

Sutermeister - Brühl

Das Kasein

Das Kasein

Chemie und technische Verwertung

Von

Edwin Sutermeister

Deutsche Bearbeitung

von

Dr. Ernst Brühl

Chemiker und öffentlich bestellter
Wirtschaftsprüfer

Mit 40 Textabbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1932

ISBN 978-3-662-27728-7
DOI 10.1007/978-3-662-29218-1

ISBN 978-3-662-29218-1 (eBook)

Alle Rechte, insbesondere
das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Vorwort zur deutschen Ausgabe.

Das vorstehende Werk gehört zu einer Reihe von Monographien, welche die amerikanische chemische Gesellschaft veröffentlicht hat. Eine ausführliche Arbeit über Kasein schien den Herausgebern notwendig, weil kein einschlägiges anderes Werk vorhanden war. Es entstand unter der Mitarbeit zahlreicher amerikanischer staatlicher und privater Fachleute und Laboratorien. Die einzelnen Kapitel wurden von besonders ausgewählten, amerikanischen Fachleuten verfaßt, die nachstehend genannt werden:

- G. H. Brothel, Rohm und Haas, Philadelphia (Kap. 6).
- F. L. Browne, Chemiker im U.S.A. Forest Products Laboratory, Madison (Wis.) (Kap. 7).
- A. O. Dahlberg, Golden State Milk Products Co. San Francisco (Cal.) (Kap. 3).
- R. A. Gortner, Professor der Biochemie, Universität Minnesota (Kap. 1).
- P. Masucci, Chefchemiker, H. K. Mulford Co., Philadelphia (Kap. 8).
- L. A. Olney, Professor der Färbereichemie, Lowell (Mass) (Kap. 10).
- H. A. Schuette, Professor, Universität Wisconsin, Madison (Kap. 9).
- F. L. Seymour - Jones, Englewood N. J. (Kap. 10).
- E. Sutermeister, Chefchemiker, S. D. Warren Company, Westbrook (Me.) (Kap. 5, 10, 12).
- A. H. Warth, Chefingenieur, Crown Cork und Seal Co., Baltimore (Kap. 11).
- J. A. Wilson, Chefchemiker, A. F. Gallun & Sons, Milwaukee (Kap. 2).

Bei der Übertragung ins Deutsche wurde die Einteilung des Originals trotz mancher Wiederholungen beibehalten. Einen erfahrenen Praktiker über sein Spezialgebiet, so wie er es überschaut, sprechen zu lassen, schien wichtiger.

Gemäß den seit dem Erscheinen des amerikanischen Buches auf einzelnen Gebieten gemachten Fortschritten wurde der Inhalt ergänzt. Dabei wurden die europäischen und im besonderen die deutschen Verhältnisse in erster Reihe berücksichtigt. Dementsprechend wurden nicht nur die amerikanischen Bezeichnungen, Gewichte usw. umgerechnet, sondern auch die Maschinen werden in deutschen Ausführungsarten vorgeführt. Bei den analytischen Angaben sind die deutschen Methoden, speziell die des RAL, in den Vordergrund gestellt worden.

Angesichts der großen Bedeutung, welche die Industrialisierung der Landwirtschaft für Deutschland und wohl überhaupt für ganz Mitteleuropa hat, spielt die Frage der besten Verwertung der Molkereierzeugnisse eine sehr wichtige Rolle. Man übersieht häufig, daß die deutsche Milch- und Molkereierzeugung einen höheren Geldwert darstellt als alle schwerindustriellen Rohprodukte zusammen.

Verlagsbuchhandlung und Bearbeiter glauben daher, mit vorliegender Ausgabe des Sutermeister den deutschen Interessenten ein zweckmäßiges Hilfsmittel zu geben.

Berlin, im Februar 1932.

Dr. Ernst Brühl.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I. Chemie des Kaseins		
Ist Kasein eine einheitliche Substanz? 4 Elementaranalyse und Äquivalentgewicht 5 Aminosäuren im Kasein 6 Stickstoffverteilung im Kasein 9 Sind die Kaseine aus der Milch verschiedener Säugetiere identisch? 11 Parakasein 12 Rezemisiertes Kasein 14 Einwirkung der Halogene auf Kasein 15 Chlorprodukte S. 16. — Bromprodukte S. 17. — Jodprodukte S. 17.	Desaminokasein 18 Nitrokasein 19 Methylkasein 19 Aldehydkasein 20 Oxydationsprodukte aus Kasein . . . 21 Kasein und Schwefelkohlenstoff . . . 22 Abbauprodukte des Kaseins 23 Paranuklein und Paranukleinsäure aus Kasein S. 23. — Alkalische Abbauprodukte des Kaseins S. 25. — Schutzkolloide: Protalbinsäure und Lysalbinsäure S. 26. Literatur 26	
II. Physikalische Chemie des Kaseins		
Isoelektrischer Punkt 29 Löslichkeit 30 Das Donnan-Gleichgewicht 31 Quellung und Lösung in Salzsäure S. 34. — Einwirkung von Salzen S. 36. — Osmotischer Druck S. 37. — Membranpotentiale S. 40.	Viskosität 42 Ionenbeweglichkeit 43 Allgemeine Nachbemerkung 44 Literatur 44	
III. Herstellung von Kasein		
Apparatur		
Fällgefäße S. 46. — Pressen S. 48. — Mühlen S. 51. — Eintragen des gemahlten Quargs in die	Trockenvorrichtung S. 53. — Trockenapparate S. 53. — Erzeugung der Warmluft S. 61.	
Fällungsverfahren für Kasein		
Milchsäure (Eigensäure) 61 Ejektormethode für Milchsäurekasein 63 Schwefelsäurekasein 64 Preßquarg 64 Erhitzter Quarg 66 Salzsäurekasein 66 Preßquarg 66 Erhitzter Quarg 67 Körniger Quarg 67 Kontrolle des Säuregrades (p _H) S. 68. — Fällendes Quarges	S. 69. — Waschen des Quarges S. 71. — Pressen und Trocknen S. 71. Labkasein 72 Fällung des Quarges 72 Pressen und Trocknen 73 Buttermilchkasein 73 Buttermilchkasein von süßem Rahm 74 Kasein aus saurer Buttermilch . . . 75 Andere Fällmittel 75	
Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und Güte des Kaseins in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode.		
Bei Selbstsäuerung 76 Mit Mineralsäuren gefälltes Kasein 77 Kasein aus körnigem Quarg 78	Labkasein 78 Buttermilchkasein 78 Allgemeines 79	

	Seite
Absolut reines Kasein	79
Apparatur 80	Verarbeitung 81
Säure 80	Asche- und Phosphorgehalt 82
Fällung des koagulierten Kaseins, verbesserte Methode 80	
Nährkasein	84
Literatur	85
IV. Kasein in Anstrichmitteln 85	
Anstricharten 85	Prüfung von Kaseinfarben 94
Pigmentarten 86	Physikalische bzw. praktische Proben 95
Farbträger 87	Liefervorschriften 96
Trockenmittel 87	Physikalische Eigenschaften von Kaseinanstrichen 97
Verdünnungsmittel 87	Handelsübliche Außenfarben 98
Geschichtliches 88	Zinkweißkaseinfarben 98
Statistik 88	Ölhaltige Kaseinfarben 98
Kaseinfarben 89	Latexkaseinfarben 99
Schlemmkreide 89	Spezialfarben 99
Kalk bzw. Kalkhydrat 90	Herstellung von Kaseinanstrich- mitteln 100
Weißer Farbkörper 91	Verpackung 101
Farbkörper 91	Literatur 101
Bindemittel 92	
Kaseinsorten 92	
Unlöslichmachen 93	
Mengenverhältnis zwischen Kalk und Kasein 93	
V. Kasein in der Papierindustrie 101	
Kunstdruckpapier 101	Streichen des Papiers 111
Klebstoffe 102	Schaumbildung 112
Geschichtliches 103	Fehler im Kasein 113
Überziehen 104	Konservierungsmittel 114
Auflösen des Kaseins 105	Wasserfestmachen 115
Alkalien 106	Sonstige Anwendung des Kaseins 116
Fabrikationsvorschriften 108	Kaseinarten 118
Herstellung der Streichmischung 109	Literatur 121
Mineralische Zusätze 110	
VI. Kunsthorn (plastische Massen) aus Kasein 121	
Geschichtliches 122	Charakteristische Eigenschaften 140
Herstellungsverfahren 124	Praktische Anwendungen 144
Chemie des Prozesses 137	Literatur 147
VII. Kaseinleim 148	
Arten von Leim 149	
Wasserbeständige Leime 152	Allgemeine Beschreibung von Ka- seinleimen 154
Chemie des Kaseinleims 156	
Leime mit reversibler Gelbildung 157	Verschiedene Zusätze zum Kasein- leim 173
Leime mit irreversiblen Gel 164	
Einfluß der Rohstoffqualität auf die Leimeigenschaften 175	
Kaseinsorten 175	Wasserglasarten 178
Kalkqualität 178	

Inhaltsverzeichnis.

VII

	Seite
Technische Verwendung von Kaseinleim in der Holzverarbeitung	178
Mischung	179
Auftragen des Leimes	181
Leimeigenschaften und Pressung	182
Preßzeit	185
Technische Prüfung von Kaseinleimen	186
Deutschland	186
Vereinigte Staaten von Nordamerika	192
Anwendung des Kaseinleimes	195
Holzbearbeitungsindustrie	195
Andere Industrien	197
VIII. Kasein in der Medizin	199
Geschichtliches	199
Kasein in Nährpräparaten	201
Für Kalziumkaseinat	202
Für Kasein zu Nährzwecken	202
Natriumkaseinat	203
Sanose	204
Verbindungen des Kaseins mit Schwermetallen	205
Verbindungen von Kasein mit Silber	205
Protargin, starker Typus	206
Protargin, schwacher Typus	206
Cargentos	207
Argonin	207
Verbindungen des Kaseins mit Quecksilber	207
Andere Kaseinprodukte	210
Jod und Kasein	210
Jodokasein	210
Jodomenin	210
Projodin	210
Formaldehydkasein	210
Proteol	210
Kaseingerbsäureverbindungen	211
Kasein-Emulsionen	213
Gezuckertes Kasein	213
Kaseinsalbe	213
Cargel	214
IX. Kasein in Nahrungsmitteln	216
Kunstmilch	218
Säuglingsernährung	218
Kindernährmittel	219
Diabetikernahrung	220
Malzmilch	221
Ersatzmittel	221
Backwaren	222
Resultate mit verschiedenen Hölzern	185
Verfärbung des Holzes durch Kaseinleim	186
Großbritannien	193
Abnutzung der Werkzeuge	194
Literatur	198
Reinheitsanforderungen	200
Sanatogen	204
Ammoniumkaseinat (Eukasin)	204
Kaseinphosphorol	205
Eisen und Kasein	208
Proferrin	209
Triferrin	209
Aluminiumkaseinat	209
Wismut und Kasein	209
Wismut-Formaldehyd-Jodid	209
Tannokasein oder Tannokasum	211
Protan	212
Tannyl	212
Albyl	212
Silcazin	212
Actoprotein, Caseosan	212
Yatrenkasein	212
Arkase	215
Literatur	215
Eiersatz	222
Margarine	222
Eiskrem-Rahmeis	222
Suppenwürzen	223
Sonstiges	223
Literatur	223

	Seite
X. Sonstige Anwendungen des Kaseins. Statistik	224
Photographie	224
Seifenherstellung	225
Lederindustrie	225
	Textilindustrie 226
	Kunstseide 228
	Kasein bei Ungezieferverteilung 229
	Statistik 232
Literatur	234
XI. Lagerung von Kasein	234
	Haltbarkeit 234
Lagerhaus	234
Verpackung	236
Lagerung in Behältern	236
	Schimmel 236
	Motten 237
	Käfer 238
	Biologische Proben und Normen 238
Biologische Probe a)	239
Biologische Probe b)	240
	Bakterienzählung und Blutprobe 241
	Veränderung des Kaseins während der Lagerung 242
Vergasung	244
Schweflige Säure	244
	Kresollösung 245
XII. Prüfung und Untersuchung des Kaseins	245
Schmutzfreiheit	246
Farbe	247
Geruch	247
Mahlfeinheit	248
	Löslichkeit 248
	Viskosität 249
	Ausgiebigkeit 250
	Chemische Prüfungen 250
Feuchtigkeit	251
Asche	252
Fettbestimmung	253
Säuregehalt	255
Phosphor	256
	Kalzium 257
	Metalle 257
	Milchzucker 258
	Stickstoff 259
	Literatur 259
Lieferbedingungen des RAL	260
Namenverzeichnis	268
Sachverzeichnis	270

Zusammenstellung der wichtigsten, neueren, im Text behandelten Patente.

D.R.P. Nr.	317 721	Seite	132		U.S.A.	1571 518	Seite	56
	367 868		103			1707 466		230
	368 942		130			1716 799		57
	381 104		132			1781 716		116
	401 272		11			1819 878/80		79
	406 693		11		Britisch	314 344		197
	485 189		136			354 837		134
	489 438		136		Frankreich	631 383		56
	511 543		55		Zusatz	34 977		56
	530 934		136					

Erstes Kapitel.

Chemie des Kaseins.

Kasein gehört zu der Gruppe organischer Verbindungen, die man jetzt als Proteine bezeichnet und früher nach ihrem Hauptvertreter „Eiweißkörper“ nannte. Diese Stoffe sind zweifellos die kompliziertesten Verbindungen, mit denen der Chemiker zu tun hat, und das Kasein gehört dabei noch zu den schwierigeren, da es in die Gruppe der zusammengesetzten Phosphor-Proteine gehört.

Kasein ist wohl der meist untersuchte Eiweißkörper. Es findet sich in der Milch aller Säugetiere, sogar in der des eierlegenden Schnabeltieres, und ist aus dieser verhältnismäßig leicht zu gewinnen. Da für die Weißen die Kuhmilch die leichtest und reichlichst erhältliche ist, galten die Untersuchungen in erster Reihe dem Kuhkasein.

Kasein hat wie viele Proteine deutlich saure Reaktion und kommt in der Milch anscheinend in Form eines Kalzium-Kaseinat-Komplexes vor. Er bildet ein Suspensionskolloid, für welches das Milchalbumin Schutzkolloid ist und die stets vorhandenen Zitate, Phosphate und Rhodanide Peptisatoren sind.

Ältere Verfahren zur Gewinnung von Kasein begnügten sich mit der Ausfällung durch Ansäuern der entfetteten Milch. Für Laboratoriumszwecke benutzte man meist Essigsäure, und wenn es sich um die Darstellung größerer Mengen handelte, Salzsäure. Maßgebend für die Ausfällung ist der sog. iso-elektrische Punkt, der für Kasein bei $p_H = 4,6$ liegt (1) und die Wasserstoffionenkonzentration angibt, bei der die verschiedenen Ionen im Gleichgewicht stehen.

In neuerer Zeit beachtet man ihn nicht nur im Laboratorium, sondern auch bei der Darstellung von Kasein im großen. Darauf beruhen Untersuchungen von Clark, Zoller, Dahlberg und Weimar (2), die zu einem Herstellungsverfahren für Kasein führten, bei welchem es leicht durch Waschen von seinen Verunreinigungen bzw. Begleitstoffen befreit werden konnte, da es in feuchtem Zustande Gleichmäßigkeit des Kornes aufwies und nicht zu schwer auswaschbaren, mehr oder weniger undurchdringlichen Massen zusammenbackte. Dazu erwärmt man Magermilch auf $34,5-35^{\circ} C$, gibt Salzsäure zu, bis die Mischung an Methylrot ein p_H von 4,8 hat und läßt den Quarg absetzen. Man zieht die Molke ab, wäscht den Quarg wiederholt mit verdünnter Salzsäure von ebenfalls $p_H 4,8$ und hat dann nach der Trocknung ein recht reines Kasein, das

für alle technischen Zwecke genügend frei von Verunreinigungen ist. Man kann es weiter reinigen, indem man es noch feucht in verdünnter Ammoniaklösung auflöst, filtriert oder zentrifugiert, bis man eine ganz blanke Lösung hat, die man unter Einstellung auf p_H 4,8 wieder mit Salzsäure ausfällt. Das ausgefällte Kasein wird wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser mit gleichem p_H gewaschen und dann getrocknet. Da das Eiweißmolekül, speziell das des Kaseins, gegen Alkalien besonders empfindlich ist, darf man unter keinen Umständen einen starken Überschuß von Alkali anwenden (3, 4). Am besten ist ein p_H 7,5 aber niemals über 8,5. Nach vollständigem Auswaschen befreit man das wieder ausgefällte Kasein durch Pressen möglichst vollständig vom Wasser und bringt es dann in 95%igen Äthylalkohol. Nach einigem Stehenlassen wird der Alkohol abgelassen und das Kasein in einem kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparat erst mit heißem Alkohol und dann mit Äther extrahiert, worauf Trocknung bei niedriger Temperatur erfolgt. Vor der Behandlung mit Alkohol sollte das Kasein nicht getrocknet werden, da es sonst nur sehr schwer durchtränkt wird.

Die Waschung mit 95%igem heißem Alkohol erfolgt, um ein von Osborne und Wakeman (5) aufgefundenes phosphorfreies, alkohollösliches Begleitprotein zu entfernen. Es ist aber fraglich, ob durch die Behandlung mit hochprozentigem heißem Alkohol nicht doch gewisse Zersetzungen eingeleitet werden, welche charakteristische Komponenten des Kaseins verloren gehen lassen [Linderström - Lang (6, 7, 8)]. Auch mit Rücksicht auf die schädigende Wirkung des Alkalis hält dieser Forscher nachstehend beschriebene von ihm abgeänderte Methode (9) von van Slyke und Bosworth für die zuverlässigste:

20 Liter frische, nicht pasteurisierte Magermilch werden mit etwa 15 Litern 0,05 n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (20°) gefällt. Unter kräftigem Rühren wird die Säure in Mengen von jeweils $\frac{1}{2}$ Liter beigelegt, und nach jeder Gabe steht die Milch 5—10 Minuten. Wenn das Aussehen der Suspension die Annäherung an das Niederschlags-optimum zeigt, läßt man sie etwa 2 Stunden unter dauerndem Rühren stehen, bevor man die letzte Säuremenge in kleinen Portionen von etwa 10—50 ccm hinzufügt. Das abgeschiedene Kasein wird über ein Tuch filtriert und insgesamt 5mal mit je 30 Litern destilliertem Wasser gewaschen. Bei den letzten beiden Waschungen ist das Filtrat durch das Tuch getrübt und enthält emulgiertes Fett zusammen mit einer ganz feinen Kaseinsuspension. Das letzte Washwasser wird nach Möglichkeit abgepreßt und der Niederschlag mit der anhängenden Feuchtigkeit (7 Liter) mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols versetzt. Die Mischung steht unter Umrühren $\frac{1}{2}$ Stunde; nach Filtration werden nochmals 10 Liter 96%igen Alkohols zum Niederschlag gegeben, und nach weiterem 3stündigem Stehenbleiben unter Rühren wird noch einmal filtriert und das Kasein von neuem mit 10 Litern absoluten Alkohols

vermischt. Diese Mischung steht bis zum nächsten Tag, wird dann filtriert und der Niederschlag 3mal mit je 10 Litern Äther behandelt. Dann wird das Kasein an der Luft und schließlich 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus den 20 Litern erhält Linderström-Lang 545 g Kasein, dessen Analyse ergab:

11,92 % Wasser,	Auf wasserfreies Kasein be-
13,87 % Stickstoff,	deutet dies:
0,698 % Phosphor,	15,74 % Stickstoff und
0,02 % Kalzium,	0,794 % Phosphor und
Spuren von Magnesium und	ein Verhältnis P/N von
Chlor.	0,0503.

Unabhängig von der Frage, ob das so gewonnene Kasein eine einheitliche chemische Substanz ist (s. unten), ist dabei jedenfalls zu bemerken, daß das chemische Verhalten des Kaseins wie aller Proteine überhaupt auch von seiner Vorgeschichte abhängt. Das Kasein, welches das Säugetier als Milchprotein aus seinen Drüsen abscheidet (oft als Kaseinogen bezeichnet), ist zweifelsohne nicht identisch mit der Substanz, welche der Chemiker in seinem Laboratorium als Kasein bezeichnet.

Das nach einer der beschriebenen Methoden hergestellte, reine (sog. chemisch reine) Kasein stellt ein schneeweißes Pulver dar, welches etwas hygroskopisch ist. Sein spezifisches Gewicht ist 1,259. Wie bemerkt, wirkt es wie eine schwache Säure, ist in Wasser, Alkohol und anderen neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber leicht, wenn auch kaum ohne Zersetzung in Wasser, welches Hydroxyde oder Karbonate der Alkalien oder Erdalkalien enthält.

Rakuzin (10) hat die optische Drehung von Kaseinlösungen untersucht. Nach seinem Bericht hat eine Lösung von Kasein in verdünnter Ortho-Phosphorsäure (1 : 12) oder in Essigsäure eine Rotation von $(\alpha)_D = -86,6^\circ$, während, wenn als Lösungsmittel eine 2%ige Boraxlösung oder eine 2%ige Salzsäurelösung mit 0,2% Pepsin dient, die Werte zwischen $-93,5^\circ$ und $-95,4^\circ$ liegen. Wright fand das Drehungsvermögen für Kasein in halbnormaler Natronlauge zu -103° .

Kasein ist wie alle Proteine amphoter, kann also sowohl als Säure wie als Alkali wirken und kann vermutlich unter Bildung wirklicher Salze in sauren Lösungen von geeigneter Konzentration dispergiert werden. Auch dabei hängt alles natürlich von der Kontrolle der Wasserstoffionenkonzentration ab, um reproduzierbare Resultate zu erzielen. Mit Rücksicht auf die Stärke der Salzsäure ist es viel schwieriger, in ihr Kasein ohne genaue Kontrolle des p_H zu dispergieren, als wenn man eine schwache Säure von geringer Ionenkonzentration wie Essigsäure verwendet. Unter allen Umständen sollte die Ionenkonzentration nicht stärker sein als p_H 2,5, um jede Zerlegung oder Hydrolyse zu vermeiden.

Ist Kasein eine einheitliche Substanz?

Besonders Linderström - Lang (7, 8, 9) hat in zahlreichen Untersuchungen des Carlsberglaboratoriums nachgewiesen, daß man durch Behandlung mit Lösungsmitteln Kasein in verschiedene Proteine zerlegen kann. Seiner Meinung nach ist es ein hetero-molekularer Stoff, eine mehr oder weniger homogene Mischung verschiedener kolloidaler Moleküle. Diese Komponenten begleiten einander durch alle Prozesse, welchen Kasein im allgemeinen unterworfen wird. Aus dieser Kombination von Molekülen kann man durch geeignete Behandlung einzelne isolieren, die in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander stark abweichen, wobei besonders das Verhältnis von Phosphor und Stickstoff charakteristisch ist. Aus dem erwähnten reinen Kasein mit dem Phosphorstickstoffverhältnis 0,0503 gelang es, Proteine abzuleiten, deren P/N-Verhältnis zwischen 0,007 und 0,081 lag. Durch Kombinieren dieser Fraktionen erhielt er wieder ein Gemisch, welches in allen seinen Eigenschaften dem Ausgangsmaterial gleichkam.

Zwischenzeitlich hat Gortner (11, 12) ähnliche Versuche mit anderen Proteinen veröffentlicht, bei denen auch durch Extraktion anscheinend ganz verschiedene Fraktionen erhalten werden konnten. Gortner hat aber bewiesen, daß die Differenzen nicht auf einer selektiven Zerlegung in vorher schon vorhandene Substanzen beruhen, sondern auf einer erst durch die Extraktionsmittel bewirkten desaggregierenden Zerlegung. Er sieht die Ursache für die Linderström - Langschen Beobachtungen in Ungleichmäßigkeiten der Mizellen, zu welchen die Kaseinmoleküle zusammentreten. Derartiges haben Svedberg und Carpenter (13, 14) u. a. in der Ultrazentrifuge festgestellt. Selbst scheinbar kleine Einflüsse wirken stark auf den Mizellanzustand ein. Sog. reines Kasein nach Hammarsten ergab in schwach sauren Lösungen (p_H 6,8) verschiedene Molekulargewichte. In einem 75%igen Alkoholextrakt aus diesem fanden sie ein einheitliches Molekulargewicht von $375\,000 \pm 11\,000$. Ein anderes nach van Slyke und Baker (15) hergestelltes reines Kasein enthielt Mizellen von 98 000, die bei 40° zu 188 000 aggregierten; der Extrakt mit 1% HCl in 70% Alkohol ergab 375 000. Kasein ist eben gegen alle chemischen Reagenzien außerordentlich empfindlich und spaltet besonders leicht Phosphor ab. Gortner nimmt an, daß vielleicht ein Teil der ursprünglichen Moleküle während der Reinigung ihren Phosphor verlieren. Es ist dann durchaus zu erwarten, daß die einzelnen Zerlegungsprodukte im P/N-Verhältnis und ebenso bezüglich Löslichkeit und Peptisation voneinander abweichen. Die Entscheidung hängt schließlich davon ab, was man als „Kasein“ schlechthin betrachtet.

Elementaranalyse und Äquivalentgewicht.

Tabelle 1 gibt einige Elementaranalysen von Kuhmilchkasein verschiedener Bearbeiter wieder. Ein Vergleich mit den nachfolgenden Analysen von Kasein anderer Herkunft zeigt, daß die verschiedenen Kaseine chemisch nicht voneinander unterschieden werden können. Übrigens gibt auch die Spektralanalyse nach Versuchen von Abderhalden (16) kein Mittel dazu an Hand. Eine Formel aufzustellen, welche allen Analysen und Beobachtungen entspricht, ist zur Zeit noch unmöglich. Dazu sind die Hilfsmittel für die Bestimmung von Molekulargewichten zu unsicher. Cohn, Hendry und Prentiss (17) haben schon 1925 gezeigt, daß man für das Molekulargewicht mit einem sehr hohen Vielfachen von 12 800 rechnen müsse. Sie vermuteten 192 000, aber die vorerwähnten Versuche von Svedberg zeigen, daß auch diese Zahl wohl zu niedrig gegriffen ist.

Tabelle 1. Typische Analysen von Kuhkasein.

	Ham- marsten a)	Lehmann b)	Tangl c)	van Slyke und Bosworth d)	Linder- ström- Lang e)
Kohlenstoff	52,96	54,00	52,69	53,50	—
Wasserstoff	7,05	7,04	6,76	7,13	—
Stickstoff	15,65	15,60	15,65	15,80	15,74
Schwefel	0,75	0,77	0,83	0,72	—
Phosphor	0,85	0,85	0,88	0,71	0,794
Verhältnis P/N	0,054	0,054	0,056	0,045	0,0503

Typische Analysen anderer Kaseine aus der Milch von:

	Frauen	Schafen	Ziegen	Stuten	Eseln	Ka- ninchen
Kohlenstoff	52,24	52,92	52,90	52,36	52,57	52,87
Wasserstoff	7,32	7,05	6,86	7,09	7,01	7,05
Stickstoff	14,97	15,71	15,48	16,44	16,28	15,60
Schwefel	1,12	0,72	0,70	0,53	0,59	0,73
Phosphor	0,68	0,81	0,76	0,88	1,06	0,81
Autor:	Wro- blewski f)	Tangl c)	Tangl c)	Tangl c)	Tangl c)	Burow g)

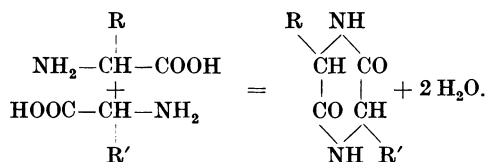
- a) Z. physiol. Chem. Bd. 7 (1883) S. 227—273.
 b) Arch. f. Physiol. Bd. 56 (1894) S. 558—578.
 c) Arch. f. Physiol. Bd. 121 (1908) S. 534—549.
 d) J. of biol. Chem. Bd. 14 (1913) S. 203—206.
 e) C. r. Labor. Carlsberg Bd. 17 (1929) Nr. 9, S. 43.
 f) Inaug.-Diss. Bern (1894). g) Inaug.-Diss. Basel (1905).

Aminosäuren im Kasein.

Das erste in reiner Form isolierte Abbauprodukt eines Proteins war Leuzin, die 4-Amino-2-Methylpentansäure, welche Proust 1818 im Käse entdeckte (18) und „Oxide caséeux“ nannte. Braconnot (19) isolierte 2 Jahre später aus Gelatine und Fleisch die Alphaaminoessigsäure, das Glykokoll. Liebig (20) gelang es 1846, aus Kasein, welches er mit starkem Alkali hydrolysiert hatte, eine kristallisierte Verbindung zu gewinnen. Bopp (21) und Hinterberger (22) (1849) isolierten später dieselbe Verbindung aus anderen Proteinen, und zwar sowohl durch Säure- wie durch Alkalihydrolyse. Sie nannten es Tyrosin: es ist p-Oxyphenylalanin und wurde 1883 von Erlenmeyer (22 a) synthetisiert. Cramer (23) fügte im Jahre 1865 das Serin (2-Aminopropanol-3-Säure) aus dem Seidengummi hinzu, Ritthausen (24) die Asparaginsäure (Aminobutandisäure) und die Glutaminsäure (2-Aminopentandisäure) zunächst aus pflanzlichen Proteinen. Weyl (25) erhielt aus Seidenfibroin das Alanin: die 2-Aminopropansäure.

Bis 1892 beschränkte sich unsere Kenntnis der Aminosäuren, die aus Proteinen abgeleitet wurden, auf vorstehende Produkte. Man hatte bis dahin die Proteine vielfach nach den üblichen Methoden der organischen Chemie bearbeitet, man hatte oxydiert, reduziert, destilliert, nitriert, halogeniert usw. unter der stillschweigenden Annahme, daß das Proteinmolekül verhältnismäßig einfach sei, viel einfacher, als wir heute annehmen, und daß die dabei gewonnenen Aminosäuren sekundäre Zersetzungsprodukte seien. Erst als Emil Fischer (26) seine epochemachenden Studien aufnahm (seit 1899), kam man zu einer Einsicht in die wahre Natur der Proteine.

Wir wissen jetzt, daß die Aminosäuren primäre Zersetzungsprodukte der Proteine darstellen und daß letztere als Komplexe von Aminosäuren angesehen werden können, die sich unter Austritt von Wasser zusammengeschlossen haben. Wie dieser Zusammenschluß vor sich geht, ist auch heute noch fraglich. Fischer vertrat die Meinung, daß die Aminosäuren durch die Peptidbindung — NH — CO — verbunden seien. Hierzu kam er hauptsächlich durch seine Synthese von Polypeptiden, zumal es gelang, aus natürlichen Proteinen gewisse Polypeptide zu gewinnen, welche mit den von ihm synthetisch hergestellten identisch waren. Abderhalden (27) hat in verschiedenen Untersuchungen gezeigt, daß die kettenförmige Peptidbindung nicht allein den Bau der Proteine aufklären könne. Offenbar kommen auch ringförmige Anhydridverbindungen in der Art von substituierten Diketopiperazinen vor, die ihrerseits durch Sekundärvalenzen zusammengehalten werden und das Proteinmolekül bilden.



Razemisierungsversuche deuten allerdings darauf hin, daß doch gerade beim Kasein die Peptidbindungen im Vordergrunde stehen (Levene und Bass)¹. Enselme (30) nimmt an, daß es sich hauptsächlich um Zylopeptidgruppen handelt, die aus anderen Aminosäuren als Glykokoll gebildet werden. Ssadikow (29) und Poschaltzowa gelang 1930 die Isolierung eines derartigen Zylotripeptides, dem sie eine Formel entsprechend einer Kombination von Prolin (Pyrrolidin-2-Karbonsäure) und Leuzin (4-Amino-2-Methylpentansäure) im Molekularverhältnis 2 : 1 zuschreiben.

Die im Kasein enthaltenen Aminosäuren sind zahlreich untersucht worden. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Maximalausbeuten an kristallisierten Aminosäuren, welche verschiedene Forscher aus Kasein durch Kochen mit Mineralsäuren gewinnen konnten. Andere Hydrolysen liefern natürlich abweichende Zahlen. Die Summe von 97% zeigt, daß der Aminosäuregehalt des Kaseins wohl besser bekannt ist als der anderer häufig vorkommender Proteine mit Ausnahme des Zeins, dem alkohollöslichen Protein des Maises, bei welchem die Summe 101% überschreitet. Man muß aber dabei bedenken, daß auch ein nennenswerter Teil des Kaseins unberücksichtigt geblieben sein muß: da die Aminosäuren durch Hydrolyse aus dem Protein entstehen, also indem Wasser in die Peptidbindungen eintritt, müssen die Aminosäuren eines Proteinens zusammen merklich mehr, etwa 110–120% des Ausgangsstoffes, wiegen.

An und für sich sind unsere Kenntnisse und Methoden für die quantitative Bestimmung des Aminosäuregehaltes von Protein noch recht unbefriedigend. So konnte 1918 Dakin (28) eine neue Aminosäure im Kasein finden, und zwar die Betaoxyglutaminsäure. Diese Entdeckung ist um so überraschender, weil Dakin sie in Mengen von etwa 10,5% des Kaseins isolieren konnte. Müller (31) hat 1923 eine neue schwefelhaltige Aminosäure im Kasein festgestellt, und auch damit ist unsere Kenntnis des Kaseins noch nicht vollständig. Die Diaminotrioxydodekansäure von Fischer und Abderhalden (32) (1904) und das Oxytryptophan von Abderhalden und Kempe (33) (1907) haben sich aus keinem anderen Protein als Kasein gewinnen lassen, und ihre wirkliche Existenz ist noch etwas zweifelhaft. Neuerdings schließen Abderhalden und Sickel (34) (1924), daß das sog. Oxytryptophan kein solches sei, sondern ein Indolylalanin. In jüngster Zeit (34a) konnte man aus dem Kasein

¹ Levene u. Bass: J. of biol. Chem. Bd. 82 (1929) S. 171–190.

Tabelle 2. Maximalausbeuten an Aminosäuren aus Kasein.

Aminosäure	% des Kaseins	Stickstoffgehalt in % des Kaseinstickstoffes nach Linderström- Lang
Glykokoll a)	0,45	0,54
Alanin a)	1,85	1,85
Valin a)	7,93	4,09
Leuzin b)	7,92	5,39
Isoleuzin b)	1,43	0,97
Prolin d)	8,70	6,74
Phenylalanin a)	3,88	2,08
Tyrosin c)	5,70	2,80
Glutaminsäure a)	21,77	13,17
Asparaginsäure d)	4,10	2,75
Oxyglutaminsäure d)	10,50	5,75
Serin e)	0,43	0,36
Oxyprolin e)	0,23	0,14
Tryptophan d)	1,70	1,48
Zystin o), p), q)	0,02	0,01
Arginin f), r)	4,84	9,92
Histidin e), r)	3,39	5,79
Lysin g)	7,72	9,44
Nicht näher bestimmte Aminosäuren	<ul style="list-style-type: none"> h) — l) 1,15 k) — m) — n) — 	—
Ammoniak i)	1,61	8,43
Ferner:		
Phosphor j)	0,85	—
Schwefel j)	0,76	—
Summe	96,93	81,70

- a) Foreman: A New Method for Preparing Esters of Aminoacids. Composition of Caseinogen. *Biochem. J.* Bd. 13 (1919) S. 378—397.
b) Levene u. van Slyke: *J. of biol. Chem.* Bd. 6 (1909) S. 419—430.
c) Bissegger: Weitere Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile, insbesondere der Eiweißkörper der Emmentaler Käse. *Diss. Zürich* 1907.
d) Dakin: On Amino-Acids. *Biochem. J.* Bd. 12 (1918) S. 290—317.
e) Fischer: *Z. physiol. Chem.* Bd. 31 (1903) S. 155—158.
f) Hart: *Z. physiol. Chem.* Bd. 337 (1901) S. 347—362.
g) van Slyke, L.: *J. of biol. Chem.* Bd. 16 (1914) S. 531/538.
h) Fischer u. Abderhalden: *Z. physiol. Chem.* Bd. 42 (1904) S. 540/544.
i) Osborne u. Harris: *J. amer. chem. Soc.* Bd. 25 (1903) S. 323—353.
j) Hammarsten: *Z. physiol. Chem.* Bd. 7 (1883) S. 227—273.
k) Mueller: *J. of biol. Chem.* (1923) S. 157—169.
l) Abderhalden u. Sichel: *Z. physiol. Chem.* Bd. 138 (1924) S. 108—117.
m) Foremann: *Biochem. Z.* Bd. 56 (1913) S. 1—10.
n) Drechsel: *Ber. math.-phys. Kl. Sächs. Ges. d. Wiss.* Bd. 44 (1892) S. 515.
o) Mörner: *Z. physiol. Chem.* Bd. 34 (1901/02) S. 285—287.
p) Folin u. Looney: *J. of biol. Chem.* Bd. 51 (1922) S. 421—434.
q) Okuda: *J. Dept. Agr. Kyushu Imp. Univ.* Bd. 1 (1925) S. 163—196.
r) Osborne, Leavenworth u. Brautlecht: *Amer. J. Physiol.* Bd. 23 (1908) S. 180—200.

mit Pankreatin eine Dodekandiaminodikarbonsäure gewinnen, die möglicherweise mit der oben erwähnten Dodekansäure von Fischer und Abderhalden aus 1904 identisch ist. Drechsel (35) berichtet 1892, daß ihm die Isolation einer Diaminosäure der einfachen Formel $C_2H_6N_2O_2$ aus dem Kasein möglich gewesen sei. Doch hat man sie weder aus einem anderen Protein gewinnen noch haben andere sie wieder aus dem Kasein abscheiden können. Drechsel deutete den Körper als Diaminoessigsäure. Aber Willstätter (36), dem die Synthese der Diaminoessigsäure gelang, bewies, daß die Eigenschaften verschieden sind. Die Existenz dieser Aminosäure ist also noch recht unwahrscheinlich. Interessant ist, daß Abderhalden und Reich (38a) neuerdings (1930) bei Totalhydrolyse des Kaseins in Mengen von über 1% ein Isomeres zum Valin, genannt Norvalin (d-Alphaaminonormalvaleriansäure) fanden. Abgesehen von den bisher festgestellten Aminosäuren enthält Kasein noch ganz andere noch nicht isolierte Komplexe. Schon Skraup und Krause (37) berichten 1909, daß 0,85% Methylgruppen in Form von Methoxyprodukten ($-OCH_3$) und 1,1% Methylgruppen in Stickstoffbindung vorhanden seien. Geake und Nierenstein (38) fanden 1904 insgesamt 0,88% Methylgruppen, von denen 0,33–0,38% in Stickstoffbindung vorhanden seien. Herzig und Landsteiner (39) fanden 1914 0,64% Methoxymethyl und 1,78% Stickstoffmethylgruppen. Burn (40) fand im gleichen Jahre 0,77% Stickstoffmethylgruppen. Allerdings sind die vermuteten Methoxy- oder Stickstoffmethylverbindungen bisher noch nicht isoliert worden.

Dunn (41) hat 1925 darauf aufmerksam gemacht, daß bei der sauren Hydrolyse der Proteine Ammoniak und Kohlensäure frei werden. Er verwandte für seine Arbeit Kasein, und die in 24stündiger Hydrolyse frei gewordene Kohlensäure entsprach 0,81% des angewendeten Kaseins; nebenbei entstanden 1,52% Ammoniak. Hiervon wurden 0,31% während der ersten 5 Stunden entwickelt. Er vermutet als Quelle des Ammoniaks und der Kohlensäure Verbindungen wie Uraminosäuren bzw. Hydantoin oder Diketopiperazine von etwa folgenden Strukturformeln:



Stickstoffverteilung im Kasein.

Tabelle 3 zeigt die Verteilungsart des Stickstoffs im Kuhkasein, entsprechend den Bestimmungen mehrerer Forscher, die dabei van Slykes (42) Methode anwandten. Der Ammoniakstickstoff stammt hauptsächlich von Säureamidbindungen $R-CO-NH_2$, die im Protein

vorkommen und vermutlich mit den Dikarboxylsäuren verbunden sind. Ein kleiner Teil des Ammoniakstickstoffes rührt allerdings wohl von einer Zersetzung durch die von der Säure hervorgerufene Hydrolyse her (43). Der Huminstickstoff stammt größtenteils vom Tryptophan (44). Van Slykes Methode, die Verteilung des Stickstoffes zu bestimmen, gibt, was wohl bemerkt werden muß, bestimmte Angaben nur für die 4 Aminosäuren: Arginin, Histidin, Lysin und Zystin. Daß die Werte für Arginin, Histidin und Lysin der Tabelle 2 im Prinzip richtig sind, ergibt sich aus der guten Übereinstimmung, wenn man sie auf Stickstoffprozente umrechnet und mit Tabelle 3 vergleicht. 4,84% Arginin bedeuten etwa 9,86% des gesamten Stickstoffes.

Der nach der van Slyke-Methode bei Hydrolyse nach Hoffman und Gortner (45) gefundene Wert gibt wahrscheinlich nur 65% des wahren Zystinstickstoffwertes (46) wieder. Dann würde Zystin, als Aminosäure gerechnet, etwa 2,19% des Kaseins bedeuten. Diese Zahl ist zweifelsohne viel zu hoch (s. Fußnote o zu Tabelle 2). Wahrscheinlich wird bei der Bestimmung durch Phosphorwolframsäure noch ein anderer schwefelhaltiger Körper als Zystin gefällt. Vielleicht ist die vorher erwähnte Muellersche (31) schwefelhaltige Aminosäure zu einem größeren Teil am Schwefelgehalt des Kaseins beteiligt, zumal Mueller feststellte, daß er nur einen Teil der wirklich vorhandenen Substanz abscheiden konnte. Nach Barger und Coyne (47), die den

Tabelle 3. Relative Menge der N-haltigen Körper im Kasein (% des Gesamt-N) nach van Slykes Methode bestimmt.

	van Slyke a)	van Slyke b)	Crow- ther und Rai- strick c)	Dunn und Lewis d)	Hoff- man und Gortner e)
Ammoniak-N	10,43	10,27	10,25	10,49	10,20
Huminstickstoff-N	3,43	1,28	1,20	2,13	1,51
Zystin-N	1,95	0,20	1,24	0,48	1,05
Arginin-N	7,51	7,41	9,22	7,42	9,20
Histidin-N	4,24	6,21	6,82	6,01	6,26
Lysin-N	7,86	10,30	9,62	9,09	8,49
Amino-N im Filtrat der Basen	55,04	55,81	54,76	58,78	54,12
Nichtamino-N im Filtrat der Basen	9,51	7,13	7,09	5,93	8,76
Summe	99,77	98,61	100,19	100,33	99,59

- a) Ber. Bd. 43 (1910) S. 3170—3181.
 b) J. of biol. Chem. Bd. 16 (1914) S. 531—538.
 c) Biochem. J. Bd. 10 (1916) S. 434—452.
 d) J. of biol. Chem. Bd. 49 (1921) S. 327—341.
 e) Colloid Symposion Monograph II (1925).

Körper Methionin nennen, ist er Alphaaminogammamethylthio-n-Buttersäure der Formel $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}\cdot\text{OH}$.

Die Art der Bindung des Phosphors im Kasein ist noch unsicher. Wahrscheinlich liegt er in anorganischer Form als Phosphorsäure vor. Die Abspaltung durch schwache Alkalien erfolgt außerordentlich leicht, z. B. durch Sodalösung als Natriumphosphat. Vermutlich steht die Phosphorsäure in Esterbindung mit den Oxyminosäuren. Claude Rimington (48) ist es gelungen, durch Pankreasverdauung ein phosphorhaltiges Spaltprodukt zu gewinnen, als dessen Bausteine er ansah:

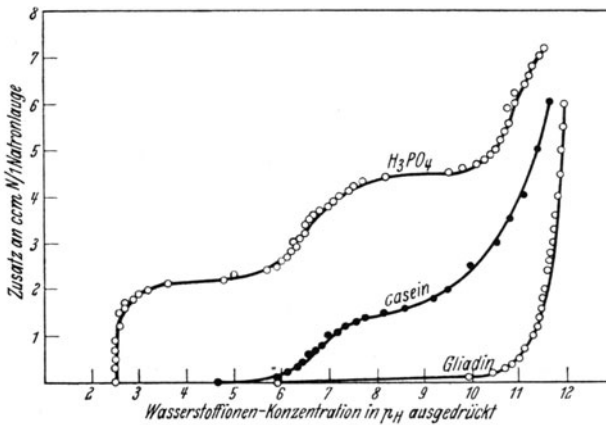


Abb. 1. Elektrometrische Titrationskurve für Kasein, Gliadin und Phosphorsäure.

3 Moleküle Oxyglutaminsäure, 4 Moleküle Oxyaminobuttersäure, 2 Moleküle Serin und 3 Moleküle Phosphorsäure.

Die Darstellung des (oder eines) phosphorhaltigen Kernes aus dem Kasein ist Zweck der D.R.P. 401 272 und 406 963 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Kasein ist im Vergleich zu anderen Proteinen eine verhältnismäßig starke Säure. Die Titrationskurve mit Natriumhydroxyd zeigt eine scharfe Aufwärtsbiegung von pH 6,0—7,5. Das zweite Wasserstoffatom der Phosphorsäure wird bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration abgesättigt. Abb. 1 zeigt als Gegenbild zu den Kurven von Phosphorsäure und Kasein auch die Kurve für Gliadin, das alkohollösliche Protein des Weizens nach Versuchen von Hoffman und Gortner (45, 49).

Sind die Kaseine aus der Milch verschiedener Säugetiere identisch?

Wie schon gelegentlich der Tabelle 1 bemerkt wurde, stimmen die Elementaranalysen der Kaseine aus verschiedenen Milchen so miteinander überein, daß man daraus keine Schlüsse auf die Herkunft

eines Kaseins ziehen kann. Auch die physikalischen Eigenschaften, so wie sie bisher studiert sind, weisen, wie auch schon bemerkt, auf außerordentlich enge Verwandtschaft und lassen keine feststellbaren Unterschiede erkennen.

Abderhalden und Schittenhelm (50) haben 1906 den Aminosäuregehalt von Kuh- und Ziegenkasein verglichen. Auch der Tyrosin-gehalt von Frauenmilch wurde zum Vergleich herangezogen. Die Kaseine der verschiedenen Tiere waren in ihrer Zusammensetzung außerordentlich ähnlich, und es ergab sich klar, daß auch die Unterschiede im Aminosäuregehalt die Kaseine nicht unterscheiden ließ.

Die biologischen Reaktionen der Proteine, wie die moderne Immun- und Serumlehre sie entwickelte, sind allgemein anerkannt als die empfindlichsten und genauesten Mittel, um Gegenwart oder Abwesenheit eines bestimmten Proteins festzustellen. Bei Kasein haben derartige Versuche bisher noch keinen prinzipiellen Unterschied zwischen den verschiedenen Säugetieren ergeben. Wells (51) sagte über diese Frage 1925: „Ein Immunserum für irgendein Kasein reagiert mit jedem Kasein einer anderen Tierart selbst von nur geringer Verwandtschaft“, und: „Kasein aus der Milch irgendeines Tieres zeigt engere biologische Verwandtschaft mit dem Kasein einer anderen Tierart als mit dem Molkenprotein oder dem Serumprotein der eigenen Art“.

Das letzte Wort ist hierüber aber noch nicht gesprochen, wenigstens insofern nicht, als die von verschiedenen Forschern hergestellten Teilproteine aus dem Kuhkasein serologisch differenziert werden können.

Dudley und Woodman (52) kamen 1915 bei einem Vergleich der optischen Aktivität von Aminosäuren aus razemisiertem Kasein aus Kuh- und Schafsmilch zu dem Schlusse, daß, obwohl der Aminosäuregehalt der beiden Kaseine gleich zu sein schien, doch zweifelsohne die wirkliche Anordnung der Aminosäuren als Bildner des Proteinmoleküls verschieden wäre. Sie vermuten demgemäß, daß jede Tierart wohl ihr spezifisches Kasein synthetisiere, aber daß die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kaseinen nur in der innermolekularen Anordnung der verschiedenen Aminosäuren lägen.

Parakasein.

Das Kasein der Milch wird unter der Einwirkung eines Enzymes, Lab genannt, in sog. Parakasein umgewandelt. Über diese Erscheinung sind sehr viele Untersuchungen veröffentlicht worden, und die Meinungen gehen trotz vielfacher Kontrollen und Nachprüfungen doch noch auseinander.

Van Slyke und Bosworth (15) stellten 1913 Kasein und Parakasein her und fanden auf Basis aschefreien Materials folgende Ziffern:

	C %	H %	N %	P %	S %
Kasein	53,50	7,13	15,80	0,71	0,72
Parakasein	53,50	7,26	15,80	0,71—0,83	0,72—0,87

Früher festgestellte größere Unterschiede mögen darauf beruhen, daß die Differenzen im Aschegehalt bzw. die demineralisierende Wirkung der Säuren beim Fällen unberücksichtigt blieben. So fand Preti (99) im Labkasein zunächst 1,315% Phosphor (neben 2,16% Kalzium). Nach Extraktion mit verdünnter Salzsäure fiel der Phosphorgehalt auf den normalen Betrag.

Geake (53) kontrollierte 1914 die bisherigen vergleichenden Untersuchungen und fügte selbst einige hinzu. Er bestimmte auch die Stickstoffverteilung nach der Hausmannschen Methode und kam zu dem Schluß, daß Kasein und Parakasein in ihrer chemischen Zusammensetzung insoweit identisch wären, als die damaligen chemischen Methoden überhaupt Proteine unterscheiden konnten.

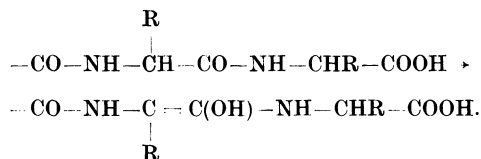
Wright (54) untersuchte 1924 die Änderungen im optischen Drehungsvermögen von Kasein und Parakasein in Gegenwart von Alkali und fand, daß beide Proteine dieselbe Razemisierungskurve ergaben. Er hält die Umwandlung von Kasein in Parakasein für einen kolloidchemischen Vorgang und glaubt nicht an Änderungen der organischen Zusammensetzung des Kaseinmoleküls. Palmer und Richardson (55) haben 1925 noch einmal alle bisherigen Theorien überprüft und finden nicht, daß für alle beobachteten Tatsachen schon eine genügende Erklärung vorliege. Die Mehrzahl der aufgestellten Theorien sieht die Bildung des Parakaseins als physikalisch-chemischen Prozeß an und nicht als einen solchen, der eine chemische Veränderung des Kaseinmoleküls hervorruft. Die Vertreter dieser Meinung stützen sich hauptsächlich darauf, daß man sich nicht vorstellen könne, wie in der außerordentlich kurzen Zeit, welche das Labenzym für das Fällen der Milch gebraucht, tiefgreifende Änderungen im Kaseinmolekül vorgehen könnten. Dieser Meinung gegenüber stehen die Resultate des französischen Forschers Porcher (56), welcher zunächst in der Labwirkung ein physikalisches Phänomen infolge Änderung des Dispersionsgrades der Lösung durch das Ferment sieht. Bei diesem Vorgang spielt aber der Kalkgehalt der Milch eine wichtige Rolle. Es ist schon lange in den Käsebetrieben bekannt, daß manche Milchsorten bei der Labfällung Schwierigkeiten machen, die durch Zugabe von Chlorkalzium beseitigt werden können. Nach Porcher findet sich das Kasein in der Milch in kolloidaler Lösung in Form einer Kalziumkaseinat - Kalziumphosphat-Verbindung. Bei der Herstellung von Säurekasein handelt es sich dann um die Ausfällung des freien Kaseins, welches als unlösliche Säure ausfällt, wenn

man das Ansäuern bis zum isoelektrischen Punkt treibt. Wenn man andererseits das Labferment zur Fällung aus süßer (das heißt nicht gesäuerter) Magermilch verwendet, fällt aus dem Kalziumkaseinat-Kalziumphosphatkomplex das Kalziumkaseinat als Labkasein aus. Wenn man nämlich Säurekasein in überschüssigem Kalkhydrat auflöst, den Überschuß an letzterem mit Phosphorsäure neutralisiert und den so erhaltenen Kalziumkaseinat-Kalziumphosphatkomplex mit Lab behandelt, erhält man Labkasein, welches mit dem direkt aus Milch erhaltenen identisch ist. Andererseits kann, wenn das in der Milch enthaltene Kaseinprodukt erst einmal vom Lab zerlegt worden ist, dieses Labkasein nicht in Säurekasein verwandelt werden, wahrscheinlich, weil durch die Labwirkung ein Abbau vom Kaseinmolekül stattfindet. Schon Hammarsten fand einen Verlust von etwa 4–5%, den er durch die Bildung des „Molkeneiweißes“ erklärte.

In der Technik unterscheidet man durchaus Labkasein vom Säurekasein. Letzteres findet zu ganz anderen Zwecken Verwendung als ersteres, und die Erfahrung vieler Jahre erweist, daß diese beiden sich bei der Weiterverarbeitung stärker unterscheiden als es nach den theoretischen Analysen der Fall sein sollte. Der Kalziumgehalt des Labkaseins, der sich in seinem wesentlich höheren Aschegehalt ausdrückt, kann sicherlich nicht die alleinige Ursache sein; er mag mit dem Kalziumkomp'lex von Porcher zusammenhängen.

Razemisiertes Kasein.

Wenn man Protein mit verdünntem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur oder besser bei 37° C einige Tage behandelt, sinkt das optische Drehungsvermögen der Lösung allmählich bis zu einem niedrigen, praktisch konstantem Wert. Wenn man dann diese razemisierten Proteine hydrolisiert, zeigt sich, daß einige Aminosäuren optisch inaktiv geworden sind, während andere ihre ursprüngliche optische Aktivität behalten haben. Dakin (57a) veröffentlichte 1912–1913 entsprechende Arbeiten. Seiner Meinung nach beruht die Razemisierung auf einer tautomeren Änderung in Art des Keto-Enoltypes, der die Karboxylgruppe der Peptidbindung des Proteins und den Wasserstoff am Alphakohlenstoffatom derselben Aminosäure betrifft.



Soweit das Alphakohlenstoffatom unsymmetrisch ist, zerstört das Eintreten der doppelten Bindung die optische Aktivität, und wenn

später die doppelte Bindung durch saure Hydrolyse gelöst wird, entsteht eine gleiche Menge von rechts- und linksdrehenden Aminosäuren, so daß die isolierte Aminosäure als *razemische* Mischung optisch inaktiv ist. Dakin sieht die Ursache dafür, daß gewisse Aminosäuren im Proteinmolekül nicht *razemisiert* werden, darin, daß die für die *Razemisierung* einer Aminogruppe notwendigen Bedingungen verlangen, daß andere Gruppen sowohl am Amino- wie am Karboxylradikal stehen. Infolgedessen würden diejenigen Aminosäuren, welche in der Peptidreihe am Ende stehen, ihre optische Aktivität behalten.

Dakin und Dudley (57b) stellten 1913 *razemisiertes* Kasein her, indem sie 500 g technisches Kasein in 5 Litern halbnormaler Natronlauge auflösten und für 18–20 Tage bei 37° C hielten. Die optische Rotation fiel von -5° auf etwa -3° . Das *razemisierte* Kasein wurde durch Ansäuern mit Eisessig ausgefällt und das resultierende Produkt, eine plastische, teigartige Masse, wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser auf Lackmus nicht mehr sauer reagierte. Nach Trocknung während einiger Tage bei Lufttemperatur ergab sich eine schwach braune, zerreibliche Masse, welche in ein feines, weißes Pulver übergeführt werden konnte, das dem Ausgangskasein sehr ähnlich war. Eine Elementaranalyse ergab Kohlenstoff: 53,55%, Wasserstoff: 7,03%, Stickstoff: 12,5%.

Die Ausbeute an *razemisiertem* Kasein betrug nur ungefähr 20% des ursprünglichen im Alkali aufgelösten. Deshalb und weil ferner während der Versuchsdauer beträchtliche Mengen von Ammoniak entwickelt wurden, sowie, weil *razemisierte* Eiweißabbaukörper in der Mutterlauge des ausgefallten Kaseins verblieben, ist anzunehmen, daß mit der tautomerischen Umänderung, welche das Drehungsvermögen verringerte, eine außerordentlich starke Proteinhydrolyse erfolgte. Dakin und Dudley (58) fanden ferner, daß *razemisiertes* Kasein *in vitro* nicht durch Pepsin, Trypsin und Erepsin angegriffen und daß es auch bei Verabreichung an Hunde nicht verdaut wurde. Nach der Fütterung konnte aus dem Kot unverändertes *razemisiertes* Kasein wiedergewonnen werden. Das *razemisierte* Kasein widerstand auch 10 Tage lang dem Angriff von Fäulnisbakterien.

Einwirkung der Halogene auf Kasein.

Zahlreiche Präparate wurden als Resultat der Einwirkung der Halogene auf Kasein beschrieben. Es ist aber sehr zweifelhaft, ob es sich dabei um echte Substitutionsprodukte des sonst unveränderten Kaseins handelt, oder ob nicht vielmehr gleichzeitig teilweise Hydrolyse eintritt. Da Millons Reaktion (für Tyrosin) und Adamkiewicz's Reaktion (für Tryptophan) bei den halogenierten Produkten stets negativ ausfallen, muß man annehmen, daß das Halogen in den aromatischen Kern des Proteins eintritt.

