgegenstellen, erkannt hatten (vgl. die vorangehende Mitteilung VI).

0,2 g Casein wurden in *Erlenmeyer*-Kolben mit Glasstopfen mit 5 cm³ 2-proz. Formaldehydlösung versetzt. Die Proben wurden während 24 Stunden in einen Thermostaten von 70° gebracht. Solche Ansätze wurden auf verschiedene Arten destilliert (2- bis 4-stufig, Phosphorsäure wechselnder Konzentration, variierte Dauer). Es bestätigte sich, dass man die besten Resultate erhält, wenn man möglichst lange mit verdünnter Phosphorsäure und erst zuletzt mit konz. Phosphorsäure destilliert. Die in der II. Mitteilung ge-

¹⁾ Franz, Riederle, Fleischmann und Winkler, J. pr. [2] **160**, 133 (1942).

²⁾ Helv. **26**, 1084 (1943).

³⁾ Helv. **26**, 1069 (1943).

gebene Vorschrift ergab Resultate, die nicht viel zu wünschen übrig liessen¹). Von 100,5 mg zugesetztem Formaldehyd wurden nur 0,2 bis 1,6% nicht übergetrieben. Das Defizit liess sich auf null herabsetzen, wenn bei der 1. und 2. Destillation noch mehr Wasser (je 200 cm³) zugesetzt wurde. Nun können allerdings Formaldehydverluste, die bei diesen Bestimmungen innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0,5\%$) liegen, von dem an das Casein gebundenen Formaldehyd einen recht beträchtlichen Anteil ausmachen. Dieses Bedenken gegen den Wert solcher Testversuche wurde früher²) für die Kaltgerbung, nicht aber für die Heissgerbung widerlegt. Dazu kommt noch, dass bei diesen Versuchen die Formaldehydlösung ziemlich verdünnt (2-proz.) war, so dass die Gerbung trotz der Temperatur von 70° nicht sehr stark ausfiel.

Bei Präparaten, bei denen die Heissgerbung mit konzentriertem Formaldehyd durchgeführt worden war, mussten wir leider feststellen, dass eine quantitative Abspaltung des Formaldehyds in der Tat überhaupt nicht mehr möglich ist. Dies zeigte sich bei folgender Versuchsreihe, bei der mit Formaldehydgas gegerbt wurde.

In Wäggläsern wurde je 1—1,2 g Casein eingewogen und durch Trocknung im Hochvakuum der Trockengehalt genau bestimmt. Die Gerbung wurde in einem in einem Wasserthermostaten versenkten Konservenglas, dessen Deckel mit einem Glashahn versehen war, durchgeführt. Zur Entwicklung der Formaldehydatmosphäre diente wie früher eine Lösung von 26 g CaCl₂ in 100 cm³ 38-proz. Formalin. Vor dem Einsetzen in den Thermostaten wurde das Konservenglas evakuiert. Dadurch wurde neben der Dichtigkeit des Gefässes ein rascheres Diffundieren des Formaldehyds erreicht. Nach Abbruch der Gerbung, die über 24 und 5 mal 24 Stunden ausgedehnt wurde, wurden die Proben zur Abgabe des adsorbierten Formaldehyds unter Staubschutz offen aufbewahrt. Es dauerte 10 Wochen, bis die Proben nicht mehr nach Formaldehyd rochen. Nach erneuter Trocknung im Hochvakuum konnte die durch die Gerbung erzielte Gewichtszunahme bestimmt werden. Ausserdem wurde an den Proben eine Formaldehydbestimmung mit der eben erwähnten 3-stufigen Phosphorsäuredestillation durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 niedergelegt.

Tabelle 1.

Gerbdauer in Stunden	Gewichtszunahme in % Gegerbtes Cas. = 100%	HCHO-Gehalt gefunden in %	Fehlbetrag in %
24	6,35	5,85	0,50%
24	6,38	5,89	0,49%
5 × 24	10,63	6,03	4,60%
5 × 24	10,65	6,07	4,58%

Die Zahlen zeigen, dass die Menge des abspaltbaren Formaldehyds umso mehr hinter der gravimetrisch bestimmten Gewichtszunahme, die das Präparat bei der Gerbung erlitten hat, zurückbleibt, je länger gegerbt wurde. Wenn der Formaldehyd quantitativ abspaltbar wäre, so müsste die Gewichtszunahme kleiner sein als der Analysenwert, da — wie wir früher gezeigt haben³) — ein Teil

¹) 1. Destillation nach Zusatz von 15 cm³ 1-m. H₃PO₄ + 150 cm³ H₂O, 2. Destillation nach Zusatz von 60 cm³ H₂O, 3. Destillation nach Zusatz von 15 cm³ konz. H₃PO₄ + 120 cm³ H₂O.