Chlorprodukte.

Habermann und Ehrenfeld (59) (1901) chlorierten Kasein, indem sie es in 5%iger Kalilauge auflösten, Kaliumchlorat zufügten und in die Mischung bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff einleiteten, bis vollständige Lösung erfolgte. Das Chlorprodukt wurde durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt und durch wiederholtes Lösen und Fällen gereinigt. Bei der Trocknung wurde es braun und unlöslich. Eine Analyse ergab 13,28—14,04% Chlor.

Panzer (60) verfuhr zur Herstellung eines Chlorkaseins 1901 wie folgt: Er gab 450 g Kaliumchlorat zu einer Suspension von 1000 g Kasein in 4000 g 20%iger Salzsäure. Die Mischung wurde heiß; die Temperatur selbst wurde nicht bestimmt. Nach Abkühlung verdünnte er stark mit Wasser und wusch das als unlöslich Ausgeschiedene mit destilliertem Wasser chloridfrei. Das Ergebnis waren 770 g eines cremefarbigem Pulvers. Es war in Wasser und neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löste sich aber leicht in verdünnten Alkalien, aus denen es durch Säuren wieder gefällt wurde. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: Kohlenstoff: 47,05%, Wasserstoff: 5,52%, Stickstoff: 12,40%, Schwefel: 0,23%, Chlor: 8,32%, Phosphor: 0,81%, Sauerstoff: 25,67%. Nach Hydrolyse mit Salzsäure konnten als Hydrolyseprodukte identifiziert werden: Leuzin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Arginin, Histidin und Lysin. In einer weiteren Arbeit beschrieb Panzer (61) (1901—1902) eine Reihe von Produkten, die er durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf das sog. Chlorkasein erhalten hatte. Offenbar konnte er einen Teil des Chlors durch die Äthylgruppe ersetzen. Bei der Beurteilung ist nicht zu übersehen, daß alle diese Stoffe zweifelsohne nicht Chlorsubstitutionsprodukte im eigentlichen Sinne waren. Schon die Herstellung bedingte Hydrolyse und erst deren Produkte konnten gechlort werden. Salkowski (62) (1923) stellte ein gechlortes Kasein her, indem er 5 g Kasein mit 5 g Natriumchlorat, die in 125 ccm Wasser aufgelöst waren, behandelte und 20 ccm Salzsäure 1,126 zufügte. Die Mischung wurde auf freier Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit zitronengelbe Farbe hatte. Dann wurde überschüssige Natronlauge zugefügt und nach dem Abkühlen das Chlorierungsprodukt durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt. Der schwach gelblich gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert und erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Nach der Trocknung bildete er ein weißes, feines Pulver. Proben auf Tryptophan und Tyrosin waren negativ. Die schwache Xanthoproteinreaktion, die der Körper gab, wies darauf hin, daß noch unchloriertes Phenylalanin vorhanden war. Die Analyse ergab 6,72 bis 6,78% Chlor und 0,85% Phosphor. Dieses Chlorkasein ist in heißem Wasser merklich löslich, wird aber durch Zugabe von Kochsalz aus der Lösung gefällt. Auch in heißem 50%igem Alkohol ist es ziemlich löslich. Gegen die Wirkung von Pepsin und Trypsin ist es in vitro sehr wider-

standsfähig; Fäulnisbakterien greifen es nur schwach an. Bei Einwirkung von Indol produzierenden Bakterien wurde keine Indolbildung beobachtet.

Bromprodukte.

Hopkins und Pinkus (63) stellten 1898 eine ganze Anzahl halogener Proteine her. Das einzige Kaseinprodukt, welches sie erwähnen, war ein bromiertes Kasein mit 11,17% Brom. Seine Eigenschaften sind nicht näher beschrieben. Die Verfasser sagen nur, daß die Xantoprotein- und die Biuretreaktion positiv waren, dagegen Millons und Adamkiewiczs Reaktion negativ ausfielen ebenso wie die Reaktion auf lose gebundenen Schwefel. Ihre halogenierten Proteine waren in heißem Alkohol gut, in kaltem Alkohol sowie in Wasser und neutralen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Produkte stellten relativ starke Säuren dar, welche Karbonate zersetzten und mit den Schwermetallen, speziell mit Blei, Quecksilber und Silber, beständige Verbindungen gaben. Sie waren löslich in verdünnten Alkalien und konnten aus diesen mit Essigsäure wieder niedergeschlagen werden.

Jodprodukte.

Liebrecht (64) beschrieb 1897 verschiedene Einwirkungsprodukte des Jods auf Kasein. Er erhielt ein „Perjodkasein“, indem er eine innige Mischung von 80 g Kasein und 20 g Jod auf kochendem Wasserbad unter Umrühren auf 100° erhitze und das braune Pulver mit Äther extrahierte, bis dieser farblos ablief. Das verbleibende, ätherunlösliche Produkt enthielt 17,8% Jod, bildete ein gelbliches Pulver, das in heißem, verdünntem Alkohol löslich war und bei Abkühlung in braunen Stücken wieder ausgeschieden wurde. Ein Teil des Jods ist lose gebunden und kann durch Behandlung mit Antichlor entfernt werden. Dann entsteht „Jodkasein“ als weißes Pulver, welches in neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es reagiert deutlich sauer, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Es enthält sowohl Phosphor als auch Schwefel und kann nach Liebrecht vom Kasein getrennt werden, „weil es in Natriumsulfidlösung unlöslich sei“. Jodkasein enthält 5,7% Jod.

Ein drittes Produkt „Kaseinjodid“ mit 8,7% Jod entstand, wenn man 100 g des „Perjodkaseins“ für 2 Stunden auf dem Wasserbade mit 2000 ccm 10%iger Schwefelsäure erhitze. Der unlösliche Rückstand wurde wiederholt in Alkali gelöst und mit Säure gefällt und dann schließlich mit heißem, 70%igem Alkohol extrahiert. Das „Kaseinjodid“ schied sich aus dem Alkohol beim Abkühlen in farblosen Flocken aus, die nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther ein weißes Pulver bildeten.

Die Halogenprodukte des Kaseins sind neuerdings von Vandervele (65) und Lieben (66a, b, c) wieder studiert worden. Ersterer

kam durch Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff zu Präparaten mit 32,3–35% Brom und 9,6–10,1% Stickstoff. Über Art der Bindung und Konstitution ist nichts Näheres ermittelt worden. Beim Behandeln mit Wasser bzw. Alkalien trat Zerlegung ein. Lieben und Müller (66a) ließen überschüssiges Brom in alkalischer Lösung auf Kasein einwirken. Das Resultat war ein Körper mit 5–6% Brom. Stöchiometrische Verhältnisse lagen nicht vor; vermutlich handelte es sich wie auch bei den Jodverbindungen von Lieben und Laszlo (66b) um Adsorptionserscheinungen, die in der Proteinchemie zweifellos eine weit größere Rolle spielen als man bisher anzunehmen geneigt war. Das Liebensch Jodkasein wurde gewonnen, indem 1 g Kasein in 9 ccm 0,1 N-Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade mit 0,1 N-Jod-Jodkalilösung behandelt wurde. Die hellgelbe bis hellbraune Lösung wurde gekühlt und gegen Wasser bis zum Verschwinden der Jodreaktion in diesem dialysiert. Der durch Essigsäure gefällte Körper wurde abfiltriert und gewaschen bis die Stärkereaktion auf Jod im Waschwasser negativ war. Das Produkt enthielt schwankende Mengen Jod ohne stöchiometrische Beziehungen und ohne daß bestimmte Bindungen festgestellt werden konnten. Späterhin (66c) zeigte sich die Problematik der Liebensch Halogenprodukte noch mehr; das Licht einer Quarz-Quecksilberdampfampe spaltete Brom bzw. Jod aus ihnen ab.

Desaminokasein.

Diese Substanz wurde von verschiedenen Forschern (67, 68, 69, 70) studiert. Man gewinnt sie durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kasein. Dunn und Lewis (49) (1921) suspendierten 100 g Kasein in 2 Liter Wasser, fügten langsam 140 ccm Essigsäure zu und ferner 500 ccm einer 8%igen Lösung von Natriumnitrit. Während des ganzen Verfahrens wurde tüchtig gerührt. Nach 18 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Niederschlag durch einen Buchner-Trichter filtriert und wiederholt mit heißem Wasser gewaschen, worauf nochmals sorgfältig mit Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen bei 80° erhielt man 90–97,5 g eines feinen, gelben Pulvers. Dasselbe löste sich in 1½%iger Natronlauge langsam zu einer roten Lösung. Die Millon-, Biuret- und die Adamkiewicz-Proben waren positiv. Der Stickstoffgehalt war um 0,22–0,68% geringer als beim Ausgangskasein. Der freie Aminostickstoff, hauptsächlich aus der ϵ -NH₂-Gruppe des Lysins, war stark reduziert, fehlte bei einer Probe sogar vollständig. Tyrosin wird offenbar teilweise durch die Wirkung der salpetrigen Säure zerstört. Aber in anderer Beziehung scheint das Protein nur wenig verändert. Die Stickstoffverteilung entspricht sehr stark der des Kaseins selbst, wenn man die Abwesenheit von Lysin infolge der Beseitigung der oben erwähnten Atomgruppen berücksichtigt.

Auch die Einwirkung von Enzymen auf Desaminokasein wurde studiert mit dem Ergebnis, daß das Produkt *in vitro* von Erepsin nicht direkt angegriffen wurde, sondern erst nach vorherigem Einwirken von Pepsin oder Trypsin. Diese beiden letzteren wirkten wesentlich langsamer ein als auf unverändertes Kasein. Tierexperimente zeigten, daß das Desaminokasein verdaut und umgewandelt wurde. Auch andere Forscher (69) stellten fest, daß es noch zu den Eiweißkörpern zu rechnen sei.

Nitrokasein.

Wenn Proteine mit konzentrierter Salpetersäure behandelt werden, entsteht ein gelbes Reaktionsprodukt, das dieser Reaktion den Namen Xanthoproteinreaktion verschafft hat. Man weiß schon lange, daß sie von der Anwesenheit eines aromatischen Kernes im Proteinmolekül herrührt. Inouye nitrierte 1912 Seidenfibroin und isolierte aus dem Hydrolyseprodukt ein Nitrotyrosin. Johnson zeigte 1912, daß die Nitrogruppe darin am dritten Kohlenstoffatom eintritt unter Bildung der 3-Nitro-4-Oxyphenylalphaaminopropionsäure. Beide Forscher meinen, daß diese Verbindung Träger der Xanthoproteinreaktion sei. Von Fürth (71) nitrierte 1899 Kasein in Gegenwart von Harnstoff, der die Einwirkung der salpetrigen Säure beim Prozeß verhindern sollte. Das so erhaltene Nitrokasein war ein hellgelbes Pulver und in Alkalien zu einer braunen Lösung löslich, aus der es durch Säuren gefällt wurde. Es gab weder Millons- noch die Schwefelbleireaktion.

Bei Abwesenheit von Harnstoff erhielt von Fürth einen anderen Körper, das Xanthoprotein. Er ähnelte dem Nitrokasein, entstammte aber offenbar einer stärkeren Zersetzung bzw. Hydrolyse. S, NO₂, N standen im Verhältnis 1 : 1,5 : 44. Trypsin vermochte das Nitrokasein unter Bildung von nitrierten Abbauprodukten langsam zu verdauen.

Methylkasein.

Skraup und Krause (37) methylierten Kasein 1909 wohl als erste. 50 g Kasein wurden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 13 g Ätzkali, in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter dauerndem Rühren langsam zugegeben. Da das Kasein sich im Alkali auflöste, war die Lösung nur schwach getrübt. Nach Zugabe von 50 g Methyljodid wurde 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Dann wurden nochmals 50 g Methyljodid und 13 g Ätzkali zugegeben und wieder genau so verfahren. Darauf wurden Alkohol und unverändertes Methyljodid abdestilliert und der Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen. Das aufgelöste Methylkasein wurde durch wiederholtes Füllen mit Ammonsulfat gereinigt. Nach der sechsten Fällung wurde die zur Ausfällung der Sulfationen erforderliche Menge

Baryhydrat zugegeben und die barium- und sulfatfreie Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Das so erhaltene Produkt war ein gelbliches, gegen Lackmus schwach saures Pulver; Biuret- und Adamkiewicz-Reaktionen waren stark positiv, Millons Reaktion negativ. Da die Analysen die Gegenwart von Jod zeigten, kann das Reaktionsprodukt nicht reines Methylkasein sein. Es enthielt: 52,50% Kohlenstoff, 7,37% Wasserstoff, 14,22% Stickstoff, 0,61% Schwefel, 0,87% Phosphor, 5,35% Jod. Bezüglich der Verteilung der Methylgruppe bei verschiedenen Präparaten angestellte Versuche zeigten, daß 1,52–2,07% ($\text{O}-\text{CH}_3$) und 2,79–3,93% ($\text{N}-\text{CH}_3$)-Gruppen vorhanden waren.

Geake und Nierenstein (38) benutzten 1914 Diazomethan zur Methylierung. 500 g getrocknetes Kasein wurden in Äther suspendiert und mit 75 g Diazomethan behandelt, die allmählich in Mengen von jeweils 5 g in ätherischer Lösung zugegeben wurden. Nach jeder Einzeldose blieb das Gemisch bis zum Farbloswerden im Dunkeln stehen. Diese Art der Methylierung beanspruchte etwa 5 Monate. Das erhaltene Methylkasein wurde abfiltriert, sorgfältig mit Äther gewaschen und getrocknet. Es bildete ein weißes dem Kasein selbst äußerst ähnliches Pulver. In verdünntem Alkali (N/50) löste es sich nach 20stündigem Stehen auf und gegen verdünnte Säuren war es noch beständiger, da verdünnte Schwefelsäure erst nach mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbade peptisierend wirkte. Durch Einwirkung von Alkali wurde die Methylgruppe abgespalten. Die Elementaranalyse ergab: Kohlenstoff 55,31%, Wasserstoff 7,32%, Stickstoff 15,49%, Schwefel 0,80%, Phosphor 0,755%. Die Methylgruppen lagen zu 0,49–0,55% als ($\text{O}-\text{CH}_3$) und zu 0,87–0,88% als ($\text{N}-\text{CH}_3$) vor. Dieses Methylkasein gab alle für normales Kasein charakteristischen Reaktionen einschließlich der Millonschen. Aus letzterem Umstand muß man schließen, daß die p-Hydroxylgruppe im Tyrosin nicht methyliert wurde.

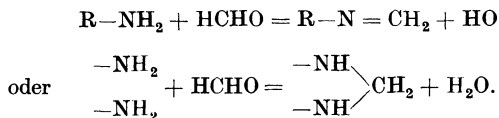
Edlbacher (72) methylierte 1919 Kasein, indem er eine Mischung von 1,5 g Kasein und 3 g Ätznatron in 100 ccm Wasser mit 8 g Dimethylsulfat behandelte. Er gibt von seinem Präparat keine nähere Beschreibung. Sein Interesse galt der Feststellung einer „Stickstoffmethylzahl“, die er definierte als „Anzahl der an Stickstoff gebundenen Methylgruppen, berechnet auf 100 Stickstoffatome“. Er fand für sein Methylkasein eine Stickstoffmethylzahl 19,7.

Aldehydkasein.

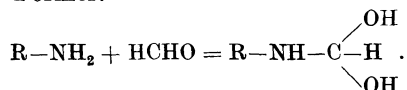
Aldehyde, speziell Formaldehyd, reagieren mit Proteinen unter Bildung mehr oder weniger beständiger Verbindungen (81), die in wesentlichen Eigenschaften von den Ausgangsproteinen abweichen. Über den Verlauf der Reaktion liegen verschiedene Deutungen vor. Daß die Amino-

gruppen ausschlaggebend sind, ist sicher. Die basischen Affinitäten des Kaseins werden abgesättigt, man kann die Karboxylgruppen titrieren, und darauf gründete Sørensen (82) seine Methode zur Bestimmung des Hydrolysegrades von Proteinen, die sog. Formoltitrierung.

Blum (79) (1896) deutet den Vorgang als eine Kondensation der freien Aminogruppen mit dem Aldehyd unter Wasseraustritt nach der Formel:



Benedicenti (80) (1897) wies auf die Möglichkeit hin, daß ein Aldehydadditionsprodukt analog der Reaktion mit Ammoniak vorliegen könne und gab folgende Formel:



Er erhielt Formaldehydkasein, indem er Kasein im fünffachen Gewicht Wasser suspendierte und auf je 5 g Kasein 4 ccm einer 2%igen Formaldehydlösung zugab. Die Mischung stand dann in Ruhe bei Zimmertemperatur. Nach 16 Tagen vorgenommene Analysen zeigten, daß je Gramm Kasein 0,0057 g Formaldehyd gebunden waren. Das Reaktionsprodukt war unlöslich, quoll mit verdünnter Salzsäure nicht auf, wurde auch von ihr nicht gelöst und weder von Pepsin noch von Trypsin, Lab oder Bakterien angegriffen. Wenn man den in Wasser suspendierten Körper mit Wasserdampf destillierte, bis für je 5 g Substanz 200 g Wasser übergegangen waren, enthielt letzteres die gesamte anscheinend gebundene Menge Formaldehyd. Der Destillationsrückstand zeigte im allgemeinen wieder die Eigenschaften des ursprünglichen Kaseins, nur bei der Biuret-Reaktion gab er statt der normalen violetten Farbe eine rote. Darin liegt ein Anzeichen einer teilweisen Hydrolyse, die vielleicht auf die Dampfdestillation zurückgeführt werden kann. Jedenfalls deutet die leichte Wiederentfernung der Formaldehydgruppe aus dem Molekül mehr auf eine Bindung nach Art der Aldehydammoniakreaktion. Für die Härtung von aus Kasein hergestellten plastischen Massen (Kunsthorn) ist der Vorgang von besonderer Bedeutung, und er wird daher in dem diesen gewidmeten Kapitel ausführlich besprochen.

Oxydationsprodukte aus Kasein.

Bei Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung unter Destillation werden die Aminogruppen fast völlig abgespalten; sie finden sich zu 97–99% im Destillat. Der Rest ist als Nitrat im

Rückstand. Bondzynski und Zoja (83) ließen 1894 Kaliumpermanganat auf Kasein einwirken (auf je 25 g 15 g Permanganat in einem Liter Wasser). Die Mischung stand bei Zimmertemperatur 10 Tage, und da infolge ausgeschiedenen Manganhydroxydes kein klares Filtrat erhalten wurde, fügten sie Alkali zu. Dadurch trat Klärung ein; nach dem Absetzen wurde die klare Flüssigkeit abfiltriert und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei eine Substanz ausfiel, die sie als „Oxyprotsulfonsäure“ bezeichneten. Sie wurde nochmals in verdünntem Alkali gelöst, wieder durch Ansäuern ausgefällt, chlorfrei gewaschen und erst bei Zimmertemperatur, dann bei 110° getrocknet. Die Elementaranalyse ergab: 52,07% Kohlenstoff, 6,81% Wasserstoff, 14,91% Stickstoff, 0,76% Schwefel und 0,70% Phosphor. Buraczewski und Krauze (84) konnten 1911, indem sie Eisessig als Lösungsmittel verwandten, durch Fraktionieren nachweisen, daß es sich dabei nicht um eine einheitliche Substanz handle. Schubertowna (85) zeigte in Fortsetzung dieser Versuche 1912, daß der Körper in sieben verschiedene Bestandteile zerlegt werden könne. Es handelt sich also um eine durch gleichzeitige Hydrolyse und Oxydation erzeugte Mischung, deren Entwirrung unmöglich und auch uninteressant sein dürfte.

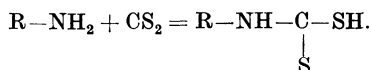
Das gleiche gilt auch für die anderen starken Oxydationsmittel: je nach Hydrolysegrad bilden sich organische Säuren der verschiedensten Arten (Propionsäure und deren Homologe, Oxalsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure u. a.) neben mehr oder weniger veränderten Aminosäuren (Oxyglutarsäure, Guanidin usw.).

Kasein und Schwefelkohlenstoff.

Uhl (96) behandelte 1913 eine Lösung von 5 g Kasein in 100 ccm 5%iger Natronlauge mit 2 ccm Schwefelkohlenstoff und ließ die Mischung unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche stehen. Nach 5 Tagen wurde sie am Rückflußkühler einige Stunden gekocht und dann der Überschuß an Schwefelkohlenstoff wegdestilliert. Es verblieb als Rückstand eine klare goldgelbe Lösung, aus der eine Schwefelverbindung mit 95%igem Alkohol oder Azeton ausgefällt werden konnte. Nach Zugabe einer ammoniakalischen Kupferlösung schied sich ein amorphes, braunes Pulver mit 17,91% Kupfer aus, das auf Grund besonderer physiologischer Eigenschaften unter Umständen medizinischer Anwendung fähig sein mag.

Chavassieu ließ sich 1906 in vielen Staaten die Verwendung eines Alkalischwefelkohlenstoffpräparates aus Kasein zur Herstellung von Kunstseide patentieren. Er bezeichnet es als „Kaseinxanthogenat“ und nennt als einzige Eigenschaft die Bildung eines roten Bleiniederschlages bei Zugabe von Bleiazetat. Ob hier auch eine chemische Bindung des

Schwefelkohlenstoffes wie bei Uhl eintritt, erscheint sehr fraglich. Uhl stellt folgende Formel auf:



Abbauprodukte des Kaseins.

Durch partielle Hydrolyse hat man aus Kasein mehrere Produkte abgeschieden. Siegfried (86) behandelte Kasein mit dem 10fachen Gewicht an 12–16%iger Salzsäure bei 38 bis 39° C während dreier Wochen. Mit Phosphorwolframsäure gab die Substanz einen kristallinen Niederschlag, der laut Analyse die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{N}_9\text{O}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ hatte. Der Aminosäuregehalt entsprach 1 Molekül Arginin, 2 Moleküle Lysin und 1 Molekül Glutaminsäure. Alle diese Aminosäuren entstehen bei der vollständigen Hydrolyse des Kyrins, doch konnte reines Kyrinsulfat nicht kristallisiert erhalten werden. Eine Nachprüfung dieser Versuche durch Skraup und Witt (87) (1906) führte zur Feststellung, daß der vermeintliche Kyrinkern ein Mischstoff war mit merklichem Gehalt an Lysin. Levene und Scheer (88) konnten 1915 Siegfrieds Kyrinfraction in zwei Polypeptide zerlegen, deren eines ein kristallisierbares Sulfat gab. Sie halten es für die Sulfatverbindung eines aus Lysin, Oxyprolin und Valin zusammengesetzten Tripeptides, obwohl sie nur Lysin daraus in nennenswerter Menge isolieren konnten.

Paranuklein und Paranukleinsäure aus Kasein.

Hammarsten (Tab. 2j), der 1883 Pepsin auf Kasein einwirken ließ, fand dabei, daß sich ein an Phosphor reicher Niederschlag ausschied, den er für ein Nuklein hielt. Nach ihm ist der Körper in Wasser, 0,2%iger Salzsäure und in verdünnter Essigsäure unlöslich. Er sieht im Nuklein einen wesentlichen Bestandteil des Kaseins, der durch die Pepsinwirkung abgetrennt wird.

Malfatti (89) stellte 1892 dasselbe Produkt auch durch Pepsinverdauung von Kasein her und fand, daß es sich in Ammoniaklösungen leicht auflöste. Er war nicht imstande, Purinbasen aus dem Körper durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zu isolieren. Infolgedessen schlug er vor, diese und ähnliche Verbindungen als Paranukleine oder Paranukleinsäuren zu bezeichnen, um Verwechslungen mit den eigentlichen Nukleinen, welche Purinbasen enthalten, zu vermeiden.

Plimmer und Bayliss (90) studierten 1905 die Einwirkung von Pepsin, Trypsin und Papain auf Kasein bezüglich des Schicksals des Kaseinphosphors. Nach ihren Feststellungen wandelte Trypsin den ganzen Phosphor in eine lösliche Form um, die nicht durch Tannin gefällt wurde; diese „lösliche Phosphorsäure“ besteht zu 35% aus

anorganischer Phosphorsäure und zu 65% aus organischen Phosphorverbindungen. Mit Pepsin konnte andererseits selbst nach wesentlich längerer Einwirkung nur etwa 70% des Phosphors in lösliche Form übergeführt werden, und dieser war fast vollständig in organischer Bindung. Die Einwirkung von Papain hielt die Mitte zwischen Trypsin und Pepsin.

Salkowski (91) (1896, 1899, 1901), Salkowski und Hahn (92) (1895), Alexander (93) (1898), Reh (94) (1908), Dietrich (95) (1909) u. a. haben ebenfalls die durch Pepsin vom Kasein abzutrennenden Phosphorverbindungen untersucht. Salkowskis Präparat, welches er Paranukleinsäure nannte, war in Wasser löslich, gab dabei eine Säure, welche die Karbonate der Alkalien und alkalischen Erden zersetzte, in Alkohol und Essigsäure unlöslich war und ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = -46^\circ$ besaß. Die wäßrige Lösung bildete Niederschläge mit einer wäßrigen Lösung von Eialbumin, Blei- und Kupferazetat, Tannin und Phosphorwolframsäure usw. Die Analyse ergab: Kohlenstoff 42,51%, Wasserstoff 6,97%, Stickstoff 13,25% und Phosphor 4,31%.

Reh schied seine Substanz aus der Lösung durch Fällung mit Uranazetat. Sie enthielt achtmal mehr Phosphor als das Kasein selbst: 6,9% gegen 0,83%. 380 g enthielten nach der Hydrolyse etwa noch 200 g organischer Substanz: Reh isolierte 13,4 g Glutaminsäure, 1,0 g Asparaginsäure, 7,0 g Lysin, 1,5 g Isoleuzin, 1,3 g Leuzin, 0,9 g Prolin, 0,4 g Histidin, 0,1 g Phenylalanin, 0,1 g Alanin und 1,4 g Aminovaleriansäure. Tyrosin konnte durch Millons Reagenz nachgewiesen werden. Reh hält seine Substanz für eine Mischung von mindestens 2 Säuren, welche die Struktur großer Polypeptidmoleküle in Bindung mit einem der Wasserstoffatome der Phosphorsäure haben.

Dietrich bestätigte diese Annahme, indem er den Uranniederschlag mit Hilfe von Zink-, Kupfer- und Bleisalzen zerlegte. Er enthielt mindestens 4 verschiedene Produkte, deren Phosphorgehalt 10,0, 4,1, 3,84 und 3,88% war. Das entsprechende Stickstoffphosphorverhältnis war 1:1, 3,07:1, 2,59:1 und 3,87:1. Der Körper mit dem Verhältnis 1:1 war nicht, wie man annehmen möchte, ein einfaches Aminosäurephosphat, sondern enthielt unter anderem Prolin, Lysin, Glutaminsäure sowie andere nicht besonders festgestellte Aminosäuren.

Mit Rücksicht auf diese abweichenden Resultate kann man schwerlich sagen, daß irgendeiner der Forscher tatsächlich aus dem Kasein ein echtes „Nuklein“ oder „Paranuklein“ in dem Sinne isoliert hat, daß man es als den eigentlichen phosphorhaltigen Kern des Kaseins bezeichnen könnte, falls es so etwas überhaupt gibt. Die beschriebenen Stoffe sind offenbar Mischungen zahlreicher phosphorhaltiger Peptone und Peptide. Die Verschiedenheit der Untersuchungsergebnisse und

Beurteilungen erklärt sich durch Abweichungen in den Grundlagen der Versuche, auch durch die verschiedene proteolytische Fähigkeit der jeweils verwendeten Pepsinpräparate. Über die Art, wie der Phosphor im Kaseinmolekül gebunden ist, ist noch nicht das letzte Wort gesprochen; auch die bereits erwähnten Versuche von Rimington (48) sind nur wegweisend.

Alkalische Abbauprodukte des Kaseins.

Vaughan (73) zeigte 1913, daß das Proteinmolekül hydrolysiert wird, wenn man Proteine mit einer 2%igen alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd in absolutem Alkohol erhitzt, und daß man dabei mindestens 2 Fraktionen erhält. Die eine ist in Alkohol unlöslich und physiologisch unwirksam, während die andere in Alkohol löslich ist und außerordentlich giftig wirkt, wenn man sie intravenös oder subkutan Tieren beibringt. Die Todeserscheinungen sind denen einer anaphylaktischen Vergiftung sehr ähnlich.

Leach (73), der Mitarbeiter von Vaughan (1913), Underhill und Hendrix (74) (1915) und Underhill und Hjort (75) (1922) haben diesen eigenartigen Giftstoff aus Kasein gewonnen. Sie brachten es mit dem 15—25fachen Gewicht von absolutem Alkohol, der 2% Natriumhydroxyd enthielt, in einen Kolben mit Rückflußkühler und erhitzten die Mischung auf kochendem Wasserbad eine Stunde. Die Flüssigkeit wurde vom unlöslichen Rückstand getrennt und dieser noch zweimal genau so extrahiert. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden filtriert und sorgfältig mit Salzsäure neutralisiert. Vom ausgeschiedenen Kochsalz wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung im Vakuum bei 40° zur Trockne eingedampft. Es resultierten dunkelbraune Schuppen, die zu einem hellbraunen, sehr hygroskopischen Pulver zerkleinert werden konnten. Über die Zusammensetzung liegen keine Angaben vor. Der Stoff war leicht in Wasser aufzulösen und ergab eine saure, schwach getrübe Lösung. Bei Dialyse durch Kollodiumhaut diffundiert das Gift sehr langsam in destilliertes Wasser. Die Biuret- und Xantoproteinreaktionen sind ebenso wie die nach Millon und Adamkiewicz stark positiv. Proteinfällende Substanzen wie Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Uranazetat, Pikrinsäure, Sublimat, Platinchlorid, Bleiazetat usw. rufen in der Lösung Fällungen hervor. Die vorerwähnten Forscher sowie Ringer und Underhill (76) (1921), Underhill, Greenberg und Alu (77) (1921) und Underhill und Ringer (78) (1922) haben die physiologische Wirkung des rohen, löslichen Giftstoffes näher geprüft. Darnach ist er stärker toxisch als die gewöhnlichen Proteosen und Peptone. Das Versuchstier stirbt nach Injektion des Giftes auf 2 Arten: 1. primär, weil die Atmung 2 Stunden nach Verabreichung aufhört und 2. sekundär nach 2—36 Stunden infolge allmählicher Entkräftung. Die intravenöse Einspritzung veranlaßte andauerndes Nachlassen im

Blutdruck, Verzögerung in der Blutgerinnungszeit und eine merkliche Blutkonzentration. Die normale Gerinnungszeit des Blutes war 7 Minuten. Nach Einführung des Giftes war es auch nach 24 Stunden nicht geronnen. Nähere physiologische Einzelheiten ergibt die erwähnte Literatur. Ein Vergleich mit dem aus Eialbumin hergestellten, löslichen Produkt zeigt deutlich, daß das nach oben beschriebenen Verfahren hergestellte rohe Gift nur eine Mischung darstellt, aus der noch eine Anzahl ungiftiger Fraktionen entfernt werden konnte. Das konzentrierte Gift war so stark, daß $\frac{1}{2}$ mg, intravenös einem Meerschweinchen von 200—300 g Gewicht eingespritzt, dasselbe tötete. Die eigentliche chemische Natur des Giftes ist noch unbekannt.

Ein anderes durch weitgehende alkalische Hydrolyse hergestelltes Abbauprodukt des Kaseins findet in der Medizin vielfältige und wichtige Anwendung als

Schutzkolloid: Protalbinsäure und Lysalbinsäure

vermögen in Form ihrer Alkalisalze Schwermetallsalze speziell des Silbers, Quecksilbers und Goldes in kolloidale Form überzuführen. Derartige Edelmetallösungen werden zur Bekämpfung der verschiedensten Infektionen verwendet. Schwyzer (97) gab 1928 folgende Herstellungsvorschrift: 200 g Kasein werden in eine Mischung von 500 ccm destilliertem Wasser und 100 g chlorfreier Natronlauge 1,3 bei 85—90° C unter Rühren eingetragen. Durch 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen auf 90° wird die Spaltung durchgeführt, dann verdünnt man auf 900 ccm, läßt langsam auf 15° abkühlen und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet man die Proteinsäure mit reiner Salpetersäure ab und reinigt sie durch sorgfältiges, wiederholtes Waschen mit Wasser. Die salpeterhaltige Mutterlauge wird mit Lackmus neutralisiert, bei 60° im Vakuum auf 250—300 ccm konzentriert, und durch Dialyse in einer geeigneten Vorrichtung wird die Lysalbinsäure fast vollständig von allen Mineralsalzen befreit.

Literaturnachweis zum ersten Kapitel.

1. Michaelis u. Pechstein: Der isoelektrische Punkt des Kaseins. *Biochem. Z.* Bd. 47 (1912) S. 260—288.
2. Clark, Zoller, Dahlberg and Weimar: Studies on Technical Casein II, Grain-Curd Casein. *J. ind. Eng. Chem.* Bd. 12 (1920) S. 1163—1167.
3. Cohn and Berggreen: Studies on the Physical Chemistry of the Proteins III. *J. gen. Physiol.* Bd. 7 (1924) S. 45—79.
4. Hoffman: Sulfur in Protein II. *J. of biol. Chem.* Bd. 65 (1925) S. 251—254.
5. Osborne and Wakeman: Some new Constituents of Milk. III. A new Protein soluble in alcohol. *J. of biol. Chem.* Bd. 33 (1918) S. 243—251.
6. Kondo: Studies on Casein. *C. r. Lab. Carlsberg* Bd. 15 S. 1—39.
7. Linderström-Lang and Kodama: Studies on Casein I. *C. r. Lab. Carlsberg* Bd. 16 (1925) S. 1—47.
8. Linderström-Lang: Studies on Casein II. *C. r. Lab. Carlsberg* Bd. 16 (1925) S. 48—62.

9. Linderström-Lang: Studies of Casein III. C. r. Lab. Carlsberg Bd. 17 (1929) Nr 9.
10. Rakuzin: Optical and other properties of Albumens. J. russ. phys. chem. Ges. Bd. 47 (1915) S. 147—149.
11. Gortner, Hoffman u. Sinclair: Zur Kenntnis der Proteine und der lyotropen Reihen. Kolloid-Z. Bd. 44 (1928) S. 99—108.
12. Staker and Gortner: Physico-Chemical Studies on Proteins V. J. phys. chem. Bd. 35 (1931) S. 1565—1605.
13. Svedberg and Carpenter: J. amer. chem. Soc. Bd. 52 (1930) S. 701—710.
14. Carpenter and Huckert: J. inf. Dis. Bd. 47 (1930) S. 435—442.
15. van Slyke and Bosworth: Method for preparing ashfree casein and paracasein. J. of biol. Chem. Bd. 14 (1913) S. 203—206. Siehe Lit. Kap. III, 8 u. 9.
16. Abderhalden u. Rossner: Z. physiol. Chem. Bd. 168 (1927) S. 171—173.
17. Cohn, Hendry and Prentiss: J. of biol Chem. Bd. 63 (1925) S. 721—766.
18. Proust: Ann. Chim. et Phys. Bd. 10 (1818) S. 29—49.
19. Braconnot: Ann. Chim. et Phys. Bd. 13 (1820) S. 113—125.
20. Liebig: Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 57 (1846) S. 127—129.
21. Bopp: Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 60 (1849) S. 16—37.
22. Hinterberger: Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 71, (1849) S. 70—79.
- 22a. Erlenmeyer u. Lipp: Ann. Chem. Bd. 219 (1883) S. 161.
23. Cramer: J. prakt. Chem. (1) Bd. 96 (1865) S. 76—98.
- 24a. Ritthausen: J. prakt. Chem. (1) Bd. 103 (1868) S. 193—216.
- 24b. — J. prakt. Chem. (1) Bd. 106 (1869) S. 445—446.
- 24c. — J. prakt. Chem. (1) Bd. 107 (1869) S. 218—245.
- 25a. Weyl: Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 21 II (1888) S. 1407—1410.
- 25b. — Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 21 II (1888) S. 1529—1532.
- 26a. Fischer, Emil: Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Berlin 1906.
- 26b. — Z. physiol. Chem. Bd. 39 (1903) S. 155—158.
- 27a. Abderhalden: Naturwiss. Bd. 12 (1924) S. 716—720.
- 27b. — In zahlreichen Arbeiten mit Schülern in Z. physiol. Chem.
28. Dakin: Biochem. J. Bd. 12 (1918) S. 290—317.
29. Ssadirow u. Poschaltzowa: Biochem. Z. Bd. 221 (1930) S. 304—314.
30. Enselme: Bull. Soc. Chim. biol. Paris. Bd. 12 (1930) S. 357—370.
31. Mueller: J. of biol. Chem. Bd. 56 (1923) S. 157—169.
32. Fischer u. Abderhalden: Z. physiol. Chem. Bd. 42 (1904) S. 540—544.
33. Abderhalden u. Kempe: Z. physiol. Chem. Bd. 52 (1907) S. 212—218.
34. — u. Sickel: Z. physiol. Chem. Bd. 138 (1924) S. 108—117.
- 34a. Frankel u. Spiegel: Biochem. Z. Bd. 182 (1927) S. 434—441.
35. Drechsel: Ber. sächs. Ges. Wiss., math.-phys. Kl. Bd. 44 (1892) S. 515.
36. Willstätter: Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 35 (1902) S. 1387—1388.
37. Skraup u. Krause: Mh. Chem. Bd. 30 (1909) S. 447—465.
38. Geake u. Nierenstein: Biochem. J. Bd. 8 (1914) S. 287—292.
39. Herzig u. Landsteiner: Biochem. Z. Bd. 61 (1914) S. 458—463.
40. Burn: Biochem. J. Bd. 8 (1914) S. 154—156.
41. Dunn: J. amer. chem. Soc. Bd. 47 (1925) S. 2564—2568.
42. van Slyke: J. of biol. Chem. Bd. 10 (1911) S. 15—55.
43. Gortner and Holm: J. amer. chem. Soc. Bd. 39 (1917) S. 2736—2745.
44. — u. Mitarbeiter: J. of biol. Chem. Bd. 26 (1916) S. 177—204; J. amer. chem. Soc. Bd. 37 (1915) S. 1630—1636; Bd. 39 (1917) S. 2477—2501; Bd. 42 (1920) S. 632—640, 821—827, 2378—2385; Bd. 45 (1923) S. 550—553; Bd. 46 (1924) S. 1224—1246.

45. Hoffman and Gortner: Colloid Symposion Monograph II (1924) S. 209—368.
46. Gortner and Sandstrom: J. amer. chem. Soc. 47 (1925) S. 1663—1671.
47. Barger and Coyne: J. of biol. Chem. Bd. 78 (1928) S. 3—4, Biochem. J. Bd. 22 (1928) S. 1417—1425.
48. Rimington: Biochem. J. Bd. 21 (1927) S. 1179—1193.
49. Hoffman and Gortner: J. physic. Chem. Bd. 29 (1925) S. 769—781.
50. Abderhalden u. Schittenhelm: Z. physiol. Chem. Bd. 47 (1906) S. 458—465.
51. Wells: The Chemical Aspects of Immunity. S. 75. New York 1925.
52. Dudley u. Woodman: Biochem. J. Bd. 9 (1915) S. 97—102.
53. Geake: Biochem. J. Bd. 8 (1914) S. 30—37.
54. Wright: Biochem. J. Bd. 18 (1924) S. 245—251.
55. Palmer and Richardson: Colloid Symposion Monograph III Kap. 8 (1925).
56. Porcher: Chimie and Industrie Bd. 19 (1928) S. 589—598 u. 809—816.
- 57a. Dakin: J. of biol. Chem. Bd. 13 (1912/13) S. 357—362.
- 57b. — and Dudley: J. of biol. Chem. Bd. 15 (1913) S. 263—269.
58. — — J. of biol. Chem. (1913) S. 271—276.
59. Habermann u. Ehrenfeld: Z. physiol. Chem. Bd. 32 (1901) S. 467—475.
60. Panzer: Z. physiol. Chem. Bd. 33 (1901) S. 131—150.
61. — Z. physiol. Chem. Bd. 34 (1901/02) S. 66—82.
62. Salkowski: Biochem. Z. Bd. 136 (1923) S. 169—189.
63. Hopkins u. Pinkus: Ber. Bd. 31 (1898) S. 1311—1326.
64. Liebrecht: Ber. Bd. 30 (1897) S. 1824—1826.
65. van de Velde: Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) Bd. 44 (1925) S. 900—906.
- 66a. Lieben u. Müller: Biochem. Z. Bd. 197 (1928) S. 119—135.
- 66b. — u. Laszlo: Biochem. Z. Bd. 159 (1925) S. 110—125.
- 66c. — und Ehrlich: Biochem. Z. Bd. 222 (1930) S. 221—225.
67. Lewis and Updegraff: J. of biol. Chem. Bd. 56 (1923) S. 405—414.
68. Dunn and Lewis: J. of biol. Chem. Bd. 49 (1912) S. 343—350.
69. Steudel u. Schumann: Z. physiol. Chem. Bd. 183 (1929) S. 168—176.
70. Wiley and Lewis: J. of biol. Chem. Bd. 86 (1930) S. 511—528.
71. Fürth, v.: Einwirkung von Salpetersäure auf Eiweiß. Habilitationsschr. Straßburg 1899.
72. Edlbacher: Z. physiol. Chem. Bd. 107 (1919) S. 52—72.
73. Vaughan, V. C., V. C. Vaughan jr. and V. W. Vaughan: Protein Split Products in Relation to Immunity and Disease. New York 1913.
74. Underhill and Hendrix: J. of biol. Chem. Bd. 22 (1915) S. 465—470.
75. — and Hjort: J. of Pharmacol. Bd. 19 (1922) 145—162.
76. Ringer and Underhill: J. of biol. Chem. Bd. 48 (1921) S. 503—521.
77. Underhill, Greenberg and Alu: J. of biol. Chem. Bd. 48 (1921) S. 549—555.
78. — and Ringer: J. of Pharmacol. Bd. 19 (1922) S. 179—185.
79. Blum: Z. physiol. Chem. Bd. 22 (1896) S. 127—131.
80. Benedicenti: Arch. f. Anat. Physiol. Abt. (1897) S. 219—257.
81. Schwarz: Z. physiol. Chem. Bd. 31 (1900) S. 460—478.
82. Sörensen: Biochem. Z. Bd. 7 (1907) S. 45—101.
83. Bondzynski u. Zoja: Z. physiol. Chem. Bd. 19 (1894) S. 225—238.
84. Buraczewski u. Krauze: Z. physiol. Chem. Bd. 71 (1911) S. 153—156.
85. Schubertowna: (1912); zit. nach Chem. Abstr. Bd. 7 (1913) S. 491.
- 86a. Siegfried: Z. physiol. Chem. Bd. 43 (1904) S. 46—67; Bd. 50 (1906/07) S. 163—173.
- 86b. Skrap: Mh. Chem. Bd. 25 (1904) S. 633—656.
- 86c. — Mh. Chem. Bd. 26 (1905) S. 1343—1349.
87. — u. Witt: Mh. Chem. Bd. 27 (1906) S. 663—684.
88. Levene and van der Scheer: J. of biol. Chem. Bd. 22 (1915) S. 425—432.

89. Malfatti: Z. physiol. Chem. Bd. 16 (1892) S. 69—86.
90. Plimmer and Bayliss: J. of Physiol. Bd. 33 (1905/06) S. 439—461.
91a. Salkowski: Pflügers Arch. Bd. 63 (1896) S. 401—422.
91b. — Z. physiol. Chem. Bd. 27 (1899) S. 297—323.
91c. — Z. physiol. Chem. Bd. 32 (1901) S. 245—267.
92. — u. Hahn: Pflügers Arch. Bd. 59 (1895) S. 225—250.
93. Alexander: Z. physiol. Chem. Bd. 25 (1898) S. 411—429.
94. Reh: Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. Bd. 11 (1908) S. 1—18.
95. Dietrich: Biochem. Z. Bd. 22 (1909) S. 120—130.
96. Uhl: Z. physiol. Chem. Bd. 84 (1913) S. 478—496.
97. Schwyzer: Pharm. Z. (1928) S. 1549—1568.
98. Abderhalden u. Reich: Z. physiol. Chem. Bd. 193 (1930) S. 198—200.
99. Preti: Z. physiol. Chem. Bd. 53 (1907) S. 421.

Zweites Kapitel.

Physikalische Chemie des Kaseins.

Das Kaseinmolekül kann man sich ebenso wie das der anderen Proteine aus zahlreichen Aminosäuren aufgebaut denken, wobei die saure Gruppe der einen in Verbindung tritt mit der basischen Gruppe der nächsten derart, daß lange Ketten und deren Querverbindungen das verhältnismäßig große Proteinmolekül aufbauen. Wenn ein Protein mit Wasser zusammengebracht wird, quillt es zunächst durch Wasserabsorption auf. Wahrscheinlich diffundieren die Wassermoleküle zwischen die Aminosäuregruppen, welche das Proteinmolekül aufbauen. Selbst wenn das Protein nicht in Lösung geht, sind nunmehr die durch Wasser befeuchteten Aminosäuren befähigt, mit im Wasser enthaltenen Stoffen zu reagieren, ganz als wären sie selbst aufgelöst, wenn auch in der Bewegungsfreiheit beschränkt.

In derartigen Systemen ist es gewöhnlich außerordentlich schwierig, quantitative Versuche durchzuführen, weil die verschiedenen Phasen nicht zu isolieren sind. Da man sich im allgemeinen nicht darüber klar war, wieviel Phasen gegenwärtig waren, und da man ferner früher noch nicht die Wasserstoffionenkonzentration bestimmte, ist es sehr schwer, die große Anzahl von Feststellungen, die über Kasein bereits veröffentlicht sind, zu interpretieren oder anzuwenden. Erst in den letzten Jahren hat man begonnen, diese Grundlagen der physikalischen Chemie des Kaseins zu erkennen und sie bei Versuchen entsprechend berücksichtigt. Infolgedessen werden hier nur die neueren Arbeiten besprochen.

Isoelektrischer Punkt.

Aminosäuren sind amphoter, indem sie zugleich wie Säuren und Basen wirken und dissoziieren. Diese Fähigkeit geht ihnen nicht verloren,

wenn sie zu Proteinmolekülen zusammentreten; das Proteinmolekül wirkt gleichermaßen als Säure wie als Base. In Berührung mit Salzsäurelösungen z. B. verbinden sich die Aminogruppen mit Salzsäure und geben ein stark dissoziierendes Proteinchlorid. Entsprechend reagiert die saure Gruppe des Proteins mit Natronlauge und bildet ein stark dissoziierendes Natriumproteinat. In sauren Lösungen ist das Protein Kation, aber bei Zugabe von Alkali wird die positive Ladung allmählich kleiner, geht durch den Nullpunkt und schließlich wird die Ladung negativ. Der Punkt der elektrischen Neutralität heißt isoelektrischer Punkt; es ist der Punkt, wo das Protein zugleich als Kation und als Anion wirkt. Nach Übereinkunft bezeichnet man den isoelektrischen Punkt eines Proteins mit dem p_H -Wert derjenigen Lösung, welche mit dem Protein elektrische Neutralität hervorruft. Nach Versuchen von Michaelis und Pechstein (1) ändert sich die Wanderungsrichtung des Kaseins im elektrischen Felde in einer Zone zwischen den p_H -Werten 4,3 und 4,9; das Minimum der Löslichkeit tritt ein bei p_H 4,6; also ist der isoelektrische Punkt des Kaseins 4,6.

Löslichkeit.

Im allgemeinen sind die Proteinionen viel löslicher als das undissoziierte Protein. Cohn (2) fand, daß die Löslichkeit der Proteine in der Nachbarschaft des isoelektrischen Punktes im allgemeinen um so größer

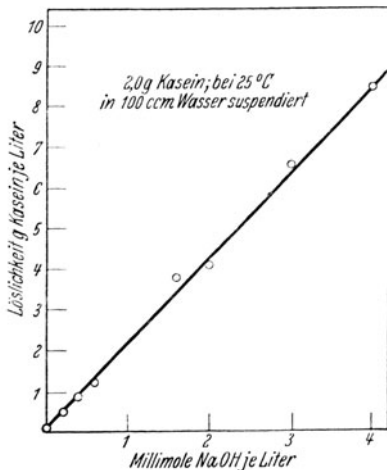
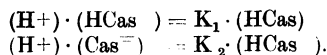


Abb. 2. Abhängigkeit der gelösten Menge Kasein von der angewandten Menge Alkali.

ist, je mehr sie dissoziiert sind. Er maß die Löslichkeit des Kaseins am isoelektrischen Punkt und fand sie zu 0,11 g je Liter bei 25° C (3). Dieser Betrag enthält dissoziiertes und undissoziiertes Kasein. Bei einer Untersuchung über den Einfluß von Natriumhydroxyd auf Suspensionen des Kaseins in Wasser fanden Cohn und Hendry (4) 1923, daß die Löslichkeit des Kaseins proportional mit der zugefügten Menge Ätznatron zunimmt, wie Abb. 2 zeigt. Sie fanden, daß Kasein ein gut definiertes Dinatriumkaseinat bildet. Die Dissoziation des Kaseins als zweiwertige Säure kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Man kann sie auch so darstellen:

$$(H^+)^2 \cdot (Cas^-) = K_1 \cdot K_2 \cdot (H_2Cas).$$

Wenn man die Konzentrationen in Gramm je Liter rechnet, ergibt sich das konstante Löslichkeitsprodukt $(H^+)^2 \cdot (Cas^-)$ zu

$$2,2 \cdot 10^{-12} \text{ bei } 25^\circ \text{ C.}$$

Die Löslichkeit des undissoziierten Kaseins (H_2Cas) ist 0,09 g je Liter. Hieraus ergibt sich das Produkt der Säuredissoziationskonstanten $K_1 \cdot K_2$ zu $24 \cdot 10^{-12}$. Kasein ist also eine stärkere Säure als Kohlensäure und setzt diese aus Lösungen von Karbonaten und Bikarbonaten in Freiheit. Das Äquivalentgewicht des Kaseins als Säure berechnet Cohn (5) zu 2096 bis 2166 und das wahrscheinliche Mindestmolekulargewicht zu 192 000 (vgl. oben S. 4). Nachstehende Tabelle 4 gibt einen interessanten Überblick über die p_H -Größen einiger verdünnter Säuren und alkalischer Lösungen im Vergleich zum Kasein.

Tabelle 4. Ungefähre Beziehungen zwischen Normalität und p_H .
(Nach Wilson-Thomas.)

Normalität der Lösung	Salzsäure	Orthophosphorsäure	Milchsäure	Natronlauge	Salmiakgeist	Barytwasser
	p_H	p_H	p_H	p_H	p_H	p_H
0,001	3,0	3,05	3,51	11,00	10,11	11,00
0,005	2,3	2,46	3,12	11,70	10,46	11,66
0,010	2,0	2,23	2,96	12,00	10,62	11,95
0,050	1,32	1,74	2,58	12,68	10,97	12,60
0,100	1,02	1,55	2,43	12,97	11,12	—
0,500	0,36	1,02	2,10	13,62	11,48	—
1,000	0,10	0,76	1,96	13,88	11,62	—

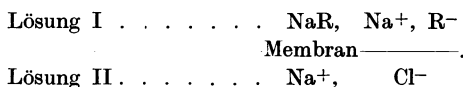
Wenn man die Löslichkeit des Kaseins in salzsaurer Lösung betrachtet, unterscheidet sich der Lösungsvorgang deutlich von dem bei einer Auflösung in alkalischen Lösungen. Natriumkaseinat geht ähnlich in Lösung wie Natriumoleat. Aber in Säuren löst sich Kasein erst auf, nachdem es über eine bestimmte Grenze gequollen ist. Diese Quellung beruht auf den Prinzipien des Donnan-Gleichgewichts.

Das Donnan-Gleichgewicht.

Bei der Lösungstheorie der Dispersionen von Kaseinsalzen treten beträchtliche Schwierigkeiten auf, und zwar deshalb, weil die Kaseinionen praktisch nicht diffundieren, während die anorganischen Ionen mit der entgegengesetzten Ladung diffundieren. Donnan (6) stellte eine Theorie hierüber auf, die auf dem bekannten Verteilungsgesetz beruht. Sie wurde später von Procter und Wilson (7) und Wilson (8) selbst

benutzt, um das besondere Verhalten von Proteingelen und von kolloidalen Dispersionen zu erklären. Ihre Zuverlässigkeit wurde schließlich durch die eingehenden Untersuchungen von Loeb (9) u. a. nachgewiesen.

Donnan geht bei seinen Überlegungen von einer Lösung eines Salzes NaR aus, das teilweise in die beiden Ionen Na^+ und R^- dissoziiert und mit einer Membran in Berührung steht, die nur für Wasser und das Kation Na^+ durchlässig ist, nicht aber für das Salz NaR und das Anion R^- . Jenseits der Membran ist Kochsalz — NaCl — gelöst. Folgendes Schema gibt die Lage:



Wenn das Gleichgewicht hergestellt ist, bleibt jede Änderung bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen reversibel, die freie Energie ändert sich nicht, Arbeit wird nicht geleistet. Nun würde die Überführung von dn -Molen Na^+ und Cl^- durch die Membran eine Arbeitsleistung (die gleich Null sein soll) verlangen von

$$dn \cdot RT \cdot \log_e \frac{(\text{Na}^+)_{\text{II}}}{(\text{Na}^+)_{\text{I}}} + dn \cdot RT \cdot \log_e \frac{(\text{Cl}^-)_{\text{II}}}{(\text{Cl}^-)_{\text{I}}} = 0.$$

NB. Die Klammern um die Ionenzeichen bedeuten die Konzentration in Molen je Liter.

Daraus folgt:

$$(\text{Na}^+)_{\text{II}} \cdot (\text{Cl}^-)_{\text{II}} = (\text{Na}^+)_{\text{I}} \cdot (\text{Cl}^-)_{\text{I}}.$$

Gleichgewicht herrscht also, wenn beiderseits der Membran das Produkt aus Natrium- und Chlorionenkonzentration gleich ist. Dieser Grundsatz ist die Basis der ganzen Theorie speziell ihrer quantitativen Anwendung. Er folgt nicht nur aus den Lehrsätzen der Thermodynamik, sondern auch aus folgenden Überlegungen.

Wenn Ionen mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen anders als paarweise die Membran durchdringen könnten, würden enorme elektrostatische Kräfte auftreten. Ein einzelnes, auf die Membran auftreffendes Natrium- oder Chlorion kommt nicht durch, aber wenn zwei Ionen verschiedener Ladung auftreffen, können sie passieren; denn für sie ist die Membran unbeschränkt durchlässig. Die Anzahl der Übertritte aus Lösung I nach II und umgekehrt hängt also nur von der Häufigkeit ab, mit der Paare entsprechender Ladung auf sie treffen, das heißt von dem Produkt der jeweiligen Konzentrationen. Beim Gleichgewichtszustand gehen genau ebensoviele Na^+ - und Cl^- -Ionen aus der Lösung I nach II und umgekehrt, das Konzentrationsprodukt ist also auf beiden Seiten gleich.

Angenommen, man fügt ein anderes Salz, z. B. Bromkalium, zum System. Die Regel verlangt für das Bestehen des Gleichgewichtes,

daß das Produkt $(K^+) \cdot (Br^-)$ beiderseits gleich ist und entsprechend auch die Produkte $(K^+) \cdot (Cl^-)$ und $(Na^+) \cdot (Br^-)$. Bei Anwesenheit von nur einwertigen Ionen muß also in beiden Lösungen das Produkt der Konzentrationen jedes Paares von diffusionsfähigen, entgegengesetzt geladenen Ionen gleich sein.

Die Einführung mehrwertiger Ionen bedeutet kaum eine Komplikation des Problems. Ein solches kann die Membran nur passieren, wenn zugleich dieselbe Zahl Ionen der entgegengesetzten Ladung mitpassiert, derart, daß also die Ladungen der Ionen sich neutralisieren. Wenn z. B. das zweiwertige Ion $SO_4^{=}$ und das einwertige Ion Na^+ auftreten, müssen die das Gleichgewicht bedeutenden Konzentrationsfaktoren lauten: $(Na^+) \cdot (Na^+) \cdot (SO_4^{=})$ oder $(Na^+)^2 \cdot (SO_4^{=})$ und beiderseits der trennenden Membran gleichen Wert haben.

Wenn nun infolge Undurchlässigkeit der Membran für das Anion R^- die Ionen zwischen den beiden Lösungen ungleichmäßig verteilt werden, so ergibt sich auf Grund der Konzentrationsfaktorengleichung folgendes Bild: In Lösung II mit den dissoziierbaren Salzen $NaCl$ und NaR bezeichne

$$x = (Na^+) = (Cl^-).$$

In Lösung I analog $y = (Cl^-)$ und

$$z = (R^-), \text{ und demgemäß}$$

$$(Na^+) = y + z.$$

Die Faktorengleichung gewinnt damit die Form:

$$x^2 = y(y + z). \quad (\text{Gleichung a})$$

Nach einem bekannten Satz der Geometrie ist der Umfang, d. h. die Seitensumme eines Quadrates, hier $x + x + x + x = 4x$, kleiner als der Umfang jedes gleichflächigen Rechteckes, hier $y + y + y + z + y + z = 4y + 2z$, also

$$4x < 4y + 2z \text{ oder } 2x < 2y + z. \quad (\text{Gleichung b})$$

Mit anderen Worten: beim Gleichgewicht ist die Konzentration der diffundierenden Ionen in Lösung I größer als in Lösung II. Bezeichnet man den Konzentrationsunterschied zwischen Lösung I und II mit e , so ist

$$2y + z = 2x + e \quad (\text{Gleichung c})$$

und $x = y + \sqrt{ey}$, wenn man z aus Gleichung a mit Hilfe von Gleichung c eliminiert.

x ist also größer als y ; also obwohl die Membran für $NaCl$ absolut durchlässig ist, verteilt sich dieses Salz nicht gleichmäßig über beide Lösungen, sondern ist in II beim Gleichgewicht konzentrierter.