²) Helv. **26**, 1069 (1943).

³) Helv. **27**, 299 (1944).

des Formaldehyds stets unter Kondensation von Wasser gebunden wird. Die Versuche beweisen somit, dass es bei Präparaten, die eine sehr kräftige Heissgerbung erfahren haben, unmöglich ist, den gebundenen Formaldehyd quantitativ abzuspalten und analytisch zu erfassen. Die Formaldehyddefizite können sehr gross werden (bei 5-tägiger Gasgerbung bei 70° ca. 80% des Analysenwertes). Die Frage, wie der nicht abspaltbare Formaldehyd ans Protein gebunden ist, wurde nicht weiter verfolgt. Am wahrscheinlichsten ist es wohl, dass der Formaldehyd am Peptidstickstoff des Tryptophans und des Histidins angreift und unter Kondensation einen neuen 6-Ring schliesst, dessen Bildung für die freien Aminosäuren durch verschiedene Autoren absolut sichergestellt worden ist¹⁾. Dass die Bildung dieses 6-Ringes irreversibel ist, ist ebenfalls bekannt.

Man kann auch hier wieder das bei der Analyse auftretende Formaldehyddefizit, das bei 5-tägiger Heissgerbung mindestens 5 g CH₂O pro 100 g Casein beträgt, mit dem maximalen Bindungsvermögen der beiden Aminosäuren Tryptophan und Histidin vergleichen. Unter der Annahme, dass 100 g Casein 2 g Tryptophan und 5,9 g Histidin-anhydrid enthalten²⁾ und dass beide Aminosäuren je 1 Mol Formaldehyd binden, errechnet man 3,22 g CH₂O pro 100 g Casein in irreversibler Bindung. Nimmt man an, dass das Tryptophan 2 Mole Formaldehyd bindet, so erhöht sich dieser Wert doch nur auf 3,87 g. Es scheint also sicher, dass noch andere Reaktionen ausser der genannten mit Tryptophan und Histidin an der irreversiblen Fixierung des Formaldehyds schuld sind; welche, ist vorläufig unbekannt.

Tabelle 2.

Präparat	CH ₂ O-Gehalt %	H ₂ O-gehalt in g/100 g feuchtes Casein bei		Quellungsvol. in 0,1-n. NaOH, cm ²
		82,6% rel. Luft- feuchtigkeit	94,4% rel. Luft- feuchtigkeit	
Casein C	0	18,58	24,32	gelöst
C, 28 Tage 18°	3,75	17,85	22,68	1,7
C, 1 Tag 70°	> 6,4	17,83	22,40	1,9
C, 5 Tage 70°	> 10,6	17,75	22,38	2,1

Die Erwartung, dass die heissgegerbten Caseinpräparate mit ihren ausserordentlich hohen Formaldehydgehalten durch eine besonders geringe Quellfähigkeit ausgezeichnet sein würden, fand keine Bestätigung. Die Wasserbindung in feuchter Atmosphäre war fast

¹⁾ Diesbezüglich siehe die vorhergehende Mitteilung VI.

²⁾ Die beiden Werte sind die höchsten, welche in der Literatur gefunden wurden.

genau dieselbe wie bei kaltgegerbten Präparaten, während das Quellungsvolumen in 0,1-n. NaOH bei den heissgegerbten Präparaten sogar etwas grösser war¹⁾.

Mit diesen Ergebnissen steht in Einklang, dass wir die Nassreissfestigkeit von Caseinfasern durch eine Nachhärtung bei 70° nicht zu verbessern vermochten; es trat im Gegenteil eine Verschlechterung ein.