Dieser Unterschied in der Ionenverteilung veranlaßt beiderseits der Membran sowohl im osmotischen Druck als im elektrischen Potential Differenzen, deren rechnerische Verfolgung hier zu weit führt. (Vgl. die angeführte Literatur).

Quellung und Lösung in Salzsäure.

Reines Kasein quillt in Berührung mit verdünnter Salzsäure, indem es etwas von der Lösung absorbiert, und schließlich entsteht ein transparentes Gel. Die Säure diffundiert in das Gel und tritt in chemische Bindung mit dem Kasein, wobei ein stark ionisierbares Salz, Kaseinchlorid, entsteht. Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, gelten zwischen Gel und Säurelösung dieselben Beziehungen wie zwischen Lösung I und II des letzten Abschnittes. Die Flüssigkeit enthält die Ionen H^+ und Cl^- in äquivalenten Mengen, das Gel Ionen von Kaseinchlorid und Salzsäure, so daß in diesem mehr Chlorionen sind als Wasserstoffionen.

In der Säurelösung sei $x = (H^+) = (Cl^-)$, im Gel $y = (H^+)$ und $z = (Cl^-)$ aus dem ionisierten Kaseinchlorid. Gesamt (Cl^-) im Gel ist also $= y + z$.

Donnan-Gleichung a lautet wieder $x = y(y + z)$ und entsprechend $e = 2y + z - 2x$, wo e den Überschuß der Gesamtkonzentration diffundierbarer Ionen im Gel gegenüber der Lösung bedeutet.

So ist e ein Maßstab für die Tendenz der Ionen des Gels, in die Salzsäurelösung überzutreten, um die Konzentrationen in der flüssigen Phase derjenigen im Gel anzugleichen. Dazu bedarf es schrankenloser Quellung des Gels derart, daß es die gesamte Lösung absorbiert, was aber nicht immer eintritt. Das Chlorion des Kaseinchlorides kann nur aus dem Gel herausdiffundieren, wenn es ein Kaseinkation mit sich nimmt. Da aber letztere durch Kohäsionskräfte zum Gel verbunden sind, die dem Wanderungsdrang der Chlorionen Widerstand leisten, wirkt dieser „Zug nach außen“ nur volumenvergrößernd auf das Gel. Die Größe e ist also ein Maß für die Volumenveränderung infolge der Diffusionstendenz. Wenn man die beiden Gleichungen nach e auflöst, ergibt sich

$$e = -2x + \sqrt{4x^2 + z^2}.$$

Beim isoelektrischen Punkt sind x und z praktisch Null; dann wird e und also der Quellungsgrad auch Null. Bei Zugabe von Salzsäure erhalten x und z meßbare Werte, e wird auch meßbar und das Gel quillt entsprechend. Wenn nun x durch Zugabe steigender Mengen Salzsäure immer weiter wächst, so nähert z sich einem Maximum, das durch den Sättigungspunkt des Kaseins für Salzsäure bestimmt ist. Dabei fällt e und wird schließlich, nachdem es einen Maximalwert durchlaufen hat, auch gleich Null, denn:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (-2x + \sqrt{4x^2 + z^2}) = -2x + 2x = 0.$$

Loeb und Loeb (10) haben nachgewiesen, daß dies genau das tatsächliche Geschehen wiedergibt. Die Quellung verläuft gemäß dem Donnan-Gleichgewicht, bis die Elastizitätsgrenze des Gels überschritten

wird, wobei das Kasein vollständig dispergiert wird. Man sieht, daß jedesmal der Auflösung des Kaseins in einer sauren Lösung eine Quellung vorhergeht.

Loeb und Loeb nahmen bei jeder Versuchsreihe eine kleine Zahl von Körnern isoelektrischen Kaseins, die alle durch ein 100-Maschensieb aber nicht durch ein 120-Maschensieb gingen und legten sie in 50 ccm Wasser, welches verschiedene Arten und Konzentrationen von Säuren enthielt und 20° C Temperatur hatte. Von Zeit zu Zeit wurde der mittlere Durchmesser von etwa 15 Körnchen mit einem Mikrometer

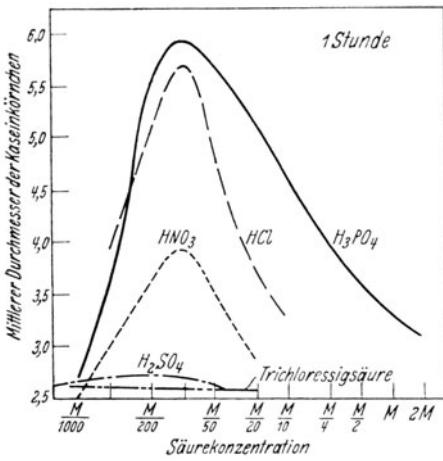


Abb. 3. Säurequellung von Kasein. 1 Stunde bei 24° C.

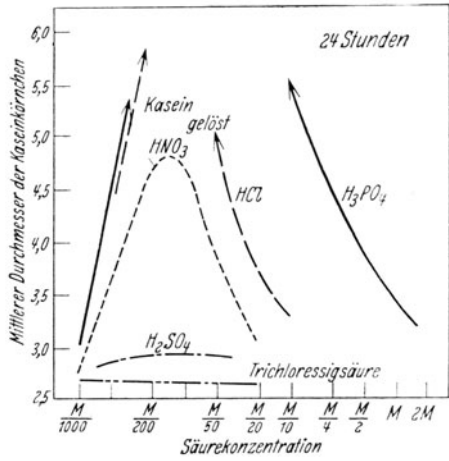


Abb. 4. Säurequellung von Kasein. 24 Stunden bei 24° C.

unter dem Mikroskop gemessen. Abb. 3 zeigt die relative Größe der Körnchen nach 1 Stunde in ihrer Abhängigkeit von Art und Konzentration der Säuren, Abb. 4 den Quellungszustand nach 24 Stunden.

Mit steigender Säurekonzentration schwellen auch die Körnchen stärker; das Maximum ist etwa bei $p_H = 2$ erreicht, und dann fällt die Quellung bis auf fast 0, wie die Donnansche Theorie es voraussehen läßt. Nur in der Gegend der größten Quellung geht Kasein in Lösung, was ein Zeichen dafür ist, daß die Elastizitätsgrenzen in den Körnchen überschritten wurden und daß die Kohäsionskräfte die Quellung nicht länger begrenzen.

Man sieht ferner, daß das Quellungsmaß für die verschiedenen Säuren nicht gleich ist; die Löslichkeit schließt sich eng an die Quellung an; Kasein löst sich langsamer in Salpetersäure auf als in Salzsäure, und es scheint praktisch in verdünnter Schwefelsäure und Trichloressigsäure unlöslich zu sein, selbst wenn man es 24 Stunden bei 20° darin hält.

Wenn man Kasein mit diesen letzten Säuren zusammenbringt, steigt die Kohäsion zwischen den Mizellen des Kaseinmoleküls so stark,

daß sie von dem osmotischen Druck des Donnan-Gleichgewichts nicht überwunden werden kann; infolgedessen quillt Kasein in diesen Säuren nur wenig und wird weder aufgelöst noch dispergiert.

Auch folgende Versuchsreihen zeigen, wie die Auflösung des Kaseins von der Quellung abhängt. Jedesmal wurde 1 g pulverisiertes, isoelektrisches Kasein in 100 ccm Salzsäure verschiedener Stärken gebracht und in der ersten Versuchsreihe 1 Stunde, in der zweiten 22 Stunden darin gelassen. Die ganze Masse wurde dann in einen Meßzylinder überführt; der ungelöste Anteil setzte sich binnen 2 bzw. 6 Stunden bei 20° C gut zu Boden; die oben schwimmende Flüssigkeit wurde entfernt und das Abgesetzte über Nacht bei 100° C getrocknet. Die Resultate gibt nachstehende Tabelle 5. Das Trockengewicht von 1 g Kasein war 0,870; und wenn man das Trockengewicht des Abgesetzten hiervon abzieht, erhält man die aufgelöste Menge. Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Lösungsgeschwindigkeit wächst, wenn p_H von 4,36 zu 2,18 abnimmt. Hier ist die Lösungsfähigkeit von Kaseinchlorid am höchsten; wenn p_H weiter fällt, nimmt die Löslichkeit ebenso wie die Quellung in Übereinstimmung mit Donnans Lehre ab.

Tabelle 5. Menge des bei 20°C in Lösung gegangenen Kaseins in Milligramm.

pH-Wert	Nach 1 Stunde	Nach 22 Stunden	pH-Wert	Nach 1 Stunde	Nach 22 Stunden
4,36	42	102	2,53	408	646
3,32	55	133	2,36	—	733
3,11	86	164	2,18	547	788
2,97	249	267	2,06	538	779
2,94	265	342	1,87	401	710
2,84	—	459	1,66	366	528
2,75	—	536	1,50	272	374
2,64	348	634	1,40	219	300

Einwirkung von Salzen.

Die Theorie von Donnan erlaubt uns, den Einfluß vorauszusagen, welchen die Zugabe eines Salzes, das chemisch mit Kasein nicht reagiert, im System hervorruft. Es sei ein einwertiges Salz MN und die Konzentration von M^+ in der wäßrigen Phase beim Gleichgewicht sei u , dann gilt:

$$e = -2(x + u) + \sqrt{4(x + u)^2 + z^2}.$$

Da MN mit Kasein keine Verbindung eingeht, vergrößert der Zusatz nicht den Wert von z , sondern nur den von $(x + u)$. Die Betrachtung der Gleichung ergibt, daß damit e sinkt. Aber e ist ein Maß für die Quellung des Kaseins. So muß die Zufügung eines Salzes wie Kochsalz

zu Kasein und Salzsäure die Quellung proportional seiner Konzentration verringern und demgemäß die Auflösung verlangsamen oder gar verhindern.

Abb. 5 gibt die nach den Zahlen von Loeb gezeichneten Kurven und nachstehende Tabelle 6 zeigt in Ziffern den Einfluß von Chlor-natrium auf die Löslichkeit von Kasein in 0,0125 normaler Salzsäure. Auch hier fällt mit steigender Salzkonzentration die Löslichkeit entsprechend der Abnahme der Quellung.

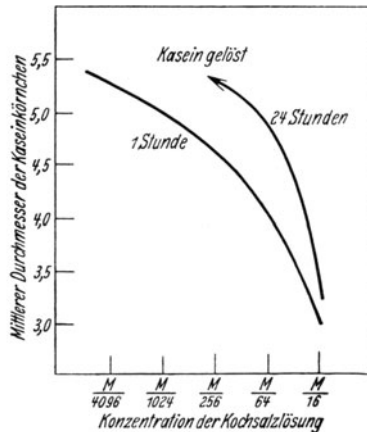


Abb. 5. Einwirkung von Kochsalz auf die Lösung und Quellung von Kasein.

Tabelle 6. Beeinflussung der Löslichkeit von Kasein in 0,0125 n HCl durch die Konzentration der NaCl-Lösung. $p_H = 2,12$.

Konzentration des NaCl	M/2048	M/1024	M/512	M/256	M/128	M/64
Gelöstes Kasein Milligramme . .	714	685	665	615	449	282

Osmotischer Druck.

Wenn eine wäßrige Lösung eines Kaseinsalzes, z. B. Kaseinchlorid, von einer proteinfreien Lösung durch eine Membran getrennt ist, die für alle Ionen außer denen des Proteins durchlässig ist, wird Wasser aus der proteinfreien Lösung zu der Kaseinlösung durch die Membran dringen, bis das Niveau in der letzteren höher ist als das der proteinfreien Lösung. Dieser Niveauunterschied beim Gleichgewicht mißt die Differenz der osmotischen Drucke beider Lösungen. Ein derartiges System ist das typische Beispiel für das früher auseinandergesetzte Donnan-Gleichgewicht.

Loeb (11) wies nach, daß der osmotische Druck im System von Kaseinchlorid mit Hilfe der Donnan-Theorie quantitativ berechnet werden kann. Er brachte Mengen von jeweils 1 g pulverisierten Kaseins in 100 ccm Wasser, die schwankende Mengen von 0,1 normaler Salzsäure enthielten. Nach 24 Stunden war in denjenigen Lösungen, welche mehr als 5 und weniger als 40 ccm der 0,1 normalen Salzsäure in 100 ccm enthielten, das ganze Kasein aufgelöst. Diese Kaseinlösungen wurden dann in Kollodiumbeutel gefüllt, deren Öffnungen mit einem Gummistopfen verschlossen waren, der ein als Manometer dienendes Glasrohr trug. Die einzelnen Beutel kamen in Becher, welche 350 ccm Wasser enthielten, dem soviel Salzsäure zugefügt war, daß es anfangs dasselbe p_H hatte wie die Kaseinchloridlösungen im Beutel. Natürlich blieb die Konzentration der Salzsäure beiderseits der Kollodiummembran nicht die gleiche. Aus den Auseinandersetzungen über das Donnan-Gleichgewicht ergibt sich, daß die Säure sofort nach außen diffundiert, wodurch dort ihre Konzentration größer wird als in der Kaseinchloridlösung. Die Temperatur wurde dauernd auf 24° C gehalten. Osmotisches Gleichgewicht trat im allgemeinen schon nach 6 Stunden ein. Aber die endgültige Ablesung erfolgte erst nach 18–24 Stunden, wobei die Höhe der Lösung in den Manometerröhrchen, gemessen nach Millimeter, den osmotischen Druck darstellte.

Nachstehende Tabelle 7 gibt die beobachteten osmotischen Drucke und die p_H -Werte in der Kaseinlösung und in der äußeren Lösung nach Eintritt des Gleichgewichts.

Tabelle 7. p_H -Wert und osmotischer Druck: Kasein-/HCl-Lösung.

ccm n/10 HCl in 100 ccm der Lösung	Aussehen der Lösung	pH-Wert der		Osmotischer Druck mm
		Kasein- lösung	Außen- lösung	
1	Ungelöstes	4,04	3,84	14
2	„	3,87	3,69	23
3	„	3,68	3,42	43
4	„	3,61	3,28	77
5	Wenig Ungelöstes	3,46	3,13	135
6	Gelöst	3,32	2,97	173
7	„	3,22	2,88	189
8	„	2,93	2,67	187
10	„	2,78	2,57	177
12,5	„	2,62	2,42	158
15	„	2,52	2,35	145
17,5	„	2,39	2,26	126
20	„	2,22	2,14	102
25	„	2,04	2,00	85
30	„	1,89	1,88	69
40	Ungelöstes	1,73	1,73	41

Abb. 6 gibt eine Kurve, welche den Druck als Funktion des p_H -Wertes der äußeren Lösung darstellt. Nachstehende Berechnungen zeigen, wie eindeutig die Donnan-Theorie die beobachteten Resultate wiedergibt:

In der äußeren Lösung sei:

$$x = (H^+) = Cl^-)$$

und in der Kaseinlösung im Beutel sei:

$$y = (H^+)$$

und

$$y + z = (Cl^-).$$

Der osmotische Druck wird durch den Konzentrationsüberschuß der diffusionsfähigen Ionen in der Kaseinlösung gegenüber denjenigen auf der Außenseite gemessen und wieder wie früher mit e bezeichnet.

Aus der Donnan-Theorie folgt also:

$x^2 = y(y + z)$ und $e = 2y + z - 2x$, daher

$$e = \frac{(x - y)^2}{y}.$$

Da e in Molen je Liter gegeben ist, kann man den osmotischen Druck auf e umrechnen nach der Formel: $p = 250\,000 e$, wobei p den osmotischen Druck in Millimeter Wassersäule bedeutet. Dann ist:

$$e = \frac{(x - y)^2}{y} = \frac{p}{250\,000}.$$

woher sich ableitet:

$$x = y + \frac{1}{500} \sqrt{p y}.$$

Da y und p gegeben sind, kann man x berechnen. Tabelle 7 enthält Ziffern sowohl für x als auch für y und p . Wir können nun die Annahme, daß der beobachtete osmotische Druck dem Donnan-Gesetze entspricht, gemäß einem Vorschlag von D. J. Hitchcock prüfen, indem wir das p_H der äußeren Lösung aus den beobachteten Werten von y und p berechnen und mit den Messungen während der Versuche vergleichen. Nachstehende Tabelle 8 gibt diese Ziffern, und die vorzügliche Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten läßt keinen Zweifel, daß der ganze gemessene Effekt durch die Donnansche Gleichgewichtslehre dargestellt wird bzw. werden kann.

Der Einfluß der Salzzugabe zum System entspricht demjenigen, der früher für andere Systeme auseinandergesetzt wurde. Nach der Donnan-Theorie würde die Zugabe von Salz den Wert für e verringern

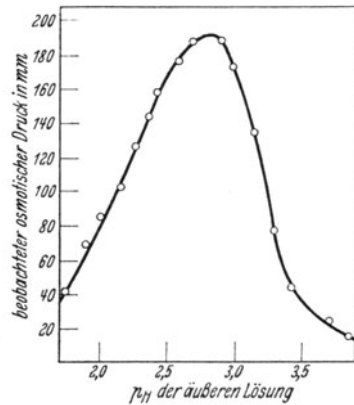


Abb. 6. Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck einer Kasein-Salzsäure-Lösung und dem p_H der äußeren Lösung.

Tabelle 8. Beobachtete und nach Donnan berechnete p_H -Werte.

p_H -Werte der Außenlösung		p_H Werte der Außenlösung	
Beobachtet (s. Tabelle 7)	Berechnet (nach Donnan- Theorie)	Beobachtet (s. Tabelle 7)	Berechnet (nach Donnan- Theorie)
3,84	3,79	2,57	2,56
3,69	3,61	2,42	2,44
3,42	3,40	2,35	2,36
3,28	3,28	2,26	2,26
3,13	3,11	2,14	2,12
2,97	2,98	2,00	1,96
2,88	2,84	1,88	1,83
2,67	2,67	1,73	1,69

und demgemäß auch den osmotischen Druck. Das läßt sich praktisch beobachten. Die Zugabe von Elektrolyten, die die Quellung des Kaseingels erhöhen oder verringern, übt den entsprechenden Einfluß auf den osmotischen Druck des Systems aus.

Membranpotentiale.

Mit Hilfe der Donnan-Theorie kann man ferner Voraussagen über die elektrische Potentialdifferenz machen, die in den beschriebenen Systemen zwischen den beiden Seiten der Membran bestehen muß. Sie entsteht durch die ungleichmäßige Verteilung der Ionen zwischen der Proteinlösung im Kollodiumbeutel und der äußeren Lösung und wird gemessen durch:

$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{x}{y} \text{ Volt.}$$

Im Anschluß an seine Arbeiten über den osmotischen Druck hat Loeb auch die Donnan-Theorie in ihrer Anwendung auf die Membranpotentiale im Kaseinchloridsystem geprüft. Er stellte Lösungen von 4, 3, 2, 1, 0,5 und 0,25% Kasein mit einem p_H -Wert von 2,5 durch Zugabe von Salzsäure her. Sie kamen in Kollodiumbeutel und jeder Beutel wurde in 350 ccm Salzsäurelösung gebracht, die anfangs ein p_H von 2,3 hatte. Nach 18 Stunden wurden die p_H -Werte der Kaseinchloridlösungen in den Beuteln und der proteinfreien Lösungen außen mit Hilfe der Wasserstoffelektroden gemessen; in obiger Gleichung ist $n = 1$ zu setzen, da Salzsäure eine einbasische Säure ist. Wenn man vom natürlichen zum dezimalen Logarithmus übergeht und für RT/F bei 24°C den Ziffernwert einsetzt, erhält man:

$$E = 59 \cdot \log (x/y) = 59 (\log x - \log y) \text{ Millivolt.}$$

Nun ist aber $-\log x$ der p_H -Wert der äußeren Lösung und $-\log y$ der p_H -Wert der Kaseinchloridlösung. Daher muß die Differenz zwischen

dem p_H der Kaseinlösung und dem der äußeren Lösung nach Multiplikation mit 59 die Potentialdifferenz über die Membran in Millivolt ergeben.

Es gelang Loeb durch eine äußerst geschickte Anordnung, die Membranpotentiale, welche die Donnan-Theorie voraussagt, zu messen. Sein Apparat bestand im wesentlichen aus zwei Kalomelektroden, von denen jede einen mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefüllten kapillaren Arm hatte. Das Ende des einen Kapillararmes tauchte in die Kaseinlösung im Kollodiumbeutel, das Ende des anderen in die äußere Lösung. Die Kalomelzellen wurden dann mit einem Comptonelektrometer verbunden und die Potentialdifferenz wurde gemessen. Sie war die der kombinierten Zelle:

Kalomel- elektrode	Gesättigte KCl-Lösung	Äußere Lösung	Membran	Kasein- lösung	Gesättigte KCl-Lösung	Kalomel- elektrode
-----------------------	--------------------------	------------------	---------	-------------------	--------------------------	-----------------------

Da alles symmetrisch war, ist die zur Messung gelangende Potentialdifferenz diejenige, welche zwischen der äußeren Lösung und der Kaseinlösung über die Kollodiummembran bestand.

Nachstehende Tabelle 9 gibt den Vergleich zwischen der mit der Wasserstoffelektrode gemessenen und der mit Loeb's Apparat gemessenen Potentialdifferenz. Die schlagende Übereinstimmung der Ziffern beweist, daß tatsächlich ein Donnan-Gleichgewicht zur Messung gelangte.

Tabelle 9. Vergleichende Potentialdifferenz-Messungen.

Kaseinchlorid (‰)	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
p_H der Kaseinlösung (= A)	2,595	2,595	2,580	2,53	2,46	2,46
p_H der Außenlösung (= B)	2,230	2,270	2,305	2,34	2,36	2,39
p_H -Differenz (A—B)	0,365	0,325	0,275	0,19	0,10	0,07
Pot.-Diff. H-Elektrode (Milli- volt)	21,5	19,2	16,2	11,2	5,9	4,1
Pot.-Diff. Membran (Milli- volt)	20,0	18,0	15,0	10,8	7,2	3,1

In ähnlicher Weise besteht eine elektrische Potentialdifferenz zwischen der umgebenden Lösung und derjenigen, welche in einem Teilchen des Kaseingels absorbiert ist. Die gleichen Formeln gelten. Wenn man sich mit den elektrischen Eigenschaften von Kaseindispersionen beschäftigt, muß man immer an diese Tatsache denken. In der erwähnten Formel stellt E die meßbare Potentialdifferenz dar und nicht den absoluten Wert der elektrischen Ladung. Wenn der absolute Wert der Ladung, gemessen durch z , konstant bleibt, während x wächst, fällt der Wert von E . Am isoelektrischen Punkt ist E ein Minimum. Mit weiter wachsendem x wächst E zu einem Maximum und nimmt

dann wieder ab. Kaseindispersionen sind am beständigsten, wenn E seinen maximalen Wert hat und am wenigsten beständig, wenn E ein Minimum ist: eben am isoelektrischen Punkt. Ein Zusatz von Salz zur Kaseinchloridlösung verringert den Wert von E , womit der Vorgang des Aussalzens seine Erklärung findet.

Viskosität.

Die Viskosität von Kaseinlösungen wächst mit dem Gesamtvolumen der in der Einheit Wasser enthaltenen Kaseinpartikel. Wenn z. B. die

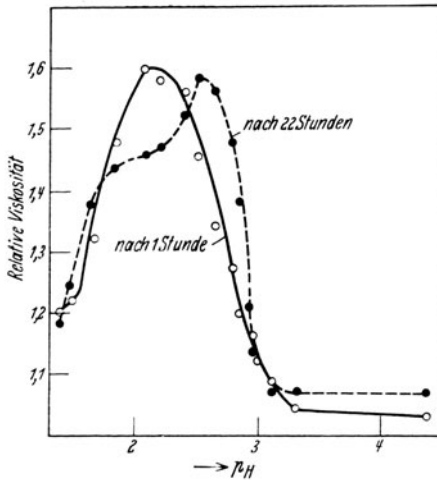


Abb. 7. Viskosität von 1%igen Kasein-Salzsäure-Lösungen nach 1 und nach 22 Stunden in Abhängigkeit von p_H .

Konzentration des Kaseins von 0 auf 100 g je Liter steigt, erhöht sich die Viskosität gegenüber der von reinem Wasser auf etwa das Fünfundzwanzigfache. Kaseinpartikel können ihr Volumen durch Wasseraufnahme und Quellung vergrößern, und wenn sie nun in einer Dispersion zum doppelten Volumen aufquellen, ist das Verhältnis ihres Volumens zu dem des freien Wassers mehr als verdoppelt und so erfolgt eine entsprechende Steigerung der Viskosität.

Die Abhängigkeit der Viskosität von Kaseindispersionen von der Quellung der Partikel wies Loeb (12) an einer Suspension von gepulvertem Kasein

in Wasser mit verschiedenem Salzsäuregehalt nach. Abb. 7 gibt zwei Kurven, von denen die eine das Verhältnis der Viskosität der Kaseindispersion zu der des reinen Wassers nach 1 Stunde und die andere nach 22 Stunden Quellzeit bei 20° C darstellt, jedesmal in Abhängigkeit vom p_H -Wert. Die Kurve für 1 Stunde entspricht ziemlich genau der für das Quellen von Kaseinkörnchen in Salzsäure in Abb. 3. Mit steigender Quellung der Körnchen steigt die Viskosität. Aus Abb. 4 kann man entnehmen, daß die am meisten gequollenen Körnchen im Laufe eines Tages in Lösung gehen. Dies bewirkt natürlich das Freiwerden des aufgesogenen Wassers und verringert das Verhältnis des Kaseinvolumens zum Volumen des freien Wassers, wodurch die Viskosität fällt. Darin liegt die Ursache für die Abnahme der Viskosität nach 22 Stunden in der Nähe von p_H 2,2, der Stelle maximaler Quellung.

Ionenbeweglichkeit.

Geht ein elektrischer Gleichstrom durch eine Lösung von Alkali-kaseinat, so wird Kasein zur Anode geführt. Greenberg und Schmidt fanden, daß dabei das Gesetz von Faraday gilt, indem die Kaseinmenge der Stromstärke proportional abgeschieden wird. Andererseits ist in dem Versuchsbereich die Menge des an der Anode ausgeschiedenen Kaseins der damit verbundenen Alkali-menge umgekehrt proportional. Aus ihren Versuchen errechnen sie für das Kasein ein Äquivalentgewicht von 2015, was mit der von Cohn gefundenen Zahl recht gut übereinstimmt, wenn man die Verschiedenheit der Methoden bedenkt.

Greenberg und Schmidt (13) maßen nach Hittorf die Überführungszahlen für Kasein als Anion, und zwar in Lösungen, die je Gramm Kasein 5–6 cem $n/10$ Alkali enthielten und berechneten daraus die äquivalente Leitfähigkeit. Sie arbeiteten mit NaOH, KOH, CsOH und RbOH. Tabelle 10 gibt die Resultate, und zwar die äquivalente Leitfähigkeit berechnet für unendliche Verdünnung und 30° C.

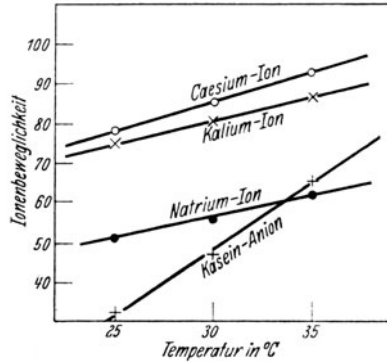


Abb. 8. Ionenbeweglichkeit von Alkali-kaseinaten als Funktion der Temperatur.

Tabelle 10. Transportzahlen und Beweglichkeit des Kaseinanions.

Kation	Transportzahl Kaseinanion	Ionenbeweglichkeit bei 30° C		
		Kation	Kaseinanion	Kasein- verbindung
Kasein				
Natrium	0,453	56,2	46,2	102,4
Kalium	0,363	81,4	46,5	127,9
Zäsium	0,334	85,3	43,0	128,3
Rubidium	0,355	84,5	45,5	130,0
Razemisiertes Kasein				
Natrium	0,390	56,2	37,0	93,2
Kalium	0,316	81,4	37,7	119,1

Abb. 8 gibt für die Leitfähigkeit bzw. Ionenbeweglichkeit die Abhängigkeit von der Temperatur.

Die beste Deutung ihrer Versuchsergebnisse gibt die Annahme, daß die Lösungen Kaseinanionen und anorganische Kationen enthalten, die als Stromleiter dienen.

Allgemeine Nachbemerkung.

Vorstehendes zeigt, wie der geheimnisvolle Schleier, der früher die Chemie der Proteine verhüllte, gelüftet werden konnte: die Erkenntnis, daß die Proteine den klassischen Gesetzen der physikalischen Chemie für amphotere Elektrolyten folgen, wies den Weg. Man hatte nur zu berücksichtigen, daß das Proteinion praktisch nicht diffundiert und das System durch seine Tendenz, Aggregate bzw. Gele zu bilden, mehrphasig wird.

Völlig zu verstehen ist die physikalische Chemie des Kaseins nur im Zusammenhang mit einem Studium der Proteine überhaupt. Neben den Büchern von Loeb (9) über Proteine und Wilson (14) über die Chemie des Leders — beide auch in deutscher Ausgabe erschienen — sind noch die entsprechenden Arbeiten von Gortner, Abderhalden und deren Mitarbeiterkreis zu berücksichtigen.

Anmerkung des Übersetzers: Die Auffassung von Loeb und Wilson, daß Proteine — z. B. Kasein — mit Säuren, Basen und Salzen chemisch reagieren, wobei etwa die freien Aminogruppen und ähnliche aktive Valenzen stöchiometrisch abgesättigt werden, findet neuerdings doch ziemliche Gegnerschaft (15, 16). Man betont mehr die Kolloidnatur der Proteine und deutet die Verbindungen mit Säuren usw. im Sinne von Adsorptionserscheinungen, wie man sie bei lyophilen Systemen kennt. Daneben können die chemischen Valenzen der reaktionsfähigen Molekülgruppen wirksam werden, aber die Kolloideigenschaften als solche kommen außerdem zur Geltung. Dissoziationsgrad der evtl. gebildeten Salze, molekulare Umlagerungen im Proteinmolekül in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration, z. B. das Auftreten neuer reaktiver Gruppen durch Keto-Enolisomerie usw., bedürfen noch eingehenderer Studien, ebenso wie die Bildung und Zerlegung bzw. Aggregation der Mizellen im Sol und Gel und beim Übergang aus dem einen in den anderen Zustand. Selbst ein anscheinend so einfacher Vorgang, wie die Quellung von Kasein in Wasser, hat noch seine Geheimnisse (17).

Literatur zum zweiten Kapitel.

1. Michaelis u. Pechstein: *Biochem. Z.* Bd. 47 (1912) S. 260.
2. Cohn: *J. of biol. Chem.* Bd. 46 (1921) S. 3.
3. — *J. gen. Physiol.* Bd. 4 (1922) S. 697.
4. — and Hendry: *J. gen. Physiol.* Bd. 5 (1923) S. 521.
5. — *Physiologic. Rev.* Bd. 5 (1925) S. 349.
6. Donnan: *Z. Elektrochem.* Bd. 17 (1911) S. 572.
7. Procter and Wilson: *J. amer. chem. Soc.* Bd. 109 (1916) S. 307.
8. Wilson: *J. amer. chem. Soc.* Bd. 38 (1916) S. 1982.
9. Loeb: *Proteins and the Theory of Colloidal Behaviour.* 2. Ed. 1924.

- 9a. Loeb: Deutsche Ausgabe: Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen. 1924.
10. — J. gen. Physiol. Bd. 4 (1921) S. 187.
11. — J. amer. chem. Soc. Bd. 44 (1922) S. 1930.
12. — J. gen. Physiol. Bd. 4 (1921) S. 73.
13. Greenberg and Schmidt: J. gen. Physiol. Bd. 7 (1924) S. 287.
14. Wilson: The Chemistry of Leather Manufacture. Auch deutsch: Die Chemie der Lederfabrikation, bearbeitet von Stather und Gierth. 2. Aufl. 2 Bde. (1930/31).
15. Gortner: Outlines of Biochemistry. New York 1929.
16. Hoffman and Gortner: Physico-chemical Studies on Proteins I. Colloid Symposium Monograph. Bd. 2.
17. Haller: Kolloid-Z. Bd. 56 (1931) S. 174.

Drittes Kapitel.

Herstellung von Kasein.

Magermilch, von der in diesem Kapitel häufig gesprochen wird, ist ein Nebenprodukt des aus Vollmilch Rahm bzw. Butter gewinnenden Molkereibetriebes. Ihr Hauptinhaltsstoff ist das Kasein in Form eines Kalziumkaseinat-Kalziumphosphatkomplexes, das man aus ihr gewinnt, soweit sie nicht als Viehfutter, namentlich in Schweinezüchtereien, Verwendung findet oder zur Herstellung von Magerkäse dient. Wirtschaftlich wichtig ist dabei die Zeit der sog. Milchschwemme, welche während der Sommermonate eintritt, weil dann 20—30% mehr Vollmilch angeliefert wird als in den Wintermonaten. Dies drückt den Preis auch für die Magermilch bzw. den daraus hergestellten Magerkäse und Quarg und sollte Veranlassung geben, gerade in dieser Zeit die Umwandlung von Magermilch oder Quarg in das Dauerprodukt Kasein vorzunehmen. Dabei ist aber nicht zu vergessen, daß die Rentabilität einer auf eine verhältnismäßig kurze Saison beschränkten Kaseinherstellung ungünstig ist.

Die Herstellung eines guten Kaseins hängt in erster Linie davon ab, daß die Behandlung aller Rohstoffe und ihre Verarbeitung selbst mit größter Sorgfalt und außerordentlicher Sauberkeit vorgenommen werden. So ist es wichtig, die Magermilch möglichst zu entfetten, weil der Restfettgehalt fast vollständig in das Kasein übergeht. Da die Magermilch nur 3% Kasein hat, würde ein Gehalt von 0,1% Fett in ihr schon über 3% Fett im Kasein bedeuten.

Vielfach wird infolgedessen die Magermilch mit Natriumkarbonat- oder Natriumbikarbonatlösung neutralisiert und noch einmal sorgfältig und schärfstens zentrifugiert. Im Prinzip verläuft die Herstellung des Kaseins wie folgt: Man fällt mit einem der späterhin näher besprochenen Fällungsmittel das Kasein aus der Milch in Form von Quarg,

der sorgfältig gewaschen werden muß, durch Pressung nach Möglichkeit entwässert und nach einer Zerkleinerung durch Trocknungsverfahren verschiedenen Systems bis zu einem gewissen Mindestgehalt vom Wasser befreit wird. Ganz und gar, d. h. bis auf 0% Wassergehalt soll Kasein, zumal es hygroskopisch ist, nicht getrocknet werden, weil dann selbst im Vakuum eine Denaturierung d. h. eine Veränderung seiner Eigenschaften eintritt.

Über die einzelnen Operationen, ihre Reihenfolge usw. unterrichtet das Diagramm der Abb. 9.

Apparatur.

Unabhängig von den Einzelheiten des Arbeitsvorganges gebraucht man folgende Einrichtungsgegenstände, die zunächst in ihren Konstruktionseigentümlichkeiten besprochen werden sollen.

1. Fällgefäße, die auch zum Waschen dienen können;
2. Quargpressen, in denen das Wasser bis auf 60 oder 50% entfernt werden kann;
3. Quargmühlen, die die Preßkuchen des Quargs zwecks gleichmäßiger Trocknung zerteilen und
4. zweckdienliche Trockenapparate.

Wo es möglich ist, so zu arbeiten, daß ein in der Hitze hergestelltes Halbfabrikat an eine Zentraltrockenanstalt zur Fertigstellung verladen werden kann, genügen die Fällgefäße, wenn sie mit entsprechender Kocheinrichtung versehen sind.

Fällgefäße.

Vielfach wird als Baustoff heute noch Holz genommen, weil die billigeren Metalle leicht von den in der Kaseinfabrikation vorkommenden Säuren, auch von Milchsäure, angegriffen werden. Man verwendet Rotbuchenholz, Teakholz oder evtl. Pitschpine. Die in der Molkerei sonst viel gebrauchten Gefäße aus gewöhnlichem Aluminium bewähren sich wegen seines verhältnismäßig geringen Widerstandes gegenüber Milchsäure nicht, wohl aber solche aus reinstem Walz aluminium. Von der Verwendung verzinkter Gefäße soll man Abstand nehmen. Verzinnetes Stahlblech oder Kupfer ist vom chemischen Standpunkt aus verwendbar, da Zinn sich den Kaseinchemikalien gegenüber fast wie ein Edelmetall verhält. Aber es ist sehr weich, und gelegentliche Beschädigungen des immerhin recht dünnen Zinnüberzuges sind äußerst nachteilig, zumal dann auch elektrochemische Prozesse einsetzen. Bewährt haben sich Reinnickel und gut vernickelte Metalle und von sog. rostfreien Stählen besonders die chrom- und nickelreicheren (17 bis 20% Cr, 7—10% Ni). Die üblichen Kessel haben einen Inhalt von 2000

Verarbeitung der frischen Magermilch vom Separator. >

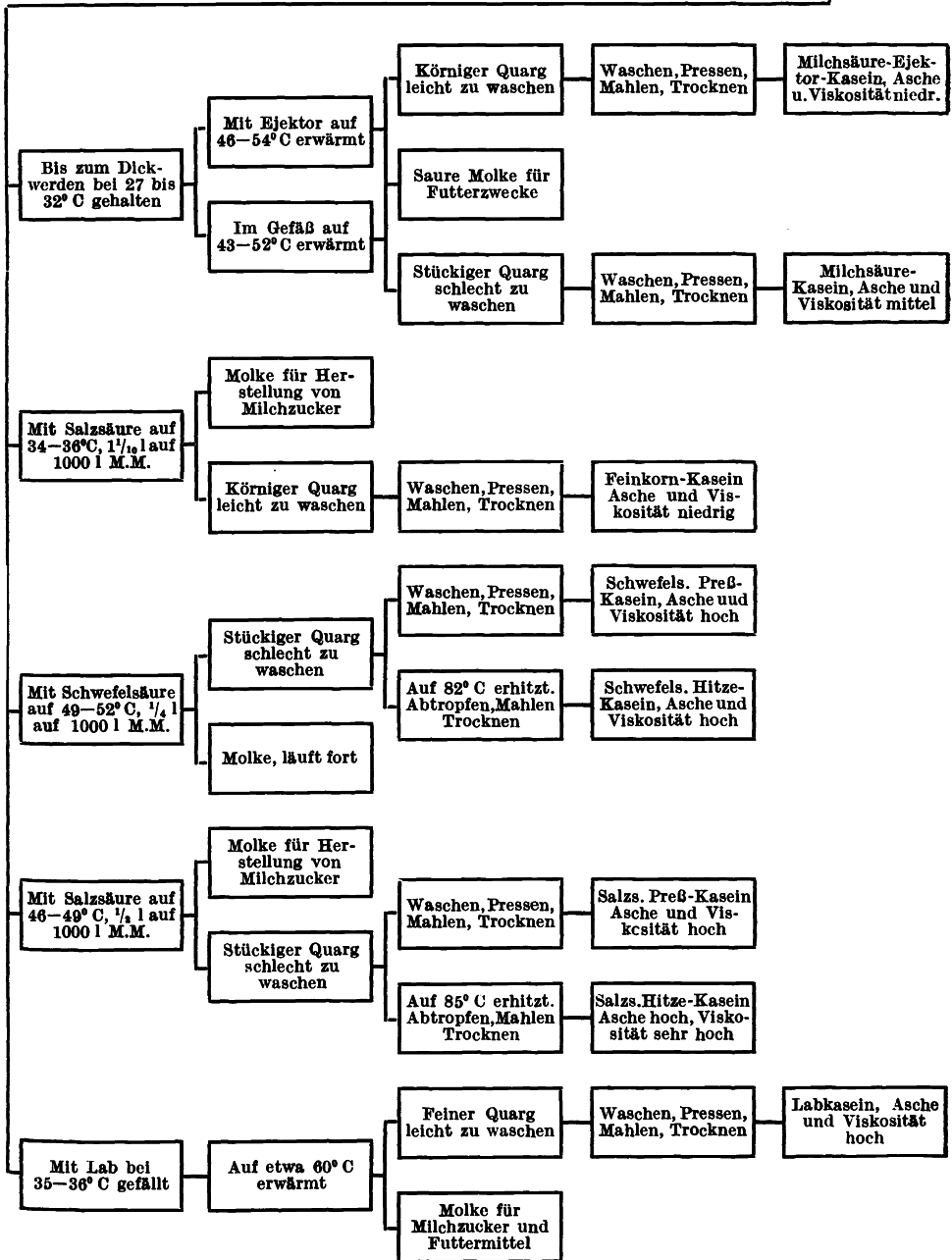


Abb. 9.

bis 3000 Liter Magermilch. Rechteckiger Querschnitt ist ungünstig, weil die vollständige Durcharbeitung während und nach der Fällung schwierig ist. Zweckmäßig ist es, ein maschinell angetriebenes Rührwerk vorzusehen, wodurch der Lohnanteil gesenkt und die Herstellung beschleunigt wird. Es müssen ferner Ablaßvorrichtungen für die Molke, welche nach dem Ausfällen des Kaseins übrigbleibt, sowie für das Waschwasser angebracht werden. Man verwendet hierzu leicht zu bedienende Schieber, an welche ohne Schwierigkeiten ein filtrierendes Tuch angeschlossen werden kann, damit feine Kaseinteilchen, deren Bildung nicht immer zu vermeiden ist, zurückgehalten werden können. Die Kessel sollen ferner mit Rücksicht darauf, daß zur Erzeugung guter Kaseinqualitäten bestimmte Temperaturen eingehalten werden müssen, Heizvorrichtungen haben, sei es in Form von Dampfschlangen, sei es, indem man sie als doppelwandige Kessel ausbildet.

Pressen.

Diese sollen kräftig konstruiert sein, da ein hoher Druck zur Anwendung kommt. Natürlich müssen sie von solcher Bauart sein, daß keinerlei Verunreinigung des Kaseins eintreten kann, sie selbst aber mit Leichtigkeit gereinigt werden können. Die in Abb. 10 abgebildete „Eureka“-Presse der Firma Alfred Lübbers, Langensalza, mit vertikaler Spindel hat eine zweckmäßige Konstruktion. Sie besteht aus einem rotbuchenen Gestell. Die Preßplatte liegt etwa 35 cm über dem Fußboden und ist der Reinigung wegen von allen Seiten leicht zugänglich. Der zu pressende Quarg wird in geeignete, möglichst gleich große Säcke (z. B. Salzsäcke) gefüllt, diese gut zugebunden und dann auf die Preßplatte gelegt. Um ein seitliches Wegdrücken des Quarges zu verhindern, werden beiderseits Bretter angefügt. Nach Füllung der Presse wird obenauf ein Preßbrett gelegt und dann der Preßbalken vermittelst einer Kurbel angezogen. Die herausgepreßte Molke, die in der Mitte zusammenläuft, kann aufgefangen werden. Nach einiger Zeit wird der Preßbalken nachgezogen, um weitere Feuchtigkeit herauszudrücken. Nach 1 bis 2 Stunden ist das Maximum der Entwässerung im allgemeinen erreicht und die Presse kann entleert werden. Die Abbildung zeigt 2 Kurbelzapfen: der untere dient zur langsamen Abwärtsbewegung des Preßbalkens, wobei starke Kraft aufzuwenden ist, der obere zur wesentlich leichteren und darum dreifach schnelleren Aufwärtsbewegung. Vielfach bauen sich auch die Kaseinfabriken hölzerne Pressen selbst zusammen. Eine solche in West-Amerika viel verwendete Form wird nachstehend mit allen Einzelheiten beschrieben:

Zwei glatte Bohlen, $4\frac{1}{2} \times 33 \times 180$ cm, aus festem, astfreiem Hartholz, werden hochkant, parallel zueinander gelegt und an beiden Enden durch je 2 Querhölzer $7 \times 24 \times 120$ cm derart verbunden, daß die

Enden der letzteren beiderseits 5 cm hervorste-
hen. Diese erhalten, 45 mm vom Ende und 38 mm von den Kanten entfernt, 13 mm große
Löcher und werden durch starke Maschinenschrauben (38 cm Länge,
13 mm Durchmesser) mit kräftigen Unterlagscheiben fest zusammen-
geschraubt. Der Rahmen wird dann in der Längsrichtung durch 4 Bolzen
von 193 cm Länge und 19 mm Durchmesser verschraubt, indem man je
18 cm von den Enden die Querhölzer in der 24 cm-Richtung durchbohrt.
Beim Anziehen der Bolzenmutter werden oben und unten Eisenplatten

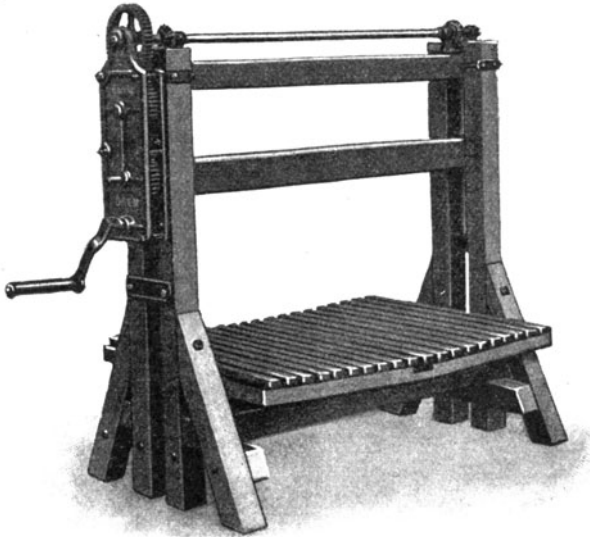


Abb. 10. Quargpresse.

von $1\frac{1}{4} \times 10 \times 47$ cm mit entsprechenden Lochungen vorgelegt. Das
Anziehen der Muttern muß sehr kräftig erfolgen, da sie den Druck der
Preßspindel aufzunehmen haben. Zwischen den Längsbolzen ist ein
freier Raum von etwa 84 cm, der die zu pressenden Kaseinmengen in
den unten beschriebenen Vorrichtungen aufnimmt. Auf der Unter-
seite der oberen Querstücke befestigt man die erwähnte Preßspindel
von 76 cm Länge und $4\frac{1}{2}$ cm Durchmesser mit einem 9 cm starken
Hartholzstück. Um den Druck gleichmäßig zu verteilen, kommt obenauf
ein Preßbrett: $7 \times 41\frac{1}{2} \times 89$ cm mit einem Ausschnitt an jeder Ecke
von $2\frac{1}{2}$ cm im Geviert, das gerade zwischen die 4 Vertikalbolzen paßt.
Wenn dann noch je ein Brett (20×81 cm) mit etwas verjüngten Enden
beiderseits der unteren Querbalken angebracht wird, hält man den Quarg
in der Presse gut fest. Zwei Untersätze, $5 \times 10 \times 47$ cm, werden am
Boden rechtwinklig in der Nähe der langen Bolzen befestigt, damit die

Presse nicht direkt auf dem Boden aufsteht und auch besser auf dem Werk hin- und hergeschoben werden kann.

Die Preßbretter, welche oberhalb und unterhalb der Quargmasse den Druck übertragen bzw. aufnehmen, sind 76 cm im Quadrat groß und werden aus 2 etwa 37 mm starken Brettern in gekreuzter Faserichtung zusammen genagelt. Bei richtiger Konstruktion verteilen sie den Druck gleichmäßig und schützen auch die zwischen den Quarschichten liegenden Einsätze.

Alle Holzteile, die bei dieser Presse Verwendung finden, sollten, am besten vor dem Zusammenbau, sehr sorgfältig mit reinem, rohem Leinöl getränkt werden. Dies gibt dem Holz erhöhte Lebensdauer und verhindert auch Gewichtszunahme durch Feuchtigkeitsabsorption. Eine derartige Presse kann den Quarg von 2000—2500 Litern Magermilch auf einmal pressen.

Die Trennbretter, welche man zwischen die einzelnen Quarglagen bringt, werden einfach aus allseitig gehobelten Holzstreifen von 19×38 mm Stärke hergestellt. Man schneidet sie auf 76 cm Länge und nagelt sie rechtwinklig zusammen mit 25 mm Zwischenraum zwischen den Streifen. Hartholzbretter können leichter sein, Streifen von $12\frac{1}{2} \times 22$ mm genügen. Man spart dadurch nicht unwesentlich an Raum. Wenn der Zwischenraum kleiner als 25 mm ist, wird das Waschen erschwert, wenn er größer ist, dringt unter Umständen Quarg durch und die Pressung leidet an Gleichmäßigkeit. Man verwendet auch für die Zwischenbretter nur gutes Holz und ölt mindestens zweimal mit rohem, reinem Leinöl vor Ingebrauchnahme. Zu weiterem Schutz müssen sie jeden Tag mit heißem Wasser und kräftiger Bürste gewaschen werden; sie nehmen sonst infolge Schimmel- und Fäulnisbildung schlechten Geruch an.

Als Filterpressentuch verwendet man einen kräftigen, dichten Stoff von solcher Webart, daß der schwere, nasse Quarg festgehalten wird, ohne daß der Stoff reißt und doch dabei die Möglichkeit leichten Ablaufes von Molke und Waschflüssigkeit besteht. Gewöhnliche starke Sackleinwand (eigentlich ein Jutegewebe mit Leinwandbindung) ist ganz brauchbar aber schwierig zu reinigen. Ein verhältnismäßig grob gewebtes zeltleinenartiges Gewebe, sog. Schiertuch, soll sich sehr gut bewährt haben. Es ist haltbar und leichter zu waschen als Jute. Die Filtriertücher werden gewöhnlich doppelt gelegt; die Seiten sind zu säumen, um Ausfasern zu verhindern. Man verfährt nun bei der Anwendung vorstehend beschriebener Preßvorrichtungen folgendermaßen: Ein stabiler Holzrahmen von 60 cm im Quadrat und 20 cm Höhe aus allseitig gehobeltem 25 mm starkem Holz wird auf den Boden der Presse gesetzt und mit 2 Preßtüchern von richtiger Größe ausgelegt. Dann kommt die passende Menge nassen Quargs in diese Form und die Preßtücher werden sauber von beiden Seiten her darübergerlegt, so daß sie den Quarg während

des Pressens festhalten, wobei auf die Ecken besondere Sorgfalt zu geben ist. Der Formrahmen wird nun entfernt, auf den nassen Quarg eines der beschriebenen, siebartigen Zwischenbretter gelegt und auf dieses wieder der Rahmen gestellt, wieder Preßtücher und dann Quarg hinein gegeben und so fort. Die Menge Quarg, welche zu einem Kuchen gepreßt werden kann, hängt von den ganzen Arbeitsverhältnissen ab. Am zweckmäßigsten ist es, sich so einzurichten, daß der fertige Kuchen eine Stärke von 65—100 mm hat. Je nach Art des Quarges und des Preßdruckes enthält er dann 50—65% Feuchtigkeit.

Wenn die Presse in der eben beschriebenen Weise mit den Filtriertüchern und Zwischenbrettern gefüllt ist, wird die Preßspindel angezogen, so lange, bis der Quarg genügend trocken gepreßt ist. Da die Entfernung der Feuchtigkeit nur allmählich geschehen kann und dadurch der Preßdruck jeweils etwas sinkt, muß die Spindel von Zeit zu Zeit mehr angezogen werden. Unterstützt wird die Preßarbeit, wenn man kräftige Federn zwischenschaltet. Während der ganzen Zeit muß natürlich darauf geachtet werden, daß die Kuchen gleichmäßig gepreßt werden. Wenn man anfangs zuviel Druck gibt, treten Ungleichheiten auf und man muß alles auseinander nehmen und neu anordnen.

Mühlen.

Der Quarg soll erst aus der Presse genommen werden, wenn er ganz trocken und fest geworden ist, da sonst die Zerkleinerung schwierig bzw. unmöglich ist. Er muß dann durch eine geeignete Quargmühle zu einem ziemlich feinen, trockenen, mehligem Pulver zerrieben werden können, welches sich in den Trockenapparaten leicht ausbreiten läßt und nicht zusammenbackt, wodurch rationelles Trocknen verhindert wird. Je nach der Art des Quarges verwendet man zum Zerkleinern verschiedene Arten von Maschinen.

Reißmaschinen enthalten zwei parallele Walzen, an denen in regelmäßigen Abständen kleine Messer befestigt sind. Beim Rotieren der Walzen kämten sie miteinander ähnlich wie Zahnräder derart, daß sie den hineingebrachten Quarg ergreifen und in Stücke zerlegen, deren Größe von der Geschwindigkeit und der Entfernung der Messer abhängt, aber im allgemeinen nicht sehr gleichmäßig ist.

Zweckmäßig ist auch, namentlich bei genügender Vortrocknung, die in Abb. 11 abgebildete Vorrichtung, welche den in Haushaltungen, Schlächtereien usw. vielfach verwendeten Fleischwölfen ähnelt. Der Quarg wird zunächst durch eine Knetschnecke egalisiert und dann durch eine Lochscheibe gegen ein zweiflügeliges, rotierendes Messer gepreßt und dabei fein zerteilt. Die von der Firma Alfred Lübbers in Langensalza gebaute Maschine ist zweckmäßigerweise in allen mit dem Quarg in Berührung kommenden Teilen aus Reinnickel hergestellt. Je nach Art

des zu verarbeitenden Materials können stündlich einige 1000 kg verarbeitet werden.

Zur Zerkleinerung des Quarges können auch Walzenmühlen Verwendung finden, die ihn in die Form feiner Blättchen überführen, welche für manche Trockner zweckmäßig sind.

Die richtige Zerkleinerung des Quargs ist für die Herstellung einer guten Qualität von Kasein besonders wichtig. Sie ist nur durchzuführen, wenn der Quarg in der Presse genügend vorgetrocknet ist:

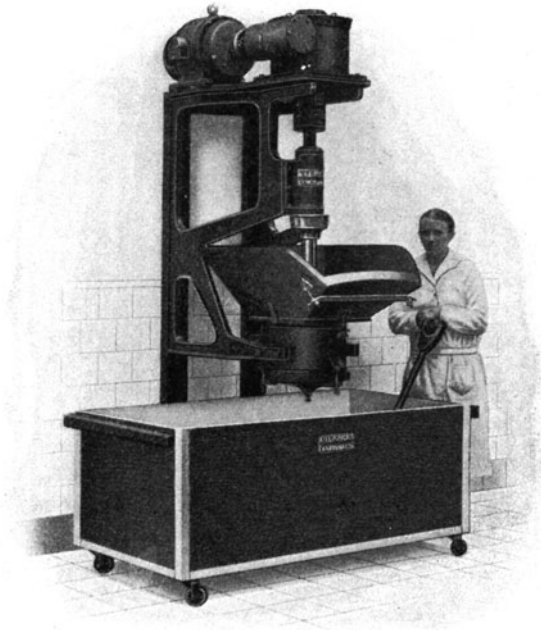


Abb. 11. Quargmühle.

ungenügende Vortrocknung ist aber unwirtschaftlich, nicht nur weil dann in den Trockenapparaten ein Mehraufwand von Heizung, d. h. Dampf und Lohn, erforderlich ist, sondern auch, weil die bei schlechter Zerkleinerung vorhandenen groben Stücke schlecht trocknen. Bei den größeren Stücken tritt oberflächlich eine Erhärtung ein; die innen noch enthaltene Feuchtigkeit kann durch die äußere harte bzw. hornige Schale nur entweichen, wenn man Trockenzeit oder Trockentemperatur übermäßig erhöht. Damit sind aber Nebenreaktionen im Kasein verbunden, die seine Qualität herabsetzen. Jede Sorgfalt, die man im Pressen und beim Zerkleinern anwendet, macht sich doppelt bezahlt. Denn gut vorbereitetes Kasein ist erstens schneller, also billiger, zu

trocknen; zweitens ist das Aussehen besser, was natürlich für den erzielbaren Preis bzw. die Verkäuflichkeit wichtig ist und drittens wird die Leistungsfähigkeit des Trockners, weil er weniger Wasser aus je 100 kg zu entfernen hat, gesteigert.

Eintragen des gemahleneu Quargs in die Trockenvorrichtung.

Je nach Art der letzteren kann man sich unter Umständen begnügen, den Quarg mit einer Schaufel auf die Trockenfläche aufzugeben. Zweckmäßiger ist aber ein einfacher Mechanismus in Art der Schüttelvorrichtungen an Sandsieben, der die Verteilung ganz gleichmäßig vornimmt. Wenn Hordentrockner verwendet werden, kann man die einzelnen Horden unter den Fülltrichter des Apparates schieben, und dieser besorgt dann mit Leichtigkeit die gleichmäßige Verteilung des Rohstoffes. Man muß bedenken, daß bei ungleichmäßiger Verteilung des Quargs die Trockenzeit unnötig erhöht wird, weil sich der Aufenthalt der einzelnen Horde nach der dicksten Stelle der Kaseinschicht bemißt. Damit tritt natürlich für die dünneren Stellen die Gefahr der Übertrocknung ein. Wenn man überhaupt zu hoch aufschüttet, verlängert man die Trockenzeit, was für einzelne Teilchen schlechte Farbe und Qualitätsverringerng ergibt. Etwa 4 cm Schichthöhe sind das Beste. Empfehlenswert ist es auch, wenn etwa die Hälfte des Wassers entfernt ist, das Kasein nochmals zu mahlen und erst dann fertig zu trocknen.

Trockenapparate.

Wie wiederholt bemerkt, kommt es beim Trocknen des Quargs zu Kasein darauf an, daß die Entwässerung bei nicht zu hoher Temperatur möglichst schnell und unter sorgfältigem Schutz vor Verstaubung und Verschmutzung vorgenommen wird. Schnelligkeit bei der Arbeit ist deswegen erforderlich, weil besonders in der Wärme die nicht auszuschließenden Bakterien entwertende Zersetzungen veranlassen können. Von den vielen Trocknungssystemen, welche die chemische Technik verwendet, und die an und für sich, wenn sie vorstehende Bedingungen erfüllen, auch für die Kaseintrocknung angewendet werden können, haben sich einige besonders bewährt.

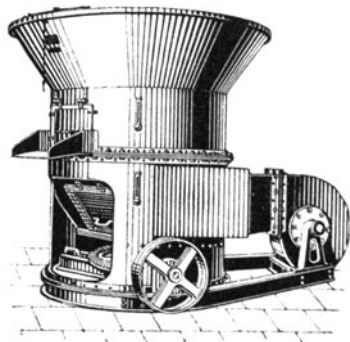


Abb. 12. Unterluftschnelltrockner.

Für kleine Anlagen ist vielleicht der Unterluftschnelltrockner System Seyffert, Abb. 12, zweckmäßig.

Der Quarg wird nach vorhergehender Zerkleinerung in eine trichterförmige Wanne gebracht und dort von einem mittelst Ventilator erzeugten Warmluftstrom getrocknet. Auf einer Tragfläche aus gelochtem Blech wird der Quarg in etwa 4 cm starker Schicht ausgebreitet. Die durch ein Filter von Staub usw. gereinigte Luft wird durch eine Heizbatterie

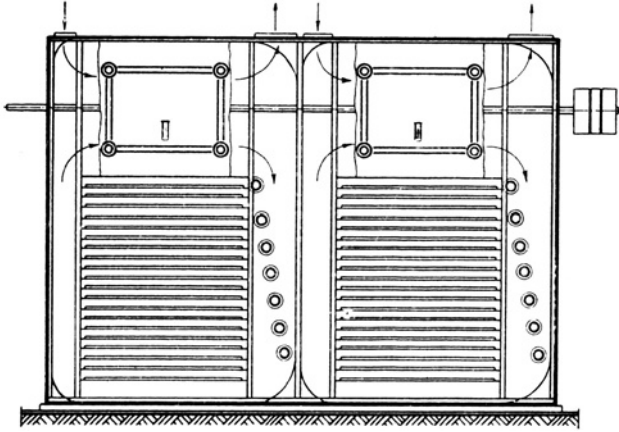


Abb. 13 a. Trockenkammer I.

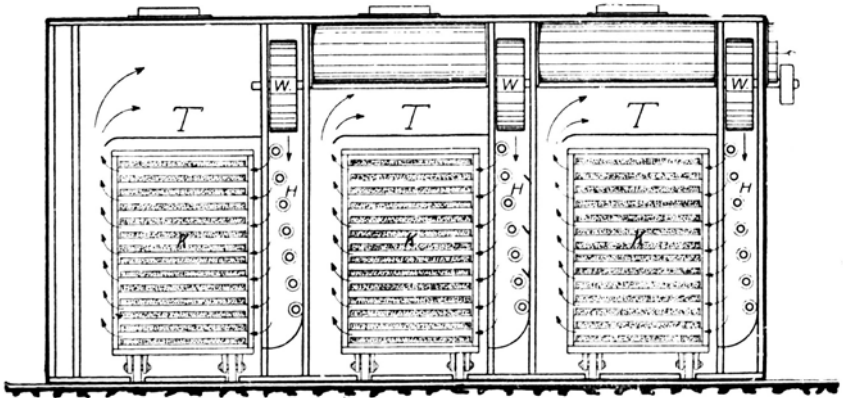


Abb. 13 b. Trockenkammer II.

erwärmt, tritt in die Apparatur, bläst durch das Kasein und nimmt dessen Feuchtigkeit mit sich. Die in 10 mm Abstand vom Boden vorbeistreichenden Flügel des Rührwerks schließen die sich in der Quargmasse bildenden Trockenrisse. Beim Entleeren bewirkt der Rührer selbsttätig das Austragen des Kaseins. Man kann je nach Größe des Apparates stündlich 20—40 kg Kasein erzeugen. Die herstellende Fabrik gibt den Kraftbedarf mit 3—4 PS und den Dampfverbrauch für 1 kg Kasein auf etwa $2\frac{1}{2}$ kg an.

Für größere Leistungen wird das in Abb. 13a und b gegebene Kammersystem empfohlen, das die Firma Friedr. Haas, G. m. b. H., in Lennep liefert.

Der Apparat besteht aus mehreren nebeneinander gereihten, miteinander verbundenen Trockenkammern T und zwischengebauten Heizkammern H. Im Oberteil der Trockenkammern befinden sich eingebaute Windräder, die eine ständige Zirkulation der Trockenluft unter angemessenem Zusatz von Frischluft bewirken. Der Zirkulationsstrom wird durch die entsprechend ausgebildeten Innenwände so aufgeteilt, daß die Horden in allen Höhenlagen gleichmäßig bestrichen werden. Die die Luft liefernden Gebläse können umgesteuert werden, die Trockenluft kann also die Horden sowohl von links nach rechts als auch von rechts nach links passieren. Man kann in diesen Apparaten auf einer Grundfläche von nur 7,5 qm stündlich bis zu 40 kg Wasser verdunsten, wobei je Kilogramm verdunstetes Wasser nur 1,5—1,8 kg Kesseldampf verbraucht werden. Der Kraftverbrauch für eine Apparatur dieser Leistung wird mit 3 PS angegeben. Man kann dasselbe System auch auf Kanaltrockner anwenden, in welchen die Horden kontinuierlich bewegt werden. Bei Apparaten der abgebildeten Bauart werden die Horden entweder einzeln von Hand auf Führungsschienen eingesetzt, oder man fährt ganze mit den Horden beladene Transportwagen hinein.

Eine interessante, fast automatisch arbeitende Trockenvorrichtung für Kasein wird von der Firma Bergedorfer Eisenwerk, A.-G. (Astrawerk) in Bergedorf geliefert. Vgl. D.R.P. 511 543.

Die Trocknung erfolgt in einem besonders ausgestalteten Tunnelapparat, dem das Kasein durch eine regelbare Mühle zugeführt wird, die auch als Verteiler dient. Der Quarg fällt auf ein Metalltuch, durch das von unten ein Luftstrom zieht und das von einem darunter liegenden stärkeren Metalltuch getragen wird. Das Trockengut wird durch eine Art Harke bewegt, die aus parallelen Stangen besteht, welche 30—40 cm von einander entfernt die Oberfläche des Tuches bestreichend, die Quargkörner aufheben und vorwärts bewegen. Am Ende des Tuches gehen sie in umgekehrter Richtung über das Gut zurück und das Spiel beginnt von neuem. Da die Außenseite der Körnchen zuerst trocknet, muß der Kuchen nach der halben Zeit zerbrochen werden, wozu ein Zerreiber eingeschaltet ist, nach dessen Durchlaufen das Gut auf einem zweiten, niedriger gelegenen Tuch weiter in gleicher Weise getrocknet wird. Der Trockenvorgang kann durch Fenster im Kasten beobachtet werden. Der Apparat braucht wenig Bedienung und beansprucht für jedes Kilo Kasein Stundenleistung etwa 3 kg Dampf je Stunde, also kaum $\frac{1}{2}$ kg Kohle je Kilo Kasein. Die Länge ist rund 5 m, die Breite schwankt je nach Leistung: bei 40 kg stündlich etwa 2 m, bei 80 kg etwa 4 m. Kraftverbrauch 2—6 PS. Abb. 14 zeigt eine Kaseinfabrik

(Trockenanlage) nach diesem System im Grundriß und im Querschnitt. Die Anordnung der einzelnen Apparate ist im Interesse der Güte des Erzeugnisses besonders übersichtlich. Abb. 15 zeigt den Trockner in der Ansicht.

Nach völlig anderem System arbeitet ein unter Nr. U.S.A. 1 571 518 (E. Foster) patentierter Apparat. Der in kleinere Stücke unterteilte Quarg wird vermittelt heißer Luft durch ein vertikales Rohr nach oben gegen eine konkav nach unten gebogene Prellplatte geschleudert und

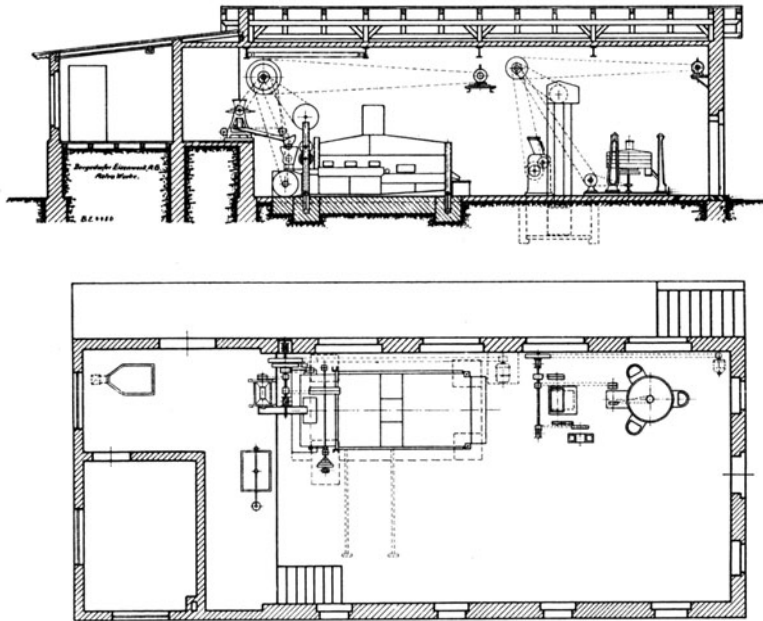


Abb. 14. Kaseinfabrik (System Bergedorfer Eisenwerke).

zerkleinert. Der feinere und getrocknete Anteil geht durch eine Siebvorrichtung, das noch nicht fertige Gut wird zum Ausgangspunkt zurückgeführt und nachbehandelt, bis alles so fein und trocken ist, wie es nötig ist. Damit kann auch eine Sichtung des Kaseins verbunden werden.

Sehr vielversprechend ist das Trockensystem Videau (1). Dabei wird nach dem Abscheiden des Kaseins der ganze Inhalt des Fällgefäßes durch Pumpen in eine Zentrifuge befördert. Diese läßt man zunächst verhältnismäßig langsam mit 150 Touren laufen; dadurch wird die Molke abgeschleudert und das Kasein auf einem Siebboden angesammelt. Man kann den Inhalt eines 3000 Litergefäßes in einigen Minuten trennen. In derselben Zentrifuge erfolgt die Waschung, indem man bei langsamem

Lauf Druckwasser hindurch schiebt. Zur Schlußwaschung läuft die Maschine schneller: es bildet sich ein Ring von Kasein, auf den aus 4 Wasserzuflüssen tangential entgegengesetzt zu seiner Drehrichtung 4 Wasserstrahlen arbeiten. Nach genügendem Auswaschen wird das Kasein entwässert, indem aller Zufluß abgesperrt und die Turbine rasch auf 3000 Touren gebracht wird. Es gelingt dann, etwa in 10 Minuten den Wassergehalt auf 45—48% zu senken. Im gleichen Apparat erfolgt

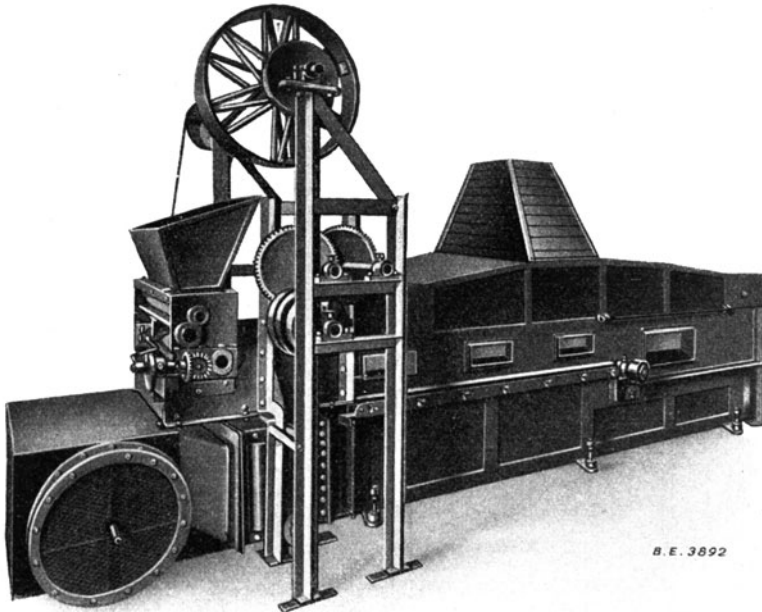


Abb. 15. Kaseintrockner, halbautomatisch.

dann die Trocknung. Dazu schneidet ein Spezialmesser von dem ringförmigen Kuchen dünne Blättchen ab. Mit Warmluft, die durch den Deckel Zutritt findet, werden diese so weit getrocknet, daß sie nur noch etwa 10% Wasser enthalten, wie es bei Kasein handelsüblich ist. Der gesamte Verarbeitungsvorgang für den Inhalt eines 3000 Liter Fällgefäßes, d. h. für etwa 100 kg Kasein, soll nicht länger als 2—3 Stunden dauern. Die Zentrifuge ist so ausgebildet, daß das Arbeitsgefäß einen Einsatz bildet, der nach Beendigung der Prozedur leicht herausgenommen und durch einen neuen Einsatz ersetzt werden kann; man kann also kontinuierlich arbeiten.

Eine arbeitssparende Apparatur für mechanische Fällung und Waschung von Säurekasein ist in U.S.A. Patent Nr. 1716799 beschrieben. Die angemessen vorgewärmte Milch läuft zusammen mit der erforder-

lichen Menge Säure, am besten Salzsäure, in eine Rinne, in welcher durch eine besonders konstruierte, teils fördernde, teils mischende Schnecke zunächst die völlige Ausfällung und dann die sorgfältige Waschung des Quarges vorgenommen wird. Eine erste etwa 15 m lange Rinne dient der Fällung; durch ein Zylindersieb wird die Molke abgeführt und der Quarg kommt in zwei ebenfalls mit Schnecken bediente Rinnen, in denen er gewaschen wird. Die Schnecken mischen und

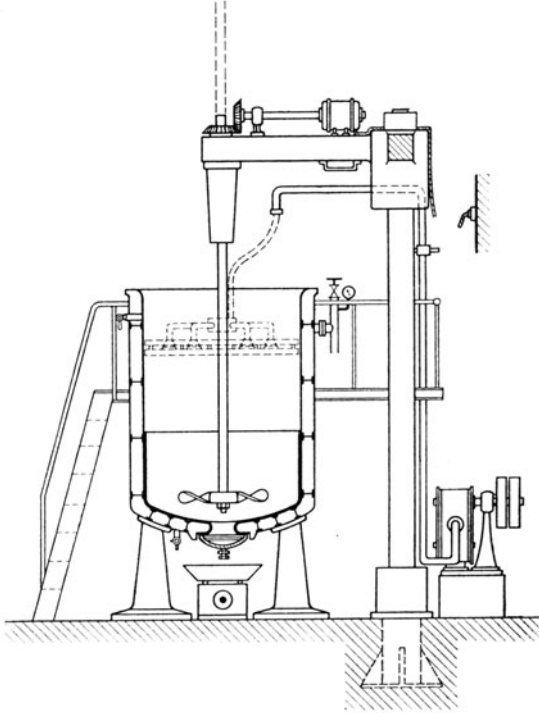


Abb. 16. Kaseinautomat, System Stammer.

fördern das Gut zugleich. Dabei soll der Aschegehalt von 3,59% über 2,68 auf 2,21 fallen, während das ganze Verfahren nur etwa 1 Stunde in Anspruch nimmt. Wie die Sache in der fabrikatorischen Praxis aussieht, konnte nicht in Erfahrung gebracht werden.

Völlig neue apparative Wege schlägt Ingenieur Stammer (Berlin-Halensee) in seinem sog. Kaseinerzeugungsautomaten ein. In einem zylindrischen Gefäß (Abb. 16) wird die Magermilch nach üblichem Verfahren gefällt und mechanisch zu $1\frac{1}{2}$ –2 mm großen Körnern zerrieben. Durch eine Art Preßbrett wird die Molke ausgepreßt und nach oben abgesaugt. Der Quarg wird gewaschen und das Waschwasser ebenfalls

nach oben abgezogen, und zwar unter Einwirkung der erwähnten Preßvorrichtung möglichst vollständig. Dann wird von unten her Heißluft eingeblasen, die evtl. bis auf etwa 5—6% entwässert, wobei das Kasein durch Messer zerkleinert wird. Wenn das Verfahren beendigt ist, wird das Kasein unten abgefüllt. Der Apparat soll mit einem Mann zur Bedienung in 90 Minuten etwa 5000 Liter Magermilch auf Kasein verarbeiten. Die Trocknung, welche die meiste Zeit beansprucht, wird

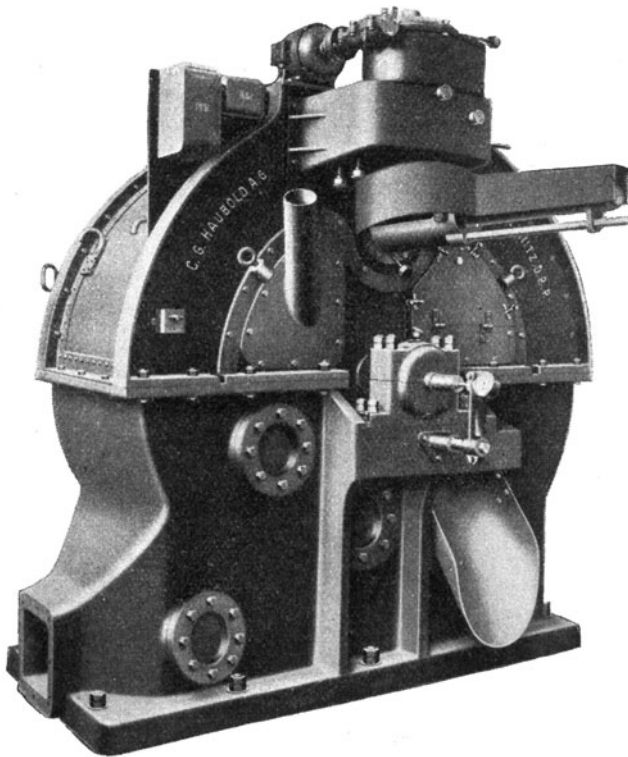


Abb. 17. Zentrifugentrockner.

wesentlich beschleunigt durch den nach Stammers Entwürfen gebauten Heißluftzentrifugaltrockner, der eine abgeänderte Haubold-Großleistungszentrifuge mit wagerechter Trommelachse ist. (Vgl. Abb. 17 und 18—20, die den Apparat und seine Arbeitsweise, jedoch ohne die Heißluftleitungen zeigen.) Durch ein Rohr kommt das Kasein und gibt schon während der Füllung etwa $\frac{3}{4}$ seines Wassers, das unten abgeführt wird, ab. Nach beendeter Füllung geht die Trommel auf volle Geschwindigkeit, und Heißluft durchströmt das Kasein, das sich in Kornform an der Innenwandtrommel festsetzt. Dann schabt bei wieder verminderter

Umlaufzahl ein Schaber das getrocknete Kasein von der Wand ab; es fällt auf eine Schurre, die es nach außen abführt. Ein Apparat mit einer Lauftrommel 1200×400 mm leistet stündlich etwa 200 kg Trocken-

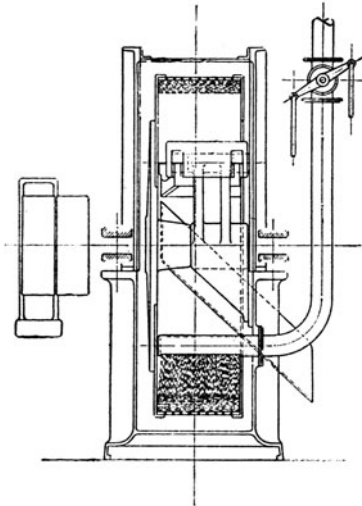


Abb. 18. Füllen der Zentrifuge. Die Trommel läuft langsam: das Gut wird durch das Rohr in die Trommel geleitet.

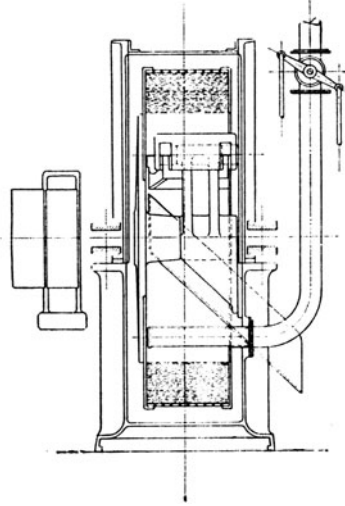


Abb. 19. Ausschleudern. Füllung beendet. Rohrleitungshahn geschlossen, Riemen auf der Festscheibe, Trommel in Volllauf.

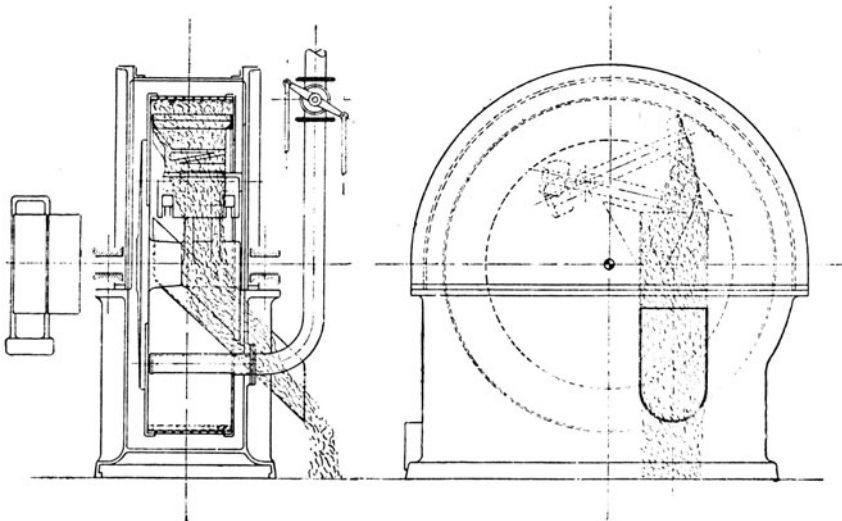


Abb. 20. Entleeren der Zentrifuge. Ein Schaber entfernt das Schleudergut von der Trommelwand, indem er sich gegen die Umlaufrichtung auf die Wand zu bewegt. Durch das Abschaben verringert sich die Umdrehungszahl. Das abgeschabte Gut wird nach außen abgeführt. Die langsamer laufende Trommel wird neu befüllt.

kasein mit 5–6% Feuchtigkeit und gebraucht etwa 3200 kg Dampf und 2,5 PS (Vollauf).

Erzeugung der Warmluft.

Sie erfolgt am besten mit Hilfe eines Niederdruckventilators, und die Erhitzungsvorrichtungen (dampfbeheizte Radiatoren bzw. Schlangen, nicht direktes Feuer) müssen so wirken, daß die Lufttemperatur das Optimum von 55–57° C weder über- noch unterschreitet. Erfahrungsgemäß braucht man für 1 kg feuchten Quarg etwa 260 Liter Warmluft (2). Es ist besser, die Warmluftanlage reichlich zu halten, da man erforderlichenfalls die Luftmenge durch Schieber drosseln kann. Im übrigen geben natürlich die Hersteller der Apparaturen genaue Angaben über die notwendigen Größen, wenn man ihnen aufgibt, wieviel Quarg stündlich getrocknet werden soll und mit welchem höchsten Wassergehalt zu rechnen ist.

Nachstehende Tabelle 11 zeigt die Luftverhältnisse eines Tunnelrockners, wie sie Mr. J. T. Bowen (Molkereiabt. Dept. of Agric. U.S.A.) in der Praxis fand.

Tabelle 11. Temperatur und Feuchtigkeit der Luft während der Trocknung.

	Zustand der Luft			
	am Eingang		am Ausgang	
	Temperatur °C	Feuchtigkeit %	Temperatur °C	Feuchtigkeit %
Bei Beginn	52,8	0,5	17,8	66
Nach 1 Stunde Trockenheit	48,9	9,0	37,8	33
„ 2 Stunden „	51,1	8,0	40,6	26
„ 4 „ „	53,3	11,0	45,6	17
„ 6 „ „	48,9	15,0	48,9	15
„ 7 „ „	51,1	12,0	51,1	12

Je Minute gingen durch den Tunnelrockner durchschnittlich 69 cbm Luft mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von etwa 475 m.

Fällungsverfahren für Kasein.

Milchsäure (Eigensäure).

Diese Art Kasein wird allgemein als beste Sorte angesehen, weil sie sich gut und leicht löst, ausgiebig ist und ihre Lösung niedrige Viskosität hat. Die Ausfällung des Quargs geschieht durch die Entwicklung von Milchsäure in der Magermilch, die entweder durch Zugabe von sauer gewordener Milch oder durch Gärwirkung des Milchsäurebazillus herbei-

geführt wird. Welche Methode angewendet wird, hängt von den örtlichen Bedingungen ab.

A.

Man läßt die frisch vom Separator kommende Magermilch in hölzernen Gefäßen bei einer Temperatur zwischen 32 und 43° C stehen, damit sich Milchsäure entwickelt und gibt auch wohl 5–10% saurer Molke von früherer Fabrikation zwecks Beschleunigung des Gärprozesses zu. Um immer Milchsäurewecker zu haben, läßt man die Molke von einem Tag zum anderen bei einer Temperatur von 32–43° C stehen. Wenn in der Magermilch genügend Säure entwickelt ist, um angemessene Quargfällung zu ergeben, erwärmt man sie mit direktem Dampf und rührt dabei kräftig mit dem Rührwerk oder einem hölzernen Spaten, bis Molke und Quarg sich glatt trennen. Zwischen 35 und 50° C erhält man die besten Resultate. Der Quarg sammelt sich am Boden des Gefäßes in ziemlich zusammenhängenden Massen, während die Molke als klare, quargfreie Flüssigkeit oben steht. Sie wird abgezogen, am besten unter Einschaltung eines Filtersackes, um etwa mitgerissene kleine Quargpartikel zu gewinnen. Ein Teil der Molke bleibt für den nächsten Tag zurück. Der Quarg selbst wird mehrfach mit kaltem Wasser bedeckt, durchgerührt und das Waschwasser abgelassen. Er ist dann fertig zum Pressen.

Wenn im Augenblick des Erhitzens die Magermilch zu sauer geworden ist, fällt der Quarg zu fein aus und ist infolgedessen schwierig zu handhaben, während ungenügende Säuremenge eine glatte Trennung von Quarg und Molke verhindert. Es ist Sache der Erfahrung, die ein aufmerksamer Arbeiter rasch gewinnt, festzustellen, welches die richtige Säuerung und Arbeitsweise zur Erzielung bester Resultate ist. Wenn der Säurewecker aktiv genug ist, in genügender Menge zugesetzt wird und die Magermilch die richtige Temperatur hat, entwickelt die Mischung innerhalb weniger Stunden genügend Säure, um klare Trennung bei der Erwärmung zu ergeben.

Wenn man, wie es vielfach in Molkereien geschieht, die Magermilch über Nacht stehen läßt, muß die Temperatur und die Menge Säurewecker so eingestellt werden, daß zu langes Stehen der ausgefällten Milch vor der Erhitzung vermieden wird. Der Quarg ist nämlich dann am besten zu verarbeiten, wenn die Erhitzung bald nach dem Koagulieren der Magermilch erfolgt. Stand die gefällte Magermilch schon einige Zeit, so muß man höher erhitzen, auf etwa 57–60° C (nicht mehr), um saubere Trennung zu erzielen. In diesem Falle muß auch das Rühren besonders vorsichtig erfolgen, um ein Zerteilen des Quarges in zu feine Teilchen zu verhüten.

B.

Eine andere Methode der Fällung mit Milchsäure bzw. saurer Milch beruht darauf, daß Molke, die über Nacht stehen bleibt, starke Säureentwicklung zeigt. Man kann dann sozusagen kontinuierliche Fällung erhalten, indem man die saure Molke der Magermilch ebenso schnell zusetzt, wie diese vom Separator abläuft. Dazu läßt man beide — jede für sich auf etwa 55–60° erhitzt — in ein gemeinsames Rohr oder dergleichen laufen, wo sie sich im richtigen Verhältnis mischen und Quarg bilden. Der ganze Inhalt des Rohres läuft dann auf den Boden eines verhältnismäßig kleinen Gefäßes mit einem Filtertuch. Zur Erwärmung der Molke und der Magermilch kann man zweckmäßigerweise einen Dampfstrom verwenden und bei geeigneter Anordnung der Rohrleitungen und Ventile ergibt sich die Möglichkeit, Magermilch, saure Molke und Hitze so zu dosieren, daß der Quarg in der richtigen Weise ausfällt. Alle Abläufe gehen der Sicherheit und Einfachheit halber über ein mit dichtem Filtertuch bespanntes Filtriergestell und sein Inhalt kommt zur Presse. Läßt man den Quarg über Nacht abtropfen, so ist er meist genügend entwässert, um direkt zur Mühle zu gehen, die der Trocknung vorgeschaltet ist. Dazu ist aber nötig, daß bei der Fällung Hitze und saure Molke richtig dosiert waren. Von der ablaufenden, geklärten Molke muß man eine für den nächsten Tag ausreichende Menge zwecks Säuerung in das Vorratsgefäß pumpen.

C. Ejektormethode für Milchsäurekasein.

Wenn man gut gesäuerte, festen Quarg enthaltende Magermilch erhitzt, indem man sie durch einen Dampfejektor von einem Gefäße nach einem anderen überträgt, kann man eine schnelle Abscheidung von körnigem, gut waschbarem Quarg erzielen.

Man pumpt die frische Magermilch in ein hochgestelltes Gefäß; dort wird sie, evtl. unter Zusatz von saurer Molke, der Säuerung überlassen, bis Bildung von dickem Quarg einsetzt, was bei etwa 0,8–0,9% Milchsäuregehalt erfolgt. Die Weiterleitung durch den Ejektor muß im richtigen Augenblick erfolgen, den nur die Erfahrung lehrt. Wenn man nämlich die Erhitzung zu früh beginnt, bevor feste Fällung eingetreten ist, wird der Quarg eine zähe, gummiartige Masse, die man kaum bearbeiten kann. Hat man nicht die Zeit, das richtige Dickwerden der Magermilch abzuwarten, so muß man eine der beiden vorher beschriebenen Methoden anwenden. Übermäßiges Rühren, z. B. auch Umpumpen der dick gewordenen Magermilch, ist untunlich, da beim Erhitzen im Ejektor dann die Quargteilchen so fein ausfallen, daß ihre Handhabung unangenehm ist und auch leicht Kaseinverluste eintreten.

Die hochgestellten Gefäße, in denen die Magermilch säuert, müssen so hoch stehen, daß die dick gewordene Milch durch Schwerkraft zum

Ejektor und von da aus in ein anderes Gefäß laufen kann, unter welches man die Filtriergestelle, notfalls auf Rollen, stellt. Diese Vorrichtung gestattet, gerade die erforderliche Menge Dampf für die Trennung anzuwenden, gibt eine einfache Arbeitsweise und verlangt nur ein Minimum an Arbeit. Wenn die Magermilch mit dem Ejektor gehoben wird, kann der Dampfverbrauch so stark werden, daß auch die Milchttemperatur zu hoch steigt. Größe und Anzahl der Ejektoren hängen natürlich von der zu behandelnden Menge saurer Magermilch ab. Da die ganze für die Trennung notwendige Hitze der Magermilch zugeführt wird, während sie die Ejektoren durchläuft, kann man Zeit sparen, wenn man diese so groß wählt, daß die erforderliche Temperatur schnell erreicht wird. Ein Schieber in der Magermilchleitung zwischen Tank und Ejektor und ein solcher im Dampfrohr am Ejektor gestattet bequeme Regelung der Temperatur, auf welche die Magermilch zwecks richtiger Scheidung erhitzt werden muß.

Diese Temperatur hängt von dem Säuerungsgrade und dem Zustande des Quarges ab. Man stellt sie am besten fest, indem man Proben der erwärmten Magermilch, wie sie vom Ejektor kommt, untersucht. Indem man die Temperatur verändert, kann man feststellen, mit welcher Wärme man die besten Resultate erhält. Bei der richtigen Temperatur steigt der Quarg schnell nach oben und läßt die klare Molke unten.

Da im unteren Gefäß schnelle Scheidung eintritt, kann man die Molke durch den Ablaufschieber und das Filtriergestell mit derselben Geschwindigkeit ablaufen lassen, mit der die erhitzte Magermilch den Ejektor durchläuft. Man erspart auf diese Weise Zeit und kommt unten mit kleineren Gefäßen aus. In letzteren wird dann der Quarg nach Ablauf der Molke gewaschen, indem man ihn mit Wasser bedeckt. Dabei wird er fester und besser zu handhaben. Er kommt dann auf die Filtriergestelle, wo er nochmals gewaschen wird, bevor er zur Presse geht. Für die Waschung auf den Filtriergestellen ist die Anwendung von Wasserschläuchen mit geeignetem Mundstück sehr vorteilhaft, da man mit dem Wasserstrahl den Quarg gut auseinanderzubringen vermag. Wenn man öfter durcharbeitet, geht das Abtropfen schnell. Gewöhnlich bekommt man schon durch zweimaliges Waschen des mehr oder weniger körnigen Quarges, wie er bei dieser Methode erzielt wird, ein gutes Kasein. Nach dem letzten Waschen läßt man den Quarg gut ablaufen, bevor man ihn preßt. Er ist nicht so zäh und schwer zu zerkleinern, wie es geschieht, wenn man Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet.

Schwefelsäurekasein.

A. Preßquarg.

Die frische Magermilch wird im Fällgefäß mit direktem Dampf auf 49° erwärmt. Dieser Grad ist möglichst genau innezuhalten; 51,5° darf

keinesfalls überschritten werden. Dann wird eine Lösung von verdünnter Schwefelsäure (Schwefelsäure 1,83 im Verhältnis von 1 : 4 mit Wasser verdünnt) zur Magermilch gegeben, und zwar auf je 1000 Liter der letzteren 5 Liter verdünnte Schwefelsäure; dabei muß so lange sorgfältig gerührt werden, bis Quarg und Molke sich gut trennen, was man am Klarwerden der letzteren sieht. Dazu sind, wenn genügend Säure zugegeben ist, im allgemeinen nur einige Minuten notwendig. Sollte der Quarg sich nicht gut abscheiden, also die Molke nicht klar werden, muß allmählich mehr Säure zugegeben werden. Aber dabei darf die gerade zur richtigen Fällung genügende Menge keinesfalls überschritten werden. Diese ändert sich im gewissen Verhältnis mit dem Säuregrad und der Qualität der Magermilch. Nach der Fällung verfährt man wie sonst: Vom Ablauf hält man den Quarg mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung zurück, zieht die Molke ab, bedeckt mit kaltem Wasser und wäscht unter gutem Umrühren. Der Quarg ist dann preßfertig, falls man nicht nach Methode B. vorgeht.

B. Erhitzter Quarg.

Bei dieser Arbeitsweise unterbleibt das Pressen des Quarges und man braucht keine andere Ausrüstung als die Fällgefäße. Das Verfahren ist anwendbar, wenn der nasse Quarg verkauft werden soll und man ihn bequem an eine zentrale Trockenanstalt versenden kann. Derartiges Kasein ergibt wesentlich dickflüssigere Lösungen als Milchsäurekasein und ist aus diesem Grunde für manche Verwendungszwecke unbeliebt.

Der Fällprozeß ist der eben beschriebene: Die Magermilch wird auf 49° erwärmt, die verdünnte Schwefelsäure in der gerade erforderlichen Menge zugegeben und, wenn die Molke abgezogen ist, zerteilt man die Quargmasse im Gefäß selbst, bedeckt mit Wasser und erhitzt die Mischung mit Hilfe von direktem Dampf auf 76—80° C. Dann sammelt sich der Quarg zu einem halbflüssigen, plastischen Teig. Das Wasser wird abgezogen, der weiche Quarg durchgeknetet, um möglichst viel Feuchtigkeit zu entfernen, und er kommt dann in ein Faß, wo er zu einer ziemlich festen Masse eintrocknet, die beim Kühlen zäh und undurchlässig wird und in diesem Zustande auch bei heißem Wetter für einige Tage haltbar ist. Man kann frisch erhitzten Quarg ruhig oben auf den schon hart gewordenen Quarg von einem früheren Arbeitsgang aufbringen. Wenn die Fässer voll sind, deckt man sie mit Sackleinwand zu und kann sie ohne Bruchgefahr zur Trockenanstalt schicken. Der Quarg ist sehr schwierig zu zerkleinern und man braucht dazu eine besonders kräftige Mühle.

Bei diesem Verfahren muß man in der Zugabe der Säure besonders vorsichtig sein. Nur soviel darf gegeben werden, wie gerade erforderlich

ist, um glatte Trennung zu erhalten. Jeder Überschuß ist von Nachteil und beeinträchtigt die Anwendbarkeit des Verfahrens. Wenn zuviel Säure im Quarg ist, läuft er beim Kochen im Wasser nicht zu der charakteristischen, plastischen Masse zusammen, sondern zerfällt in ganz kleine Teilchen, die sehr schwer zu handhaben sind. Bei richtiger Säuremenge trennt sich die Molke klar vom Quarg und zeigt bei der Titration mit Phenolphthalein einen Säuregrad von 0,30—0,32%. Wenn man mehr als 0,34% Säure findet, kann man mit Sicherheit Schwierigkeiten beim Schmelzen des Quarges erwarten. Um sicher zu gehen, ist es zweckmäßig, die vorgeschriebene Menge (1 Liter konzentrierte Säure auf 1000 Liter Magermilch) von vornherein abzumessen, sie mit Wasser im erforderlichen Umfange zu verdünnen und dann portionsweise zuzusetzen, indem nur soviel hinzugegeben wird, wie für die Zerlegung nötig ist.

Wenn der erhitzte Quarg am Herstellungsort selbst getrocknet werden soll, kann man sich Zeit und Unkosten für die Packung in Fässer sparen. Wenn nämlich genügend sauberer Zementfußboden vorhanden ist, kann man Stücke des Quargteiges sich auf dem Fußboden ausbreiten und trocknen lassen, so daß man ihn bald bequem aufarbeiten kann. Der Quarg kann aber auch, wenn das Fällgefäß selbst nicht sofort wieder gebraucht wird, auf dem Boden desselben bleiben, um abzutropfen, bis er mahlfertig ist. Schräge Abtropfbretter erleichtern die Trennung von Molke und erhitztem Quarg; wenn er im Gefäß abgetropft ist, wird er mit einer Schaufel in Stücke von geeigneter Größe geschnitten und bleibt bis zur vollständigen Entwässerung auf den Tropfbrettern.

Salzsäurekasein.

A. Preßquarg.

Die frische Magermilch wird auf 46—49° C erhitzt, wobei letztere Temperatur keineswegs überschritten werden darf, weil sonst die Güte des Kaseins beeinträchtigt wird. Man kann gewöhnliche Salzsäure verwenden. Besser ist es aber, den verhältnismäßig kleinen Mehraufwand für eine arsen- und eisenfreie Säure nicht zu scheuen, da diese beiden Bestandteile unter keinen Umständen im Kasein sein dürfen. Man verdünnt die handelsübliche Salzsäure mit Wasser im Verhältnis 1 : 4 bis 1 : 8 und fügt dann die erforderliche Menge (2,6 Liter ursprünglicher Salzsäure auf 1000 Liter Magermilch) hinzu. Auch bei Salzsäure muß man sorgfältig darauf achten, keinen Überschuß zu verwenden, weil sonst der Quarg weich bzw. gelatinös wird, zusammenbackt und schlecht zu waschen und zu handhaben ist. Der richtige Weg ist auch hier, die verdünnte Säure in einzelnen Mengen zuzugeben und jedesmal gut durchzurühren. Um den weichen, breiigen Quarg in eine zweckmäßigere,

härtere Modifikation überzuführen, empfiehlt es sich, ihn gemäß U.S.A. Patent Nr. 721 999 mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 16 g auf 100 Liter) von etwa 55—60° C zu behandeln. Diese verfestigt den Quarg, so daß er nach dem Abfließen des Wassers besser abgepreßt werden kann. Beim Rühren muß man vorsichtig sein: zu schnelles Rühren zerkleinert das Kaseinkorn zu sehr; man hat dabei Verluste beim Abziehen und schwierigeres Pressen, während bei zu langsamem Rühren das Gegenteil eintritt: die Quargteile backen zusammen, schließen Molke ein und lassen sich schlecht auswaschen.

B. Erhitzter Quarg.

Diese Arbeitsweise entspricht der im vorigen Absatz bei Schwefelsäure beschriebenen. Auch sie macht das Pressen unnötig. Die Fällung erfolgt in gleicher Weise wie sonst bei Verwendung von Salzsäure, nur kann man die Nachbehandlung mit geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure unterlassen. Der Quarg wird mit kaltem Wasser bedeckt und dann durch direkten Dampf auf 80—85° C erwärmt. Dadurch wird er in eine plastische, teigartige Masse verwandelt, falls nicht zuviel Salzsäure angewendet wurde. Das Verfahren unterliegt genau den gleichen Einflüssen, wie sie bei der Herstellung von erhitztem Quarg unter Anwendung von Schwefelsäure beschrieben worden sind; auch die Behandlung des Endproduktes ist die gleiche.

C. Körniger Quarg.

Diese Methode wird hauptsächlich in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika angewendet. Sie wurde von dem Ackerbauministerium, Abteilung Milchwirtschaft, im Weltkriege ausgearbeitet, um für die Konstruktion von Luftfahrzeugen ein absolut gleichmäßiges Kasein von höchster Qualität zu erzeugen. Das Verfahren ist besonders zweckmäßig in den Fällen, wo die Molke zur Herstellung von Milchezucker verwandt werden soll. Das Prinzip beruht darauf, daß die Salzsäure wesentlich stärker verdünnt wird, daß man bei niedrigerer Temperatur fällt und daß man den Säuregrad anhand der letzten Forschungen wissenschaftlich kontrolliert. Der Quarg wird dann in Form einer feinkörnigen Masse gewonnen, die sich sehr gut und rasch waschen läßt, wenn das Waschwasser den gleichen Säuregrad hat wie beim Fällen des Quarges. Ausgangspunkt war die Beobachtung, daß, wenn $\frac{1}{1}$ normale Salzsäure bei 34° C frischer Magermilch zugesetzt wurde, bis die abgepreßte Molke bei Prüfung mit Methylrot ein p_H von 4,6 zeigt, der ausgefallte Quarg von eigenartiger, körnig-elastischer Struktur war, die reichliches Nachwaschen erlaubte, ohne daß das sonst erfolgende Zusammenbacken eintrat. Die praktische Anwendung dieser Methode bietet als Vorteil

besseres Kasein, leichteres Pressen und leichteres Trocknen des Quarges, beansprucht aber gewisse zusätzliche Einrichtungsgegenstände in Form von Abtropfrahmen und Abtropftüchern. Der körnige Zustand dieses Quarges macht es sogar möglich, das Produkt in einer Zentrifuge zu behandeln. Zoller (4) berichtet über derartige Versuche auch im fabrikatorischen Maßstab und bestätigt die Laboratoriumsbeobachtung. Seiner Meinung nach kann die ganze Behandlung des Quarges vom Fällen zum Waschen und Abpressen dabei auf mechanischem Wege vorgenommen werden, so daß man Arbeitszeit und Anlagekosten spart und unter besonders zweckmäßigen Bedingungen für die Güte des Endproduktes arbeitet.

Kontrolle des Säuregrades (p_H).

Dies ist das Grundprinzip der Methode. Man braucht dazu bestimmte Pufferlösungen und Indikatoren. An Stelle des ursprünglich angewendeten und oben erwähnten Methylrots wird neuerdings Bromkresolgrün (Tetrabromkresolsulfonphthalein) empfohlen, und zwar in der Form von Papier. Die Anwendung dieser wissenschaftlichen Hilfsmittel bei der Säuerung der Milch und bei der Ansäuerung des Waschwassers bedeutet absolut keine Komplikation des Verfahrens. Jeder intelligente Arbeiter kann die einzelnen Handgriffe durchführen. Der übrigens auch käufliche Indikator wird durch Auflösen von 0,2 g Methylrot in 1000 ccm 95%igem reinem Alkohol erzeugt. Wenn man von dieser 0,02 volumenprozentigen Lösung 5 Tropfen zu 10 ccm einer anderen Lösung gibt, wird diese deutlich gefärbt. Die ferner gebrauchten Pufferlösungen mit p_H : 4,6, 4,8 und 5,0 sind käuflich, können aber auch mit Leichtigkeit nach den in den Handbüchern gegebenen Vorschriften selbst zusammengesetzt werden, z. B. aus Mischungen von Borax und Salzsäure oder Phosphatlösungen u. a. m.

Man bereitet Farbnormen, indem man 10 ccm der Standardpufferlösungen vom entsprechenden p_H in eine graduierte Proberöhre gießt und 0,5 ccm Methylrotindikator zugibt. Jede der 3 Pufferlösungen entspricht also einer Farbnorm. Graduierte Proberöhren von gleichmäßiger Ausführung sind überall käuflich. Die Farbnormen werden mit ihrem p_H -Gehalt bezeichnet und sorgfältig verschlossen, gegen jede Verunreinigung geschützt, aufgehoben. Da Methylrot nicht unbegrenzt haltbar ist, müssen allerdings die Standards, welche ausbleichen, häufig, am besten allwöchentlich, erneuert werden.

Das oben erwähnte Bromkresolgrün ist wesentlich haltbarer und darum zweckmäßiger. Geeignete Pufferlösungen mit dem erforderlichen p_H , die monatelang, vielleicht ein Jahr, ihre Farbe behalten, sind käuflich. Der kleine Unterschied in der p_H -Empfindlichkeit zwischen Methylrot und Bromkresolgrün kann vernachlässigt werden. Da die verwendete

Molke, deren Farbe zu vergleichen ist, getrübt ist, empfiehlt sich die Anwendung folgender einfacher Vorrichtung, die käuflich ist, aber auch leicht im Betrieb selbst hergestellt werden kann: man bohrt in einen Holzblock von entsprechender Größe 2 Reihen von Löchern, in welche die Proberöhren hineingehen und bohrt senkrecht dazu mitten durch 3 dieser vertikalen Lochreihen ein Loch, so daß man den Inhalt der 3 Röhren in der Durchsicht betrachten kann. Wenn man die Farbprüfung vornehmen will, füllt man 3 Proberöhren bis zur 10 ccm-Marke mit der zu prüfenden Molke und legt sie in die hintere Reihe der Beobachtungslöcher. Zur mittelsten Proberöhre fügt man 0,5 ccm des Methylrotindikators und stellt ein mit destilliertem Wasser gefülltes Röhrenchen davor. Standardröhren mit 5,0 und 4,8 p_H , die vorbereitet sind, kommen in die beiden anderen Löcher, und dann vergleicht man die Farbe der 3 Röhrenpaare. Auf diese Weise wird der Einfluß von Molkenfarbe und -trübung ausgeschaltet und ein genaues Resultat erhalten.

Infolge der Haltbarkeit von Bromkresolgrün kann man dieses in Form eines Reagenz-papiers verwenden. Man löst zu diesem Zwecke 0,4 g des Farbstoffes in 100 ccm 25%igem Äthylalkohol und bringt durch Vergleich mit Standardlösungen den Farbton auf die dem p_H 4,6 entsprechende Nuance. Nach dem Trocknen schneidet man das Papier in handliche Stücke. Das Probepapier wird bei der Herstellung des Quarges mit Molke befeuchtet, am Fenster, nicht in der direkten Sonne, getrocknet und dann mit Standardpapier verglichen.

Fällen des Quarges.

Die Einhaltung der richtigen Fälltemperatur ist für die Erzielung der gewünschten körnigen Struktur, welche leichtes Auswaschen ermöglicht, ein besonders wichtiger Faktor. Wenn die Magermilch einigermaßen frisch ist, ist 34,5° C die beste Temperatur. Ist die Magermilch schon ein wenig sauer, so geht man mit der Temperatur besser auf 34° C herunter. In dieser Weise muß man den Wärmegrad der Magermilch im Augenblick der Fällung den jeweils herrschenden Verhältnissen anpassen, aber unter keinen Umständen darf die Temperatur über 36° C steigen, weil sonst die eigenartige Form des körnigen Quarges nicht zur Ausbildung gelangt.

Man verdünnt die Salzsäure mit dem achtfachen Gewicht Wasser und gibt sie langsam, möglichst gleichmäßig, zu. Zweckmäßigerweise bedient man sich hierzu eines länglichen, hölzernen Troges mit zahlreichen Löchern, durch welchen man die Salzsäure einlaufen läßt, während das Rührwerk rasch läuft. Wenn das Brechen der Magermilch beginnt, verlangsamt man den Zufluß der Säure, ohne mit dem Rühren aufzuhören. Sobald sich infolge genügenden Säurezusatzes die Molke klar

abscheidet, läßt man den Quarg absetzen und zieht die Hälfte der Molke ab, um für die nächste Operation Säure zu sparen. Der Rest der Molke wird durch weitere Zugabe kleiner Mengen Salzsäure auf den richtigen Säuregrad gebracht. Dabei wird dauernd, wenn auch nicht besonders kräftig, gerührt, um etwa entstehende Zusammenballungen gleich zu zertrümmern. Man fährt damit fort, bis 10 ccm der Molke nach Färbung mit 5 Tropfen Methylrot im Vergleich mit den Standardlösungen ein scheinbares p_H von 4,8—4,6 aufweisen. Dann hat man den richtigen, körnigen Quarg, der sich fest anfühlt, und wenn man eine Handvoll zusammenpreßt, nicht zusammenbackt.

Man muß äußerste Sorgfalt anwenden, um nicht zu viel Säure zuzugeben. Immer wieder müssen der abgeschiedene Quarg und die Molke geprüft werden, bis der Arbeiter sich mit dem Verfahren völlig vertraut gemacht hat. Wenn bei dem vorschriftsmäßigen Vergleich mit den Standardlösungen die Molke ein p_H von 4,6 aufweist, ist zweifelsohne ein Überschuß von Säure vorhanden. Methylrot erhält nämlich den vollen, roten Farbton bei p_H 4,6, und Zugabe von mehr Säure bewirkt keine weitere Veränderung des Farbtons. Ein erfahrener Arbeiter kann ganz gut schon beim Anfühlen des Quarges sagen, wann genügend Säure zugegeben ist; vorausgesetzt, daß die Temperatur der Magermilch die richtige war. Zu viel Säure gibt einen klebrigen Quarg, zu wenig einen weichen Quarg, die beide schlecht zu waschen und zu trocknen sind. Bei zu niedriger Fälltemperatur wird der Quarg weich, bei zu hoher sammelt er sich zu teigigen Stücken, was beides gleichermaßen unerwünscht ist.

Wenn die Milch vorher pasteurisiert war, gibt die Methode in der beschriebenen Ausführung einen weichen Quarg, der sich schlecht entwässert. Man kann diese Schwierigkeit im allgemeinen überwinden, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Nachstehende Ziffern von Zoller (4) zeigen die ungefähren Beziehungen zwischen Temperatur und Zeit für Pasteurisieren und Fällungstemperatur, die für die Erreichung des gewünschten Zweckes innegehalten werden muß.

Tabelle 12. Pasteurisierbedingungen und Fällungstemperatur.

Pasteurisiertemperatur und -zeit:	Fällungstemperatur:
63° C 30 Minuten	40° C
63° C 60 „	45° C
63° C 100 „	50° C
80° C 60 „	50° C
100° C 100 „	52° C

Man kann bei der Herstellung des körnigen Quarges auch Schwefelsäure verwenden, wenn man sie mit so viel Wasser verdünnt, daß sie

dasselbe p_H zeigt wie die verdünnte Salzsäure. Aber dann muß man die Fälltemperatur um etwa $1^\circ C$ erhöhen, um den richtigen Quarg zu erhalten, sonst wird er zu weich und schwierig in der Handhabung.

Waschen des Quarges.

Der Rest der Molke wird abgezogen, wobei man den Quarg selbst möglichst vollständig im Gefäß hält. Er wird dann mit Wasser bedeckt, welchem man soviel Salzsäure zugesetzt hat, daß es ein p_H von 5,0—4,8 hat. Zu diesem Zwecke macht man sich das Waschwasser vorher zurecht: Man gibt Salzsäure allmählich in kleinen Mengen zum Wasser und prüft von Zeit zu Zeit 10 ccm nach Zugabe von 5 Tropfen Methylrotindikator, indem man die Farbe mit der der Standardlösungen vergleicht. Wenn man erst einmal eine Tankfüllung Waschwasser hergestellt hat, ist die weitere Arbeit erleichtert, weil man dann die Salzsäuremenge schon ziemlich genau kennt. Man muß sich vor Zugabe von zuviel Säure hüten, weil Methylrot bei einem p_H von 4,6, wie bemerkt, schon die richtige, rote Farbe hat und sich diese nun nicht mehr ändert. Am besten ist es, man arbeitet auf eine ganz schwache Rosa-färbung hin. Ein Überschuß von Salzsäure im Waschwasser ist eben so sehr und in der gleichen Richtung von Schaden wie bei der Fällung. Wenn das Waschwasser den richtigen p_H -Grad hat, ist das Waschen sehr einfach. Man rührt den Quarg vorsichtig um, wendet aber dabei doch so viel Kraft auf, daß man alle etwa zwischenzeitlich eingetretenen Zusammenballungen zerkleinert. Beim Abziehen des Waschwassers läßt man den Quarg evtl. auf die Abtropfvorrichtungen mit herauslaufen und beendet die Waschung dort, damit das Fällgefäß nötigenfalls baldigst wieder verwendet werden kann. Man kann z. B. mit Hilfe einer Wasserspritze, die mit dem Waschwassertank in Verbindung steht, den Quarg durchspülen und gleichzeitig die nächste Fällung von Magermilch im Gefäße vornehmen.

Pressen und Trocknen.

Der körnige Quarg muß aufmerksamer behandelt werden als der gewöhnliche, da er seine Feuchtigkeit verhältnismäßig leicht abgibt. Man beginnt mit geringerem Preßdruck und stellt die Presse öfter nach, bis man den Höchstdruck erreicht. Bei sorgfältiger Behandlung kann die Pressung trotzdem schneller vor sich gehen und mehr Wasser dabei entfernt werden. Für die Zerkleinerung und für die Trocknung des körnigen Quarges ist nichts Besonderes zu bemerken; sie erfolgt in der üblichen Weise, und zwar geschieht beides besonders leicht. Man erzielt ein bemerkenswert gutfarbiges Produkt, das weniger hart und steinig ist als die Quarge, welche sonst unter Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure gewonnen werden.

Labkasein.

Damit Labkasein den Ansprüchen der Verarbeiter genügt, muß es aus vollständig frischer, besonders fettarmer Magermilch gefällt werden, und zwar bevor diese zu merklicher Säuerung Gelegenheit fand. Labkasein dient hauptsächlich zur Herstellung von plastischen Massen (Kunsthorn) wie Galalith usw. Verbraucherkreise verlangen ein sehr gut ausgearbeitetes und außerordentlich rein gehaltenes Kasein, welches mindestens 7,5% Asche, höchstens 1% Fett und gute, helle Farbe haben soll. Selbstverständlich muß es von allen Schmutz- und Fremtteilen frei sein. Hauptherstellungsland ist Frankreich. Die anderen kaseinerzeugenden Länder kommen mengenmäßig und qualitativ erst in zweiter Linie.

Fällung des Quarges.