Die verwendeten Caseinfasern waren bei gewöhnlicher Temperatur mit Formalin vorgegerbt worden. Sie wurden für verschiedene Zeiten einer zusätzlichen Formaldehydgasgerbung bei 70° unterworfen. Nachstehend die resultierenden Nassreissfestigkeiten in willkürlichen Verhältniszahlen.

Gerbdauer in Tagen	Nassreissfestig- keiten
0	14,7
1	9,1
2	7,6
3	7,2
4	6,2

Dieser enorme Abfall der Nassreissfestigkeit ist erstaunlich und schwer zu deuten. Man wird den Grund in irgendeiner Auflockerung der micellaren Struktur der Caseinfaser zu suchen haben.

Zum Schluss sei noch eine Versuchsreihe wiedergegeben, in der die Verminderung der Quellbarkeit von Desaminocasein²⁾ bei der Heissgerbung ermittelt wurde.

	CH ₂ O-gehalt in %	Quellungsvol. in 0,1-n. NaOH cm ²
Desaminocasein	0	8,3
„ 28 Tage Gasgerb., 18°	3,3	4,3
„ 1 Tag Gasgerb., 70° .	ca. 5,4 ³⁾	2,7
„ 5 Tage Gasgerb., 70°.	ca. 8,3 ³⁾	2,4

Die enorme Quellung des Desaminocaseins, welche fast einer Lösung gleichkommt, wird durch die 28 tägige Gasgerbung beträchtlich herabgesetzt. Dieser Abfall dürfte dadurch begründet sein,

¹⁾ Diese Messungen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie in Helv. **26**, 1085 und 1088 (1943) beschrieben. Die Quellungsvolumina wurden nach 24 Stunden an 0,25 g Casein bestimmt.

²⁾ Herstellung siehe Helv. **27**, 201 (1944).

³⁾ Auch hier muss die Gewichtszunahme als ungefähres Mass für den Formaldehyd-gehalt dienen.

dass das Desaminocasein immer noch geringe Reste von freien Aminogruppen enthielt. Bemerkenswerter noch ist der zusätzliche Gerbéffekt (Verminderung der Quellung von 4,3 auf 2,4), der hier in der Hitze erreicht wird. Für diesen Effekt gibt es kaum eine andere Erklärung, als dass die alkoholischen OH-Gruppen, welche bei der Desaminierung eingeführt worden sind, in der Hitze zu einer Brückenbindung mit dem Formaldehyd befähigt sind. Das Quellungsvolumen bleibt allerdings noch wesentlich über demjenigen eines kaltgegerbten Normalcaseins.

Zusammenfassung.

Es wurde das Formaldehydbindungsvermögen des Caseins bei 70° verfolgt. In 5 Tagen übersteigt dasselbe 10%. Als ungefähres Mass musste die Gewichtszunahme des Caseins bei der Gerbung dienen, denn es erwies sich bei den heissgegerbten Präparaten als unmöglich, den gebundenen Formaldehyd quantitativ abzuspalten und zu bestimmen. Ein Teil bleibt irreversibel an das Casein fixiert. Der in der Hitze zusätzlich aufgenommene Formaldehyd bewirkt, verglichen mit der Kaltgerbung, keinen erhöhten Gerbéffekt, gemessen durch die Quellungsverminderung bei Caseinpulver und durch die Nassreissfestigkeit bei Caseinfasern.

Bern, Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie.

25. Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd.

VIII. Versuche mit Acetylcasein

von Hs. Nitschmann und H. Lauener.

(21. XII. 45.)

In der V. Mitteilung¹⁾ haben wir auf die Bedeutung der freien NH₂-Gruppen für die Formaldehydhärtung hingewiesen. Es wurde dort neues Beweismaterial für die auch von anderen Autoren vertretene Ansicht beigebracht, dass die freien Aminogruppen unbedingt erforderlich sind, wenn der Formaldehyd eine eigentliche Gerbwirkung (Aufhebung der Löslichkeit in Alkalien, starke Verminderung der Quellfähigkeit) ausüben soll. Casein wurde durch Behandeln mit salpetriger Säure desaminiert. An diesem Desaminocasein wurde gezeigt, dass es bei der Formaldehydgerbung in der Kälte für jede entfernte Aminogruppe 1 Mol CH₂O weniger bindet. Zudem bindet es nur unter Anlagerung, während gewöhnliches

¹⁾ Helv. 27, 299 (1944).