Die frische Magermilch wird bei etwa 35° C mit der erforderlichen Menge Lab versetzt, und zwar wendet man soviel an, daß die Fällung innerhalb 15—20 Minuten erfolgt. Die erforderliche Labmenge hängt nicht nur von der Stärke des Labproduktes ab, sondern auch von dem Zustande der Magermilch. Für 100 Liter vollständig frischer Magermilch braucht man z. B. 160—220 ccm eines bestimmten Labproduktes. Wenn aber schon leichte Säurebildung eingesetzt hat, sind nur 100—130 ccm anzuwenden. Auch bezüglich der Zeit für das Durcharbeiten des Quarges und für seine Erhitzung muß man auf die speziellen Arbeitsbedingungen Rücksicht nehmen. Es ist zweckmäßig, sich die Zeit vorzumerken, welche vom Zusatz des Labes bis zu den ersten Anzeichen einer Koagulierung vergeht. Man wartet $\frac{1}{10}$ dieser Zeit oder auch einen anderen, von der Erfahrung bestätigten Bruchteil bis man beginnt, den ausgeschiedenen Quarg zu bearbeiten. Gewisse Arbeitsanweisungen für die Herstellung von Labkasein empfehlen dauerndes Rühren während der Operation oder Erhitzung auf eine höhere Temperatur. Jede Erhitzung der Mischung darf nur so vorgenommen werden, daß ein Anbrennen des Quarges an die Heizröhren mit Sicherheit vermieden wird, sei es, daß man mit doppelwandigen Gefäßen oder mit direktem Dampf arbeitet. Die Erwärmung beginnt, bald nachdem man mit der Verteilung des Quarges angefangen hat, und erfolgt langsam (etwa 1° je Minute) bis man etwa 65° C erreicht hat. Man läßt den Quarg dann absetzen und zieht die klare Molke so schnell wie möglich durch die Abläufe ab. Wenn man mehrere Ablaufvorrichtungen angebracht hat, ist die Entfernung der Molke und des späteren Wassers natürlich leichter. Der Quarg wird sofort mit lauwarmem Wasser von etwa 25° bedeckt und die Mischung einige Minuten durchgerührt, wobei man sorgfältig darauf achten muß, den ganzen Quarg vom Boden des Gefäßes zu entfernen. Das Wasser bleibt einige Minuten stehen,

wird dann über ein Filter abgelassen und die Wäsche ein- oder zweimal wiederholt, wobei man den Quarg zwischen etwa 26 und 32° C hält. Ist die Temperatur dabei niedriger, so wird das Kasein nach dem Trocknen härter. Schließlich läßt man den Quarg mit dem letzten Waschwasser auf die Abtropfvorrichtungen, wo er einen großen Teil seines Wassers abgibt.

Pressen und Trocknen.

Labkasein gibt sein Wasser leicht ab und muß daher sorgfältig behandelt werden. Man preßt es kräftig eine Stunde lang, zerkleinert es dann und breitet es in dünner Schicht auf der betreffenden Trockenvorrichtung aus, damit es schnell bei möglichst niedriger Wärme (43 bis 46° C) trocknet. Eine höhere Temperatur oder langsames Trocknen erteilt dem Labkasein eine unerwünschte, dunkle Färbung. Es ist hierbei empfindlicher als Säurekasein.

Man muß bei allen Einzelheiten des Verfahrens in jeder Richtung Sorgfalt walten lassen, um gutes Labkasein zu erzielen. Aber wenn man ganz frische Magermilch vorschriftsmäßig und vorsichtig verarbeitet, wird man keine Schwierigkeiten haben, ein völlig befriedigendes Produkt zu erzielen.

Bei der Herstellung von Labkasein ist zu bemerken, daß manche Milchsorten wegen zu geringen Gehaltes an löslichem Kalk nicht normal laben. Ein Zusatz geringer Mengen von Chlorkalzium hat sich dann bewährt.

Was der wirksame Stoff im Labferment wirklich ist, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es handelt sich wahrscheinlich nicht um ein pepsinartiges Enzym, welches das Kaseineiweiß spaltet, sondern der wirksame Bestandteil des Labes ist eine Substanz, welche den kolloidalen Zustand der Milch prinzipiell verändert.

Buttermilchkasein.

Buttermilch ist für die Herstellung von Kasein kein gutes Rohmaterial. Der physikalische Zustand unterliegt starken Schwankungen. Dazu kommt der hohe Fettgehalt, der, wenn er in das Kasein übergeht, dessen Qualität wesentlich verschlechtert. Infolgedessen ist es zweckmäßiger, Buttermilch zu trocknen und die Gesamtmenge der festen Bestandteile für Futterzwecke zu verwenden. Auch wenn man Buttermilch und Magermilch vermischt, wird man im allgemeinen keine besonderen Vorteile erzielen.

Namentlich wenn man als Ausgangsmaterial Buttermilch aus stark saurem, pasteurisiertem Rahm hat, soll man nicht Kasein herstellen.

Buttermilchkasein von süßem Rahm.

Dieser kann verhältnismäßig einfach zu verkäuflichem Kasein umgearbeitet werden, wenn man die für Magermilch beschriebene Ejektor-methode anwendet. Sie ist nämlich ursprünglich für diesen Zweck ausgearbeitet worden (5). Sie ergibt einen feinen, körnigen Quarg, der sich gut und vollständig reinwaschen läßt und daher ein Kasein von niedrigem Aschengehalt liefert.

Wegen ihres hohen Fettgehaltes sollte man die süße Buttermilch vor der Herstellung des Kaseins nachentfetten, was bei normaler, süßer Buttermilch keine weiteren Schwierigkeiten gibt. Man verbessert die Güte des Kaseins und hat auch wirtschaftlich den Vorteil, Butterfett zu gewinnen.

Man läßt die Buttermilch von allein säuern, indem man sie bis zur Entwicklung eines glatten, festen Quarges stehen läßt. Dann wird auf 46–52° C erhitzt, wobei in charakteristischer Weise schnelles, klares Trennen zwischen Quarg und Molke eintritt. Vor dieser Erhitzung soll man nicht unnötig rühren oder schütteln, sonst fällt der Quarg zu fein aus und ist schlecht zu handhaben und zu sammeln. Erhitzt man höher, so wird der Quarg weicher und auch schwerer zu filtrieren und zu handhaben, namentlich, wenn die Buttermilch inzwischen zuviel Säure entwickelt hat, wodurch manchmal wieder Emulsionsbildung eintritt. Ein Säuregehalt von 0,65–0,80% titrierbarer Säure gibt guten Quarg.

Nach sorgfältigem Ablaufenlassen der Molke wird der Quarg gut mit Wasser gewaschen, wozu man sich der bei der Ejektormethode erwähnten Abtropfgestelle usw. bedient. Wenn man kaltes Waschwasser anwendet, wird der Quarg härter und in der Handhabung bequemer, auch die Kaseinqualität wird besser. Buttermilchkasein sollte bei Temperaturen unter 54° C getrocknet werden, da sonst der Einfluß des verhältnismäßig hohen Fettgehaltes verschlechternd wirkt.

Kasein aus saurer Buttermilch.

Man muß die Buttermilch weiter säuern lassen, bis eine beträchtliche Säureentwicklung eingetreten ist. Dann erfolgt Erhitzung auf eine Temperatur von 52–55°, die näher durch Erfahrung festgestellt werden muß. Darauf steht das Ganze über Nacht bzw. bis Quarg und Molke geschieden sind. Letztere wird durch zweckmäßigerweise in verschiedener Höhe angebrachte Ablaufvorrichtungen abgelassen. Der übrig bleibende Quarg geht dann in ein Abtropfgestell, dessen Filtertuch fein genug ist, um den Quarg zurückzuhalten und nur die Molke hindurchzulassen. Diese Trennung geschieht sehr langsam, man muß also genügend Abtropfraumen haben.

Aus pasteurisiertem, saurem Rahm fällt, wie bemerkt, der Quarg so fein aus, daß man ihn nicht gewinnen kann, ohne zu Methoden zu kommen, die mit Rücksicht auf den Wert des Produktes völlig unrentabel sind.

Andere Fällmittel.

Außer den vorbeschriebenen Fällungsmitteln sind namentlich in älteren in- und ausländischen Patentschriften eine ganze Anzahl angeblich besonders zweckmäßiger Chemikalien vorgeschlagen worden. Inwieweit diese Verfahren in die Praxis eingeführt wurden bzw. mit dem erwarteten Erfolge arbeiteten, ist nicht festzustellen. Jedenfalls wird die weitaus überwiegende Menge Kasein nach einer der vorbeschriebenen Methoden hergestellt. Wenn trotzdem einige der vorgeschlagenen Chemikalien hier genannt werden, geschieht dies, weil sie immerhin bei dem heutigen fortgeschrittenen Stande unserer Kenntnis von Physik und Chemie des Kaseins und den gegen früher wesentlich verbesserten Hilfsmitteln der Technik doch vielleicht für einzelne besondere Verwendungszwecke Vorteile bieten können.

1. Gerbextrakte wie Tannin und Ähnliche.

Die Verwendung von Pflanzensäften zur Koagulation der Milch erwähnt schon Homer. Daß Tannin Eiweißkörper fällt, ist seit langem bekannt. Sebelieu stellte 1889 fest, daß Kasein durch eine verdünnte Essigsäure-Tanninlösung vollständig abgeschieden werde. Seine Versuche sind neuerdings von Lundin und Schröderheim bestätigt worden. Ob bei der Fällung von Kasein aus Milch mit Gerbstoffen eine Verbindung ähnlich wie bei der Behandlung von Gelatine bzw. tierischer Haut mit Gerbstoffen eintritt, ist noch nicht endgültig geklärt.

2. Andere anorganische Säuren,

wobei vielleicht die Verwendung von wäßriger, schwefliger Säure und von Kohlensäure unter Druck wieder interessieren könnte.

3. Äthylschwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure.

4. Fällung unter dem Einfluß elektrischer Ströme.

Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und Güte des Kaseins in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode.

Quarg. Der nach einer der Methoden ausgefällte, saure Rohquarg enthält neben etwa 70—75% Wasser etwa 20—25% Kasein, 1% Fett,

2% Milchzucker und 1–2% Milchsäure. Erfahrungsgemäß rechnet man, daß 8 kg Magermilch 1 kg Quarg bzw. $\frac{1}{4}$ kg Kasein (Handelsware von 82–83% Proteingehalt bei 10–12% Wasser) ergeben.

Der praktische Wert eines Kaseins wird durch seine Löslichkeit, seine Klebefähigkeit und seine allgemeinen Verarbeitungseigenschaften bestimmt. Es soll möglichst geringen Gehalt an Fett haben und bei leichter Erwärmung in schwachen Alkalien ohne Rückstand und Schaumbildung eine Lösung von guter Klebfähigkeit, Viskosität usw. ergeben.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kaseins ändern sich mit der Herstellungsmethode infolge der verschiedenen, dabei maßgebenden Einflüsse ganz beträchtlich. Je nach dem Verwendungszweck können diese Schwankungen zulässig oder unzulässig sein. Immerhin sind Zusammensetzung und Eigenschaften des Kaseins maßgebend für seine Verwendbarkeit in den verschiedenen Industriezweigen.

Zwischen der Zusammensetzung, speziell dem Aschegehalt und gewissen physikalischen Eigenschaften, besteht ein ganz bestimmter Zusammenhang. Der Aschegehalt gibt im allgemeinen ein Kennzeichen für die Viskosität der Lösungen bzw. für die Wasseraufnahmefähigkeit. Versuche im Forest Products Laboratorium zeigten, daß die Menge Wasser, welche das Kasein aufnehmen muß, um eine Lösung bestimmter Viskosität zu liefern, proportional mit dem Aschegehalt steigt. Asche- und Säuregehalt des Kaseins, die seine Eigenschaften ganz wesentlich beeinflussen, hängen im großen Umfange von Art und Weise der Herstellung ab und darnach muß man seine Arbeitsweise einrichten, wenn man ein Kasein von bestimmter Zusammensetzung und Eigenschaft erzielen will.

Bei Selbstsäuerung

hat man alle Vorbedingungen, um ein Kasein mit geringem Gehalt an Asche, Säure und mit niedriger Viskosität zu erzielen. Namentlich wenn man nach der Ejektormethode arbeitet, hat man jede Möglichkeit für sorgfältiges Auswaschen: Die Milchsäure bleibt längere Zeit mit dem Quarg in Berührung, und durch die Art der Erhitzung werden die aufgequollenen Kaseinteile besonders fein zerteilt. Nachstehende Tabelle 13 zeigt diese Eigenschaft besonders deutlich.

Durch Selbstsäuerung nach der Ejektormethode hergestelltes Kasein wird deshalb im allgemeinen dem durch Schwefelsäure- oder Salzsäurefällung und Pressung bzw. Erhitzung gewonnenen Kasein vorgezogen. Es löst sich schneller auf, ist ausgiebiger und behält bei Verwendung der üblichen Lösungsmengen bei Raumtemperatur längere Zeit den flüssigen, mäßig viskosen Zustand. Wenn der Quarg nicht gut gewaschen ist, ist das Kasein geringer. Aber schon eine geringe Nachwaschung gibt dieser Kaseinart einen niedrigeren Aschegehalt und bessere Eigenschaften,

Tabelle 13. Kaseinanalysen¹.

Kaseinart	Probenzahl	Waschungen	Wassergehalt %	Fett %	Asche %	Stickstoff %	Säure %
Besonders hergestellt:							
Selbstsäuerung, Ejektor . . .	5	keine	7,55	0,30	2,46	14,65	9,02
„ „ „ . . .	7	3×	8,53	0,34	1,78	15,12	8,06
Schwefelsäure, gepreßt . . .	10	0	8,01	0,29	4,27	14,20	8,24
„ „ „ . . .	10	2×	7,33	0,17	4,73	14,52	7,58
Salzsäure, gepreßt	3	0	6,57	0,16	5,76	14,20	7,60
„ „ „	3	2×	7,64	0,16	5,73	14,45	5,83
Schwefelsäure, erhitzt	10	—	8,89	0,12	4,25	15,04	5,90
Salzsäure, erhitzt	8	—	9,44	0,18	4,71	15,03	5,20
Aus dem Handel:							
Körniges Kasein	7	2	6,84	0,50	2,78	14,71	8,90
Milchsäurekasein	12	—	7,70	0,88	3,46	14,38	9,70
„ „ argentinisch	8	—	8,20	1,10	3,81	14,66	11,50
Schwefelsäurekasein	23	—	7,97	1,41	3,92	14,42	10,40
Salzsäurekasein	15	—	7,37	0,56	4,52	14,39	8,70
Erhitztes Kasein	18	—	8,16	0,65	4,45	14,40	7,50
Labkasein	3	—	8,29	0,63	7,97	14,41	7,90
Buttermilchkasein (Ejektor) .	3	—	8,41	6,65	1,62	14,78	9,23

als sie das durch Selbstsäuerung in Fällgefäßen gewonnene Kasein im allgemeinen aufweist. Diese letztere Sorte hat mittleren Aschegehalt und besitzt an und für sich durchaus genügende Qualität, wie man aus der Bevorzugung im Handel schließen kann. Der Säuregehalt ist unter Umständen verhältnismäßig hoch, da das Auswaschen des Quarges nicht immer ganz leicht und einfach ist. Das kann erreicht werden, wenn man den Quarg im Waschwasser feiner zerteilt. Aber dies geschieht nicht in allen Betrieben.

Mit Mineralsäuren gefälltes Kasein.

Kasein, welches mit Schwefelsäure oder Salzsäure bei mittleren Temperaturen gefällt wurde, hat hohen Aschegehalt und hohe Viskosität. Dabei hat Salzsäurekasein im allgemeinen die höhere Viskosität. Der beim Erhitzen abgeschiedene, teigartige Quarg läßt sich durch Waschen nur schlecht von der Asche befreien. Tabelle 13 zeigt, daß dabei der Säuregehalt stärker verringert wurde als der Aschegehalt. Wendet man mehr Säurezusatz an, als für klare Trennung notwendig ist, so

¹ Laut Browne, F. L.: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 13 (1919) S. 1019.

schädigt die vom Quarg aufgenommene, überschüssige Säure das Kasein: die Viskosität steigt, die Löslichkeit sinkt. Namentlich bei Verwendung von Salzsäure ist die Viskositätssteigerung unter Umständen besonders unangenehm. Die im allgemeinen geringere Säurezahl, die dadurch erzeugt wird, daß kochendes Wasser mit dem Quarg vermischt wird, bietet nicht immer ein Äquivalent. Die mit Mineralsäure hergestellten Kaseine sind eben infolge der etwas höheren Viskosität der Lösung auch langsamer aufzulösen. Beim Abkühlen zeigen sie eine Neigung zur Gelbildung namentlich, wenn der Quarg erhitzt worden war.

Kasein aus körnigem Quarg.

Die durch niedrigere Fällungstemperatur erzielte feine, körnige Beschaffenheit des Quarges gestattet schnelles und sorgfältiges Waschen und vermeidet den Nachteil der Erhitzung. Die Analyse von Tabelle 13 zeigt, mit wie niedrigem Aschegehalt dieses Material gewonnen werden kann. Bei zweimaliger Quargwaschung haben die Kaseine im Durchschnitt 2,78% Aschegehalt, d. h. ungefähr die Hälfte von dem, der vorliegen würde, wenn man mit Salzsäure bei etwa 49° C gefällt hätte. Es ist möglich, durch weiteres Waschen mit dem Aschegehalt noch niedriger zu kommen. Infolgedessen sind die Kaseine dieser Art im großen und ganzen den guten Milchsäurekaseinen gleichwertig. Dies gilt sowohl für die Löslichkeit als auch für die sonstigen physikalischen Eigenschaften. Namentlich haben sie nicht die hohe Viskosität der anderen Mineralsäurekaseine.

Labkasein.

Richtig hergestelltes Labkasein ist durch hohen Aschegehalt und hohe Viskosität ausgezeichnet; besonders der Aschegehalt gilt als gutes Kennzeichen für die Qualität. Wenn die Magermilch vor der Fällung durch Lab merklich Säure entwickelt hat, fällt der Aschegehalt, und dieses Kasein ist für den Hauptverwendungszweck des Labkaseins, zur Herstellung von Kunsthorn, weniger geeignet. Die sorgfältige Waschung, welcher Labkasein unterworfen wird, hat keinen Einfluß auf den Aschegehalt.

Es ist nicht zweckmäßig, Labkasein da zu verwenden, wo man mit Säurekasein arbeitet, weil es sich schwieriger auflöst und seine physikalischen Eigenschaften beträchtlich abweichen.

Buttermilchkasein.

Zusammensetzung und Eigenschaften variieren in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial beträchtlich. Der Fettgehalt im besonderen ist

wesentlich höher, als wenn Magermilch Ausgangsprodukt ist und bedeutet in vielen Fällen eine Verschlechterung des Kaseins, namentlich wenn die Trocknung bei höherer Temperatur oder ohne Waschen des Quarges vorgenommen wurde (7). Buttermilchkaseine haben im allgemeinen niedrige Viskosität und geben bei Verwendung der üblichen Lösungsmittel ziemlich dünne Lösungen. Der Rückstand an Unlöslichen ist meistens recht hoch.

Allgemeines.

Bei der Kaseinfabrikation, die besondere Sorgfalt verlangt, ist es im allgemeinen richtig, den für das verlangte Endprodukt zweckmäßigsten Fabrikationsweg zu wählen. Nachträgliche Verbesserungen sind aber doch, wenn auch kostspielig, möglich, wenigstens behauptet Dunham in U.S.A.-Patenten 1819878—80 durch nachträgliche Behandlung des Quarges mit geringen Mengen Phosphorsäure bzw. des fertigen Kaseins mit 2% einer 35%igen Flußsäure oder Kieselflußsäure aus minderwertigen Kaseinen mit hoher Viskosität der Boraxlösung die besonders in der Papierindustrie beliebten Sorten mit niedriger Viskosität herstellen zu können. Das mit 2% Flußsäure versetzte Kasein bleibt pulvrig und soll so verwandt werden.

Den Einfluß der Säuremenge auf die Eigenschaften des Kaseins zeigen folgende Versuche von Nabhauer (10). Er fällte 900 ccm Magermilch bei 40° C mit wechselnden Mengen 17%iger Salzsäure und bestimmte Asche und Viskosität, letztere durch die Auslaufzeit in Sekunden von 10 ccm einer Lösung aus 17 g Kasein in 100 ccm Wasser und 4 g Borax im Englerapparat.

Tabelle 14. Einfluß der Säuremenge auf Aschegehalt und Viskosität.

Salzsäure ccm	Asche	Viskosität	Salzsäure ccm	Asche	Viskosität
1,8	3,86	1020	4,5	2,48	130
2,7	3,50	900	5,4	2,36	80
3,6	2,79	185	6,3	1,97	90

Absolut reines Kasein.

Van Slyke und Baker (8) haben eine Herstellungsmethode ausgearbeitet, die die früher von Hammarsten veröffentlichte wesentlich verbessern soll. Ihre Versuche hatten ihnen gezeigt, daß, sobald die Milch bei der üblichen Säuerungsmethode anfängt, sich zu verdicken, der gesamte Kalziumgehalt und der anorganische Phosphor noch in Lösung ist: daß man alle nachteiligen Einwirkungen der Hammarstenschen

Methode verringern und ein besonders reines Produkt erhalten kann, wenn man den Säurezusatz zur unverdünnten Magermilch so vornimmt, daß man die natürliche Säuerung nachahmt. Sie kommen zu größter Annäherung, indem sie die Säure unter die Oberfläche der Magermilch einführen und gleichzeitig außerordentlich schnell rühren.

Apparatur.

Folgende 4 Teile sind erforderlich:

1. Ein verhältnismäßig niedriger, offener Behälter, z. B. eine weithalsige Flasche oder dgl., in welcher die langsame Fällung vorgenommen wird.
2. Eine graduierte Bürette für die Säure mit Hahn usw.
3. Eine Kapillarglasröhre mit 1,5—2 mm Durchmesser und einem besonderen Auslaß. Die Spitze ist ein wenig nach oben gebogen und die Öffnung flacher und weiter gemacht, so daß sie die Form eines engen Schlitzes angenommen hat. Dadurch wird vermieden, daß Milch- oder Kaseinteilchen in den Ablauf hineinkommen und den Ausfluß der Säure stören. Das andere Ende der Kapillare ist an die Bürettenspitze dicht angeschlossen.
4. Ein mechanisch angetriebener Rührstab, der ohne starke Schaumbildung die Magermilch schnell und gleichmäßig durchrührt. Der Rührer findet abseits vom Zentrum seinen Platz, um Schaumbildung zu vermeiden, welche der Luftstrom erzeugen würde, wenn das Rohr in der Mitte rotierte. Am unteren Ende befinden sich die üblichen Propellerflügel. Der Auslauf für die Säure liegt so zu diesem, daß die herumgeschleuderte Magermilch das Ende gewissermaßen umspült, aber nicht direkt in die Öffnung hineingeschleudert wird, denn dann könnten Milch- oder Kaseinteilchen den Auslauf verkleben.

Säure.

Nach Versuchen mit verschiedenen Säuren wie Essigsäure, Milchsäure und Salzsäure verwenden sie vorzugsweise entweder Normalmilchsäure oder eine Mischung aus einem Teil Normalsalzsäure und 2 Teilen Normal-essigsäure. Essigsäure allein gab in unverdünnter Milch nicht immer befriedigende Fällung. Salzsäure gab stets gute Resultate, aber es war immer die Gefahr vorhanden, daß zuviel Säure zugegeben wurde.

Fällung.

Zu einem Liter frischer, unverdünnter Magermilch wird in der beschriebenen Apparatur die Säure zugefügt. Der Rührer muß so schnell wie irgend möglich, gewöhnlich mit 2000—3000 Umdrehungen je Minute, laufen, aber ohne daß übermäßige Schaumbildung erfolgt. Die Säure muß so langsam in die Milch einfließen, daß bei nachstehend beschriebener Prüfung keine nennenswerte Fällung entsteht. Einige Kubikzentimeter Milch werden in einem Absetzröhrchen kurze Zeit geschleudert. Wenn beim Ausgießen der Flüssigkeit ein Rückstand am Boden verbleibt, zeigt dies, daß der Säurezusatz zu schnell erfolgt war

und etwas Kaseinabscheidung an der Berührungsstelle von Säure und Milch veranlaßte. Diese Einwirkung läßt sich auch vermeiden, wenn man Milch und Säure kalt hält. Im allgemeinen kann man die ersten 45 ccm Säure in 30 Minuten zufügen, dann werden weitere 15 ccm eingerührt, worauf man den Zusatz weiter verlangsamt, bis schließlich der Koagulationspunkt fast erreicht ist, was die nachstehend beschriebenen Proben aufweisen; bevor dann weiterer Säurezusatz erfolgt, läßt man die Mischung etwa 3 Stunden stehen und vermindert die Rührgeschwindigkeit auf 500 Umdrehungen je Minute und weniger. Die Menge Säure, welche außer den ersten 45 ccm zugefügt werden muß, kann festgestellt werden, indem man von der Ausgangsmilch ein Muster bis zum Fällungspunkt titriert und die entsprechende Kubikzentimeterberechnung vornimmt. Die Verwendung von Bromkresolpurpur als Indikator läßt das Herannahen des Fällungspunktes leichter feststellen. Noch genauer ist folgende Probe: Man verdünnt einige Kubikzentimeter der angesäuerten Milch mit der gleichen Menge destillierten Wassers und zentrifugiert, wobei sich das Kasein vollständig ausscheidet. Dies beruht darauf, daß die Wasserstoffionenkonzentration der angesäuerten Milch durch die Verdünnung vergrößert wird, und wenn die Milch gerade in der Nähe des Fällungspunktes ist, genügt die Vergrößerung, um das Kasein abzuschneiden. Wenn also bei diesem Versuch noch keine Trennung von Kasein eintritt, muß man weiter Säure zugeben und von Zeit zu Zeit den Versuch bis zum positiven Ausfall wiederholen.

Bei den letzten Säurezugaben kann evtl. Schaumbildung störend werden. Zur Bekämpfung gibt man entweder einige Tropfen Oktylalkohol zu oder verwendet einen vibrationsfreien Rührer. Auch Verwendung eines Fällgefäßes, welches doppelt so viel Raum hat wie die Milch einnimmt, genügt meistens. Übrigens vergeht der Schaum sofort, wenn die Fällung des Kaseins einsetzt. Wenn der Koagulationspunkt fast erreicht ist, bleibt die Mischung, wie oben erwähnt, unter vorsichtigem Rühren 3 Stunden stehen. Dann wird der letzte Rest der Säure ganz langsam zugefügt, indem wieder schnellstens gerührt wird. Die Zugabe erfolgt so lange, bis die Zentrifugierprobe deutliche Kaseinabscheidung ergibt. Gewöhnlich braucht man 90 ccm von Normalmilchsäure oder einer Mischung von 1 Teil Normalsalzsäure und 2 Teilen Normalessigsäure für jeden Liter angewendeter Magermilch. Bei Verwendung von normaler Salzsäure allein genügen schon etwa 75 ccm. Wenn der Zentrifugierversuch vollständige Fällung zeigt, bleibt die Mischung weiter 2—4 Stunden unter schwachem Rühren stehen.

Verarbeitung des koagulierten Kaseins, verbesserte Methode (9).

Das ausgeschiedene Kasein wird in der Zentrifuge wiederholt mit Wasser gewaschen, bis dieses schwache Trübung zeigt als Beweis dafür,

daß feine Kaseinpartikel wieder in Suspension gehen und daher in der Zentrifuge nicht vollständig abgeschieden werden. Der Kaseinniederschlag enthält jetzt noch etwas Kalzium- und Magnesiumphosphat in kolloidaler Verteilung. Zu deren Entfernung ist folgende Sonderbehandlung notwendig: Das bis zum Auftreten einer leichten Trübung gewaschene Kasein wird durch kräftiges Rühren wieder in Wasser suspendiert. Dann wird etwa $\frac{1}{10}$ normale Salzsäure zugegeben, bis die Lösung neutral reagiert, d. h. ein p_H von 7 aufweist. Natriumkaseinat ist gelöst, Kalzium- und Magnesiumphosphate bleiben suspendiert und können durch Zentrifugieren fast vollständig abgeschieden werden. Es bleibt aber immerhin noch so viel in Suspension, daß auch die zentrifugierte Lösung noch schwach opalisiert. Man verdünnt sie nunmehr so stark, daß sie auf Kasein berechnet 1—1½%ig ist. Dann erfolgt die Fällung des Kaseins, genau wie man sie bei Magermilch vorgenommen hat. Doch verwendet man anstatt Salzsäure nur Normaleessigsäure, bis die Reaktion p_H 4,7 beträgt. Die abzentrifugierte Flüssigkeit ist wasserhell; das Kasein wird nochmals in Wasser suspendiert und durch Zugabe von verdünnter Essigsäure eine Reaktion von p_H 4,7 eingestellt.

Aus dieser Suspension werden die leichten Spuren Phosphate elektrolitisch entfernt. Die Suspension kommt in die mittelste Zelle einer Dreizellenapparatur mit Kollodiummembranen. Zugabe von Toluol verhindert Bakterienwirkung. Darauf wird das Kasein mit Wasser zentrifugiert und nacheinander erst mit heißem, neutralem 70—80%igem Alkohol, dann mit absolutem Alkohol, absolutem Äther und schließlich mit hochsiedendem Petroläther oder Benzol oder Toluol behandelt. Früher wurde zuletzt Äther angewendet. Es zeigte sich aber, daß trotz aller Vorsichtsmaßnahmen infolge der Abkühlung durch die schnelle Verdampfung des Äthers sich Feuchtigkeit an den Kaseinpartikelchen der Oberfläche kondensierte. Infolgedessen backten diese zum Teil zu einer klebrigen Kruste zusammen, die nur durch Zermahlen genügend zerkleinert werden kann. Wenn aber auf die Behandlung mit Äther sofort die Behandlung mit einer schwerer flüchtigen Substanz folgt, ist die Verdampfung langsamer, es tritt also keine Kondensation von Feuchtigkeit ein und die Kaseinteilchen behalten ihre außerordentliche Feinheit. Die Behandlung mit 70—80%igem heißem Alkohol erfolgte, um das Protein, welches Osborne seiner Zeit entdeckte, zu beseitigen, da es sich offensichtlich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Kasein unterscheidet.

Asche- und Phosphorgehalt.

Diese hängen bei der beschriebenen Herstellungsweise von Einzelheiten des Arbeitsganges ab. Hält man das noch ungefällte Kasein mit dem Säuregrade, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration, gerade unter

dem Fällungspunkt, so ist der Phosphorgehalt niedrig, etwa 0,8%, weil das in der Milch suspendierte, anorganische Phosphat (CaHPO_4) bei dieser Behandlung völlig aufgelöst wird. Dazu sind erfahrungsgemäß mindestens 3 Stunden notwendig. Das Kasein länger als 6 Stunden, besonders bei Temperaturen über 18° , stehen zu lassen, ist aber durchaus unratsam, weil dann schwache Hydrolyse einsetzen kann, die das Produkt verschlechtert. Wenn das Kasein nach der Koagulierung bei einer Wasserstoffionenkonzentration oberhalb des isoelektrischen Punktes suspendiert gehalten wird, ist der Aschegehalt gering, zwischen 0,05 und 0,15%. Dies liegt an der Zersetzung des Kalziumkaseinates, indem sich die Säure mit dem Kalzium verbindet und das Kasein frei von Basen macht. Vollständige Reaktion beansprucht 2–4 Stunden. Selbst längeres Stehen scheint nach den bisherigen Erfahrungen keine Hydrolyse zu verursachen. Man kann also das Kasein, wenn es zweckmäßig ist, über Nacht stehen lassen und die Fertigstellung am nächsten Tag vornehmen.

Wenn das unlösliche, anorganische Phosphat nicht vor der Fällung völlig aufgelöst wurde, scheint es unmöglich zu sein, dasselbe noch nachträglich, d. h. nach der Fällung, aufzulösen, selbst wenn man diese noch so lange stehen läßt. Dies ergibt sich aus folgenden Ziffern:

Tabelle 15. Einfluß der Stehzeit auf Asche- und Phosphorgehalt.

Stehzeit vor Koagulation Stunden	Stehzeit nach Koagulation Stunden	Asche %	Phos- phor %	Stehzeit vor Koagulation Stunden	Stehzeit nach Koagulation Stunden	Asche %	Phos- phor %
0	6	0,15	0,85	3	15	0,05	0,80
0	24	0,14	0,86	3	18	0,11	0,81
0	24	0,15	0,83	4	4	0,10	0,81
3	0	0,46	0,81	16	4	0,10	0,81
4	0	0,43	0,81	30	10	0,10	0,80
1	12	0,15	0,85				

Die ersten 3 Versuchsreihen zeigen, daß der Phosphorgehalt verhältnismäßig hoch ist, wenn man die Mischung nicht im unkoagulierten Zustand kurz vor der Koagulation längere Zeit stehen läßt. Die Proben, bei denen man die Mischung 3–4 Stunden vor der Koagulation, aber gar nicht nachher, stehen ließ, zeigen hohen Asche- und niedrigen Phosphorgehalt, ein Zeichen dafür, daß der anorganische Phosphor entfernt und Kalzium als Kalziumkaseinat zurückgehalten wurde. Bei den letzten 5 Versuchen stand das Präparat sowohl vor der Koagulation als auch nach dieser verschiedenen langen Zeit. Man sieht, daß Asche- und Phosphorgehalt ein Minimum aufweisen. Es war aber in keinem Falle möglich, auch nicht durch noch so langes Stehenlassen, den Phosphorgehalt unter 0,80% zu drücken.

Besondere Vorteile dieser Methode.

Gegenüber anderen Verfahren zur Herstellung von reinem Kasein liegen die Vorzüge besonders in folgendem:

1. Kasein kann notfalls innerhalb 10 Stunden hergestellt werden, während andere Verfahren mindestens 2–3 Tage dauern.

2. Die Magermilch wird nicht verdünnt, wodurch man Zeit und Arbeit spart, weil geringere Substanzmengen Verarbeitung finden.

3. Jeder unnötige Überschuß an Säure ist vermieden. Die Wasserstoffionenkonzentration ist nur schwach oberhalb des isoelektrischen Punktes. Sie liegt etwa bei p_H 4,5–4,6.

4. Die Einwirkung der Reagenzien dauert nicht länger als 6 bis 8 Stunden.

5. Man erhält das getrocknete Kasein auch ohne Mahlen in Form eines sehr feinen Pulvers: gewöhnlich gehen etwa 90% über ein Sieb mit 100 Maschen je Zoll (etwa Sieb Nr. 40 der DIN-Normen).

6. Das Kasein löst sich schnell und leicht zu einer wasserhellen Lösung sowohl in verdünnten Lösungen von einbasischen Alkalien als auch in überschüssigem Kalkwasser. Letztere opalisieren, wenn sie neutral sind.

7. Man kann fast das ganze Kasein ohne merkbaren Verlust in reiner Form gewinnen, während bei den anderen Methoden beträchtliche, unvermeidbare Verluste eintreten.

Nährkasein.

Nach welchem Verfahren und in welcher Weise Kasein für menschliche Nahrungszwecke fabriziert wird, ist schwer festzustellen. Selbstverständlich soll derartiges Kasein unter Aufgebot aller möglichen Maßnahmen für Sauberkeit und Reinheit hergestellt werden. Man hat im allgemeinen angenommen, daß nach der Labmethode gefälltes Kasein evtl. nach Zugabe von 1,5% Natriumbikarbonat vor der Trocknung infolge der günstigen Arbeitsverhältnisse besonders zweckmäßig sei, aber auch andere Fällungsmethoden finden Anwendung. Die vorbeschriebene Methode zur Gewinnung von reinstem Kasein gibt eine besonders gute Qualität von Nährkasein. Dasselbe gilt von dem aus selbst säuernder Milch nach dem Ejektorverfahren gewonnenen Kasein. Selbstverständlich muß man dabei besonders darauf achten, die Milchsäure herauszuwaschen. Wenn man den Quarg vor der Erhitzung mit dem Ejektor rührt, zerteilt er sich und kann besser ausgewaschen werden, und durch wiederholtes Waschen erhält man ihn rein genug für Genußzwecke. Die Anwendung von Salzsäure bei der Fällung bringt gewöhnlich Verunreinigungen hinein, die, wenn sie nicht entfernt werden, gesundheits-

schädlich sein können. Sie müssen infolgedessen durch Wiederauflösen, Waschen und Wiederfällen entfernt werden, worüber Näheres in dem Kapitel „Medizinalkasein“ zu finden ist.

Literatur zum dritten Kapitel.

1. Französisches Patent 631 383 (1927) und Zusatz 34 977 (1929).
2. Mitteilung des Herrn R. I. Thornton, Buffalo Forge Co., Buffalo N. Y.
3. Clark, W. M., u. a.: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 1163.
4. Zoller: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 13 (1921) S. 510.
5. U. S. Dept. of Agric. Bull. Bd. 661 (1918).
6. Buttermann, Samuel: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 141.
7. U. S. Dept. of Agric. Bull. Bd. 661 (1918) S. 18—21.
8. N. Y. Agricult. Exper. St. Geneva N. Y. Technical Bulletin 1918 No 65.
9. Proc. of the World's Dairy Congress 1923, Bd. 2 S. 1145.
10. Nabenhauer: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 22 (1930) S. 54.

Viertes Kapitel.

Kasein in Anstrichmitteln.

Ein Anstrichmittel besteht aus einem festen, feinst gepulverten Körper, meistens einer Farbe, dem Pigment, das sorgfältig mit einer Flüssigkeit, dem Bindemittel, vermischt ist. Es bildet eine ziemlich flüssige Masse, die mit einem Pinsel oder durch Spritzen als gleichmäßiger Auftrag zum Schutze oder zur Verschönerung einer Fläche dient. Sowohl der feste als auch der flüssige Anteil können je nach dem technischen Zweck reine Materialien oder Mischungen sein.

Anstricharten.

Man kann im allgemeinen 2 Arten unterscheiden: wassergebundene und ölgebundene. In der Struktur sind beide nach dem gleichen allgemeinen Prinzip aufgebaut. Sie unterscheiden sich aber in bestimmten, ganz besonders wichtigen Beziehungen. Stets soll der Farbkörper die Oberfläche bedecken; das Bindemittel bezweckt, die Aufbringung des Farbkörpers zu ermöglichen. Ein Körper, welcher beim Ölanstrich weniger als Deckmittel denn als Füllmittel bzw. zum Verdicken des Anstriches dient, kann bei Verwendung in einer Wasserfarbe durchaus gerade als Deckmittel brauchbar sein. Bei Ölanstrichen besteht das Bindemittel aus einem trockenfähigen Öl mit einem Verdünnungsmittel wie Terpentinöl oder Schwerbenzin usw., bei Wasserfarben besteht der Träger gewöhnlich nur aus Wasser.

Ölfarben kommen hauptsächlich in 2 Formen auf den Markt:

1. als Paste, zu welcher der Verbraucher selbst das Verdünnungsmittel hinzugibt und

2. als gebrauchsfertige, d. h. streichfertige, flüssige Masse.

Bei den Wasserfarben entspricht diesen:

1. ein trockenes Pulver, dem der Verbraucher Wasser zugleich als Verdünnungsmittel wie als Lösemittel für den Bindestoff zufügt, und

2. eine fertig gemischte, flüssige Masse.

Gewöhnlich werden Ölfarben in flüssiger Form gehandelt, Wasserfarben aber als trockene Pulver. Würde man Wasserfarben flüssig auf den Markt bringen, so hätte man allerhand Nachteile auf sich zu nehmen: die wesentlich größeren Gefäße würden schwer zu handhaben sein und erhöhte Frachtkosten verursachen. Daneben besteht die Gefahr der Rostbildung. Der Verbraucher hat keinerlei Vorteile; denn sein Wasser ist nicht teurer als das des Farbenherstellers.

Pigmentarten.

Hiervon gibt es 3 Sorten:

1. deckende Pigmente,

2. verdickende Pigmente und

3. färbende Pigmente.

Außer in den Fällen, in denen das färbende Pigment zugleich auch als verdickendes Pigment dient, verwendet man zur Deckung in Ölfarben und -lacken folgende Substanzen: Bleiweiß (basisch kohlenensaures Blei), Zinkweiß (Zinkoxyd), Lithopone (eine Kombination von Schwefelzink mit Baryumsulfat) u. a. m. Auch bei Wasserfarben können diese Stoffe als deckende Pigmente dienen. Außerdem kann man für den gleichen Zweck fast jede weiße Erdfarbe verwenden, wie Schlämmkreide, Ton, Magnesiumsilikat, Talkum usw. In Ölfarben würden diese letzteren Körper ohne jede Deckkraft sein, da sie transparent wirken. In Wasserfarben kann man sie in großem Umfange verwenden, weil sie dabei undurchsichtig sind und ihr Preis ganz wesentlich unter dem der anderen auch in Öl brauchbaren Deckfarben liegt. Die Ursache für die Erscheinung ist, daß der Unterschied im Brechungsindex zwischen der weißen Erdfarbe und dem Wasser groß genug ist, um die erforderliche Undurchsichtigkeit und das Deckvermögen zu ergeben, was bei Mischung mit Leinöl nicht der Fall ist.

Zum Typus der verdickenden Pigmente gehören: Asbestpulver, Schlämmkreide und manche Tone. In Ölfarben verwendet man sie hauptsächlich als Träger für die Deckfarben und um die Verarbeitung mit dem Pinsel zu erleichtern. In Wasserfarben dient Asbestpulver ebenfalls als Träger, Ton als Hilfsmittel beim Streichen, während Schlämmkreide ein wichtiges, deckendes Pigment ist.

Als buntfarbige Pigmente verwendet man für Öl- und Wasserfarben meistens die gleichen Stoffe.

Farbträger.

Dieser dient sowohl zum Binden des Farbkörpers als auch dazu, den Auftrag mittelst Pinsel usw. zu ermöglichen. Er besteht aus drei Hauptteilen:

1. aus dem eigentlichen Bindemittel,
2. aus einem Stoff, der zum Trocknen oder Unlöslichmachen dient,
3. aus dem Verdünnungsmittel.

Bei Ölfarben besteht das Bindemittel aus trocknenden Ölen wie Leinöl, evtl. in Mischung mit Holzöl oder Sojaöl, aus Mohnöl und dgl. Bei Wasserfarben sind die wichtigsten Binder Auflösungen von tierischem Leim, Kasein, Dextrin sowie Wasserglas. Dem Kilopreise nach sind Leim, Kasein, Leinöl und Holzöl ungefähr gleich, aber da man für Ölfarben einen wesentlich höheren Anteil vom Bindemittel gebraucht, kosten sie in den letzteren ungefähr fünfmal so viel als in Wasserfarben.

Trockenmittel.

In Ölfarben verwendet man als Trockenstoffe Schwermetallverbindungen wie: Bleioxyd, Manganborat, Kobaltlinoleat usw., welche auf das Öl Sauerstoff übertragen und seine Polymerisierung beschleunigen. Bei Wasserfarben verwendet man zu ähnlichen Zwecken Stoffe, die unlöslich machen, besonders in Verwendung mit Leim und Kasein. Sie machen den Anstrich beständig gegen feuchte Luft und bis zu einem gewissen Grade auch gegen die direkte Einwirkung von Wasser. Bei Leim verwendet man hierzu Formaldehyd, der auf die Oberfläche des trockenen Anstriches aufgepinselt wird. Bei Kaseinfarben dient hierzu Kalkhydrat, das von vornherein, und zwar im Überschuß, der Mischung beigegeben wird.

Verdünnungsmittel.

Wenn man Bindemittel und Farbkörper allein miteinander mischt, erhält man steife, mörtelartige Massen, die weder mit dem Pinsel noch mit den Spritzmaschinen verarbeitet werden können. Man muß sie durch Zugabe eines Verdünnungsmittels entsprechend flüssig machen. Bei Ölfarben dienen hierzu Terpentinöl und dessen Ersatzmittel wie Kohlenwasserstoffe aus dem Erdöl oder aus dem Steinkohlenteer, welche in ihrem Siedeverhalten dem reinen Terpentinöl nahe kommen. Auch entsprechend vorbereitete Kienöle sind brauchbar.

Für Wasserfarben ist Wasser das gegebene Verdünnungsmittel.

Geschichtliches.

Mr. Swartz (von der Firma Farboil Paint Products Co. in Baltimore) zeigte, daß schon in alten hebräischen Texten eine Malweise erwähnt wird, die noch heute vielfach in Europa, besonders im Südosten und im Balkan, angewendet wird. Die Hausfrau wird darin ermahnt, den Quarg für den Herbstbesuch des Malers aufzuheben, der Hausherr als Besitzer des Hauses wird aufgefordert, rechtzeitig ins Gebirge zu gehen, um dort die Farberde zu holen. Man soll nämlich alle Farbmaterialein rechtzeitig zusammen haben, damit der Maler für das Laubhüttenfest, dem früheren Erntedankfest, alles frisch streichen kann.

Ein ganz ähnliches System besteht auch heute noch in manchen Dörfern der obenerwähnten Länder. Immer noch liefert die Hausfrau den Quarg, die Farbe allerdings bringt jetzt der Maler mit. In diesen Ländern sind die Häuser meistens aus Steinen oder Ziegeln gebaut und mit Schiefer, Ziegeln oder Stroh gedeckt. Die inneren Wände, die fast immer mit Mörtel beworfen sind, bekommen den Farbanstrich, während die Außenseite kaum dekoriert wird. In den kleinen Landstädten in Ungarn ruft die Frau den Maler, wenn die Malarbeit erforderlich wird, vereinbart mit ihm den Tag für die Arbeit, sammelt inzwischen die Magermilch an und stellt daraus so viel Quarg her, wie gebraucht wird. Sie sucht selbst die Farben aus; meist sind es Ocker, Umbra, Siena und Eisenrot. Der Maler bringt diese und frisch gebrannten Kalk zur Arbeit, macht seine Mischung und arbeitet.

Die Mitverwendung von Kasein in Ölfarben geht sehr weit zurück. Man ließ Milch sauer werden und mischte sie mit dem Farbkörper und dem Leinöl, wodurch man besonders schöne Glanzeffekte erzielte, speziell bei Porträts an den Mauerwänden eine besondere Leuchtkraft erreichte. Von Michelangelo z. B. heißt es, daß er eine Mischung von saurer Milch, Öl und Farbkörpern benutzt habe.

Statistik.

Für Europa bzw. Deutschland ist es nicht möglich, Ziffern über den Verbrauch an Kaseinfarben bzw. überhaupt Kaltwasserfarben zu erhalten.

Vor einigen Jahren schätzte man die Jahresproduktion in den Vereinigten Staaten auf etwa 70 Millionen Kilogramm, wovon etwa 7 Millionen Kilogramm Kaseinfarben im Wert von etwa 1 Million Dollar gewesen sein dürften. Die in Deutschland und England eine verhältnismäßig große Rolle spielenden Mischungen aus Leinöl bzw. Holzöl und Kasein werden in Amerika weniger verwendet. Von dem oben angegebenen Gewicht dürfte das Kasein selbst etwa 5—6% ausmachen. Wenn auch diese 400 Tonnen für den Gesamtverbrauch des Kaseins keine ausschlaggebende Rolle spielen, liegt hier doch ein wichtiges Anwendungs-

gebiet, zumal die gegenwärtige Mode immer häufiger zu bunten Fassaden neigt. Abgesehen von dem ästhetischen Eindruck spricht für die Wasserfarben, daß sie billig sind, daß sie sehr leicht angewendet werden können und daß sie innen und außen recht gute Widerstandsfähigkeit zeigen. Man kann sie abwaschbar und ziemlich wetterfest herstellen und für kleine Gebäude wie Tankstationen und dergl. sind sie besonders zweckmäßig.

Kaseinfarben.

Unter den Wasserfarben nehmen die mit Kasein hergestellten eine besonders wichtige Stellung ein, gerade weil sie verhältnismäßig wetterfest und abwaschbar sind. Ihre Bestandteile sind gemäß oben auseinandergesetzten Bedingungen wie folgt einzuteilen:

1. der eigentliche deckende Farbstoff,
2. die Füllmittel, um Absetzen zu verhindern und das Ganze leicht verarbeiten zu können,
3. der trockene Farbkörper zum Nuancieren,
4. das Bindemittel,
5. der Stoff zum Unlöslichmachen.

Als bester Farbkörper mit dem höchsten Deckvermögen gilt die erste Qualität gut gewaschener Schlämmkreide.

Ton und Asbestpulver sind vorzügliche Füllmittel von gleicher Güte. Als Nuancierungsfarben dienen: Ultramarinblau, Chromgrün und Chromgelb sowie Erdfarben, z. B. Ocker, Umbra, Siena. Nur einige Teerfarbstoffe sind verwendbar, da die meisten nicht genug alkali-beständig sind, z. B. Litholrot, Brillant- und Malachitgrün, Hansagelb usw. Sie werden gewöhnlich unter der Bezeichnung „kalkfest“ in den Handel gebracht.

Der Zweck des Bindemittels ist, Pigment und Farbstoff an der gestrichenen Oberfläche festzuhalten. Außer Kasein kann man hierfür Leim, Dextrin, Wasserglas und auch wasserlösliche Gummisorten wie Gummi arabikum verwenden. Kasein muß mit einem alkalischen Lösungsmittel wie Borax, Trinatriumphosphat, Kalium- oder Ammoniumoxalat behandelt werden, während die anderen Stoffe an und für sich in Wasser löslich sind. Für Leim muß man heißes Wasser anwenden, während für alle übrigen Stoffe nicht zu kaltes Wasser genügt.

Bei Verwendung von Kasein muß man einen unlöslich machenden Stoff zugeben, um die Farbe abwaschbar zu machen. Man verwendet hierfür Kalk, Hexamethylentetramin oder andere Formaldehydverbindungen.

Schlämmkreide.

Dieses Material kommt hauptsächlich auf der Insel Rügen, in der Champagne, sowie in den Kalkklippen bei Dover in England vor. Es

wird fein gemahlen, geschlämmt und getrocknet und kommt in verschiedenen Sorten auf den Markt, von denen die beste manchmal als Pariserweiß bezeichnet wird. Die Körnung ist so fein, daß 99,7% über das feinste in der Technik hergestellte Sieb (feiner als DIN Nr. 100) von 300 Maschen je Zoll gehen; die Teilchen messen im Durchschnitt etwa 5μ . Eine mittlere Sorte dient für Vergoldungszwecke und desgl. in der Bilderrahmenindustrie und die gröbste findet als Mörtel und dergl. Verwendung. Deutschland erhält seine Schlämmerkride zum größten Teil aus Rügen, andere Vorkommnisse nördlich vom Harz sind nicht so beliebt. Eine gewisse Rolle spielt daneben noch die sog. Champagnekride. Kreide ist ein natürliches, amorphes Kalziumkarbonat, welches aus ganz kleinen Skeletten bzw. Schalen von Wurzelfüßern und anderen Seetierchen besteht.

Gefällter, kohlsaure Kalk, der auch vielfach als Nebenprodukt entsteht, ist bei weitem nicht so gut für die Wasserfarbenherstellung. Er besteht aus außerordentlich feinen Kristallen, aber ihr Brechungsindex ist zu klein, so daß damit hergestellte Farben nicht genügend Deckkraft haben. Auch in seinen anderen physikalischen Eigenschaften genügt er den Ansprüchen des Malers nicht.

Kalk bzw. Kalkhydrat.

Einer der wichtigsten Bestandteile der Kaseinfarbe ist das Kalkhydrat. Es gibt zahlreiche Sorten, die in ihren Zusammensetzungen stark voneinander abweichen. Sie sind durchaus nicht alle gleich gut geeignet. Für Kaseinfarben sollte nur ein Kalkhydrat (in Deutschland meistens als Marmorkalkhydrat bezeichnet) Verwendung finden, das aus gut gebranntem Ätzkalk mit etwa $33\frac{1}{3}\%$ Wasser frisch gelöscht wurde. Es muß ein weißes, amorphes Pulver darstellen, vollständig durch ein Sieb von wenigstens 100 Maschen je Zoll (etwa DIN Nr. 40) hindurchgehen und in luftdichten Behältern aufbewahrt werden. Außer den vielfach verwendeten Eisenfässern haben sich hierfür besondere mit Bitumen imprägnierte Jutesäcke bewährt. Aber auch die handelsübliche Verpackung in dreifachen Säcken aus sog. Kraftpapier schützt, wenn die Aufbewahrung an trockenen Stellen erfolgt, den Marmorkalkhydrat genügend. Die Reaktion, welche ihn entwertet, ist die Aufnahme von Kohlensäure und Feuchtigkeit. Da aber beide gasförmige Stoffe nur ganz langsam eindringen und das dabei gebildete feuchte Kalziumkarbonat ein hohes Volumen einnimmt, kommt es ziemlich rasch zur Bildung einer dünnen, undurchlässigen Schutzschicht in nächster Nähe der Sackoberfläche, welche den Rest für lange Zeit unverändert erhält.

Damit das Kalkhydrat dauernd wirksam bleibt, soll es von Anfang an nicht zu viel Karbonat enthalten. 3% an Kalzium- und Magnesium-

karbonat zusammen sollen nicht überschritten werden. Der Gehalt an Eisen und Mangan soll höchstens $\frac{1}{4}\%$ betragen.

In Deutschland findet meistens Marmorkalkhydrat aus den besonders reinen Lahnkalken Verwendung. Eine Durchschnittsanalyse des Kalksteins lautet:

Kohlensaurer Kalk	98,9%
Kohlensaure Magnesia	0,9%
Kohlensaures Manganoxydul	Spur
Eisenoxyd und Eisenoxydul	0,014%
Tonerde	0,004%
Sand und Ton	0,060%
Organische Substanzen und Wasser	0,120%
	100,000%

Daraus hergestellter sog. Marmorkalkhydrat enthält:

Kalziumhydroxyd	98,54%
Magnesiumkarbonat	1,05%
Eisenoxyd und Tonerde	0,28%
Kieselsäure	0,13%
	100,00%

Weißer Farbkörper.

Als solche dienen in Kaseinfarben besonders Schlämmkreide, Magnesia, Schwerspat, China Clay und Asbestine. Künstlich hergestellte Weißfarben wie Zinkweiß, Lithopone, Titanweiß werden nur da verwendet, wo man infolge Mitverwendung von Leinöl und dergl. nicht ohne sie auskommen kann. Von Zinkweiß und Lithopone genügen die unter der Bezeichnung „Rotsiegel“ im Handel befindlichen Marken.

Farbkörper.

Wie schon erwähnt, verwendet man in der Kaseinfarbenindustrie nur wenig Teerfarben, hauptsächlich Erdfarben. Als Rot dienen Eisenoxydfarben wie Englischrot, Persischrot, Venezianischrot usw. Der Gehalt an Eisen ist dabei weniger für die Qualität maßgebend als die thermische Vorbehandlung oder bei gemahlener Erzen die Aufbereitung.

Als Blau verwendet man am besten kalkfestes Ultramarinblau in seinen verschiedenen Nuancen; auch Indigoblau kommt in Frage. Kobaltblau (Smalte) wird seines hohen Preises wegen wenig verarbeitet. Von gelben Farben nimmt man in erster Linie die verschiedenen Eisenoxydgelbe (Marsgelb usw.) sowie Chromgelb und Zinkgelb. Letztere sind chromsaure Salze. Neapelgelb, ein Bleiantimoniat, und Kadmiumgelb (Schwefelkadmium) sind auch gut; letzteres ist besonders durch seine leichte Verarbeitung und seine Farbbeständigkeit ausgezeichnet. Als billigste gelbe Farbkörper, die darum auch am meisten Verwendung

finden, dienen die verschiedenen Sorten Ocker, von denen die französischen immer noch als die besten gelten, obwohl auch aus deutschen Erden gleichwertige Farben hergestellt werden. Chemisch sind sie Aluminiumsilikate, die etwa bis zu 19% Eisenoxyd enthalten. Als Braun verwendet man Manganbraun und entsprechend nuancierte Eisenoxyde wie Umbra und Siena, evtl. auch gebrannt. Derartige Farben enthalten neben einem gewissen Prozentsatz von Mangandioxyd bis zu 70% Eisenoxyd.

Für schwarze Töne verwendet man Ruß und Elfenbeinschwarz, aber auch Manganschwarz und Rebschwarz sind brauchbar.

Bindemittel.

Solche, bei denen Kasein Verwendung findet, sind zweifelsohne die besten und billigsten. Wenn man tierischen Leim nimmt, kann man unter keinen Umständen dem Anstrichmaterial genügende Wasserbeständigkeit verleihen. Mit Kasein muß man aber vorsichtig arbeiten, damit nicht des Guten zu viel geschieht und das Kasein schneller als gewünscht unlöslich wird.

Kasein als Bindemittel schützt den Farbkörper vor dem Absetzen nicht so gut wie Leim, doch man kann durch entsprechende Zusammensetzung hierauf Rücksicht nehmen. Neben der Zugabe von Ton ist dazu notfalls ein Zusatz von 2% wasserlöslicher Stärke erforderlich, die allerdings nachträglich nicht mehr unlöslich gemacht werden kann.

Kaseinsorten.

Am besten hat sich mit Schwefelsäure gefälltes Kasein bewährt. Dann käme evtl. salzsaures Kasein, während Milchsäurekasein, wie es hauptsächlich in Argentinien und Frankreich hergestellt wird, angeblich weniger Absorptionskraft hat. Vor Anwendung ist das Kasein sorgfältigst zu mahlen und zu sieben. Mischungen, die als Aufschlußmittel Alkali enthalten, müssen mit mehlfeinem Kasein hergestellt werden, das durch ein Sieb mit 100 Maschen je Zoll, entsprechend DIN Nr. 40, völlig durchgeht.

Beim Einkauf von Kasein soll man besonderen Wert auf dauernde Gleichmäßigkeit legen. Es muß durchaus rein sein, ohne jeden ranzigen oder sauren Geruch und in einer Lösung, welche 15% des Kaseingewichtes an Borax enthält, sich völlig und klar auflösen. Eine 10%ige Lösung mit 15% Borax als Lösungsmittel muß immer die gleiche Viskosität aufweisen. Die beste Mahlfeinheit ist derart, daß alles durch das erwähnte 100 Maschensieb geht. Der Feuchtigkeitsgehalt darf nicht 9%, der Aschegehalt nicht 4% und der Fettgehalt nicht 1% überschreiten.

Unlöslichmachen.

Bei der Herstellung von Kaseinfarbe für Außenanstrich (Fassaden) muß das Bindemittel so beschaffen sein, daß es sich im kalten Wasser rasch löst, beim Trocknen aber unlöslich wird.

Hexamethylentetramin wird von den Fabrikanten wenig verwendet, weil es ihnen zu teuer ist. Sie ziehen Kalk vor. Seine Wirkungsweise im Anstrichmittel ist die folgende: Nach Zugabe von Wasser löst er, als Alkali wirkend, das Kasein auf und bildet beim Trocknen unlösliches Kalziumkaseinat. Wenn man zu wenig Kalk verwendet, wird nicht genügend Kalziumkaseinat gebildet, auf dem die Wasserfestigkeit beruht. Wendet man zu viel Kalk an, so geht das Kasein beim Mischen mit Wasser nicht vollständig in Lösung. Eine solche Farbmasse hat eine Neigung, hart und brüchig zu werden und abzuplatzen. Infolgedessen kann man gute Resultate bei Verwendung von Kalk nur erhalten, wenn man ihn sorgfältig dosiert.

Die unlöslich machende Wirkung der Aldehyde beruht darauf, daß sie mit Kasein wie mit anderen Eiweißkörpern eine chemische Verbindung eingehen: das Additionsprodukt ist wasserunlöslich. Am deutlichsten ist die Reaktion mit Eiweiß, dann mit Kasein und am wenigsten deutlich mit Gelatine. Bei letzterem Produkt kann man die Einwirkung des Paraformaldehydes, der ein Polymeres des Formaldehydes ist, genau kontrollieren, nicht aber bei Kasein. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, daß es unmöglich ist, sie zu regeln; sobald die beiden Stoffe miteinander gemischt werden, tritt die Fällung ein. Infolgedessen muß man Formaldehyd in einer Form verwenden, bei welcher eine Verzögerung eintritt. Dies geschieht, wenn man ihn mit Ammoniak zu Hexamethylentetramin verbindet. 5—8% des Kaseingewichtes genügen zum Unlöslichmachen. Hexamethylentetramin sieht etwa wie Zucker aus, ist in Wasser leicht löslich und hat nicht den fischartigen Geruch anderer Amine. Bei der Behandlung mit verdünnten Säuren entwickelt es etwas mehr Formaldehyd, als es selbst wiegt. Außer Formaldehyd wird auch Azetaldehyd in Form seiner Ammoniakverbindung zum Unlöslichmachen verwendet; über die Bewährung von Furfurol kann man noch nicht endgültig urteilen.

Mengenverhältnis zwischen Kalk und Kasein.

Die meisten Fabrikationsfehler bei der Herstellung von Kaltwasserfarben geschehen wohl in dieser Richtung. Die Löslichkeit des Kaseins hängt von dem Alkalitätsgrade des Kalkwassers ab, und dieser ist durch den Prozentsatz von aktivem Kalziumoxyd im Kalk bestimmt. Infolgedessen muß man das Kalkhydrat vor seiner Verarbeitung genau auf Gehalt an aktivem Kalziumoxyd untersuchen (1).

Mr. Swartz hat sorgfältige Untersuchungen über die erforderliche Kalkmenge angestellt. Bei Verwendung von Schwefelsäurekasein und gutem Kalkhydrat ist das richtige Verhältnis die Anwendung von $87\frac{1}{2}$ Teilen Kalziumoxyd auf 100 Teile Kasein. Wenn nun das zu verwendende Kalkhydrat 70% Kalziumoxyd enthält und man auf 100 kg trockener Farbe 12 kg Kasein zugibt, braucht man 15 kg Kalkhydrat. Enthält das letztere z. B. nur 50% Kalziumoxyd, so muß man 21 kg zusetzen. Verwendet man mehr oder weniger, so verschlechtert sich das Produkt merkbar. Dies ist natürlich außerordentlich interessant und wichtig und wohl die Hauptsache bei der Herstellung von Kaseinwasserfarben. In der Praxis soll das ganze Kasein in Lösung gehen, damit maximales Bindevermögen für das Pigment entwickelt wird. Wird zu wenig Kalk verwendet, so löst sich das Kasein nicht richtig auf und ein kreibiger Anstrichfilm entsteht. Wird zu viel Kalk verwendet, so wird das aufgelöste Kasein zu schnell ausgefällt und unwirksam, so daß der Farbkörper schlecht gebunden ist.

Prüfung von Kaseinfarben.

Physikalische und praktische Proben sind für den Hersteller und Verbraucher im allgemeinen wichtiger als die chemische Analyse. Infolgedessen hat man bisher verhältnismäßig wenig Wert darauf gelegt, genaue Methoden für letztere auszuarbeiten. Wenn man den Farbkörper in einem Kaseinanstrichmittel bestimmen will, pflegt man eine genau gewogene Probe zu veraschen und sie dann nach den üblichen Methoden zu untersuchen (2, 3). Neben der Bestimmung des Gesamtkalkes ist die der Kohlensäure wichtig, damit man ausrechnen kann, wieviel Kalk in Form von kohlensaurem Kalk (als Kreide) und wieviel als Kalziumkaseinat, evtl. zusammen mit freiem Hydrat, vorhanden war. Man rechnet die ganze gefundene Menge Kohlensäure zu Kalziumkarbonat um. Dessen Kalkgehalt zieht man von dem gesamten Kalk ab und rechnet den Rest in Kalkhydrat um. Wenn in der Farbe keine Silikate enthalten sind, kann man das ungebundene Kalziumoxyd bestimmen, indem man eine Probe in heißer, starker Zuckerlösung digeriert, auf ein bestimmtes Volumen auffüllt, filtriert und schließlich mit 0,1 N.-Säure und Methylorange titriert. Das freie Kalziumhydroxyd bildet ein lösliches Kalziumsaccharat, welches durch Mineralsäure leicht zersetzt wird; Kohlensäure stört bei der Titration nicht.

Die Menge Kasein (Handelsware) in der Kaseinfarbe wird am besten dadurch ermittelt, daß man in einem 5 g-Muster den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und die gefundene Zahl mit 7,70 multipliziert.

Physikalische bzw. praktische Proben.

Sie beziehen sich auf folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht,	Absetzen,
Schüttvolumen (scheinbares spezifisches Gewicht),	Feinheit,
Färbvermögen,	Deckkraft,
Wasserbindungsvermögen,	Haltbarkeit,
	Waschfestigkeit.

Wie man im einzelnen zur Ermittlung der Eigenschaften vorzugehen hat, muß man in den betreffenden Spezialwerken nachsehen. Hier genügt folgendes:

Das spezifische Gewicht wird mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt, Benzin dient zur Luftverdrängung. Wenn die Farbe in Pastenform vorliegt, verwendet man ebenfalls ein Pyknometer, das man sorgfältig mit der Paste ausfüllt, ohne daß Luftblasen bleiben.

Schüttvolumen. Man wiegt z. B. 100 g ab, gibt sie in einen graduierten Meßzylinder und stößt diesen auf der Tischplatte unter Zwischenschaltung eines mehrfach zusammengelegten Handtuches so lange, bis das Volumen des Pulvers konstant bleibt.

Färbvermögen. Es wird bei weißen Farben bestimmt, indem man sie mit einer gewogenen kleinen Menge Ruß und bei bunten Farben, indem man sie mit einer bestimmten Menge Zinkweiß sorgfältigst vermischt und mit Typmustern vergleicht. Als Bindemittel verwendet man Wasser; die Farbe wird mit dem Spatel zu einer gleichmäßigen Paste verrieben, die man auf Glas aufträgt.

Wasseraufnahmevermögen. Man wiegt 20 g ab und fügt aus einer Bürette allmählich Wasser hinzu, bis eine steife Paste gebildet wird. Der Prozentsatz des verbrauchten Wassers dient als Maß.

Absetzen. Man gibt zu 100 g so viel Wasser hinzu, daß die Farbe streichfertig ist und bestimmt die nach 24 Stunden abgesetzte Menge.

Mahlfeinheit. Die Farbe geht über eine Reihe von Sieben. Das Absieben wird durch Beigabe von Stahlkugeln mit 1 cm Durchmesser unterstützt. Die wirkliche Korngröße kann natürlich nur durch Ausmessen unter dem Mikroskop festgestellt werden.

Die Leuchtkraft wird durch Vergleich mit Typmustern bestimmt. Das beste bei weißen Farben ist wohl, das Anstrichmittel auf Zement, etwa einen sauberen, glatten Zementfußboden, aufzustreichen und die Resultate zu notieren, nachdem der Anstrich 12 Stunden getrocknet hat. Man kann da viel deutlicher den Unterschied wahrnehmen als auf Glas oder Metall. Den Einfluß des Pinsels stellt man fest, wenn man als Unterlage eine verzinkte Blechplatte verwendet. Die Deckkraft wird bestimmt, indem man eine schwarze Fläche bestreicht und die Ausgiebigkeit, indem man eine bestimmte Menge Farbe ausstreicht und die bedeckte Fläche bestimmt.

Die Haltbarkeit kann man messen, indem man Schieferplatten oder Kartonstücke mit der Farbe bedeckt und sie für eine bestimmte Zeit den Witterungseinflüssen aussetzt. Man kann dabei die Wirkung von Luft, Licht und Wasser beurteilen; manchmal ist es auch erforderlich, auf schädliche Gase, Salzwasser usw. Rücksicht zu nehmen. Die bestrichene Fläche sollte dabei fast vertikal stehen.

Wenn man eine Kaseinfarbe auf Pergamentpapier aufträgt, so sollte sie nach dem Trocknen nicht abblättern, wenn man das Papier faltet. Geschieht dies doch, so enthält sie nicht genug Bindemittel. Streicht man sie auf Schreib- oder Kunstdruckpapier, so zeigt Schrumpfen oder Faltenbildung, daß zuviel Bindemittel zugesetzt war. Die Abwaschfähigkeit kontrolliert man dadurch, daß man die gestrichene Fläche nach zweitägigem Trocknen mit einem nassen Schwamm abreibt. Geht die Farbe dabei ab, so ist sie nicht waschfest. Man kann den Versuch auch auf schwach alkalische Reinigungsmittel ausdehnen.

Wenn die Farbe auf Pergamentpapier aufgetragen ist, sollte der getrocknete Farbfilm während 6 Stunden der Wirkung eines langsamen Wasserstromes widerstehen. Nur dann kann sie als wasserfest bezeichnet werden.

Liefervorschriften.

Die einzigen offiziellen, bekanntgegebenen Vorschriften sind die der Marine bzw. des Heeres der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika. Erstere schreibt gemäß Verordnung vom 1. 4. 1919 folgendes vor:

Kaltwasserlösliche Anstrichfarbe soll aus einer gleichförmigen Mischung von guter Schlämmkreide, ungebundenem Kalk und Kasein mit Zinksulfat als Schutzmittel bestehen. Der Gehalt an freiem Kalk berechnet als Kalziumhydroxyd soll zwischen 5 und 10% liegen; der an handelsüblichem Kasein zwischen 10 und 12% (Berechnung: Stickstoff \times 8,1). An Kieselsäure und Silikaten soll nicht mehr als 1 $\frac{1}{2}$ % vorhanden sein. Wenn das Material mit der richtigen Menge kalten Wassers vermischt worden ist, soll es sich nach 15 Stunden wieder glatt neu mischen lassen und keinerlei unangenehmen Geruch besitzen. Die Farbe soll rein weiß aufdrocknen und sich beim Waschen mit kaltem Wasser in keiner Art ablösen; sie soll in dieser Richtung durchaus dem Standardmuster gleichkommen, welches von der Empfangswerft geliefert wird.

Die Vorschriften des U.S.A.-Heeres enthalten noch folgenden Anspruch:

Das Material soll sich auch mit heißem Wasser gut mischen lassen und nach 72stündigem Stehen bei Zimmertemperatur keinen schlechten Geruch entwickeln. Beim Auftragen auf eine glatte Oberfläche soll es gleichmäßig fließen und mit einem Anstrich gute Deckung geben.

Physikalische Eigenschaften von Kaseinanstrichen.

Kaseinfarben trocknen ohne Glanz auf, gleichgültig, ob man sie auf Papier, Holz oder Metall aufträgt, was für viele Zwecke außerordentlich wünschenswert ist. Die Leichtigkeit ihrer Anwendung macht sie besonders für solche Arbeiten geeignet, wo die Verwendung von Ölfarben unzweckmäßig ist, z. B. auf Stuck. Gegenüber diesen sind Arbeitszeit und Unkosten einschließlich Material wesentlich geringer. Kaseinanstrichfarben sind leicht zu verarbeiten, trocknen schnell und brauchen im allgemeinen keine besondere Grundierung; nur muß man natürlich für guten Zustand des Grundes und evtl. für Entfernung alter Anstriche Sorge tragen. Wichtig ist, daß Kaseinanstriche die Poren des Mauerwerkes nicht verschließen, sondern die Atmung bestehen lassen. Bei richtiger Zusammensetzung kann man sie abwaschen. Sie kreiden nicht ab, sind wetterbeständig und erschweren die Ausbreitung von Feuer.

Folgende wichtige Eigenschaften sind für die Verkäuflichkeit einer Wasserfarbe als maßgebend zu betrachten:

1. Leichtes Anrühren. Der Verbraucher wünscht das Material abzumessen, mit der vorgeschriebenen Menge kalten Wassers unter möglichst wenig Rühren zu vermischen und dann anzuwenden. Er will weder auf heißes Wasser warten, noch wünscht er, daß das Material erst längere Zeit stehen muß und legt auch Wert darauf, jede Extraarbeit zu vermeiden. Damit eine Anstrichfarbe sich so verarbeiten läßt, muß sie außerordentlich fein gemahlen und mit dem alkalischen Lösungsmittel sorgfältig vermischt sein.

2. Leichte Anwendung. Die Farbe muß so beschaffen sein, daß nicht nur ein gelernter Malermeister sie verarbeiten kann. Sie darf nicht die Wand herunterlaufen, darf keine Streifen geben und die Pinselstriche dürfen sich nicht markieren. Um ersteres zu erreichen, ist ein Zusatz von wenig beweglichem, plastischem Material erforderlich wie: Ton, Asbestine oder etwas Stärke, die zu große Flüssigkeit verhindern. Durch entsprechende Mischung der plastischen Materialien kann man auch bewirken, daß die einzelnen Pinselstriche zusammenfließen, so daß die Streifenbildung unterbleibt. Am besten ist dabei ein kleiner Zusatz von Stärke zum China Clay. Dann verstreicht sich die Farbe auch leichter, als wenn man nur eine Mischung von Kalk, Schlämmkreide und Kasein verarbeitet.

Das Deckvermögen einer Wasserfarbe hängt nicht nur von ihrer Zusammensetzung ab, sondern auch von der Art der zu streichenden Oberfläche. Der übliche Wasserzusatz ist natürlich derjenige, der die beste Streichmöglichkeit gibt. Die gewöhnlichen Kaltwasserfarben decken bei der Anwendung auf Wänden, Holz und dergl. je Kilogramm trockener Farbe etwa 6—16 qm. Ein Spezialweiß für den Außenanstrich von Fabriken, Lagerhäusern usw., wo besondere Weiße und erhöhtes Lichtreflexionsvermögen verlangt wird, deckt etwa 8—12 qm. Ein Außenanstrich, der gewöhnlich auf 10 kg trockene Farbe etwa $8\frac{1}{3}$ Liter Wasser verlangt, deckt je nach Art des Untergrundes 5—16 qm je Kilogramm Trockenfarbe.

Handelsübliche Außenfarben.

Als Bild, wie diese zweckmäßig zusammengesetzt werden können, dient folgende praktische Vorschrift:

Schlammkreide	55%	(gibt Deckvermögen),
China Clay	15%	(gibt gutes Verstreichen),
Dextrin	2%	(verhindert Absetzen),
Kasein	12%	(als Bindemittel),
Kalkhydrat (70% freie CaO)	15%	(als Lösemittel),
Trinatriumphosphat	1%	(auch als Lösungsmittel),
Konservierungsmittel	$\frac{3}{4}\%$.	

Ein gutes Konservierungsmittel ist Zinksulfat, aber es macht den Anstrich leicht unelastisch bzw. abblättern.

Sublimat dürfte in jeder Beziehung gut sein. Man macht eine Mischung von 1 kg Sublimat und 1000 kg Schlammkreide und gibt hiervon $\frac{3}{4}\%$ in die fertige Farbe hinein.

Zinkweißkaseinfarben.

In älteren Handbüchern findet man Vorschriften für biegsame Kaseinweißfarben zur Verwendung auf Papier, Geweben, Leder usw. Als Lösungsmittel für das Kasein wird neben Wasser gewöhnlich Ammoniak und Glycerin verwendet und als Farbkörper Zinkoxyd. Durch Zugabe von Formaldehyd und von so viel Ammoniak, wie zur Reaktion mit diesem notwendig ist, verbessert man die Trockenfähigkeit des Anstriches und macht ihn praktisch feuchtigkeitsbeständig. Vielfach gibt man noch mehr Farbkörper hinein, z. B. Lithopone. Dem Lösungsmittel kann man kleine Mengen Fluornatrium zugeben und erhält dabei, namentlich wenn man hochviskose Kaseine verwendet, gute Fließfähigkeit.

Nach demselben Rezept kann man auch Kaseinfarben als Anstrichmittel für Stein und Holz zusammenstellen. Zinkweiß durch Titanweiß (Titanox) zu ersetzen, ist fehlerhaft, aber man kann es außerdem hineingeben und erhält dabei eine ziemlich säurebeständige und haltbare Kaseinfarbe (4).

Ölhaltige Kaseinfarben.

Diese sind eine Kombination von Wasserfarbe und Öl, wobei der Hauptträger immer noch das Wasser bzw. dessen Emulsion mit dem Öl ist. Wenn man in den obenerwähnten Vorschriften für biegsame Kaseinweiße 25—50% des Wassers durch Leinöl oder Holzöl ersetzt, erhält man deckende Glanzfarben, die auf Holz, Metall, Stein und Stuck Verwendung finden können. Je nach der zu behandelnden Oberfläche, der Art des Farbkörpers und der zulässigen Trockenzeit

kann man rohes oder gekochtes Leinöl verwenden. Letzteres dürfte für die meisten Zwecke das geeignetste sein. Derartige Ölkaseinanstriche verstreichen sich gut, sind haltbar und genügen hohen Ansprüchen für Deckkraft und Wasserbeständigkeit. Der flüssige Anstrich hat eine Neigung zum Absetzen, aber durch ganz geringe Zusätze von sulfoniertem Rizinusöl oder Sojaöl kann die Haltbarkeit wesentlich erhöht werden. Auch die Beigabe von Füllmitteln wie China Clay, Asbestine, Stärke usw. in der richtigen Mischung läßt das gleiche erreichen. Präzise Angaben mit genauen Vorschriften sind hierüber noch nicht veröffentlicht. Es ist dies das Arbeitsgebiet der Chemiker bzw. der Fabrikanten selbst. Jedenfalls gehört zur Herstellung pastenförmiger Ölkaseinfarben, die mit Wasser streich- oder spritzfähig gemacht werden sollen, sorgfältige wissenschaftliche Vorarbeit. Vielfach enthalten diese Zubereitungen, besonders die pastenförmigen, als Bindemittel neben Kasein noch andere Bestandteile. Außer Leinöl und Holzöl — von denen das letztere gegen Feuchtigkeit beständigere Anstriche geben soll — setzt man Verseifungen bzw. Emulsionen von Wachsen, Harzen oder Bitumenarten zu und erhält dadurch gewisse, manchmal vorteilhafte Abänderungen der typischen Eigenschaften.

Latexkaseinfarben.

Man hat derartige Mischungen mit ziemlichem Erfolge auf Papier, Geweben und Leder angewendet. Ein weiteres Anwendungsgebiet könnte Beton und Mauerwerk sein sowie Straßenmarkierung. Die richtige Zugabe von Latex (ungefällte, stabilisierte Kautschukmilch) zum Kasein verlängert die Haltbarkeit des Bindemittels und läßt den Anstrich wesentlich länger elastisch bleiben. Das im käuflichen Latex enthaltene Ammoniak stört nicht nur nicht die Verbindung mit dem Kasein, sondern unterstützt sie sogar. In einem besonderen Falle ergab sich, daß darüber hinaus auch der Latexzusatz die Wasserbeständigkeit des Anstriches wesentlich erhöhte. Markierungsfarbe für Straßen kann hergestellt werden, indem man Kasein, Kalkhydrat, trocknendes Öl, Farbkörper und Latex mischt, und zwar letzteres zunächst mit dem Kasein.

Spezialfarben.

Auf dem Gebiete der Kaseinfarben sind diese wahrscheinlich für den Hersteller die rentabelsten. Aber die meisten Vorschriften, die in den bekannten Handbüchern enthalten sind, sind praktisch wertlos. Ebenso wenig kann man der Patentliteratur Bemerkenswertes entnehmen. Es sind aber einige solcher Spezialfarben auf dem Markt, die sich recht gut bewährt haben, z. B. Glanzemaille, feuersichernde Farben, Wasserfarben für Stahlformer, Straßenmarkierungen und dgl.

Feuerfeste Anstrichfarben enthalten häufig Phosphate als Hauptschutzmittel; auch Silikate wie Wasserglas sowie Natriumwolframat sind vorgeschlagen worden. Sie sind besonders zweckmäßig in der Anwendung auf Kulissen, Vorhängen usw.

Für Stahlformereien wird ein Anstrich hergestellt, indem man ein wenig China Clay und Roggenmehl mit einer geringen Menge Kasein und so viel Borax, wie letzterer zum Löslichmachen braucht, vermischt. Das Ganze wird mit Wasser aufgeköcht und vor oder nach dem Trocknen auf die Formen gestrichen oder gespritzt. Dann erhalten die Gußstücke eine besonders saubere Oberfläche.

Für Farben zur Straßenmarkierung ist in den letzten Jahren besonders große Nachfrage mit Rücksicht auf die Verkehrsregelung für Automobile. Bisher hat man im allgemeinen die Anwendung von Kaltwasserfarben für andere Zwecke als zum Anstrich von Wänden und Decken bekämpft. Aber weitere wissenschaftliche Fortschritte werden wohl dazu führen, daß Kaseinkalkgemische mit Leinöl oder Holzöl für die haltbarsten Fußbodenanstriche angesehen werden. Für Zementfußböden in Fabriken haben sich jedenfalls die bisher verwendeten Ölfarbenanstriche und diejenigen auf Basis von Magnesiumverbindungen nicht bewährt. Wenn es gelänge, für diesen Zweck eine haltbare, wasserlösliche Kaseinfarbe zu gewinnen, wäre ein sehr großer Fortschritt erzielt, und die Unkosten für den Fußbodenanstrich würden nur noch weniger als die Hälfte betragen. Eine solche Farbe sollte entweder als dicke Paste oder als weicher Brei auf den Markt kommen.

Herstellung von Kaseinanstrichmitteln.

Das Fabrikationsverfahren ist natürlich ein ganz anderes als bei der Herstellung von Ölfarben. Man braucht einen Trockenmischapparat, eine Mühle, um trocken zu pulverisieren und einen kombinierten Sieb- und Mischapparat. In dieser Apparatur werden weiche Stücke zerkleinert, die ganze Masse in ein gleichmäßiges Pulver verwandelt und mit Bürsten durch ein feines Drahtsieb gerieben. Das Feine kommt in den Mischapparat, der entsprechend seinem Zwecke konstruiert ist und der demjenigen ähnelt, der in den Farbenfabriken zur Einstellung der Farbnuancen dient. Die Grieße aus dem Sieb gehen wieder in die Mühle zurück.

Manche Kaltwasserfarben werden zunächst naß hergestellt, dann getrocknet und pulverisiert. Man erhält auf diese Weise zwar ein vorzügliches Anstrichmittel, das Verfahren kann aber nur für solche Stoffe angewendet werden, die sich schnell wieder auflösen. Bei trockenen Kaseinfarben verfährt man am besten so, daß man zunächst das Kasein zerkleinert und siebt. Je feiner die Mahlung getrieben wird, desto schneller

schließt es sich auf. Dann werden die erforderlichen Mengen von Kalkhydrat und Kasein nach genauem Abwiegen sorgfältigst gemischt, worauf in einen anderen Mischapparat die Schlämmkreide und die anderen Zusätze hineingegeben werden. Erst wenn diese Mischung ganz sorgfältig und innig zerkleinert ist, werden die Konservierungsmittel zugefügt. Dann läßt man alles noch einmal zwecks sorgfältiger Zerkleinerung und Vermischung durch eine Mühle gehen, siebt, zerkleinert die Grieße nochmals, und, wenn alles die richtige Feinheit hat, wird wieder gemischt, und dann ist die Farbe verpackungsfähig.

Verpackung.

Gewöhnlich verwendet man Papiertüten von bestimmtem Gewicht, die in Kisten eingesetzt werden. Für größere Mengen kann man auch Büchsen bzw. Fässer aus Blech, Hartpappe, Holz usw. nehmen. In Amerika werden etwa 90% aller Kaseinfarben weiß verkauft. Nur etwa 10% werden in allen möglichen Farbnuancen verarbeitet. In Amerika werden die Kaseinfarben fast ausschließlich in Pulverform auf den Markt gebracht. In Europa, speziell in Deutschland, spielen daneben auch Pasten und flüssige Zubereitungen eine wichtige Rolle. Sie haben den Vorteil, daß die Fabrikation besser zu kontrollieren ist und daß auch der Maler, dem sich die Farbe sehr schnell auflöst, wenig Zeit für Vorbereitungen braucht.

Literatur zum vierten Kapitel.

1. Siehe analytische Handbücher, sowie Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 20 (1928) S. 312.
2. Gardner, H. A.: Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie. 4. Aufl. Übersetzt und ergänzt von B. Scheifele. 1928.
3. Wagner, Dr. Hans: Die Körperfarben. 1928.
4. Reichsausschuß für Lieferbedingungen: Fassadenfarben. RAL 840. 1931.

Fünftes Kapitel.

Kasein in der Papierindustrie.

Die Anwendung des Kaseins in der Papierindustrie erfolgt hauptsächlich bei der Herstellung von gestrichenen Bunt- und Glanz- bzw. Kunstdruckpapieren.

Kunstdruckpapier

ist ein Produkt der neueren Zeit, welches ausgearbeitet wurde, um der Buchdruckerkunst ein auch für zarte Halbtonreproduktionen geeignetes

Material zur Verfügung zu stellen. Man gewinnt es, indem man bestimmte Mineralstoffe mit einer Klebestofflösung vermischt und das Ganze in einer dünnen, ebenen Schicht auf die Oberfläche eines gewöhnlichen Papierbogens aufträgt. Der Klebstoff bezweckt, den Mineralstoff so fest an das Papier zu binden, daß er während des Druckes unter keinen Umständen abgerieben wird. Dabei bildet sich eine glatte Oberfläche, welche die Druckfarbe bindet. Ferner werden die einzelnen Fasern an der Oberfläche des Papiers auf diese Weise eingehüllt und alle Poren zwischen ihnen ausgefüllt. Das Papier hat daher nach dem Kalandern eine glatte, ebene, kontinuierliche Oberfläche, welche auch die feinsten Pünktchen der Halbtonplatte vollkommen wiedergibt. Man verwendet derartige Papiere für lithographische Zwecke, für Zeitschriften und sonstige Drucksachen, namentlich auch für künstlerische Reproduktionen und für hochwertige Reklamen, bei denen die Anwendung von stark unterteilten Halbtonplatten zur vollkommenen Wiedergabe der Bilder notwendig ist.

Klebemittel.

Von den bei dieser Fabrikation hauptsächlich brauchbaren 3 Klebstoffen: Stärke, Leim und Kasein wird letzteres bei weitem am meisten verwendet. Am wenigsten hat sich Stärke bewährt, hauptsächlich, weil Fabrikanten, die mit ihren Eigenschaften nicht vertraut waren, sie nicht richtig verarbeiteten. Das Papier war dann schlecht überzogen, gab schlechte Abdrücke und so kam man von der Stärke ab. Aber bei richtiger Vorbehandlung und Anwendung kann man auch mit Stärke ein bis auf die Wasserbeständigkeit eben so gutes Papier wie mit Leim oder Kasein erzeugen und hat dabei noch den Vorteil, daß Stärke nicht unter Entwicklung schlechter Gerüche fault. Gute Stärkepapiere absorbieren etwas mehr Druckfarbe als die mit Leim oder Kasein bereiteten. Der Farbenverbrauch ist infolgedessen etwas höher, aber dies ist kaum ein ernstlicher Nachteil.

In der ersten Zeit wurde bei der Herstellung von Kunstdruckpapier hauptsächlich tierischer Leim verwendet. Nachteilig war, daß dieser manchmal ungleichmäßig ausfiel und infolgedessen schlecht gedeckte Papiere, die fehlerhafte Abdrücke gaben, hergestellt wurden. Ferner ist auch der Geruch, den er dem Papier erteilt, häufig recht unangenehm. Vielfach lag die Ursache in einer Zersetzung der Leimlösung in der Papierfabrik, vielfach aber auch an schlechten Rohmaterialien des Leimherstellers. Aber in allen Fällen erwies sich das fertige Papier als schlecht. Durch sorgfältige Kontrolle aller Fabrikationsstadien ist es den Herstellern von tierischen Leimen gelungen, die Störungen zu vermeiden. Sie geben sich große Mühe, wieder das Vertrauen des Papierfabrikanten zu erwerben. Der Ausgang dieses Wettstreites hängt hauptsächlich von dem Preisverhältnis zwischen Leim und Kasein ab.

Kasein hat als Klebstoff einen ganz außerordentlichen Vorteil gegenüber Leim und Stärke: die Leichtigkeit, mit der man es wasserbeständig machen kann. Damit hergestellte Papiere können leicht so wasserbeständig gemacht werden, daß sie, in feuchtem Zustand aufeinandergelegt, nicht zusammenkleben, wobei auch ihre Oberfläche nicht leidet. Man kann den Überzug mit Kasein sogar soweit härten, daß das Papier mit einem Schwamm abgewaschen werden kann. Bei tierischem Leim ist dies nur durch schwierige und kostspielige Nachbehandlungsverfahren möglich, während für Stärke nichts dergleichen bekannt ist. Außer in diesem wichtigen Vorteil liegt die Ursache dafür, daß man Kasein vorzieht, einmal in den geringeren Unkosten und zum andern Male darin, daß der Papierverarbeiter konservativ ist und seine Arbeitsmethode nicht gern wechselt.

Man hat wiederholt versucht, Mischlösungen aus Kasein und Stärke bzw. Kasein und Leim herzustellen. Sie sind aber nicht homogen genug und namentlich wirkt die Anwesenheit von Stärke auf eine leichte Zersetzung oder Trennung hin. In diesem Falle ist die Klebekraft der Mischung nicht gleich der Summe des Klebevermögens der Bestandteile. Vielfach fand man, daß die Zugabe von Stärke völlig einflußlos bezüglich des Klebevermögens war; sie wirkte nur wie ein Füllmittel. Die Mischungen werden daher nur relativ selten verwendet. Es handelt sich offenbar um noch nicht aufgeklärte physikalische Vorgänge, die an Hand der Kolloidchemie einer näheren Untersuchung bedürfen. Interessant ist vielleicht das D.R.P. 367 868, nach dem, um Stärke mit Tierleim oder Kasein mischbar zu machen, diese Klebstoffe sorgfältigst in einer Spezialmaschine homogenisiert werden sollen. Nach den Angaben der Patentschrift brauchen z. B. 100 kg China Clay zur druckfesten Bindung 18% Tierleim bzw. ebensoviel Stärke; von der üblichen Mischung sind 24% nötig, während das homogenisierte Produkt das Kaolin ebenfalls mit 18% Zusatz bindet.

Geschichtliches.

In Europa wurde Kasein seit etwa 1880 unter dem Namen Laktarin von Wien aus vertrieben. Für die gewöhnlichen Kunstdruck- und Buntpapiere war es aber damals zu teuer. Man verwendete schwache Lösungen als Überstrichlacke für Spielkarten und Lederpapier. In die eigentliche Papierfabrikation drang das Material erst später ein. Es wurde von Amerika, wo es angeblich die Firma Wm. A. Hall in Bellows Falls (Vermont) zuerst in großem Umfange anwendete, durch Hamburger Großhändler auch nach Europa gebracht.

Man schätzt, daß in Amerika etwa $\frac{3}{4}$ der gesamten Kaseinerzeugung in die Papierfabrikation geht. Der deutsche Konsum wird auf 3000 Tonnen jährlich geschätzt.

Ursprünglich wurde in manchen Fabriken an Stelle des Kaseins der Quarg verwendet. Die Resultate waren bezüglich Farbe, Geruch und Klebefestigkeit vorzüglich, aber man kam davon ab, weil es sich als unmöglich erwies, den Quarg, namentlich in der heißen Jahreszeit, vor Zersetzung zu schützen.

Man machte dann Versuche mit getrocknetem und gemahlenem Quarg, d. h. mit etwas, das dem heute käuflichen Kasein ähnelt. Die Hersteller mischten ihren Rohstoff schon vorher mit dem erforderlichen Alkali, um dem Papierfabrikanten die Arbeit bequem zu machen. Leider setzte man dann so große Mengen Borax und Soda zu, daß offenbar die Menge nicht nach den chemischen Notwendigkeiten bestimmt wurde, sondern nach materiellen Gründen: die Alkalien waren wesentlich billiger als das Kasein. Infolgedessen mußte der Papierfabrikant mit sehr stark alkalischen Lösungen arbeiten und diese wirkten auch nachteilig auf das Kasein ein, wie wir heute wissen durch Hydrolyse. Man kam daher auch dabei nicht recht vorwärts, bis man schließlich ungemischtes Kasein bezog.

Das erste in Molkereien gewissermaßen als Nebenprodukt erzeugte Kasein war natürlich nicht sehr sorgfältig hergestellt. Manchmal war es durch Eigensäuerung der Milch, manchmal mit Mineralsäure, manchmal mit Lab gefällt. Vielfach wurden auch verschiedene Sorten Kasein miteinander gemischt, so daß die einzelnen Lieferungen nicht nur verschieden arbeiteten, sondern sogar einzelne Fässer einer Lieferung überhaupt nicht verwendet werden konnten und zurückgegeben wurden. Es war infolgedessen schwer möglich, die Ursachen für Fehlfabrikationen aufzudecken; die Verbraucher wußten auch noch nicht recht mit dem Kasein Bescheid, und oft war ein bloßes Vorurteil bestimmend. Viel von dem zurückgegebenen Kasein würde heute mit bestem Resultat verarbeitet worden sein, aber damals war man noch nicht weit genug.

Die Verhältnisse liegen jetzt sehr viel besser. Einerseits erfolgt die Herstellung des Kaseins nach festgelegten Methoden und unter sorgfältiger Kontrolle, und andererseits weiß der Papierfabrikant heute sehr viel mehr, wie er das Material vorteilhaft zu verarbeiten hat. Reklamationen wegen ungenügender Qualität sind daher selten.

Überziehen.

Hierzu gehören 5 Operationen:

1. Das Auflösen des Klebestoffes, d. h. in diesem Falle des Kaseins.
2. Die Mischung der Kaseinlösung mit den als Überzug verwendeten Mineralien.
3. Das Auftragen der fertigen Mischung auf die Papieroberfläche.
4. Das Trocknen des feuchten Papierses.

5. Das Glätten oder Glänzendmachen der Papieroberfläche durch Kalandern usw.

Die ersten 3 Maßnahmen werden sehr stark durch Art und Güte des Kaseins beeinflußt. Wenn der Hersteller des gestrichenen Papiers hierüber genau unterrichtet ist, wird es ihm leicht sein, ein gleichmäßig gutes Erzeugnis herzustellen. Das Trocknen und Kalandern ist für alle Sorten gestrichener Papiere, unabhängig vom Klebstoff, gleich; und, da sie von der Art des verwendeten Klebstoffes nicht beeinflußt werden, lassen wir sie hier fort.

Auflösen des Kaseins.

Zunächst wird das trockene Kasein mit Wasser genetzt, damit jede, einzelne Teilchen durch und durch befeuchtet ist bzw. quellen kann bevor das Alkali zugesetzt wird. Die dazu erforderliche Zeit hängt von der Temperatur des Wassers und der Mahlfeinheit des Kaseins ab. Je wärmer das Wasser ist, desto schneller wird es vom Kasein aufgenommen. Aber man muß bestimmte Temperaturgrenzen einhalten, weil das Kasein sonst erweicht und sich zu dicken, klebrigen Massen zusammenballt, die von den Alkalien schlecht durchdrungen und aufgelöst werden. Wenn man Kasein direkt in Wasser von 85° C einträgt, tritt diese Erscheinung ein; wenn man aber zunächst kaltes Wasser zum Kasein gibt und dann die Temperatur bis auf 85° bringt, hat man keine Störungen. Übrigens verhalten sich die einzelnen Sorten Kasein in dieser Richtung verschieden. Genaueres über die Ursache ist noch nicht festgestellt.

Die Mahlfeinheit des Kaseins ist ebenfalls sehr wichtig. Wenn es zu grob ist, dauert das Einweichen bis zur vollständigen Quellung auch der größten Stücke sehr lange. Wenn es zu fein gemahlen ist, tritt beim Mischen mit Wasser Bildung von Klumpen ein, die noch lange innen trockene Kaseinbröckchen, umgeben von durchfeuchteten Teilchen, aufweisen. Das Alkali wirkt nur auf die äußere durchgequollene Schale, und bei der Verarbeitung der Mischung treten erst zum Schluß die ungelösten Körnchen heraus und verteilen sich über das ganze Papier. Sie werden dann beim Kalandern zerdrückt und geben auffällige Flecken. Nur wenn fast das ganze Kasein staubfein gemahlen ist, hat man diesen Fehler zu bekämpfen; eine mäßige Beigabe von feinem Kasein zu größeren Teilchen ist unschädlich. Siebversuche mit einem zufriedenstellenden argentinischen Kasein und einem anscheinend zu fein gemahlener amerikanischer Produkt ergaben folgende Vergleichszahlen (Amerikanisches Siebsystem: Zahl der Maschen je laufenden Zoll):

	Argentinisch:	Amerikanisch:
Rückstand auf dem 20 Maschen-Sieb	0,5%	1,2%
Durch Sieb 20, zurückgehalten auf Sieb 40	32,5%	16,2%
Durch Sieb 40, zurückgehalten auf Sieb 60	38,3%	18,8%
Durch Sieb 60	28,7%	63,8%

Viele Papierfabriken pflegen das fein gemahlene Kasein noch einer Waschung zu unterziehen, um Verunreinigungen zu entfernen, von denen man spätere Störungen befürchtet. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Milchzucker, der, in Gärung übergehend, Säure entwickelt. Vielleicht werden dabei auch Eiweißkörper unbekannter Konstitution entfernt, welche möglicherweise Spaltprodukte des Kaseins sind.

Alkalien.

Wenn das Kasein sorgfältigst durch und durch gequollen ist, wird das Alkali zugegeben, das man zweckmäßigerweise in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst hat. Als Alkali wurden vorgeschlagen: Schwefelnatrium, Natronwasserglas, Natriumaluminat, Natriumsulfit, Natriumphosphat und -karbonat; ferner Borax, Natronlauge und Ammoniak. Kalisalze würden zweifelsohne ebensogut arbeiten, ihres höheren Preises wegen pflegt man sie aber nicht zu verwenden. Die vier erstgenannten Natriumsalze werden in der Großfabrikation kaum gebraucht. Man beschränkt sich auf die letztgenannten fünf. Bei der Auswahl des Lösungsmittels spielt die persönliche Neigung des Vorarbeiters oder Meisters eine Rolle, aber es kommt auch sehr auf die herzustellende Papierart an. Borax kann, wenn man mit Satinweiß arbeitet, nicht in größerem Umfange gebraucht werden, weil dann starke Verdickung eintritt. (Satinweiß entsteht durch Umsetzen von Aluminiumsulfat mit gelöschtem Kalk.) Da Borax aber konservierend wirkt, ist es wünschenswert, möglichst viel davon anzuwenden. Ammoniak ist ein kräftiges, schnelles Lösungsmittel, welches den Vorteil hat, daß es während des Trocknens aus dem Papier entfernt wird, wodurch dieses wasserfest wird. Außerdem reagiert es dann auf Lackmus neutral oder sogar schwach sauer, was für gewisse Papiere, die von löslichem Alkali frei sein sollen, besonders wertvoll ist. Natronlauge ist infolge seines hohen Lösevermögens mit am billigsten, aber, wenn zuviel Verwendung findet, dunkelt die Lösung nach. Es veranlaßt ferner eine Zersetzung des Kaseins und wirkt auch schädlich auf die Bürsten der Auftragmaschinen. Man vermeidet es infolgedessen in der Praxis im allgemeinen; aber man sollte es doch mehr berücksichtigen, zumal alle Schäden vermieden werden können, wenn die technische Kontrolle gut ist.

Bei den Vorzügen, welche gelöschter Kalk als Lösungsmittel in der Leimindustrie entwickelt, sollte man ihn auch für zweckmäßig auf diesem Gebiet halten. Aber seine Anwendung hat einen Nachteil: die Zeit, innerhalb deren die Streichlösungen arbeitsfähig bleiben, wird verringert. Außerdem scheint es die Schaumentwicklung sehr stark zu erhöhen. Möglicherweise dürfte ein weiteres Studium Wege weisen, auf denen diese Nachteile zu überwinden sind.

Durch praktische Versuche hat man für eine ganze Anzahl von Kaseinsorten festgestellt, welche Menge Alkali gerade notwendig ist, um 100 kg Kasein aufzulösen. Nachstehende Tabelle gibt hierüber Aufklärung. Es ist das chemische Äquivalentgewicht dazu gesetzt worden unter der Voraussetzung, daß die Lösefähigkeit nur von der anwesenden Menge Basis abhängt, Natriumhydrat als Norm genommen.

Tabelle 16. Zur Auflösung erforderliche Alkalimenge.

Alkali	Lösungsmittel kg	Chemisches Äquivalent
Natriumhydrat	3,95	3,95
Ammoniumhydrat	3,15	3,45
Natriumborat (Borax, krist.)	14,70	18,90
Trinatriumphosphat, krist.	12,30	12,50
Natriumsulfit, krist.	14,00	12,50
Kalzinierte Soda	5,14	5,23

Selten wird nur ein einziges Lösungsmittel verwendet. Gewöhnlich nimmt man eine Mischung von 2 oder 3, die dem Überzug die gewünschten Eigenschaften erteilt. Dabei ist man durchaus auf praktische Versuche angewiesen, da es bisher nicht möglich war, auf Grund irgendwelcher wissenschaftlicher Überlegungen die Wirkung vorauszusagen.

Bei der Herstellung von Lösungen zum Streichen von Papier ist es hauptsächlich wichtig, eine vollständige Lösung zu haben. Unabhängig von der Menge des Lösungsmittels hat man volle Wirksamkeit des Klebemittels nur, wenn man dies erzielt hat. Die Lösetemperatur selbst ist ohne Einfluß auf die Festigkeit der Klebung, wenn nur die Lösung vollständig ist, es sei denn, daß die Erhitzung solange erfolgte, bis Zersetzung eintrat. Ein Kasein war z. B. nach Auflösung bei 20° C genau so wirksam, nicht mehr und nicht weniger, als dasselbe Kasein, welches in 15 Minuten bei 86° C gelöst worden war. So hohe Temperaturen sind aber eigentlich nur im Laboratorium zulässig und sollten im Fabrikbetrieb, namentlich wo eine größere Menge Lösung hergestellt wird, niemals gestattet sein. Die Abkühlungszeit für eine große Masse Lösungsmittel ist so lang, daß bis zur Erreichung der zulässigen Temperatur schon starke Zersetzung eingetreten sein kann.

Die Menge Lösungsmittel, welche man bei der Herstellung gestrichener Papiere anzuwenden pflegt, ist wesentlich größer als zur Herstellung einer vollständigen bzw. neutralen Lösung nötig ist. Im allgemeinen schadet dieser Überschuß an Alkali durchaus nicht. Er ist im Gegenteil direkt notwendig, wenn man Satinweiß anwendet. Ammoniak in beträchtlichem Überschuß läßt die Lösung merklich nachdunkeln und wirkt auch

manchmal verdickend. Ein Überschuß von kaustischer Soda führt ebenfalls eine Zersetzung des Kaseins zu dunkel gefärbten, wenig Klebekraft entwickelnden Substanzen herbei. Eine 1911 in Holland veröffentlichte Arbeitsvorschrift, welche 15 Teile Kasein mit 15 Teilen Ätznatron in 70 Teilen Wasser lösen ließ, kann daher niemals angewendet worden sein. Die Lösung war sicherlich ohne jede Haltbarkeit und zerstörte die Bürsten in den Auftragsmaschinen beträchtlich.

Man stellt die Kaseinlösungen gewöhnlich in offenen Gefäßen mit Rührwerk her und baut letztere zweckmäßigerweise so, daß die Lösung schnell und vollständig abgefüllt werden kann. Das Rührwerk sollte energisch mischen ohne zu plätschern. Im letzteren Falle fliegt das Kasein an die Seiten des Mischgefäßes, sammelt sich dort allmählich und geht in Zersetzung über. Der Apparat kann dann nur schwer sauber und fäulnisfrei gehalten werden.

Das Erhitzen geschah früher durch Einblasen von direktem Dampf. Gegenwärtig aber arbeitet man in doppelwandigen Gefäßen. Dadurch kann man die Stärke der Lösungen besser kontrollieren, denn es kommt kein Kondenswasser hinein; und ebenso wie man durch Zirkulierenlassen des Dampfes erhitzt, kann man mit kaltem Wasser kühlen. Dadurch erzielt man hellere Lösungen und vermeidet auch bei höherem Alkalizusatz Zersetzung des Kaseins. Man arbeitet am besten, indem man bei 54—60° C eine Stunde lang rührt. Sobald man sicher ist, daß das Kasein völlig gelöst ist, stellt man den Dampf ab und kühlt die Lösung auf 40° und darunter ab. Namentlich ist dies beim Arbeiten mit Satinweiß nötig. Denn, wenn die Lösung zu heiß ist, wird die Mischung mit diesem Farbstoff so dick, daß sie ihre Auftragsfähigkeit verliert.

Die Verarbeitung des Ammoniaks, namentlich in Verbindung mit anderen Lösungsmitteln, wird verschieden gehandhabt. Einige Fabrikanten lassen es erst zugeben, wenn die Höchsttemperatur erreicht und der Dampf abgedrosselt ist. Man verliert dann weniger Ammoniak durch Verflüchtigung und es wirkt auf das Kasein erst ein, nachdem dieses durch und durch gequollen ist. In anderen Fabriken handelt man nicht so, sondern fügt das Ammoniak zusammen mit allen übrigen Lösungsmitteln schon vor der Dampfgabe zu.

Fabrikationsvorschriften.

In der Praxis wird nicht immer unter Beachtung der vorstehend auseinandergesetzten, allgemeinen Regeln gearbeitet. Manche Praktiker lehnen die einen oder anderen direkt ab. Nachstehend werden daher einige Vorschriften aus der Praxis (1) gegeben, die der Vergleichbarkeit halber alle auf 100 kg Kasein umgerechnet sind. Das Werk mit Vorschrift Nr. I läßt das Kasein eine Stunde in Wasser quellen und fügt dann die vorher in Wasser gelösten Alkalien: Borax und Trinatrium-

phosphat, zu. Darauf wird die Mischung durch Dampfgabe in den Mantel bis auf 62° C erhitzt, der Dampf wieder abgesperrt und das Ammoniak zugegeben. Dann leitet man kaltes Wasser durch den Mantel, bis die Temperatur auf etwa 35° C gefallen ist. Während der Erhitzung und Kühlung wird andauernd gerührt, um die Bildung von Häuten auf der Oberfläche zu vermeiden.

In der Anlage mit Vorschrift Nr. II fügt man das Kasein zum Wasser, und sobald das Ganze durchgemischt und das Kasein feucht geworden ist, werden die Alkalien in Pulverform zugegeben. Man leitet dann Dampf von etwa 6¼ kg Druck, d. h. etwa 160° C, direkt in die Masse, bis man auf 55° C gekommen ist. Während dieser Erhitzungsperiode wird das Ammoniak nach Gutdünken des Werkmeisters zugegeben. Bei 55° C wird der Dampf abgesperrt, und wenn dann alles völlig gelöst ist, kühlt man bis auf etwa 35–38° ab. Während des Schlusses der Kühlperiode hört man mit dem Rühren auf, um nicht Luft in die dick gewordene Lösung zu bringen.

Die Vorschriften II und III haben vorzügliche Resultate gegeben, wenn im Anstrich viel Satinweiß war. Vorschrift Nr. IV arbeitet sehr gut mit China Clay (Kaolin) allein, aber nicht mit Satinweiß.

Tabelle 17. Betriebsrezepte für Kaseinlösungen.

Vorschrift Nr.	I	II	III	IV
Kasein (kg)	100	100	100	100
Borax (kg)	5	4,5	3,2	5,5
Trinatriumphosphat (kg)	6,4	29,6	20,8	7,4
Kalzinierte Soda (kg)	—	5,5	—	—
Salmiakgeist 0,900 (kg)	15	3,0	3,0	3,0

Kasein enthält immer mehr oder weniger Schmutz und Unlösliches. Es ist manchmal wünschenswert, die Lösung vor Gebrauch zu klären, und das geschieht in recht genügender Weise, indem man die heiße Lösung durch eine Filterzentrifuge schiekt. Auf diese Weise kann man sonst unverwendbares Kasein auch für hochwertige Papiere brauchbar machen.

Herstellung der Streichmischung.

Nach der Auflösung des Kaseins folgt als nächster Schritt das Zusammenarbeiten mit den Mineralien und den übrigen für den Überzug notwendigen Stoffen.

Im allgemeinen mischt man die Mineralien mit Wasser in einem intensiv arbeitenden Rührwerk und setzt, wenn sie richtig durchgearbeitet sind, die Kaseinlösung zu. Farbstoffe und Schaumbeseitiger werden erst

hinzugegeben, wenn die Mischung zur Streichmaschine geht. Aus Sparsamkeitsgründen sucht man mit einem solchen Minimum von Kasein auszukommen, daß der Papierüberzug gerade fest genug ist, um dem beim Drucken ausgeübten Zug zu widerstehen. So zu arbeiten, ist auch deswegen zweckmäßig, weil das Papier beim Kalandern um so weniger Glanz annimmt und um so weniger leicht Druckfarbe absorbiert, je mehr Kasein verwandt wurde.

Mineralische Zusätze.

Für die Hauptmenge gestrichener Papiere verwendet man weiße Farbkörper wie: China Clay (Kaolin), Blanc fixe (gefälltes Bariumsulfat), gefällten kohlsauren Kalk, Satinweiß, Talk usw. Zu ihnen werden die verschiedensten farbigen Stoffe zugegeben, um dem fertigen Papier die gewünschte Nuance zu erteilen und ferner wachs- oder ölhaltige Substanzen, welche die Schaumbildung in der Mischung verringern und — bzw. oder — das Aussehen des Papieres verbessern sollen.

Je nach der Art des herzustellenden Papieres wählt man die Mineralien. Blanc fixe und gefällter Kalk geben mattes oder halbmattes Aussehen, China Clay eine mehr glänzende Oberfläche und Satinweiß einen noch helleren Schein. Im übrigen unterscheiden sie sich auch bezüglich der erforderlichen Menge Kasein. Diese hängt teils von der Feinheit der Partikelchen und teils von der chemischen Natur ab. Infolgedessen kann man hierüber schwer genaue Angaben machen. Aber aus Laboratoriumsversuchen ergibt sich, daß man auf je 100 Teile Mineralpulver etwa folgende Mengen Kasein gebrauchen dürfte:

Blanc fixe	6—7 Teile,
Gefällter Kalk	8—10 ..
China Clay	7—11 ..
Satinweiß	12—16 ..

In der Praxis werden aus unbekanntten Gründen beträchtlich größere Mengen verwendet, aber relativ ändern sich die Zahlen nicht.

Von der Einwirkung des Feinheitsgrades hat man sich überzeugen können, indem man China Clay nach den Absetzzeiten in Fraktionen zerlegte. Die feinsten Teilchen verbrauchten dann einige Male mehr Kasein als die gröberen. Beim Vergleich von 4 verschiedenen Sorten Kaolin, deren Kornfeinheit sich darin zeigte, daß 41,8—86,2% länger als 2 Stunden im Wasser in Suspension blieben, betrug die verbrauchten Mengen etwas mehr als zwischen 4 und 8 Teilen Kasein. steigend mit der Zunahme der feinen Teilchen im Kaolin. Es ist wahrscheinlich, daß die Unterschiede zwischen den Kaolinen mehr auf physikalische als auf chemische Gründe zurückgehen. Aber jedenfalls ist es durchaus möglich, daß dort die Ursache lag, wenn Kasein wegen zu geringer Ausgiebigkeit verurteilt wurde.

Bei Satinweiß kann der Mehrverbrauch gegenüber China Clay auf die außerordentliche Feinheit seiner Teilchen zurückgeführt werden. Aber ein zweiter Grund spielt noch mit: nämlich die chemische Reaktionsfähigkeit des Stoffes. Die eigentliche Zusammensetzung von Satinweiß ist nicht bekannt. Es entsteht durch Einwirkung von gelöschtem Kalk auf Aluminiumsulfat und ist stark alkalisch. Man muß diese Alkalität, gemessen durch direkte Titration mit Säure, innerhalb bestimmter Grenzen halten, um Arbeitsstörungen zu vermeiden; anderenfalls dickt die Streichmischung so ein, daß sie überhaupt nicht verarbeitet werden kann. Sämtliche Gründe für diesen Umschlag sind wohl noch nicht bekannt, aber jedenfalls tritt er ein, wenn die Alkalinität des Satinweiß zu niedrig ist, wenn Borax als Lösungsmittel für das Kasein dient, wenn kein starker Alkaliüberschuß beim Lösen des Kaseins angewendet wird und schließlich, wenn die Lösung bei der Zugabe des Satinweiß zu heiß ist. Übrigens zeigen auch die verschiedenen Sorten Kasein bezüglich des Eindickens mit Satinweiß beträchtliche Unterschiede. Es ist daher durchaus möglich, daß man durch sorgfältiges Studium ein Kasein herstellen könnte, welches viel weniger zu Störungen neigt als die gegenwärtig im Handel befindlichen Produkte.

Streichen des Papierses.

Es gibt verschiedene Streichmaschinen. Manche bearbeiten nur die eine Seite des Papierses, andere bearbeiten beide Seiten gleichzeitig. Bei den letzteren wird das Papier in einer kontinuierlichen Rolle durch ein Gefäß mit der Streichmischung geführt, passiert dann Quetschwalzen, welche nur die gewünschte Menge daran lassen und wird darnach durch Bürsten bearbeitet. Indem diese sich vor- und rückwärts auf beiden Oberflächen bewegen, verteilen sie den Überzug gleichmäßig und reiben ihn dabei auch in die Poren hinein. Dann wird das Papier hängend nach dem Trockenraum gebracht, wo heiße Luft die Feuchtigkeit entfernt. Nachstehende Abbildung 21 zeigt eine solche moderne Maschine, in welcher je Minute bis zu 60 m Papier gestrichen werden können.

Während dieser Arbeiten kann das Kasein unter Umständen zu Störungen Veranlassung geben. Wenn das Kasein unvollständig gelöst ist, arbeiten sich die ungelösten Teilchen in die Bürsten hinein und setzen sich dort so lange fest, wie die Haare derselben sie zu halten vermögen. Dann fallen sie auf das Papier und bilden im Überzug kleine Körnchen, die, wenn sie beim Sortieren des Papierses nicht entfernt werden, die Druckplatten zerstören können. Auch wenn die Streichmischung nicht den richtigen Flüssigkeitsgrad besitzt, erhält man schlechte Resultate. Ist sie zu dünn, so kann man das Papier nicht genügend decken, ist sie zu dick, so bleiben auf der Papieroberfläche Pinselstriche sichtbar. Diese entstehen, wenn die Bürstenhaare durch den Überzug hindurch

gehen bzw. ihn verreiben. Hat die Mischung die richtige Konsistenz, so ist sie dünn genug, um nach dem Verlassen der Bürsten noch glatt zu fließen, so daß die Striche verschwinden. Wenn sie aber zu dick ist, kann das Nachfließen nicht eintreten, und man findet die Spuren der

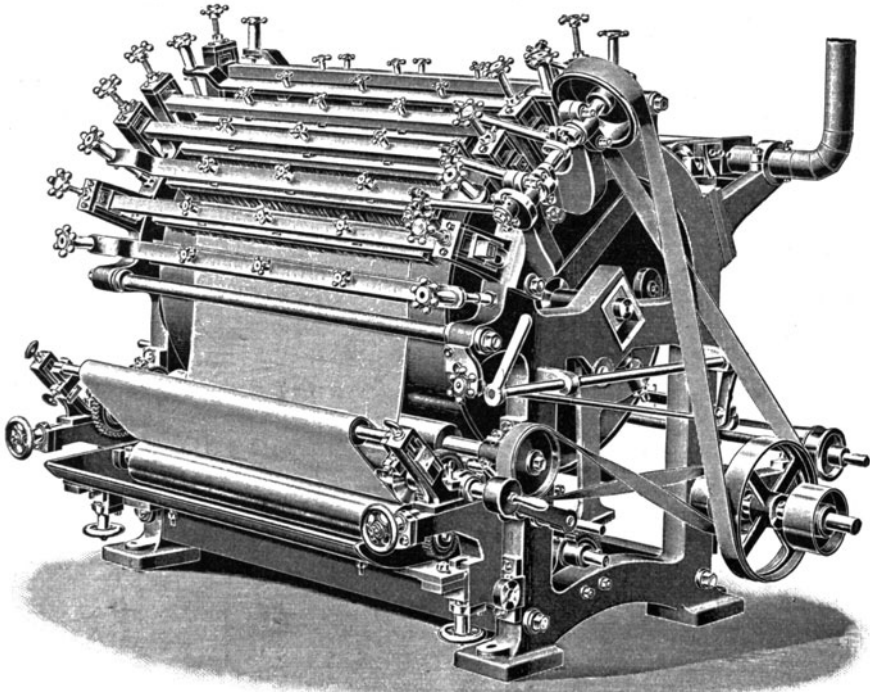


Abb. 21. Streichmaschine (Grahl und Hoehl, Dresden-A.)

Bürstenhaare im fertigen Papier. Um die richtige Flüssigkeit in der Mischung zu haben, muß man die für das jeweils verwandte Kasein und die betreffenden Mineralien zweckmäßigen Lösungsmittel ausprobieren.

Schaumbildung.

Eine weitere, wahrscheinlich in beträchtlichem Maße vom Kasein verursachte Störung ist die Schaumbildung. Wenn die Mischung viel Schaum entwickelt, verursacht sie zahlreiche, kleine Hohlstellen im Überzug, die unter Umständen merkbar genug sind, um die Druckeigenschaften des Papiers zu verschlechtern. Alle Ursachen für die Schaumbildung sind noch nicht bekannt. Aber, da sie bei sonst gleichen Bedingungen häufig mit den Kaseinen schwankt, liegt es nahe, den Grund hauptsächlich in diesen zu suchen. Selbst bei Laboratoriums-

prüfungen kann man schon nachweisen, daß die Kaseine sich bezüglich der Schaumbildung sehr verschieden verhalten. Aber auf die Erforschung der Ursache hat man bisher nicht viel Arbeit verwendet. Bei der Herstellung gestrichener Papiere pflegt man die Schaumbildung ausreichend klein zu halten, indem man gewisse Stoffe zusetzt, welche die Bläschen, sobald sie sich bilden, zerstören. Als wirksam gelten Holzgeist, Türkischrotöl, Fischöl und vor allem Benzin. Man hat hierbei nicht immer Erfolg, und häufig stören die Zusätze ebenso sehr wie der Schaum. Es ist zweifelsohne für die Hersteller von Kasein lohnend, der Schaumentstehung nachzugehen und Mittel für ihre Beseitigung zu finden.

Fehler im Kasein.

Das käufliche Kasein weist oft verschiedene Fehler auf, die man durch sorgfältige Herstellung vermeiden kann. Sie sind heute viel seltener als früher, ein Zeichen für die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen Hersteller und Verbraucher.

Ganz geruchlos kann Kasein nicht hergestellt werden; es hat bei fabrikatorischer Gewinnung einen charakteristischen Geruch, der wohl auf gewisse Verunreinigungen zurückzuführen ist. Denn das im Laboratorium hergestellte, sog. chemisch reine Kasein ist so gut wie geruchlos. Aber wenn man bei der Herstellung nicht besonders unsorgfältig verfährt und dadurch Zersetzungen eintreten läßt, ist im allgemeinen der Eigengeruch des Kaseins nicht so unangenehm; wenn jedoch Fäulnis eintritt, sei es während der Kaseinherstellung oder während seiner Verwendung in der Papierfabrik, kann das fertige Papier einen recht schlechten Geruch haben.

Wenn Kasein bei zu hoher Temperatur oder während einer zu langen Zeit getrocknet wird, wird es leicht mißfarbig und schwer löslich. Rötlichbraune bzw. verbrannte Teilchen in Kasein gaben früher häufig Anlaß zur Klage, jetzt sieht man sie aber nur selten. Übrigens pflegt im allgemeinen nur ein Teil des Kaseins mißfarbig zu sein, der Rest hat das normale Aussehen. Eine Erklärung dafür ist schwierig, wenn man bedenkt, daß der Quarg vor und während der Trocknung gleichmäßig behandelt wird.

Wenn man das Kasein in Form von groben Körnern einkauft und es erst vor dem Gebrauch mahlt, kann man dadurch Schwierigkeiten haben, daß es nicht durchgetrocknet ist. Manchmal enthalten die größeren Körnchen Kerne von feuchtem Material, welches gummiartig und in der Mühle schwer zu zerkleinern ist. Aber dieser Fehler ist heute nicht mehr sehr häufig.

Man behauptet, daß ein übermäßiger Fettgehalt im Kasein Störungen im Überzug durch fettige Flecke hervorruft. Über die zulässige Höchstmenge an Fett im Kasein liegen noch keine festen Erfahrungen vor; sie

schwankt vermutlich mit der Art der Arbeit. Buttermilchkasein enthält gewöhnlich mehr Fett als Magermilchkasein. Aber man hat auch ein solches mit 12% Fett ohne Störung verarbeiten können. Allerdings geschah dies früher, als man an das fertige Papier noch nicht so hohe Ansprüche stellte, und man darf zweifeln, ob solches Kasein auch heute noch verarbeitet werden würde.

Eine häufige Klage bezieht sich auf weiße Flocken, welche manchmal im trockenen Kasein zu sehen sind, und die nicht in Lösung gehen. Man sah darin oft einen fremden Eiweißkörper, der infolge zu hoher Temperaturen beim Säuern der Milch mit ausgefällt sein sollte; in Wirklichkeit handelte es sich dabei um Schimmelpilze, die in das Kasein gelangt waren, weil die Trocknung zu lange hinausgeschoben wurde. Richtige Behandlung des Quarges beseitigt also diesen Fehler unbedingt. Man findet auch gegenwärtig kaum jemals diese weiße Flocken im Kasein. Im gestrichenen Papier führt die Erscheinung zu zwei Nachteilen: einerseits geben die Flocken kleine Fehlstellen, die sich nicht gut ausdrucken, und andererseits setzen sie sich manchmal in den Bürsten der Streichmaschinen fest und fallen dann schließlich unter Fleckenbildung auf das Papier.

Über das Schäumen der Kaseinmischung ist schon gesprochen worden. Ob dieses auf Fehler des Kaseins zurückzuführen ist, bleibt noch unsicher. Jedenfalls dürfen gewisse Verunreinigungen des Kaseins oder auch einige seiner Abbauprodukte hauptsächlich dafür verantwortlich zu machen sein. Wie erwähnt, liegt hier noch ein fruchtbares Feld für Untersuchungen.

Verschlechterung von Kasein während der Lagerung ist nicht immer dessen Fehler. Manche Sorten halten sich allerdings besser als andere. Erfolgt die Lagerung an einem warmen Orte, so liegt die Gefahr des Madenbefalles nahe und nach kurzer Zeit findet man, daß das Kasein den größten Teil seines Bindevermögens verloren hat und sehr viel Unlösliches enthält. Manchmal geht die Zersetzung so weit, daß das Kasein 50% seines Klebevermögens verliert; damit hergestellte Lösungen sind so dünn und wäßrig, daß man sie überhaupt nicht verarbeiten kann. Die richtige Lagerung von Kasein wird in einem späteren Kapitel des Buches besprochen werden.

Konservierungsmittel.

Als man anfang, Kasein in der Papierindustrie zu verwenden, hatte man viel Störungen, weil es sich in der Streichanlage zersetzte. Dadurch entstanden schlechte Gerüche nicht nur im Werk, sondern auch im Papier, und letzteres veranlaßte häufig Klagen der Verbraucher. Da durch die Fäulnis auch die Bindekraft des Kaseins sehr merklich verringert wird, hatte man zugleich viel Ausschuß.

Anfangs fand man die Ursache nicht richtig heraus und versuchte, ein Konservierungs- oder Geruchsentfernungsmittel zu finden, welches auf die Qualität des Papiers nicht nachteilig einwirkte. Man prüfte alle Arten von Desinfektionsmitteln und kam zu brauchbaren Resultaten mit Kamphor und einigen ätherischen Ölen. Auch Borax erwies sich als günstig für die Konservierung und führte sich allgemein ein. Allmählich kam man aber zu der Überzeugung, daß größere Reinlichkeit in der Streichanlage und höhere Sorgfalt beim Kaseinhersteller Abhilfe schaffen könnten; und in neuester Zeit hat man Klagen über Fäulnis des Kaseins nicht mehr gehört. Kaseinhaltiges Papier hat allerdings noch einen gewissen Geruch, der vom Kasein selbst herrührt und durchaus nicht durch irgendeine Zersetzung entsteht. Ab und zu mag jemand dadurch gestört werden, aber die große Masse der Verbraucher spürt ihn kaum. Neuerdings machen übrigens Fabrikanten von Parfümerien Reklame für besondere Parfümierungsmittel gerade für kaseingeleimtes Papier. So schreibt eine amerikanische Firma in ihren Anzeigen: Wir stellen jetzt besondere Parfüms her, welche den Kaseingeruch verdecken und dem fertigen Papier sogar ein ganz leichtes, angenehmes Aroma geben. Die Kosten für dieses Verfahren, welches keinen besonderen Arbeitsgang verlangt, werden auf etwa 2 Dollar je 1000 kg gestrichenes Papier angegeben. In Deutschland scheint das Verfahren noch nicht angewendet zu werden.

Wasserfestmachen.

Wenn man Kasein mit Natriumsalzen auflöst und mit China Clay auf das Papier aufträgt, ist der Anstrich nicht wasserfest und kann z. B. mit einem feuchten Finger abgerieben werden. Derartiges Papier klebt unter dem Einfluß von Feuchtigkeit unter Umständen so stark zusammen, daß ein Buch völlig zerstört werden kann. Man beseitigt diesen Fehler, indem man das Kasein nach dem Auftrag auf das Papier unlöslich macht, wozu man verschiedene Wege kennt. Wenn man z. B. das gestrichene Papier mit Metallösungen wie Eisenchlorid, Bleizucker, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Chromalaun usw. behandelt, bilden sich Metallkaseinate, die in Wasser unlöslich sind und darum das Papier wasserfest machen. Man kann es z. B. dann mit einem Schwamm abwaschen. Diese Stoffe kann man aber der Streichmischung nicht direkt zufügen, bevor man sie auf das Papier aufträgt. Infolgedessen bedeutet ihre Verwendung einen besonderen Fabrikationsgang, überdies ist ihre Verwendung bei weißem Papier der Färbung halber ausgeschlossen.

Die erfolgreichste Methode, Papierüberzüge wasserdicht zu machen, stellt die Verwendung von Formaldehyd dar. Man verwendet es allgemein bei solchen Papieren, welche nicht mit Satinweiß gearbeitet sind, z. B. bei Überzugspapieren. Man hat nämlich festgestellt, daß

stark verdünnter Formaldehyd der Streichmischung zugesetzt werden kann, ohne die Konsistenz zu beeinträchtigen. Nach dem Trocknen ist das Papier dann wasserfest. Gibt man zu viel Formaldehyd bzw. eine zu konzentrierte Lösung zu, so verdickt die Streichlösung sofort; offenbar, weil das Kasein als Klebemittel unwirksam wurde. Denn in solchen Fällen mußte man mehr Kasein als sonst zusetzen, um die Mischung haltbar zu machen. Eine Zugabe von etwa $1\frac{1}{4}$ Liter handelsüblichen Formaldehydes auf je 100 kg Kasein verdickt die Streichmischung nur ganz wenig, aber nach einem Tag Stehen konnte sie durch Nacherhitzen nicht dünner gemacht werden. In der Praxis verwendet man noch weniger als diese Menge, weil auch dann das Papier nach einigem Lagern genügend wasserfest ist.

Man hat auch andere, ähnlich wirkende Stoffe angewendet, wie Furfurol und Hexamethylentetramin. Ersteres hat sich bisher nicht als zweckmäßig erwiesen; wohl aber kann das letztere in großem Umfange und mit gutem Erfolge Verwendung finden. Im Bedarfsfalle stellt man es selbst her, indem man gleiche Volumina Formaldehyd und Ammoniak mischt. Gegen Ende der Reaktion erfolgt die Zugabe des Ammoniaks sehr vorsichtig, bis die Mischung weder nach dem einen noch nach dem anderen Bestandteil riecht. Von dieser Mischung kann man wesentlich größere Mengen anwenden als von Formaldehyd, ohne daß die Streichmischung eindickt. Bei Erhitzung auf die Trockentemperatur des Papiers zerfällt Hexamethylentetramin in die beiden Bestandteile und der Formaldehyd macht dann den Überzug wasserfest. Das ganze Verfahren hat an Wichtigkeit verloren, seitdem man Satinweiß allgemein verwendet, da dessen Gegenwart allein schon dem Überzug eine gewisse Wasserbeständigkeit gibt. Das beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines unlöslichen Kalziumkaseinates aus dem Kalkgehalt im Satinweiß. Man könnte zweifelsohne dasselbe Resultat mit Kalkhydrat als Lösungsmittel erzielen, falls es gelänge, eine brauchbare Arbeitsmethode zu finden. Manchmal erhöht die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel die Wasserbeständigkeit dadurch, daß es beim Trocknen ausgetrieben wird und das Kasein dann unlöslich zurückbleibt.

Bezüglich Widerstandsfähigkeit und Wasserfestigkeit soll nach U.S.A.-Patent 1781 716 durch Einführung von Chlor in das Kaseinmolekül oder auch schon durch Zugabe von einigen Promillen Natriumhypochlorit zur Streichlösung eine wesentliche Verbesserung erzielt werden.

Sonstige Anwendung des Kaseins.

Wenn man eine alkalische Kaseinlösung zum Papierbrei mischt und Alaun zugibt, scheidet sich das Kasein auf den Fasern aus. Man nimmt diese Behandlung im Holländer vor, der in diesem Falle nur als Mischapparat wirkt. Das niedergeschlagene Kasein kittet die Fasern zu-

sammen und verhindert, daß, wie dies manchmal geschieht, feinste Fäserchen aus der Oberfläche des Papieres hervorragen. Es dient weder zum Festhalten des Kaolins oder anderer Füllmittel, noch verbessert es den Widerstand gegen das Eindringen von Firnis, wie er manchmal bei lithographischer Arbeit Verwendung findet. Mit Kasein hergestellte Papiere sind kräftiger und knittern stärker. Wahrscheinlich wird auch die Festigkeit erhöht, doch liegen hierüber keine übereinstimmenden Beobachtungen vor. Übrigens erzeugt Kasein im Holländer ausgesprochene Schaumbildung, was manchmal sehr schwere Störungen gegeben hat.

Früher hat man Kasein in beträchtlichem Umfange bei der Herstellung gewisser Sorten Schreibpapiere verwendet. Es gibt dabei recht gute Resultate, aber die Kosten des Kaseins sind im Verhältnis zu hoch und man verwendet jetzt billigere Zusätze.

Man hat ferner vorgeschlagen, Kasein bei der Harzleimung, welche das Papier tintenfest macht, zuzugeben, hat aber dabei keine gleichmäßigen Resultate erzielen können. Einmal hat man den Leim unter Mitverwendung von 10% des Harzgewichtes an Kasein hergestellt und der Leim war durchaus nicht besser als sonst. Wenn aber das Kasein im Holländer zugesetzt wird, um als Dispersionsmittel zu dienen, indem es die Fällung des Harzes in kolloidaler Form verursacht, scheint der Leim erheblich verbessert zu werden. Durch Zugabe von 1 Gewichtsprozent im Holländer wurde die Leimleistung auf 300% gegenüber dem Zustand ohne Kasein erhöht; 0,5% Kasein erhöhten sie auf 160%. Dabei ließ man Papierstücke auf Tinte schwimmen und kontrollierte die Zeit, welche letztere brauchte, um bis zur Oberfläche des Papieres durchzudringen. Da man aber tintenfeste Papiere mit anderen Hilfsmitteln billiger herzustellen vermag, wendet man Kasein selten an.

Vor einigen Jahren versuchte man, zur Oberflächenleimung von Schreibpapier an Stelle von tierischem Leim Kasein zu verwenden. Zu diesem Zwecke führt man das Papier durch eine verdünnte Leimlösung und trocknet es dann in geeigneter Form. Kasein in zweckmäßig verdünnter, alkalischer Lösung gibt zunächst dem Papier gute Eigenschaften. Aber wenn die Rolle weiter durch die Kaseinlösung geführt wird, tritt allmähliche Neutralisation des Alkalis ein. Das Papier enthält nämlich Säure infolge der Gegenwart von Alaun, welche das Kasein in Flöckchen ausfällt, die das Papier verunreinigen und wertlos machen. Würde man zugleich dauernd Alkali zum Kaseinbad zugeben, so könnte diese Schwierigkeit wohl überwunden werden. Es ist aber nicht bekannt, daß in Schreibpapierfabriken derartige Versuche durchgeführt worden sind.

Nach neuerlichen Mitteilungen des kanadischen Innenministeriums (2) kann man Kasein bei der Herstellung von festem, haltbarem, wasser- und feuerfestem Asbestpapier usw. an Stelle von Fischleim verwenden.

Das gleiche gilt für Bremsbeläge und für ähnliche Zwecke. In die Praxis scheint diese Anregung noch nicht übergeführt worden zu sein.

Auch in der Tapetenindustrie hat man früher Kasein in gewissem Umfange verwendet. Es wurde als Überzug zur Herstellung lederartiger Tapeten verwendet. Aber aus Preisgründen ist man zu pflanzlichen Ersatzprodukten übergegangen. Nachteilig war dabei jedenfalls der Geruch und die Notwendigkeit, mit Alkalien zu arbeiten, die auf die Farben und evtl. auf das Holzmehl im Material schädlich wirkten.

Die Spielkartenindustrie verwendet Kasein in gewissem Umfange ähnlich wie die Industrie der gestrichenen Papiere. Auch mit alkalischen Schellacklösungen zusammen dient es als Anstrich, besonders als oberer Lack für zweimal gestrichene, wasserfeste Papiere und ferner für hart geleimte Kartons. Bei Nachbehandlung mit Formaldehyd kann man es auch verwenden, um allerhand Papier- und Pappsorten öl- und wasserfest zu machen. Immerhin werden auch auf diesem Gebiete nur verhältnismäßig geringe Mengen Kasein verwendet. Sein Hauptanwendungsgebiet ist das der ausführlich behandelten gestrichenen Bunt- und Kunstdruckpapiere.

Kaseinarten.

Wie bekannt, gewinnt man Kasein aus Milch durch Behandeln mit Lab, Säure oder mit Selbstsäuerung. Jedes dieser Verfahren erzeugt ein Kasein mit besonderen Eigenschaften, und ebenso drückt sich die Art der Herstellung und der Vorbehandlung in der Güte des Kaseins aus. Es kommt daher in verschiedensten Sorten in den Handel und namentlich zu Beginn der Verwendung war die Ungleichförmigkeit sehr störend.

Labkasein wird in der Papierindustrie nicht verwendet, weil es in Alkalien nicht leicht genug löslich ist. Manche früheren Klagen über Kasein sind dadurch zu erklären, daß man in Unkenntnis dieser Eigenschaften Säurekasein und Labkasein vermischte.

Selbstgesäuertes Kasein wird gegenwärtig von der Mehrzahl der Papierfabrikanten vorgezogen. Das argentinische Kasein wird zum größten Teil so gewonnen und gilt als sehr gut wegen seiner Gleichförmigkeit und guten Arbeitseigenschaften. Man erhält damit eine dünne Lösung mit wenig Schaum, und die fertigen Mischungen sind gut flüssig und gleichmäßig aufzutragen.

Mit fremder Säure aus Magermilch ausgefälltes Kasein schwankt sehr in seinen Eigenschaften, was man früher auf die Art der Säure zurückführte. Man glaubte nämlich, festgestellt zu haben, daß salzsaures Kasein dickere Lösungen und Streichmischungen gäbe als das mit Schwefelsäure gefällte und daß diese beiden wieder dicker wären, als das selbst gesäuerte Kasein. Sorgfältige Versuche, welche im Jahre

1922 angestellt wurden (3), und zwar mit besonders hergestellten Kaseinen unter Verwendung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure und Mischungen der letzteren mit den vorher erwähnten drei Säuren ergaben, daß die Viskosität der Lösungen und der Streichmischungen wenig von der Säureart beeinflußt wurde. Alle Mischungen aus diesen Kaseinen waren so dick, daß man sie mit dem in der Papierindustrie üblichen Viskosimeter nicht untersuchen konnte, während Lösungen aus selbstgesäuertem Kasein dünn, gut fließend und von richtiger Viskosität waren.

Der Aschegehalt dieser Kaseine betrug zwischen 5,50 und 6,57%, während das selbstgesäuerte Kasein nur 2,98% Asche enthielt. Durch Versuche wurde daher weiter geprüft, ob man durch Behandeln der käuflichen Kaseine mit Salzsäure den Aschegehalt und gleichzeitig die Viskosität daraus hergestellter Farbmischungen verringern könne. Es stellte sich heraus, daß der Aschegehalt bis auf 2% und weniger gesenkt werden konnte und daß zugleich die Streichmischungen etwa ebenso flüssig wurden wie die aus selbstgesäuertem Kasein hergestellten. Schwefelsäure war durchaus nicht so wirksam wie Salzsäure. Die Menge der angewandten Säure war von großem Einfluß auf das Resultat: mit steigendem Säureverbrauch sank die Viskosität. Die Behandlung mit Säure verursacht einen Verlust von etwa 11–15%. Aber das behandelte Kasein wird wirksamer, so daß der Verlust durchaus aufgewogen wird. (Vgl. U.S.A. Patente 1819878/80; s. S. 79.)

Vor einigen Jahren hatte ein Fabrikant eine Methode ausgearbeitet, Kasein elektrolytisch niederzuschlagen und es hieß, daß er ein hochwertiges Produkt erhalten konnte. Leider wurde die Versuchsanlage durch einen Unfall außer Betrieb gebracht, und da das Ganze ziemlich teuer war, unterließ man weitere Arbeiten.

Mit schwankendem Erfolge hat man in gewissem Maße auch Buttermilchkasein für Streichpapier verwendet. Die Ware war manchmal hell gefärbt, gut löslich und wirksam. Andere Lieferungen waren rötlich-braun und enthielten so viel Unlösliches, daß man sie nicht auf die übliche Weise verarbeiten konnte. Der lösliche Teil war dabei immer gut, und die Lösung arbeitete nach Klärung in einer Zentrifuge zur Zufriedenheit. Gut fabriziertes Buttermilchkasein kann zweifelsohne mit Vorteil in der Papierindustrie Verwendung finden.

Sutermeister, der Verfasser dieses Artikels, hat 1919 (4) die Viskosität von Kaseinen und Streichmischungen eingehend geprüft. Er stellte fest, daß die Viskosität einer Kaseinlösung von der Art des Kaseins und von der Art und Menge des Lösungsmittels abhängig ist. Dasselbe galt für die Streichmischungen mit Kaolin und Satinweiß. Aber aus einem Kasein, welches eine dünne Lösung gab, erhielt man nicht notwendigerweise auch eine dünne Farbmischung. Es ergab sich nicht

die Möglichkeit, ein Kasein auf seinen Wert für Streichpapier nach der Viskosität seiner Lösungen allein zu beurteilen. Für gewisse Papierfabrikationszwecke liegen schon genügend Erfahrungen dafür vor, aber sie müßten noch weiter entwickelt werden, um wirklich nützlich zu werden. Man könnte dabei zu Resultaten kommen, die zweifelsohne sowohl für den Kaseinhersteller als auch für den Papierfabrikanten wichtige Tatsachen aufdecken und für die Kaseinanwendung außerordentlich nutzbar zu machen sein würden.

Für die Prüfung von Kasein, besonders für die Fabrikation von Streichpapieren, hat Sutermeister folgende Methode ausgearbeitet:

100 g bei 100° C getrocknetes Kaolin werden in einen dickwandigen Porzellanbecher eingewogen und mit 70 ccm Wasser eingeweicht. Andererseits stellt man mit dem gewünschten Lösungsmittel eine Kaseinlösung her und reguliert ihre Stärke, evtl. durch Zugabe von Wasser, so, daß 5 g der Lösung genau 1 g des zu prüfenden Kaseins enthalten. Kaolin und Wasser werden so lange durchgearbeitet und miteinander gemischt, bis keinerlei Klümpchen mehr vorhanden sind. Man bedient sich dazu zweckmäßigerweise eines Kupferspatels, der am Ende rechtwinklig umgebogen ist. Mit diesem Fuß kann man alle Teilchen Kaolin, die nicht leicht zergehen, zerdrücken. Der Porzellanbecher und sein Inhalt mit Spatel wird gewogen, 30 g der Kaseinlösung werden zugewogen und das Ganze gemischt, bis alles homogen ist. Von dieser Mischung wird ein wenig auf ein kleines Stückchen Papier aufgetragen und zu einer dünnen, gleichmäßigen Lage ausgestrichen, wozu man sich ebensogut eines kleinen, flachen Kamelhaarpinsels wie eines kleinen Spatels bedienen kann. Dieses Papierstück erhält die Bezeichnung „6 g Kasein“ und wird zum Trocknen beiseite gelegt. Dann wird der Becher wieder auf die Waage gebracht, weitere 5 g Kaseinlösung zugefügt und nach sorgfältiger Durchmischung ein anderes Stückchen Papier, genau wie vorher, damit überzogen und mit „7 g Kasein“ bezeichnet. Das Ganze wird so lange wiederholt, bis man schließlich zu einer Lösung entsprechend „12 g Kasein“ gekommen ist. Um die Streichmischung auf dem Papier gleichmäßig auszubreiten, kann man sich aus einem 10 cm breiten und 12 bis 13 cm langen Sägeblatt eine Vorrichtung machen, indem man es zu einem ziemlich flachen Bogen biegt und dessen konvexe Seite auf beiden Enden glatt schleift. Wenn man das Werkzeug mit der konvexen Seite nach unten hält und über das Papier zieht, kann man eine ganz gleichmäßige Schicht aufbringen, sobald man durch Übung genügend Geschicklichkeit erworben hat.

Wenn die einzelnen Proben überzogenen Papieres durchgetrocknet sind, hält man sie gegen das Licht und sortiert einzelne kleine Stellen mit der gewünschten Überzugsdicke aus. Man erwärmt dann kurze Stücke von bestem Siegelack an einem Ende fast bis zum Schmelzen und bringt sie auf die ausgewählten Papierflächen. Nach Abkühlung

legt man zu beiden Seiten des Siegelackes je einen Finger, um das Papier festzuhalten und zieht das Wachs mit kräftiger, vertikaler Bewegung ab. Ist genügend Kasein vorhanden, so ist die Oberfläche des Wachses durchaus mit Papierfasern bedeckt. Wenn zu wenig Kasein verwendet war, geht der Überzug vom Papier ab, ohne Fasern mitzunehmen. Ein Mittelding liegt vor, wenn im Innern des Wachses Fasern und an den Rändern nur Ton zu sehen ist. Dieser Fall stellt direkt die mittlere Linie zwischen zu viel und zu wenig dar. Die Probe ist vorzüglich für Vergleichsprüfungen, aber um zuverlässige Resultate zu erhalten, muß dieselbe Sorte Kaolin und Papier genommen werden. Man muß ferner das Wachs nur auf solche Stellen des Überzuges aufdrücken, an denen gleiche Dicke vorliegt. Der Einfluß dieser Faktoren auf das Resultat ist sehr wesentlich. Infolgedessen können in verschiedenen Laboratorien vergleichbare Resultate nur dann erhalten werden, wenn dieselben Arbeitsstoffe Verwendung finden und die Prüfer eingeübt sind, Überzüge von bestimmter, gleicher Dicke zu erzeugen. (Beide Anforderungen dürften sich praktisch kaum verwirklichen lassen. Anm. des Bearbeiters.)

Literatur zum fünften Kapitel.

1. Clark: *Manufacture of Pulp and Paper*. Bd. 5 § 4 S. 5. Mc. Graw-Hill Book Co. 1925.
2. Dept. of the Interior. *Natural Resources Intelligence Service*. Ottawa: Casein and its Industrial Applications with Special Reference to Canada.
3. Sutermeister, E.: *Casein and its Modification by Acids*. Paper Industry, Dezember 1922.
4. — *Casein and Coating Mixtures*. Paper. 23. April 1919.

Sechstes Kapitel.

Kunsthorn (plastische Massen) aus Kasein.

Eine der neuesten, technischen Anwendungen des Kaseins ist die Herstellung von plastischen Stoffen. Aber trotz ihrer Jugend von kaum 35 Jahren repräsentiert sie heute eines der wichtigsten Verbrauchgebiete. Deutschland allein dürfte jährlich etwa 4—5000 Tonnen produzieren und die französische und amerikanische Produktion wird nicht wesentlich geringer sein.

Der Ausdruck „plastische Masse“ darf nicht irreführen, besonders wenn man bedenkt, daß der hier zu besprechende Stoff bei gewöhnlicher Temperatur zweifelsohne kaum plastischer ist als z. B. Holz. Der Name stammt aus der Technik und hängt mit der Verarbeitung zusammen.

Der Begriff „plastische Masse“ ist auf sehr verschiedene Weise definiert worden. Zwei Meinungen sind aber eindeutig und allgemein genug,

um zur Begriffsbildung zu dienen. Man versteht darunter entweder solche Körper, welche während ihres Herstellungsprozesses (häufig unter dem Eindruck von gesteigerter Hitze oder Druck) weich genug werden, um in Formen eingefüllt oder eingedrückt zu werden, oder Stoffe, welche bei gewöhnlichen Temperaturen und Drücken starr sind, aber durch deren Steigerung zur Formfähigkeit erweicht werden. Die hier zu betrachtenden Stoffe fallen unter beide Klassen.

Geschichtliches.

Wie die Fähigkeit des Kaseins, ein plastisches Material zu liefern, entdeckt wurde, und wie sich eine Industrie entwickelte, ist ein recht interessantes Kapitel in der Geschichte der technologischen Chemie. Die ersten Nachrichten dürften in einem deutschen Patent Nr. 32 293 vorliegen, welches Emmery Edwin Childs aus Brooklyn (New York) im Jahre 1885 nahm, und welches ein Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Quarg betraf. Irgendwelche Nachrichten über die Entwicklung dieses Verfahrens, dessen Erfinder die Möglichkeiten wohl nicht durchschaute, sind nicht bekannt.

Nach Karl Wernicke (1) und Eugen Stich (2) herrschte im Jahre 1897 aus Schulkreisen in Deutschland Nachfrage nach einer weißen Schiefertafel. Die große Druckereifirma Edler & Krische in Hannover nahm das Problem auf und versuchte neben vielen anderen Dingen, auch Pappe mit Kasein zu überziehen, allerdings mit unbefriedigendem Erfolge. Krische sicherte sich bei seinen Untersuchungen die Mitarbeit des Chemikers Adolf Spitteler. Diesem gelang es, bei weiteren Arbeiten mit Kaseinüberzügen eine zähe, hornartige, unlösliche Masse zu erzeugen, deren Wichtigkeit den beiden Erfindern ohne weiteres einleuchtete. Sie suchten um Patentschutz nach, und das wichtigste von den ihnen erteilten Patenten, Nr. 127 942, ist die Grundlage des ganzen Verfahrens geworden. An Hand der Erfahrungen von 2 weiteren Jahren ergab sich, daß ein größeres Kapital und ein weiterer Stab von technischen Mitarbeitern Vorbedingung eines Erfolges sei. Sie veranlaßten infolgedessen die Firma Vereinigte Gummiwarenfabriken in Harburg und Wien zur Mitarbeit. 1909 wurden die französischen Patentrechte an die Herren August Pellerin und Leon Orosdi verkauft und für den Stoff die Schutzmarke Galalith eingeführt. Der Ausdruck entstammt dem Griechischen und bedeutet „Milchstein“. 1904 wurden die deutschen und französischen Interessen wieder vereinigt, und zwar unter der Firma „Internationale Galalithgesellschaft Hoff & Co.“. Diese Firma ist wirklich bahnbrechend auf ihrem Gebiete gewesen, und bis zum Ablauf der maßgebenden Patente war sie der einzige Fabrikant. Dies und der Krieg ließen Konkurrenzfabriken entstehen. Aber trotzdem dürfte sie auch heute noch qualitativ und quantitativ an der Spitze dieser wichtigen Industrie stehen. Der

Ausdruck „Galalith“ hat sich, obwohl er ein geschütztes Wortzeichen ist, ebenso eingeführt, wie in anderen Industrien die Ausdrücke „Zelluloid“ und „Linoleum“.

Wie schon bemerkt, wurden nach Ablauf der wichtigsten Patente in aller Welt Fabriken von Kunsthorn aus Kasein errichtet. Zahlreiche von diesen gingen wegen Unterschätzung der Aufgabe ein, einige haben sich aber doch durchsetzen können, wie nachstehende Liste mit den jeweils benutzten Handelsnamen zeigt.

Alle die betreffenden Stoffe bedeuten ein plastisches Material, welches in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften und wahrscheinlich sogar im Herstellungsprozeß dem ursprünglichen Galalith entspricht.

Neolith:	Deutsche Kunsthorn-Ges. m. b. H., Deutschland.
Erinoid:	Erinoid Ltd., England.
Lactoid:	British Xylonite Co. Ltd., England.
Lactolithe:	Cie. Gén. d'Electricité, Frankreich.
Sicalite:	Soc. Industr. de Celluloid, Frankreich.
Oyogalith:	Soc. an. l'Oyonnaxienne, Frankreich.
Zoolite:	Soc. d'Esportazione Polenghi Lombardi, Italien.
Casolith:	Hollandsche Casolith-Werke, Holland.
Akalit:	Akalit-Kunsthornwerke A. G., Deutsch-Österreich.
Glorith:	Schiel & Co., Tschechoslowakei.
Aladdinite:	Aladdinite Comp. Inc., Vereinigte Staaten von Nordamerika.
Erinoid:	Erinoid Comp. of America, Vereinigte Staaten von Nordamerika.
Karolith:	Karolith Comp., Vereinigte Staaten von Nordamerika.
Kyloid:	Kyloid Comp., Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Zur Frage der Fehlschläge muß noch folgendes bemerkt werden: Die geistige Arbeit deutscher Chemiker wurde vor dem Kriege überall im Ausland, besonders auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, sehr hoch geschätzt, und es fanden sich Kapitalisten, welche Zehntausende von Mark ausgaben, nur weil Deutsche mit der Behauptung zu ihnen kamen, sie wüßten alles, auch die neuesten Geheimnisse über die Herstellung von plastischen Massen aus Kasein. Gewöhnlich wurde behauptet, daß die Information mehr oder weniger direkt von der Internationalen Galalith-Gesellschaft herrühre. Die betreffenden Unternehmungen sind ausnahmslos eingegangen. Ihr Fehler lag in der Überschätzung von chemischen Formeln und Prozeßbeschreibungen, die sie für erfolgreiche Fabrikation als ausreichend und allen anderen Leuten als unbekannt ansahen. In Wirklichkeit war das angebliche Geheimnis durchaus bekannt bzw. in Druckschriften veröffentlicht bis auf kleine Einzelheiten, die natürlich in jedem Betrieb je nach dessen Verhältnissen neu ausgearbeitet werden mußten. Das, was in solchen Fällen zum Erfolge notwendig war und ist, ist nicht die Anwendung einer Formel oder diese selbst, sondern die technische Fähigkeit. Der amerikanische Verfasser betont mit Stolz, daß von vier in Amerika erfolgreich arbeitenden Firmen drei auf Grund eigener Versuche ihre Technik selbst aus-

gearbeitet haben und daß nur eine Firma das Verfahren von ihrer europäischen Schwestergesellschaft durch deren Techniker einführen ließ.

Herstellungsverfahren.

Man hat im allgemeinen zwei verschiedene Verfahren zu unterscheiden: das nasse und das trockene. Beider Leistungsfähigkeit beruht darauf, daß die Kaseinmasse durch ein sog. Härtemittel zum Schlusse elastisch und unlöslich gemacht wird. Der prinzipielle Unterschied zwischen ihnen ist, daß man beim nassen Verfahren das Kasein zunächst in Lösung bringt, was beim trocknen unterbleibt. Für ersteres verwandte man von vornherein Säurekaseine. Diese sind in Alkalien besser löslich; und unabhängig von der Art des Kaseins, von dem man ausgeht, ergibt die Fällung mittelst Säure aus seinen Lösungen immer ein Säurekasein. Für den trockenen Prozeß zeigte es sich, daß Labkasein besser zu verarbeiten ist und so wird bei diesem, dem neueren und besseren Verfahren, ganz allgemein Labkasein verwendet.

Um ein vollständig klares, transparentes Kunsthorn zu erhalten, welches nicht nur durchscheint, muß man das Kasein einer Sonderbehandlung unterziehen. Die Annalen der Patentämter enthalten hierüber viele Vorschläge. Spitteler (3) ließ sich ein Verfahren patentieren, die alkalische Lösung des Kaseins mit überschüssigem, kaustischem Alkali zu behandeln. Wenn man das Ganze stehen läßt, scheidet sich etwas feste Masse aus; es hinterbleibt eine vollständig klare Lösung, aus der man transparentes Kunsthorn gewinnen kann. Reithoffers (4) Patent betrifft ein Verfahren, in welchem Magermilch mit kalzinierter Soda behandelt wird, worauf man sie zentrifugiert und das Kasein mit Säure aus der klargewordenen Milch ausfällt. Auch hieraus soll man transparentes Kunsthorn erhalten. Bartels hat mehrere Patente, die zum gleichen Ziel führen sollen. Durch mechanisches Verreiben frisch gefällten Quarges soll man die Schichtstruktur (5) beseitigen können, und wenn man pulverisiertes Kasein in einem besonderen Apparat mit Alkohol, Benzol oder einer Mischung dieser beiden extrahiert (6), soll es gelingen, die letzten Spuren von Fett zu entfernen. Alle diese Methoden dürften in neuester Zeit in der Industrie durch wesentlich einfachere Arbeitsweisen verdrängt sein. Man nimmt darauf Rücksicht, daß Kasein ein Kolloidstoff ist und infolgedessen durch Anwesenheit kleiner Mengen bestimmter Stoffe Fällungs- resp. Klärungsreaktionen möglich sind.

Das anfangs erwähnte entscheidende Patent von Krische und Spitteler schrieb vor, daß das Kasein in Alkali gelöst, dann mit Säure gefällt und die gepreßte Masse schließlich mit Formaldehyd behandelt werden sollte. Am Anfang der Industrie stand also ein neues Verfahren und nach diesem wurde im allgemeinen während der ersten Jahre von allen Herstellern gearbeitet. Von Wolter (7) rührt eine scheinbar Einzel-

heiten bringende Beschreibung her; aber der Fachmann sieht doch, daß er den Prozeß nicht selbst aus erster Hand kannte, da gewisse Einzelheiten zweifelhaft sind. Das gilt übrigens für die meisten Beschreibungen, namentlich für die Angaben in der Patentliteratur.

Die Hauptpunkte des nassen Verfahrens von Krische und Spitteler sind die folgenden:

Ein saures Kasein, und zwar am besten ein mit Salzsäure gefälltes, wird in einer 2—5%igen Alkalilösung aufgelöst. Die Konzentration hängt von der Natur des Alkalis ab. Von kaustischen Alkalien nimmt man 2%, von Borax und Karbonaten 5%. Farbstoffe, Füller usw. werden sorgfältig in die Kaseinlösung hineingerührt. Dann wird unter weiterem, gutem Umrühren verdünnte, kalte Säure zugegeben. Der entstehende Niederschlag wird kurz abgepreßt, um den größten Teil des Wassers zu entfernen und kommt dann in eine Form, die mit Hilfe einer hydraulischen Presse unter einen Druck von mindestens 35 kg je Quadratcentimeter gesetzt werden kann. Dann werden die Formen mit Niederdruckdampf erhitzt, obwohl auch in der Kälte dasselbe Resultat erzielt wird, wenn man nur lange genug preßt. Bei Hitzeanwendung und falls weder Farbkörper noch Füllmittel zugesetzt waren, wird der helle Quarg je nach Dicke der Platte in 1—12 Stunden zu einer strohgelben bis bräunlichen Masse umgewandelt. Diese kommt dann aus der Form und geht in das Formaldehydbad zur Härtung.

Der Hauptsache nach ist der Härteprozeß eine Reaktion zwischen Kasein und Formaldehyd. Infolgedessen ist es erforderlich, daß die Formaldehydlösung die Kaseintafel oder den Kaseinstab völlig durchdringt; die Härtezeit hängt also ebenfalls von der Dicke des zu behandelnden Stückes ab und schwankt in der Praxis zwischen 2 Wochen und 6 Monaten. Über die zweckmäßigste Konzentration des Formaldehydes widersprechen die Literaturangaben einander. Clement und Rivière empfehlen 35—45%, Eugen Stich (8) verlangt nicht über 35%, Hans Blücher konstatiert, daß zuverlässige Angaben nicht vorliegen; dies ist auch die Meinung des Verfassers. Offenbar kommt es dabei auf die persönliche Einstellung und die jeweiligen Verhältnisse an, doch scheint 35% eine ziemlich hohe Konzentration zu sein. Übereinstimmung herrscht darüber, daß man die Lösung kontrollieren muß, um ihre Konzentration gleichmäßig zu halten, wobei besonders etwaige Ausscheidung von Paraformaldehyd zu berücksichtigen ist. Es wird ferner empfohlen, den Raum mit den Formaldehydgefäßen sorgfältig zu lüften und den Arbeitern Gummihandschuhe zu geben. Abgesehen von den direkten, unangenehmen Reizwirkungen auf Nase und Augen hat Formaldehyd noch eine ganz bestimmte physiologische Einwirkung auf Menschen, die damit zu tun haben: es bewirkt Hautentzündungen, Kehlkopfreizung und nervöse Erschöpfung. Selbstverständlich muß

man auch vermeiden, daß Formaldehyddämpfe mit Kaseinrohstoff und Kaseinhalbfabrikaten in Berührung kommen.

Nach vollständiger Härtung überläßt man das Material der Reifung, einem ebenfalls langsamen Prozeß, der etwa die gleiche Dauer beansprucht wie die Härtung. Mäßige, sorgfältig beobachtete Erwärmung unterstützt dabei. Sie muß aber sehr allmählich angewendet werden, und die Temperatur darf niemals 45° C überschreiten, weil das Kunsthorn sonst leicht brüchig wird.

Paul W. F. G. Betts (9) beschreibt eine andere, interessante Arbeitsweise: Er löst 10 % Säurekasein in einer 2%igen Ammoniaklösung auf. Nach Zugabe der Farbstoffe und Füller wird verdünnte Formaldehydlösung zugegeben — und zwar mehr als zur Neutralisierung des Ammoniaks nötig wäre — und das Ganze tüchtig gerührt. Die Masse koaguliert bald im ganzen, unter Bildung einer weißen Gallerte, falls keine Farbkörper zugesetzt waren. Sie bleibt dann einige Stunden stehen, wird zähe und schwammig, so daß man die Hauptmenge der Flüssigkeit leicht, z. B. in einer Handspindelpresse, beseitigen kann. Die halbtrockene Fällung kommt dann, wie oben beschrieben, in die hydraulische Presse, nur braucht das Formstück nicht noch einmal mit Formaldehyd gehärtet zu werden; es unterliegt nur der Reifung.

Nachstehende Liste derjenigen Patente, welche die Herstellung plastischer Massen aus Kasein nach dem nassen Verfahren betreffen, will durchaus nicht vollständig sein. Sie enthält aber die wichtigsten von ihnen und gibt darum eine gute Anschauung von dem Verfahren und den dabei vorgeschlagenen Abänderungen.

	D.R.P.	115 681	Adolf Spitteler.	
	„	127 942	Krische & Spitteler.	
	„	201 214	Julius Kathe.	
	„	216 215	Julius Kathe.	
	„	240 249	Hans Stephan.	
	„	240 584	Lebreil & Desgeorge.	
	„	264 567	Hans Stephan.	
	„	292 282	Edmund Zillich.	
	Britisches Pat.	2027/1910	Lebreil & Desgeorge.	
	„	„	169 405	Francis G. Maries.
	Franz. Pat.	361 896	Lebreil & Desgeorge.	
	„	„	425 204	Soc. An. Franç. de Chimie Ind.
	„	„	450 635	Franz Thomas.
	Österr. Pat.	46 988	Lebreil & Desgeorge.	
	U.S.A. Pat.	893 129	Paul W. F. G. Betts.	
	„	„	1 023 022	Lebreil & Desgeorge.
	„	„	1 031 814	Lebreil & Desgeorge.
	„	„	1 112 297	L. L. T. Labbe.
	„	„	1 159 878	Franz Thomas.
	„	„	1 159 879	Franz Thomas.
	„	„	1 360 356	Harry P. Bassett.
	„	„	1 452 086	Francis G. Maries.
	„	„	1 511 003	D. C. Polden.

Pufahls (10) Meinung, daß nach dem nassen Verfahren hergestelltes Kunsthorn ziemlich brüchig ist, scheint allgemein geteilt zu werden. Ein anderer Nachteil ist, daß die Herstellung komplizierter ist und langsamer verläuft als beim trockenen Prozeß, was eine Verteuerung bedingt. Infolgedessen ist er so gut wie vollständig zugunsten des neueren, besseren und wirtschaftlicheren, trockenen Verfahrens aufgegeben. Erwähnt sei nur eine denkbare Abänderung des nassen Verfahrens, nämlich der Ausgang direkt vom Quarg. Wir verweisen auf die Patente von Erasmus (11), Viktor Schulze (12), Holland, Zijde Mij (13), Pozzi und Tandelli (14). Wenn das Verfahren vielleicht auch an und für sich gut arbeitet, wird es doch niemals große Bedeutung erringen können. Es ist zu schwierig, Quarg unverdorben zu halten und ferner die Bedürfnisse der Kunsthornherstellung auf die Belieferung mit Magermilch einzustellen, welche je nach Jahreszeit und Gegend schwankt.

Wie erwähnt, wird beim trockenen Verfahren zur Herstellung von Kunsthorn das Labkasein dem Säurekasein vorgezogen, und zwar weil es ein gleichmäßiger gefärbtes und festeres Endprodukt liefert. Die Herstellung des Labkaseins ist in Kapitel III ausführlich besprochen worden. Doch sollen im nachstehenden einige kurze Angaben über diejenigen Eigenschaften gemacht werden, welche bei der Verarbeitung von Kunsthorn wichtig sind. (Wer zuerst Labkasein mit Bewußtsein als solches eingeführt hat, ist schwer festzustellen. Die älteren Patente sprechen von Kasein ohne nähere Angaben und verstehen darunter jedes Kasein unter Umständen sogar Quarg. Erst 1911 im D.R.P. 263 027 wird es zuerst erwähnt.)

Ein gutes Labkasein soll sorgfältig aus frischer, süßer Magermilch hergestellt sein und 7,5–8% Asche enthalten, die fast vollständig aus Kalk und Phosphorsäure besteht. Niedrigerer Aschegehalt zeigt, daß die Milch sauer war; ein höherer verrät die Gegenwart von anorganischen Verunreinigungen. Der Fettgehalt sollte wesentlich unter 0,5% liegen. Feuchtigkeit schwankt zwischen 7,5 und 9,5%. Reaktion gegen Lackmus soll fast neutral sein und im übrigen muß es geruch- und geschmacklos und recht weiß in der Farbe sein. Selbstverständlich dürfen irgendwelche Fremdstoffe, wie Stückchen von Holz, Metall, Steine, sowie Insekten nicht darin sein, denn sie beweisen sorglose Behandlung.

Soweit das Kasein nicht schon in der Fabrik gemahlen wird, kommt es in der körnigen Form an, in der es den Trockenofen verläßt. Es muß so fein gemahlen werden, daß es mindestens ein 20 Maschensieb (DIN Nr. 6), besser aber ein 30 Maschen- bzw. 40 Maschensieb (DIN Nr. 10 bzw. Nr. 14) völlig durchläuft. Zur Mahlung kann man mehrere Arten Maschinen erfolgreich verwenden: entweder eine Walzenmühle mit einer Reihe von gerieften Walzen, wie man sie in den Mehlmühlen verwendet oder einen Desintegrator. Es werden auch Porzellan- und

Flintsteinmühlen empfohlen, aber bei ihrem Gebrauch muß man den Arbeitsgang sehr sorgfältig kontrollieren und das Mahlgut prüfen, um sicher zu sein, daß kein Mineralstaub darin ist. Die Gegenwart des letzteren würde aus dem Kasein nur minderwertige Kunsthorngegenstände zu machen erlauben, da man keinen Hochglanz erzeugen kann. Wenn Kasein unsorgfältig gehandhabt wird, enthält es wohl auch Stückchen von Steinen, Holz oder Metall. Um damit arbeiten zu können, muß man sich der kostspieligen und unangenehmen Arbeit des Auslesens von Hand unterziehen. Es ist also zweckmäßiger, die Quelle der Verunreinigung zu suchen bzw. das Kasein nur von durchaus zuverlässiger Seite zu beziehen. Siebung des gemahlten Kaseins ist eine weitere Vorsichtsmaßnahme und zugleich eine Kontrolle der Mahlung.

Für die Mischung ist der Maschinentyp verhältnismäßig gleichgültig, wenn nur dafür gesorgt wird, daß das Pulver um- und umgewälzt wird und daß keine toten Stellen bleiben, an denen es ungestört liegen bleibt. Die Maschine darf ferner die Mischung nicht unter Entwicklung übermäßigen Staubes verarbeiten; denn die ganze Arbeit geschieht an einem trockenen oder fast trockenen Pulver. Blücher gibt in seinem Werk „Plastische Massen“ auf S. 30—39 eine gute Zusammenstellung über Mischvorrichtungen. Gewisse Maschinen, die auch zum Mischen von Teig Verwendung finden, geben gute Resultate. Für Einzelteile ist von verschiedenen Erfindern um Patentschutz nachgesucht worden. So erhielt Alfred Kohner (15) ein Patent für eine Vorrichtung, mit der das Wasser in Form von Dampf oder Nebel in das Kaseinpulver eingespritzt werden kann. Julius Kathe (16) erhielt ebenfalls ein Patent auf die Behandlung des gemahlten Kaseins mit Wasserdampf. Derartige Maßnahmen sind theoretisch richtig. Aber wie sie in der Praxis arbeiten, ist ein anderes Kapitel.

Der Wassergehalt schwankt zwischen 20—42% nach Boerma (17) und Bartels (18) und bis zu 45% und darüber nach einem Patent der Deutschen Kunsthorn-Gesellschaft (19). Zusammen mit dem Wasser löst bzw. mischt man die Füllmittel und Anilinfarben, um opakes oder gefärbtes Kunsthorn herzustellen und ferner ein Weichmachungsmittel. Wenn weder Füllmittel noch Farben zugegeben werden, erhält man ein cremefarbiges, durchscheinendes Kunsthorn, welches im Handel mit „blond“ bezeichnet wird. Als Füllmittel benutzt man im allgemeinen für Weiß und undurchsichtiges Bunt trockene, feingemahlene Farben, wie man sie auch in der Maltechnik verwendet. Mit Bronzepulver erhält man metallglänzende Effekte: Gold, Silber, Kupfer. Wenn man durchsichtigem oder durchscheinendem Kunsthorn zur Färbung Anilinfarben zufügt, muß man die sog. sauren Farben verwenden, damit sie bei der nachfolgenden Formaldehydbehandlung unverändert bleiben.

Das sog. Weichmachungsmittel scheint hauptsächlich die Umwandlung des Pulvers in eine homogene, plastische Masse unterstützen zu

sollen. Pufahl (10) weist allerdings darauf hin, daß ein gewisser Gehalt an Glycerin (20) auch die Elastizität des Endproduktes erhöht, was zweifelsohne richtig ist. Als Weichmachungsmittel bzw. Plastifizierungsmittel werden außer Glycerin zahlreiche Körper der organischen Chemie empfohlen, z. B. Alpha- und Betanaphthol (21), Benzoesäure, Karbolsäure (22), Anilinöl, Azetanilid (23), sulfuriertes Rizinusöl [Türkischrotöl (24)], Essigsäure (25), 20%iges Ammoniak (26) usw. In dem entsprechenden Kapitel von „Matières Plastiques-Soies Artificielles“ sind noch Amine und Amide sowohl der fetten wie der aromatischen Reihe, Harnstoffsubstitutionsprodukte, Kampfer und Glycerin, sulfurierte Fettsäuren, Phenol- und Kresolester, Mischungen von Glycerin und Ammoniak, Phenol und Chlorzink genannt.

Nach Bartels (27) saugt die feinpulverige Kaseinmasse das Mischwasser schnell auf und bleibt auch nachher pulverig. Während der Mischarbeit wird im Pulver merkbare Wärme entwickelt, die sog. Adsorptionswärme. Wenn die Mischung nicht richtig erfolgt, entweder weil der Mischer vom falschen Typus ist oder weil der Prozeß nicht hintereinander durchgeführt wurde, ist es nicht möglich, die weichen Klumpen, die bei der ersten Berührung zwischen Lösung und Pulver entstehen, völlig zu zerteilen; durch die Hitze findet ein teilweises Plastischwerden statt, so daß diese Klumpen völlig zäh werden. Um die Mischung wieder homogen zu machen, muß man die Klumpen absieben, pulverisieren und dem Rest wieder zumischen.

Das nach der Mischung resultierende, trockene Pulver ist, wie das ursprüngliche Kasein, lagerfähig, wenn es trocken gehalten wird. Gegen Nagetiere und Insekten muß man es natürlich auch schützen. Besser ist es aber, das Pulver bald zu verarbeiten, damit nicht Fäulnis einsetzen kann. Nach dem Anonymus A. T. (28) (in einem Artikel über Galalith) muß das Pulver binnen 10–12 Stunden nach der Mischung verarbeitet werden, sonst verdirbt es. Durch Kühlhalten kann man diese Zeit natürlich ausdehnen. Aber wenn seine Zersetzung erst einmal begonnen hat, ist es schwer zu verarbeiten und die Güte des Fabrikates leidet.

Der nächste Schritt zur Herstellung von Kunsthorn ist die Umwandlung des Pulvers in eine plastische Masse, und zwar geschieht dies durch gleichzeitige Einwirkung von Hitze und Druck. Damit ein Stoff von genügender Festigkeit erzielt wird, muß dies durch eine Reibe- oder Fließbewegung des Materials mit bzw. durch sich selbst erreicht werden. Hierzu sind verschiedene Wege vorgeschlagen worden. „A. T.“ empfiehlt erhitze Zylinderpressen mit rotierenden Schnecken, wie man sie in der Gummiindustrie verwendet oder Pressen des Pulvers in einer erhitzten hydraulischen Presse zu einer Platte, welche doppelt so dick ist, wie sie gebraucht wird. Man schneidet sie dann auseinander und preßt die Hälften in Formen von entsprechender Ausdehnung nach. Clement

und Rivière und Hans Blücher empfehlen dampfgeheizte Knetmaschinen, eine Idee, die von Bartels (18) und Plinatus (29) patentiert wurde. Man kann für die mechanische Verarbeitung, d. h. für die Plastifizierung, im Prinzip drei Hauptverfahren unterscheiden:

Das wichtigste und wohl am meisten angewendete ist das mit der Strangpresse (Schneckenpresse: Galalith-Gesellschaft D. R. P. 368 942;

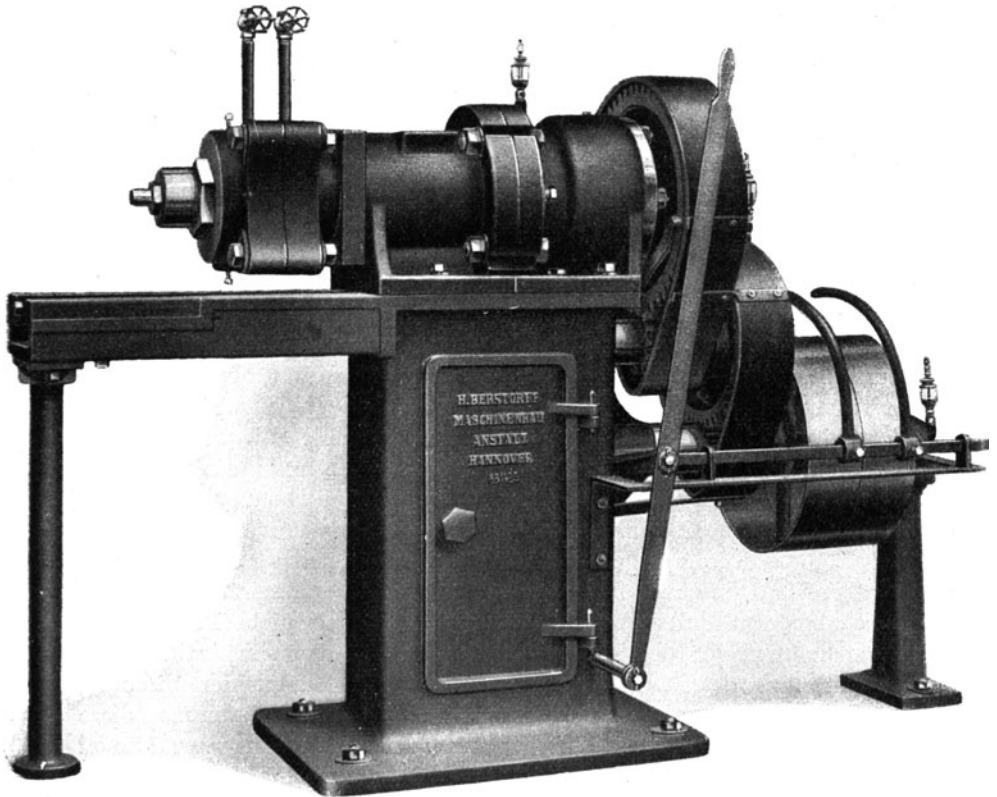


Abb. 22. Strangpresse.

Erinoid Brit. Pat. 107 769). Der Apparat stammt aus der Kautschukindustrie und für die verschiedenen Ausführungsmöglichkeiten sind zahlreiche Patente (31, 32, 33) erteilt worden sowohl an die Hersteller der Maschinen als auch an diejenigen des Kunsthorns.

In einem doppelwandigen Zylinder dreht sich eine Preßschnecke, die das Pulver in einen Kopf preßt, durch dessen enge Öffnung (Düse) das Material in Stabform austritt. Damit der Luftgehalt des trockenen Pulvers nicht mit in den Stab hineingepreßt wird und diesen porös macht, schaltet man Siebe dazwischen. Diese zerteilen das Material sehr

fein und treiben die darin befindliche Luft heraus. Des weiteren wird dabei auch durch den Widerstand der Druck gesteigert, unter Umständen bis auf 300 kg je Quadratcentimeter. Auf diese Weise wird durch intensive innere und äußere Reibung eine Homogenisierung und Plastifizierung der Masse herbeigeführt. Man kann die Wirkung noch verstärken, indem man Stirnfräser gegen die aus den Sieblöchern austretenden Stäbe arbeiten läßt, kann auch Struktureffekte, wie Elfenbeinmaserung, erzielen, indem man Siebscheiben anwendet, deren Löcher verschiedene Durchmesser haben bzw. gegeneinander versetzt stehen. Wichtig ist die Wärmeverteilung beim Preßvorgang. Alle Teile sind daher doppelwandig. Der Zylinder wird gekühlt, der Kopf und das Mundstück erwärmt; die Temperatur dieser Teile schwankt je nach Stabart und -größe zwischen 35 und 60° (Abb. 22 und 23).

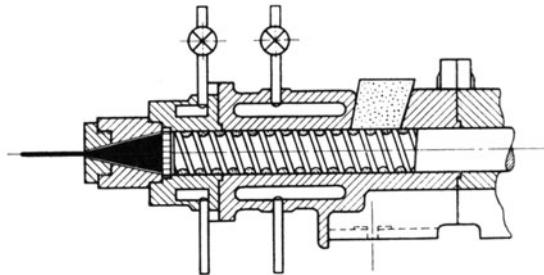


Abb. 23. Schematischer Querschnitt durch den Kopf einer Strangpresse. (Berstorff, Hannover.)

Wenn Stäbe als Endprodukt hergestellt werden sollen, schneidet man sie beim Austritt gleich in die gewünschte Länge (meist 1 m), bringt sie zur Abkühlung in kaltes Wasser und dann in das Härtegefäß. Wenn man Platten herstellen will, wird der plastische Stab in kürzere Stücke geschnitten, die in Tuch gewickelt liegen bleiben, bis sie in die hydraulische Plattenpresse kommen.

Es gibt zahlreiche Patente über Einzelheiten dieser Maschine. Bartels (34) kontrolliert die Größe der Stäbe durch eine Vorrichtung am Mundstück. Bartels und Miech (35) wollen große Blöcke durch direktes Herauspressen erzeugen. Adolf Bähr (36) berücksichtigt den Rückendruck der Schnecke und hält die Pressung auf das Kasein mit Hilfe einer hydraulischen Vorrichtung konstant. Kaiser und Gardels (37) haben eine ähnliche Einrichtung; außerdem durchbohren sie die Schnecke für Kühlwasserzirkulation. Eberhard (38) erzeugt mehrfarbiges Kunsthorn, indem er drei Schnecken plastische Massen in eine Kammer führen läßt, aus der die Mischung durch eine einzige Öffnung mit Hilfe einer vierten Schnecke herausgepreßt wird. Buttfield (39) erreicht dieselbe Wirkung, indem er die Schneckenspindel ausbohrt

und eine beträchtlich kleinere Schnecke in ihr arbeiten läßt, die in dasselbe Kopfstück mündet. In einem Artikel der Zeitschrift *Revue General des Matieres Plastiques*, Januar 1926, S. 41, sind verschiedene Maschinenköpfe, u. a. auch einer mit drei Verteilungssieben, beschrieben.

Die Heißzylinderstrangpresse ist vorzüglich für die laufende Herstellung von Stäben oder Rohren. Für letztere ist nur eine andere Art Mundstück notwendig.

Eine zweite Methode ist das Arbeitsverfahren der Deutschen Kunsthornwerke (Neolith D.R.P. 317 721) (30). Ein verhältnismäßig feuchtes Material mit bis zu 45% Wasser wird auf heißen Walzen durchgearbeitet, bis die Plastifizierung durchgeführt ist; gleichzeitig wird auch das Wasser im erforderlichen Maße verdunstet. Aus den dabei erhaltenen Fellen werden in hydraulischen Pressen Platten hergestellt. Man kann evtl. auch die einzelnen bei den Walzen erhaltenen Felle zu ganzen Blöcken zusammenpressen (Oyogalith der Société Oyonaxienne).

Die dritte Arbeitsmethode stellt die direkte Verpressung von Pulver in geeigneten hydraulischen Pressen und Preßkoffern, ebenfalls unter Wärmezuführung, dar (Akalitverfahren D.R.P. 381 104). Ein derartiges Verfahren hat gegenüber der Strangpresse zwei Nachteile: Hauptsächlich, daß der Arbeitsgang unterbrochen wird und nicht ununterbrochen vor sich geht, da man den Zylinder mit einer bestimmten Menge Material füllen, auspressen und wieder befüllen muß, wobei natürlich die Pressung unterbrochen wird, während man neu füllt. Ferner wird dabei der Rohstoff nur erweicht und gepreßt, wogegen die Strangpresse mit ihrer Schraube während des Pressens das Material in sich durcharbeitet. Man sollte an Stelle des Pulvers geknetete Stücke Kunsthorn in die hydraulische Presse geben, dann erhält man feste Fabrikate; aber das bedeutet einen weiteren Arbeitsgang.

Wie man sieht, kennt die Technik zur Plattenherstellung drei Methoden:

1. die Pressung aus vorplastizierten Stäben,
2. die Pressung direkt aus dem Pulver, und
3. die Herstellung durch Zerschneiden von Blöcken.

Die übliche Plattengröße ist 16 × 20 Zoll (40 × 50 cm), entsprechend den ursprünglichen Lieferungen der Internationalen Galalithgesellschaft, denen sich die Industrie im allgemeinen angeschlossen hat.

Mit Rücksicht auf das Schrumpfen beim Trocknen usw. haben die Preßformen meist eine lichte Weite von 440 × 550 mm; entsprechend muß man einen Aufschlag für die Plattendicke vorsehen. Sie bestehen z. B. aus 3 mm starkem Hochglanzstahlblech oder aus Duraluminiumblech mit stahlbandverstärktem Rand von entsprechender Höhe. Um ganz gleichmäßige Platten zu erzielen, werden die zur Füllung dienenden Stabenden usw. genau entsprechend den gewünschten Maßen eingewogen.

Die Dickenabweichung der fertigen Platten soll nämlich höchstens 0,5 mm betragen.

Die gefüllten Formen kommen in eine Etagenpresse laut Abb. 24, wo sie bei 80/90° C und allmählich bis auf 140 kg je Quadratcentimeter gesteigerten Druck eingepreßt werden. Nach etwa 6—10 Min. wird der Heizdampf abgestellt und nach einigen weiteren Minuten Kühlwasser zugeführt; man hält dabei noch vollen Druck. Erst nach völligem Abkühlen läßt man ihn absinken und entnimmt schließlich die Platten zur Nachbehandlung.

In derselben Anlage kann man auch Pulver zu Platten pressen, doch ist dies im allgemeinen nicht vorteilhaft; die Festigkeit und die Musterungsmöglichkeit ist viel geringer.

Wo man auf ganz genaue, gleichmäßige Plattenstärke Wert legt, benutzt man den dritten Weg: man preßt auf Spezialkopperpressen Blöcke, am besten aus plastifiziertem Material, und schneidet daraus dünne Scheiben. Zur Blockbildung dient eine Presse gemäß Abb. 25, die z. B. Blöcke von 440 × 550 mm bis zu einer Höhe von 200 mm preßt unter Anwendung von Drucken bis zu 200 kg je Quadratcentimeter. Die Konstruktion bietet

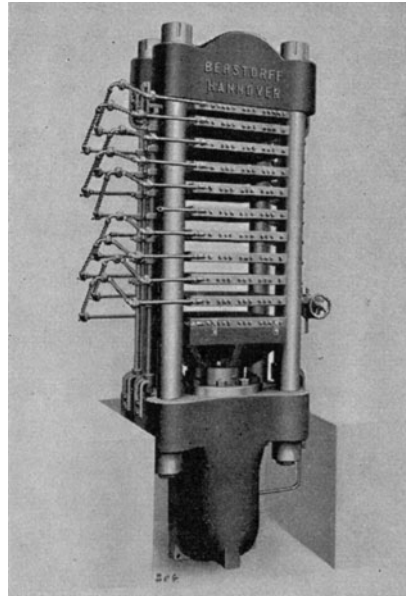


Abb. 24.

durchaus Schutz gegen Schiefpressen und ungleichmäßige Erwärmung. Die fertigen Blöcke werden auf der in Abb. 26 dargestellten Schneidmaschine durch ein Messer zerlegt. Durch eine besondere Feinbewegung kann man die Stärke in einer Genauigkeit von 0,025 mm festhalten.

Als Vorteile dieser Arbeitsweise werden gerühmt:

1. gleichmäßige Stärke der geschnittenen Platten, also Ersparnis an Nachschleifarbeit,

2. Materialersparnis, da kein Abfall,

3. außerordentlich große Variationsmöglichkeit bei der Musterung.

Bemerkt sei noch, daß mit Rundmessern aus den Blöcken auch Stäbe geschnitten werden können.

Streifige Musterungen werden wie folgt erzielt: Für Hornimitation erzeugt man zunächst dunkles Material, entweder in der Strangpresse

oder aus Pulver in der Plattenpresse und schneidet daraus Würfel von etwa 3 mm Kantenlänge, die je nach Musterart getrocknet werden.

Je scharfrandiger die Flecke ausfallen sollen, desto trockener muß die Einlage sein, die man mit der vorgemischten helleren Grundmasse wie üblich verarbeitet.

Künstliches Schildpatt wird analog hergestellt, nur müssen dunkle Einlage und helle Grundmasse transparent sein. Die Musterung wird weniger regelmäßig, wenn man zur Durcharbeit Kalander verwendet.

Lapislazuli, Jade und ähnliche Musterungen erhält man durch Zusammenpressen entsprechend geformter und gefärbter Mosaikteilchen.

Marmorierung ergibt sich, wenn man die Einlage verhältnismäßig weich hält, so daß sie beim Durcharbeiten am Fließen teilnimmt.

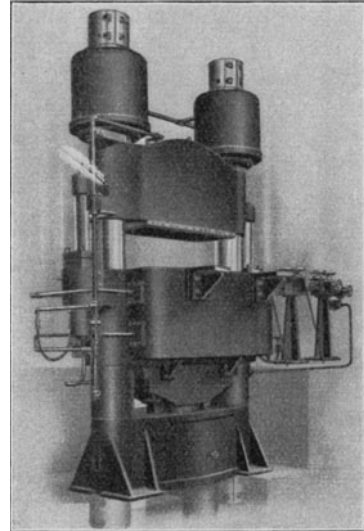


Abb. 25. Kofferpresse.
(G. Stempelkamp u. Co., Krefeld.)

Büffelung ist eine hornähnliche Maserung, die durch entsprechende

Variierung der Farben von Einlage und Grundmasse erhalten wird. Hierbei verdient das durch Brit. Patent 354 837 geschützte Verfahren der Erinoid-Gesellschaft Interesse. Zwei evtl. verschieden gefärbte

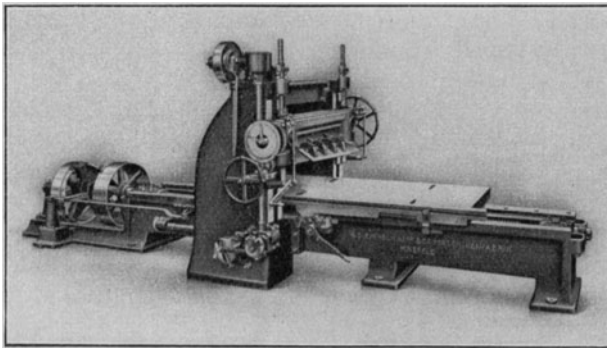


Abb. 26. Schneidmaschine mit ziehendem Schnitt. (G. Stempelkamp u. Co., Krefeld.)

Sorten Kunsthorn werden durch eine Schlitzscheibe besonderer Konstruktion in Bandform übergeführt und nachträglich miteinander vereinigt. Man erhält ausgezeichnete Elfenbeinstruktur oder eigenartige Farb- bzw. Irisierungskombinationen.

In allen vorstehend erwähnten Fällen der Änderung, Streckung, Streifung ist natürlich nachträgliche Abänderung der einmal erzeugten Muster nicht mehr möglich.

Um die Tafeln, Stäbe oder Rohre in das Formaldehydbad bringen zu können, setzt man sie in zweckmäßige Rahmen, die sie nicht nur festhalten, sondern auch der Härteflüssigkeit freien Umlauf geben. Damit man den Fortschritt des Härtens, d. h. das Eindringen des Formaldehydes, von Zeit zu Zeit nachprüfen kann, müssen diese Rahmen leicht zu heben und zu senken sein. Eine einfache Prüfmethode besteht darin, daß man von dem durch das Bad befeuchteten und weichen Rohstoff ein Stück abschneidet und an der Luft trocknen läßt. Wenn die Härtung noch unvollständig ist, sieht man schon nach wenigen Stunden die Ungleichmäßigkeit. Die zur vollständigen Durchdringung erforderliche Zeit schwankt, wie bei dem nassen Verfahren, zwischen 2 Wochen und 6 Monaten; sie hängt von der Dicke des Kunstornes und von der Konzentration und Temperatur der Formaldehydlösung ab. Der Härteprozeß ist die schwierigste Periode beim erfolgreichen Herstellen von plastischem Material aus Kasein und verlangt daher sehr sorgfältige Kontrolle. Mit Rücksicht darauf, daß man über die Natur der Reaktion zwischen Kasein und Formaldehyd eigentlich noch nichts weiß, ist dies sehr schwierig. Die bisher bekannt gegebenen Methoden sind verhältnismäßig roh. Erst neuerdings lernte man durch Haupt und Wächtler (40) die optische Methode von Wächtler (41) auf die Kontrolle der Härtung anzuwenden. Durch dieses Verfahren soll es möglich sein, Ungleichmäßigkeiten durch Ringe festzustellen, welche sich infolge verschiedener Absorption oder Diffusion im polarisierten Lichte zeigen. Mit einer derartig zuverlässigen Methode zur Aufdeckung solcher Differenzen könnte man ihre Ursachen besser studieren und ihre Kontrolle, vielleicht sogar auch ihre Beseitigung, erreichen; allerdings kommen Obrist und Manfred (42) zu anderen Schlüssen. Wenn einmal in der Knetungsperiode vollständige Gleichmäßigkeit erreicht ist, kann sie auch während des Härte- und des Reifestadiums aufrechterhalten werden. Das Material wird dann zum großen Teil von inneren Spannungen und Beanspruchungen frei sein; es wird weniger Verlust durch Platzen und dgl. eintreten und die Festigkeit des Endproduktes wird gleichmäßiger sein.

Für das Härten werden in der Literatur noch zwei andere Methoden beschrieben: Stich (43) sagt, daß die Verwendung von gasförmigem Formaldehyd gute Resultate gäbe aber zur Anwendung im großen unzuweckmäßig sei. Bartels (18) und Bartels und Miech (35) empfehlen, dem Kaseinpulver vor der Umwandlung in den plastischen Zustand Hexamethylentetramin zuzugeben, Morin (44) empfiehlt in ähnlicher Art Trioxymethylen zu verwenden. Plinatus (29) will Härtemittel wie Aldehyde, Chromsalze, Tannin im Vakuum in die Kasein-

masse kneten; Winkler (45) empfiehlt ebenfalls Chromsalze und Tannin. Lebreil und Desgeorge (46) raten, zum Kasein geringe Mengen von Azeton oder dessen Homologen oder Derivaten zuzumischen. Nach Zillich (47) soll Wasserstoffsperoxyd an Stelle von Formaldehyd das Material härten, ohne daß es schrumpft oder sich zieht. Soweit bekannt, haben diese Vorschläge alle nur theoretisches Interesse gehabt; nach wie vor dient zur Härtung von Kaseinkunsthorn verdünnte Formaldehydlösung. Wieweit die neuerdings vorgeschlagenen Chemikalien wie Glyoxal (48) und dessen Derivate (49), z. B. Glyoxylazetale und Glyoxalarnstoff sowie Azetamid, Formamid (50) usw. vorteilhafter sind, muß die Zukunft lehren. Jedenfalls ergibt das Studium der Patentliteratur des In- und Auslandes, daß mit Formaldehyd allein offenbar noch nicht das seitens der Fabrikanten gewünschte Optimum erreicht wird. Einen interessanten Versuch stellt vielleicht die Anwendung des Formaldehydes in Kombination mit hydroaromatischen Alkoholen (51) usw. dar.

Die Reifung, der das Kunsthorn nach der Härtung unterzogen werden muß, besteht hauptsächlich in der Entfernung der überschüssigen Feuchtigkeit. Der Normalgehalt ist etwa 8–10%. Wie schon beim nassen Verfahren erwähnt, kann man die Wasserverdunstung durch Erwärmen unterstützen. Aber auch in diesem Falle ist es notwendig, nur mäßige Hitze anzuwenden und sie ganz langsam zur Anwendung zu bringen. Man muß bedenken, daß die Feuchtigkeit im Innern, namentlich bei Stäben, einen beträchtlichen Weg durch den Stoff selbst hindurch zurücklegen muß, bevor sie entweichen kann. Wenn man die Außenseite zu schnell trocknet, sind Spannungen und Zerrungen unvermeidlich; sie führen entweder sofort zum Bruch, oder sie bewirken einen Zustand von Unausgeglichenheit, der die Substanz brüchig macht, ähnlich, wie es bei nicht angelassenem Glas der Fall ist. Die oben erwähnte optische Prüfmethode von Wächtler (41) könnte bei der Trocknungskontrolle von besonders großem Wert sein, indem sie hilft, die Trocknungsgeschwindigkeit so zu regulieren, daß möglichsame Gleichmäßigkeit innerhalb des ganzen Querschnittes herrscht.

Während des Trocknens und Reifens wirkt sich das Material mehr oder weniger. Dies gilt besonders für Platten, die sogar, bevor man sie auf Lager geben kann, gerade gerichtet werden müssen. Dies geschieht in hydraulischen Niederdruckpressen, in denen man die Platten zwischen dampferhitzten Oberflächen schwach erwärmt, bis sie biegsam werden. Dann werden die Pressen geschlossen, und durch zirkulierendes, kaltes Wasser kühlt man die Platten, bis man sie durchaus flach und eben herausnehmen kann. Sie bleiben so, wenn sie richtig gereift sind, bis sie durch äußeren Druck oder klimatische Einflüsse wieder aus der Form gebracht werden. Wenn die Stäbe einen bis auf einige hundertstel Millimeter genauen Durchmesser haben müssen, ist es nötig, sie zu

schleifen; das gleiche gilt, wenn die Platten absolut gleichmäßige Stärke haben sollen.

Außer den plastischen Massen, die nur oder der Hauptsache nach aus Kasein bestehen, gibt es noch eine Anzahl von solchen, die aus Kasein durch Zugabe anderer plastischer Stoffe gebildet werden. Nachstehende Tafel nennt einige der in Deutschland hierfür erteilten Patente.

Es gibt ferner zahlreiche Patent- und Zeitschriftenliteratur, welche sich mit der Verarbeitung anderer Eiweißkörper in der gleichen Weise, wie es mit dem Kasein geschieht, beschäftigen. Zwei davon verdienen vielleicht eine gewisse Beachtung: Hefe (52) bzw. Heferückstände, aus denen man in Deutschland eine Zeitlang unter dem Namen „Ernolith“ ein Produkt mit ähnlichen Eigenschaften wie Galalith erzeugte, und ferner das Sojabohnenmehl (53) bzw. die Rückstände aus der Sojaölfabrikation, häufig, wenn auch irrig, als „Sojakasein“ bezeichnet.

Kasein mit Phenolen	D.R.P. 280 648
„ „ Gelatine	„ 225 259
„ „ Gelatine	„ 281 541
„ „ Zellulose	„ 138 783
„ „ Zellulose	„ 174 877
„ „ Zelluloid	„ 457 235
„ „ Kaolin	„ 351 440

Chemie des Prozesses.

Wenn wir uns überlegen, woher es kommt, daß man aus dem trockenen, körnigen Kasein, welches brüchig und löslich ist, ein elastisches, unlösliches Kunsthorn herstellen kann, begegnen wir gleich zu Anfang Schwierigkeiten. Bevor man die Reaktionen untersuchen kann, muß man wenigstens die reagierenden Stoffe kennen. Der Hauptrohstoff, der an allen Reaktionen teilnimmt, ist Kasein. Was ist nun Kasein?

Auf diese Frage kann man nur eine sehr unvollkommene Antwort geben, die für den Wissenschaftler kaum befriedigender ist als gar keine Antwort. „Mit Kasein bezeichnen wir eine Gruppe von Verbindungen, die aus der Milch stammen und im allgemeinen wie eine einheitliche Substanz reagieren und auch ähnliche Eigenschaften haben.“ Diese Gruppe ändert sich natürlich je nach Vorbehandlung und Herstellung, so daß Eigenschaftsunterschiede bei Säurekasein und Labkasein zu erwarten sind. Veränderungen im Kasein sind trotz gleichem Herstellungsverfahren schon von Schwankungen in der Nahrung der Kühe, den Stammbäumen, dem Klima usw. zu erwarten. Wieweit die Unterschiede tatsächlich bestehen und wie sie sich auf die Reaktionen, die wir studieren oder kontrollieren, auswirken, kann jetzt noch nicht gesagt werden. Es ist nur möglich, festzustellen, daß zahlreiche Anzeichen für derartige Beziehungen zwischen den Veränderungen bestehen und

daß hier ein reiches, großes Arbeitsgebiet für einen geduldigen, genauen Forscher liegt.

Mit ähnlichen Worten drückt sich Bancroft (54) in seinem Kapitel „Eigenschaften der Kolloidlösungen“ aus: „Kasein ist noch nicht so intelligent bearbeitet wie Albumin und infolgedessen sind die Versuchsergebnisse weniger durchsichtig.“ Und ein wenig weiter im gleichen Kapitel: „Wie Albumin wird auch Kasein durch Säuren, Alkalien, alkalische Erden und gewisse Salze in eine scheinbare Lösung übergeführt. Diese sog. Lösungen opalisieren; das Kasein kann durch Ultrafiltration entfernt werden, es ist also nicht in wahrer Lösung.“ Kurz, Kasein ist ein Kolloid und seine Reaktionen und Eigenschaften, ebenso wie die Eigenschaften daraus hergestellter Produkte, sind kolloidaler Natur.

Die erste chemische Reaktion im Verfahren kann eintreten, wenn das Kaseinpulver mit Wasser usw. gemischt wird. Die Reaktion zeigt sich in dem Quellen des Kaseins (Volumenvermehrung) und durch das Freiwerden einer recht beträchtlichen Wärme, der sog. Adsorptionswärme (55, 56). Eine sehr deutliche Folge sieht man in dem zähen Zustand der beim Mischen entstandenen Klumpen, die nicht sofort zerteilt wurden. Möglicherweise ist dies eine Vorstufe für die Bildung der plastischen Masse. Kasein besitzt eine deutliche Tendenz, Wasser zu adsorbieren. Hatschek (57) folgert aus seiner Formel für die Viskosität zweier flüssiger Phasen, daß 1 Volumen Kasein mehr als das 11fache an Wasser bindet. Van Slyke und Publow (58) stellten fest, daß 1 g trockenes Kasein bis zu 1,25 g Wasser aufnimmt. Es ist zuzugeben, daß es sich hier nicht um eine eigentliche chemische Reaktion handelt, sondern nur um eine Adsorptionserscheinung. Man hat ebenso gesagt, daß die Verdünnung von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser oder die Auflösung von fester kaustischer Soda in Wasser keine chemische Reaktion bedeutet, obwohl dabei Hitze entwickelt wird. Bezüglich solcher Fälle kann man zweifeln und Meinungsverschiedenheiten haben, aber bei dem Komplex Kasein-Wasser scheinen uns die Gründe mehr für die chemische Reaktion als gegen sie zu sprechen. (Die in Kapitel II erwähnte Arbeit von Haller gibt vielleicht Fingerzeige, in welcher Richtung weitere Aufklärung gesucht werden kann.) (Vergl. auch (68).)

Die nächste Veränderung tritt ein, wenn die Mischung aus Kasein-Wasser-Weichmachungsmittel der vereinigten Wirkung von Hitze und Druck ausgesetzt und zur plastischen Masse umgewandelt wird. Logischerweise kann man darin die Fortführung und Vervollständigung der eben erwähnten Kasein-Wasserreaktion sehen, wobei das Weichmachungsmittel mitarbeitet. Aber andere, weniger leicht kontrollierbare und verständliche Faktoren spielen auch eine Rolle, vor allen Dingen Unter-

schiede in der Struktur des Kaseins. Man findet z. B., daß sich zwei anscheinend gleiche Kaseine, die man unter möglichst gleichen Bedingungen mit denselben Mengen Wasser usw. mischt und unter denselben Temperatur- und Druckverhältnissen in gleicher Weise plastifiziert, vollständig verschieden verhalten. Das eine Muster wird normal plastisch und geht durch den Fabrikationsgang ohne Schwierigkeiten; das andere zeigt nach irgendeiner Richtung extreme Abweichungen. Es ist vielleicht ganz weich, fast gummiartig, so daß es unter gewöhnlichem Druck viel zu plastisch ist; oder es ist so zäh und widerstrebend, daß es nur mit größter Schwierigkeit, wenn überhaupt, durch die Maschine gebracht wird. Derartig große Abweichungen können durch gewisse Änderungen in der Mischung oder Bearbeitung ausgeglichen werden, aber es wäre natürlich vorteilhaft, von vornherein (d. h. im Augenblick, wo man es kauft) zu wissen, was man von einem Kasein zu erwarten hat. Man müßte eine Konstante kennen, deren Abweichung von der Norm das Kasein bzw. seine Eigenschaften kennzeichnen würde.

Die wichtigste Reaktion ist die des Formaldehydes auf die plastische Masse beim Härteprozeß. Es handelt sich hierbei um eine bestimmte, vollständige Reaktion, die aber in ihrem Chemismus durchaus noch nicht voll verständlich ist. Eine Kaseinverbindung geht in das Härtebad; eine andere, mit ganz anderen Eigenschaften, kommt heraus. Kasein ist in Alkalien löslich, absorbiert in hohem Maße Wasser und wenn verformt und getrocknet, ist es so brüchig und unbeständig wie abgeschrecktes Glas. Die Verbindung aber, welche das Härtebad verläßt, ist in Alkalien unlöslich, hat ein viel geringeres Absorptionsvermögen für Wasser und ist durchaus elastisch. Diese Härtebarkeit durch Formaldehyd (einschließlich seiner anderen Handelsformen Hexamethylentetramin und Trioxymethylen), andere Aldehyde, Chromsalze, Tannin, Azeton usw. scheint eine allgemeine Eigenschaft der Eiweißkörper zu sein. Es wäre interessant und wahrscheinlich auch wertvoll, den Verlauf dieser Reaktion eingehend zu studieren und aufzuzeigen, was vorgeht und welchen Einfluß die Veränderlichen, wie Konzentration, Temperatur usw. auf das Endprodukt haben.

Der Reifungsprozeß kann als die Vervollständigung des Härtens angesehen werden, da er hauptsächlich in der Entfernung des überschüssigen Wassers und Formaldehydes durch mäßige Hitze besteht. Aber dabei muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß nicht zuviel Feuchtigkeit entfernt wird, da Kunsthorn sonst springt oder brüchig wird. Wasserentziehung allein ist keine völlig genügende Erklärung für die Erscheinung, welche den Eindruck eines labilen Gleichgewichtes macht. Aber es ist möglich, daß der Wasserverlust teilweise Veränderungen im Material verursacht, die nun das Gleichgewicht im ganzen stören. Ein Feuchtigkeitsgehalt von 8–10% gilt als normal.

Charakteristische Eigenschaften.

Kunstmassen aus Kasein können nach ihren Eigenschaften im allgemeinen und nach ihrer vermutlichen chemischen Zusammensetzung als künstliches Horn angesehen werden. Sie sind schwer zum Brennen zu bringen, verkohlen eher und geben dabei den charakteristischen Geruch nach verbrannten Haaren, an dem man den organischen Stickstoff erkennt. Mäßige Hitze (90—100° C) erweicht das Kunsthorn etwas aber durchaus nicht so stark wie Nitrozellulosemassen; beim Abkühlen erstarrt es auch viel schneller. Infolgedessen kann man Kaseinkunsthorn zwar bis zu einem gewissen Grade biegen und reliefieren aber nicht in Fassung pressen. Zur Herstellung von Knöpfen z. B. kann man so verfahren, daß man vorher ausgesägte oder ausgestanzte Rondelle in eine doppelwandige, heizbare Form bringt und preßt. Es wird langsam Druck gegeben und genügend Zeit gelassen, damit das Material gleichmäßig erhitzt werden kann, bevor man Volldruck gibt. Dann wird der Dampf abgedreht, Kühlwasser durchgeschickt, und nach Erkaltung kann man der Presse die fertigen Knöpfe entnehmen. Im allgemeinen hat es sich nicht als wirtschaftlich erwiesen, viele kleine Artikel aus ungehärteter, plastischer Masse fertig zu pressen, weil ihre Durchführung durch den Härte- und Reifungsprozeß Schwierigkeiten bereitet. Nur eine Fabrik, die Compagnie Générale d'Electricité de France formt auf diese Weise Lampenschirme der verschiedensten Art. Sie verwendet Aluminiumformen, welche kräftig genug sind, um den verhältnismäßig geringen Preßdruck aufzunehmen, die aber zugleich im Verhältnis zu Stahlformen leichter und billiger zu handhaben sind und wenn aufgebraucht, noch einen ziemlich hohen Schrotwert haben.

Man kann auch zwei oder mehr Platten aus ungehärtetem Kunsthorn zusammenpressen und erhält ein homogenes, evtl. verschiedenfarbiges Material. Die Platten werden in der üblichen Weise hergestellt, zwei oder mehrere kommen in einen Rahmen von geeigneter Stärke und werden zusammengepreßt. Die zu vereinigenden Oberflächen benetzt man mit Kalkmilch (35), einem Film aus feuchtem Kasein (59), oder legt ein dünnes Zelluloidplättchen (60) dazwischen. Die zusammengesetzte Platte wird dann wie sonst gehärtet und nachbehandelt. Auch die Kombination von dünnen Platten und dgl. aus Horn und Galalith (61), die unter der vereinigten Wirkung von Hitze und Druck zusammengeklebt werden, ist patentiert. Es soll dabei die Festigkeit des Hornes mit dem schönen (?) Aussehen des Galaliths kombiniert werden. Etwas Ähnliches will ein anderes Patent (62) erreichen, indem es Zelluloid- oder Zelluloseazetatplatten mit Galalith unter Zwischenschaltung von flüchtigen Lösungsmitteln vereinigt und so ein Material mit der Farbfreudigkeit des Galaliths aber mit wesentlich erhöhter Festigkeit gewinnt.

Durchsichtiges Kunsthorn hat ein spezifisches Gewicht von etwa 1,35. Die undurchsichtigen bzw. gefärbten Sorten sind schwerer, je nach Art und Menge der verwandten Füllmittel. Die Naturfarbe ist ein helles Creme, welches sich gut mit anderen Farben nuancieren läßt. Infolgedessen wird derartige Kunsthorn in zahlreichen Farben, Farbeffekten und Abschattierungen geliefert: in heller Korallenfarbe, in Türkis, Saphir, Amethyst, Jet usw., in verschiedenen Hornarten, Schildpatt, Jade, Bernstein usw., gefleckt und gestreift, ganz nach Wunsch der Mode. Die angewendeten Farbstoffe sind im allgemeinen lichtecht, infolgedessen steht die Farbe und verliert auch im Laufe der Zeit und selbst im Sonnenlicht nichts von ihrer Leuchtkraft.

Die unbeschränkten Möglichkeiten bezüglich der Färbung und die Unbrennbarkeit des Stoffes sind die beiden wichtigsten und in erster Linie ausgenutzten Vorteile des Kaseinkunsthorns. Dazu kommt, daß es verhältnismäßig zähe und fest ist, die Zerreißfestigkeit liegt etwa bei 1000 kg je Quadratcentimeter. Zelluloid ist zwar noch fester, aber die Festigkeit des Kunsthorns genügt in vielen Fällen, namentlich, wo die Nichtbrennbarkeit von Wichtigkeit ist.

Kaseinkunsthorn läßt sich gut maschinell bearbeiten, drehen, bohren, schleifen. Aber es greift die Werkzeuge ziemlich an, weil es ein schlechter Wärmeleiter ist. Die durch die Reibungsarbeit erzeugte Wärme sammelt sich also an der Schneidstelle und muß durch das Werkzeug selbst abgeführt werden. Die Schneidstelle wird daher verhältnismäßig rasch abgenutzt oder stumpf. Infolgedessen wird man zweckmäßigerweise keine Maschine verwenden, bei der das Schneidwerkzeug jedesmal sorgfältig eingerichtet werden muß und ebensowenig ein Schneidwerkzeug, welches schwierig neu zu schleifen ist: hoch gekohlte Stähle geben anscheinend die besten Resultate, aber im einzelnen Falle muß der Versuch entscheiden. Beim Bohren muß man genügend Spielraum vorsehen, den Bohrer selbst nicht überanstrengen und wenn möglich mit einem leichten Wasserstrahl bespülen.

Es ist also klar, daß man, um Kaseinkunsthorn mit Erfolg zu verarbeiten, die anzuwendenden Arbeitsmethoden sorgfältig durchstudieren muß. Oft genug versucht ein Handwerker, Arbeitsmethoden oder Maschinen durchzusetzen, die sich für Zelluloid, Steinnuß, Perlmutter oder dgl. bewährt haben. Unvermeidlich erfolgt dann ein Fehlschlag und der Handwerker hält das Kunsthorn für den Schuldigen. Glückner (63) gibt ein gutes Beispiel über die Folgen eines derartigen Vorgehens, indem er von den Sorgen erzählt, welche die Fabrikanten von Hartgummikämmen in Deutschland hatten, als sie anfangen, mit Galalith zu arbeiten und versuchten, dieses Material wie Hartgummi auf den dafür entworfenen Maschinen zu verarbeiten. Wenn man Kaseinkunsthorn richtig verarbeitet, erhält man erfahrungsgemäß vorzügliche Resultate. Die Hersteller, vor allen Dingen die beiden bedeutendsten

Firmen, die Internationale Galalith-Gesellschaft Hoff & Co. in Harburg und die Erinoid Ltd. in Stroud (Glos), England, unterrichten die interessierten Verarbeiter durch Druckschriften mit allgemeinen Arbeitsanweisungen. In der Literatur (64) findet man hin und wieder Vorschriften für das Biegen, Kitten, Polieren. Aber wirklich zuverlässige Angaben sind noch nicht im Druck erschienen. Sie stellen nämlich das Resultat der gewissenhaften Arbeit eines gelernten Handwerkers dar, und diese betrachten sie als ihr Handwerksgeheimnis. Auch dies ist ein Fall, wo das Geheimnis des Erfolges nicht im Rezept und in der Vorschrift, sondern im Geistigen, in der technischen Erfahrung liegt.

Für den Abfall der Kunsthornverarbeitung (Stanzrückstände, Bohr- und Schleifspäne usw.) ist noch keine gute Verwendung gefunden. Die Zelluloidindustrie kann von ihren Abfällen einen guten Teil zu zweitrangiger Ware verarbeiten, die Kunsthornfabrikanten können dieselben nach feinsten Mahlung nur zu einem gewissen Prozentsatz als Füllmaterial der frischen Mischung zufügen (66). Ein anderer Verwendungsweg ist der als Düngemittel mit Rücksicht auf den verhältnismäßig hohen Stickstoffgehalt; der Gehalt an Phosphorsäure ist ziemlich unbedeutend. Der Erlös steht dann natürlich in keinem Verhältnis zu den aufgewendeten Materialunkosten. Inwieweit verschiedene in der Patentliteratur angeführte Methoden, z. B. Nachbehandlung mit Ammoniak (67), mit Bisulfiten, Wasserstoffsperoxyd usw., praktischen Erfolg haben, muß wohl noch abgewartet werden. Die ganze Angelegenheit ist nicht unwichtig, denn man kann damit rechnen, daß manchmal das Gewicht des Bearbeitungsabfalles bis zu 40% steigt.

Der schwächste Punkt unter allen Eigenschaften des Kunsthorns ist eine Erbschaft vom Kasein: seine Eigentümlichkeit, Wasser zu absorbieren, ist außerordentlich wichtig und bei der Herstellung wertvoll. Aber gerade sie, die in ziemlichem Maße durch die Härtung verringert wird, ist die Ursache dafür, daß Kunsthorn auf ganz bestimmten Gebieten gar nicht oder nur mit großen Einschränkungen Anwendung finden kann. Wernicke (65) gibt folgende Ziffern für die Wasseraufnahme, gemessen durch die Gewichtsvermehrung: nach 24 Stunden 22,5%, nach 5 Tagen 31–32%, nach 6 Wochen 31–32%. Diese Ziffern stimmen durchaus nicht überein mit den Ergebnissen unserer Versuche und müssen unter ganz besonderen Umständen, vielleicht mit nicht durchgehärtetem Material, erhalten sein. Abb. 27 zeigt eine nach den Versuchen gezeichnete Kurve. Sie gibt die Gewichtszunahme eines Stückes Kaseinkunsthornes, welches bei Zimmertemperatur insgesamt 22 Tage in destilliertem Wasser lag. Nach den ersten 24 Stunden war die Gewichtszunahme 6%, nach 5 Tagen 11% und am Ende der 22 Tage 18%. Entsprechende Ziffern wurden bei zahlreichen, ähnlichen Bestimmungen gefunden.

Bei der Aufnahme von Wasser wird das Material weicher und quillt. Mit der Abgabe wird es wieder härter und schrumpft. Es liegt also eine

durchaus merkbare Volumenveränderung vor, welche für den Stoff ungünstig ist und die dazu führt, daß er brüchig wird bzw. zerspringt. Außerdem wirft sich das Material, verliert seine Form, die Wasseraufnahme und -abgabe kann unmöglich ganz gleichmäßig vor sich gehen. Die so eintretende Unhomogenität verursacht Spannungen, die das Material verziehen. Infolgedessen kann man aus Kaseinkunsthorn keine großen Platten und langen Stäbe herstellen; es sei denn, daß man für vielfache Stützung sorgt. Die Volumenveränderungen lassen es auch in solchen Fällen unanwendbar erscheinen, wo es auf Innehaltung genauer Dimensionen ankommt, z. B. bei Gleitpassungen usw. An feuchten Tagen quillt das Kunsthorn so, daß die Gleitteile kaum bewegt werden können, an trockenen Tagen schrumpft es so stark, daß sie unter Umständen auseinanderfallen.

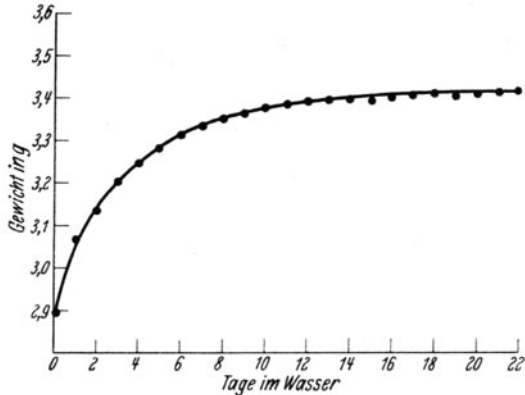


Abb. 27. Wasseraufnahme von Kaseinkunsthorn.

Kaseinkunsthorn ist in trockenem Zustande ein guter elektrischer Isolator. Nach Wernicke (65) waren 32 000 Volt notwendig, um ein 5 mm starkes, weißes Stück und 40 000 Volt, um ein gleich dickes, schwarzes Stück zu durchschlagen. Man sieht daraus zugleich den Einfluß des Füllmittels. Das weiße Material enthielt vermutlich ein solches, nicht aber das schwarze.

Sehr wichtige, systematische Versuche hat die wiederholt genannte Erinoid-Gesellschaft in dem Physiklaboratorium des Royal College of Science for Ireland in Dublin vornehmen lassen.

Tabelle 18. Einwirkung von Flüssigkeiten auf Kaseinkunsthorn (Erinoid).

	Gewichtszunahme %	Widerstand Ohm	Durchschlags- spannung Volt
Ursprüngliches Erinoid	—	20 000 000	13 000
14 Tage in destilliertem Wasser . . .	18,3	80 000	1 500
14 „ „ Seewasser	19,0	1 000	—
14 „ „ verdünnter Schwefelsäure .	15,3	2 000	—
14 Mineralöl	— 0,02	2 600 000	7 000
14 Rizinusöl	— 0,35	5 000 000	8 000

Die Ziffern hängen natürlich sehr von Art und Oberflächenzustand ab.

Ein großer Vorteil der Kaseinmassen gegenüber natürlichem Horn und ähnlichen Kunststoffen ist die Leichtigkeit, mit welcher man eine prächtige, gefällige Politur anbringen kann. Die oben erwähnten Arbeitsvorschriften der Herstellerfirmen enthalten genaue Angaben. Sie sind im allgemeinen ziemlich gleich, empfehlen eine Schwabbelscheibe für große und eine Rolltrommel für kleine Stücke. Die Außenschicht soll gewöhnlich mit Bimssteinpulver und Wasser entfernt werden, die letzte Politur wird mit einer Mischung von Wachs, Tripel und Polierrot erzeugt. Wenn das erste Abschleifen sorgfältig vorgenommen wird, geschieht das Hochglanzpolieren einfach und schnell. Die Politur hält gut, vorausgesetzt, daß die Stücke nicht gegeneinander oder gegen härtere Oberflächen gerieben oder geschabt werden, daß sie nicht oft mit feuchten Händen angefaßt oder Verwendungen ausgesetzt werden, bei denen sie abwechselnd naß und trocken werden. In letzterem Falle findet man nach einiger Zeit, daß die Oberfläche von einem Netzwerk feiner Risse durchsetzt ist, die die Haltbarkeit kaum beeinflussen aber den schönen Glanz beeinträchtigen.

Eine andere Eigentümlichkeit der plastischen Kaseinmassen ist auch von beträchtlicher industrieller und theoretischer Bedeutung: ihre Fähigkeit, als halbdurchlässige Membran zu wirken. Sie lassen Wasser durchdringen nicht aber Körper wie Farbstoffe, die darin aufgelöst sind. Dadurch kann man zweifarbige Effekte von großer Schönheit sehr einfach und billig erzielen. Das betreffende Stück wird fertig gemacht und erhält seine Politur. Das Färbeverfahren beeinträchtigt diese nicht, während beim nachträglichen Polieren die Färbung ganz oder teilweise verloren ginge. Man bringt das Stück in ein Färbebad aus einer Auflösung einer sauren Anilinfarbe in Wasser, zu der einige Tropfen Säure, z. B. Schwefelsäure, gegeben sind. Dies erwärmt man auf 90–100° C und läßt das Stück unter gelegentlichem Umrühren 3–10 Min. darin. Beim Herausnehmen erscheint es vollständig gefärbt. Wenn man dann ein Muster einschneidet, überzeugt man sich, daß der Farbstoff nur einige hundertstel Millimeter tief eingedrungen ist; denn das Muster hat dann die ursprüngliche Farbe des Stückes vor seiner Nachbehandlung.

Praktische Anwendungen.

Es ist selbstverständlich, daß ein Stoff, der so viele vorteilhafte Dekorierungs- und Herstellungsmöglichkeiten bietet, vielfach Anwendung findet. Sein größter Nachteil ist, wie bemerkt, die Neigung, Wasser aufzunehmen; dadurch scheidet er aus einer Anzahl von Anwendungsgebieten aus; es bleiben aber noch genug Möglichkeiten, wo dieser Fehler nicht stört.

Die Hauptanwendung findet Kunsthorn für Knöpfe, für die es einen idealen Rohstoff darstellt. Von großen Schmuckknöpfen für Frauen-

kleider bis zu den kleinen Stiefelknöpfchen wird es verwendet, weil es schöner ist als die anderen Stoffe wie Horn, Zelluloid und Steinnuß und dabei ebensogut oder besser bei billigerem Preise. Für Damenkleiderknöpfe, Fantasieknöpfe und Ähnliches gewähren die unbegrenzten Färbemöglichkeiten ein besonderes Anwendungsgebiet. Für Herrenknöpfe ist es durchaus verwendbar, weil man es in allen Maser- bzw. Büffelungsschattierungen herstellen kann. In dieser Beziehung übertrifft es trotz gegenteiliger Meinung vieler Fachleute Horn und Steinnuß. Schließlich kann man kleine, einfache Knöpfe für Schuhe, Wäsche usw. billig und zweckmäßig auf Automaten herstellen. Für letzteren Zweck hat man bisher hauptsächlich Stäbe angewendet; die Knöpfe wurden dann im Rollfaß poliert. Für die anderen Knöpfe geht man hauptsächlich von Platten aus, aus denen man meist mit kreisförmigen Sägen Rondelle ausschneidet, die man dann auf besonderen Maschinen abdreht, graviert usw. In Relief gepreßte Knöpfe haben sich nicht einführen können. Die Ursache ist hauptsächlich darin zu suchen, daß das Relief flach wird bzw. ziemlich verschwindet, wenn man mit dem heißen Eisen darüber geht und ferner, weil die Knöpfe sehr bald wie billige Preßknöpfe aussehen, also an Wert verlieren, wenn man nicht hochwertige Formen und sorgfältige Relieferung vorgenommen hat. Größere Knöpfe werden auf Schwabbelscheiben geglättet und poliert.

Was vorstehend über Knöpfe gesagt wurde, gilt auch für Schnallen, die ebenfalls in allen Farben und Formen hoch poliert usw. hergestellt werden können. Metallverzierungen kann man mit Hilfe von kleinen Schrauben befestigen. Die vielfach bei Gürtelschnallen usw. erforderlichen, rechteckigen Einschnitte werden mit Hilfe von Schmirgelrädern und dgl. ausgeschnitten.

Da Kaseinkunsthorn dekorativ wirkt und in trockenem Zustande ein guter, elektrischer Isolator ist, verwendet man es vielfach in Innenräumen für elektrische Teile. Schalter an der Wand können mit der Farbeinstellung des Raumes harmonieren und sind daher zierlicher als Metallplatten, gleichzeitig aber auch sicherer. Bei Berührung mit unter Strom liegenden Teilen kann niemals Kurzschluß eintreten. Auch kleine Schalter, die mit den Lampen und elektrischen Kleinapparaten durch Seidenschnur verbunden sind, werden daraus hergestellt. Die Radioindustrie kann mit Rücksicht auf die Neigung zum Werfen Kunsthorn nur für kleinere Platten und Teile verwenden.

Zwei amerikanische Fabrikanten von Füllfederhaltern haben das Publikum durch intensive Reklame veranlaßt, an Stelle der üblichen schwarzen Halter buntfarbige Halter zu verlangen. Solange die Tinte selbst in einem Sondergefäß aus Gummi oder Metall bleibt und also nicht direkt mit dem Außenmaterial in Berührung kommt, liegt hier ein nettes Anwendungsgebiet für Kunsthorn. Die Färbungs- und

Musterungsmöglichkeiten gestatten, jeden Geschmack zu treffen. Die Herstellungs- und Verarbeitungskosten sind so niedrig, daß die fertigen Halter billiger geliefert werden können als die ersten Fabrikanten von bunten Haltern, welche andere Stoffe verwandten, annahmen. Dasselbe gilt für Füll- und Drehbleistifte; nur muß die Konstruktion so gewählt werden, daß kein Teil mit genau passenden Gleitflächen aus Kunsthorn gemacht wird. Die Teile, welche die Feder tragen, müssen wegen der Berührung mit der Tinte aus Hartgummi sein. Der Kautschuk- oder Metallbehälter für die Tinte muß in die Kunsthornfassung entweder mit einer Verschraubung eingesetzt oder eingeleimt werden. Die Feuchtigkeit der Hand beeinträchtigt nach einiger Zeit durch Bildung eines Netzwerkes von zarten, oberflächlichen Rissen die Politur; aber der Halter behält dabei seine Brauchbarkeit und verliert auch seine Schönheit nicht.

Ein weiteres Hauptanwendungsgebiet für Kunsthorn ist die Herstellung von Kämmen. Man kann wunderschöne Wirkungen in Art von Schildpatt, Büffelhorn usw. erzielen. Gegenüber Hartgummi liegt der Vorteil darin, daß beim Gebrauch keine Reibungselektrizität eintritt und gegenüber Zelluloid keine Feuergefährlichkeit. In Amerika ist eine derartige Anwendung bisher nicht möglich gewesen. Unabhängig davon, ob sie in Amerika gemacht worden waren oder aus Übersee eingeführt wurden, halten die Käämme die plötzlichen Klimaänderungen nicht aus. Am ersten kalten, trockenen Herbsttage werden sie so brüchig, daß die Zähne beim Biegen mit dem Finger abbrechen und wegfliegen. Das europäische Klima ist bezüglich Temperatur und Feuchtigkeit gleichmäßiger, und dies gibt vielleicht die Ursache für das verschiedene Verhalten der Käämme. Andere Anwendungsgebiete sind: Perlen, Bürstenrücken, Manikurewerkzeug, Papiermesser, Zahnringe, Zigarettenspitzen, Schach-, Dame-, Dominosteine, Stock- und Schirmgriffe, überhaupt das ganze große Gebiet der Bijouterie- und Galanteriewaren.

Wenn der Stoff wasserunempfindlich gemacht werden könnte, würde sich seine Anwendung wesentlich ausdehnen. Bei der gegenwärtigen Fabrikationsart ist ein Weg dazu schwer denkbar. Denn, wenn man die plastische Masse für Wasser undurchdringlich gemacht hat, ist es nicht mehr möglich, sie durch Eintauchen in eine Formaldehydlösung zu härten. Man könnte vielleicht dazu kommen, wenn man eine trockene Formpulvermischung gewinnt, die nach der Pressung in einer erhitzten Form fix und fertig herauskommt, wie gewisse Kunstharzsorten, die keinerlei Nachbehandlung zum Härten oder Reifen bedürfen. Zweckmäßigerweise wäre in solch ein Pulver irgendein wasserbeständiges Material einzumischen.

Aber auch ohne diese Verbesserung bedeutet die Industrie der plastischen Massen schon an und für sich ein wichtiges Betätigungsfeld,

wie man daraus ersieht, daß Deutschland und Frankreich in den letzten Jahren je 4000—5000 Tonnen erzeugt haben. In Amerika ist das Geschäft noch geringer. Seine Entwicklung hängt ab von der Art, wie es betrieben wird. Man muß die Weiterverarbeiter lehren, wie sie Kunsthorn für ihre Fabrikate anwenden können und worin ihr Vorteil dabei liegt. Wenn dies sorgfältig und vorsichtig geschieht, wird die Herstellung dieses Materials auch in Amerika eine große Zukunft haben, da viel zu seinen Gunsten spricht.

Literatur zum sechsten Kapitel.

1. Kunststoffe Bd. 2 (1912) S. 181.
2. Kunststoffe Bd. 5 (1915) S. 158.
3. D.R.P. 115 681.
4. D.R.P. 141 309.
5. U.S.P. 1 320 666; Norw. P. 27 814.
6. U.S.P. 1 209 539 und 1 375 624; Brit. Pat. 13 203 (1915); Schweiz 72 635.
7. Chem.-Ztg. Bd. 33 (1909) S. 11.
8. Kunststoffe Bd. 5 (1915) S. 158.
9. Betts U.S.P. 893 129.
10. Kunststoffe Bd. 6 (1916) S. 9.
11. D.R.P. 257 814.
12. D.R.P. 213 601.
13. Franz. Pat. 431 052.
14. Franz. Pat. 386 011.
15. U.S.P. 1 395 834; Brit. Pat. 102 375.
16. Brit. Pat. 17 953 (1907).
17. D.R.P. 241 887.
18. Brit. Pat. 21 750 (1910); Franz. Pat. 420 543, 1. Ausg.
19. D.R.P. 317 721.
20. Franz. Pat. 420 543, 2. Ausg.
21. Brit. Pat. 14 098 (1907).
22. U.S.P. 840 931.
23. Franz. Pat. 472 192.
24. D.R.P. 313 881.
25. D.R.P. 147 994.
26. Franz. Pat. 524 588.
27. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie „Galalith“.
28. Kunststoffe Bd. 2 (1912) S. 225.
29. D.R.P. 393 387.
30. D.R.P. 366 958 und 368 569; Schweiz 76 685; Dänemark 22 433.
31. D.R.P. 368 942.
32. U.S.P. 1 211 526; Schweiz 72 634.
33. U.S.P. 1 516 968.
34. U.S.P. 1 171 382.
35. U.S.P. 1 560 368.
36. D.R.P. 385 783.
37. U.S.P. 1 533 191.
38. U.S.P. 1 083 275 und 1 095 979.
39. U.S.P. 1 516 841.
40. Kunststoffe Bd. 15 (1925) S. 129.
41. Z. techn. Physik Bd. 9 (1924).

42. Obrist u. Manfred: Z. angew. Chemie Bd. 39 (1926) S. 1293.
43. Kunststoffe Bd. 5 (1915) S. 185.
44. Franz. Pat. 388 441.
45. U.S.P. 932 527 und 1 061 346.
46. D.R.P. 240 584; U.S.P. 1 023 022 und 1 031 814; Brit. Pat. 2027 (1910).
47. D.R.P. 310 388.
48. D.R.P. 485 189.
49. D.R.P. 530 934.
50. D.R.P. 429 525; Österr. Pat. 112 821.
51. D.R.P. 489 438.
52. Blücher u. Krause: D.R.P. 289 597; U.S.P. 1 238 528 und 1 319 666.
53. U.S.P. 1 245 976 und 1 245 983.
54. Applied Colloid Chemistry, S. 219. New York 1921.
55. Meißner: Wied. Ann. Bd. 29 (1886) S. 114.
56. Parks: Phil. Mag. (VI) Bd. 4 (1902) S. 240—253.
57. Kolloid-Z. Bd. 8 (1911) S. 34; Bd. 11 (1912) S. 284; Bd. 12 (1913) S. 238.
58. Science a. Practice of Cheese Making 1913 S. 179.
59. D.R.P. 293 510.
60. Franz. Pat. 565 338.
61. Franz. Pat. 432 970.
62. Brit. Pat. 235 350.
63. Kunststoffe Bd. 1 (1911) S. 85.
64. Kunststoffe Bd. 9 (1919) S. 208.
65. Kunststoffe Bd. 2 (1912) S. 205.
66. Kunststoffe Bd. 7 (1917) S. 69.
67. D.R.P. 470 287.
68. Haller: Plastische Eigenschaften von Kaseingelen. Koll. Z. 57 (1931) S. 197 bis 203.

Siebentes Kapitel.

Kaseinleim.

Wenn man über Kaseinleim spricht, ist es üblich, mit seinem hohen Alter zu beginnen. Man weiß, daß altägyptische, griechische, römische und chinesische Handwerker ihn bei ihren feinsten Tischlerarbeiten verwendeten. Verschiedene Museen enthalten Stücke, von denen die Gelehrten behaupten, sie seien wenigstens teilweise mit Kaltleim geklebt. Ohne hier eine nähere Prüfung vornehmen zu wollen, steht jedenfalls fest, daß er schon im frühen Mittelalter für Holzbearbeitung verwendet wurde und seitdem nicht mehr aus dem Handwerkszeug der Holzarbeiter verschwand. Der Mönch Theophilus, von dem eine in das 11. oder 12. Jahrhundert datierte Handschrift in Lucca aufbewahrt wird, gibt ein genaues Rezept zur Herstellung eines wasserfesten Leimes aus Käse, d. h. aus Kasein.

Daß Kasein ein sehr naheliegendes und sicherlich schon lange bekanntes Klebemittel darstellt, ergibt sich schon daraus, daß die Rohstoffe dem Menschen selbst in prähistorischen Zeiten zur Verfügung

standen. Quarg gibt mit jedem alkalischen Stoff einen Leim; und wenn gebrannter oder gelöschter Kalk als solcher dient, wird der Leim außerordentlich wasserfest. Daß Kasein trotzdem in der Gegenwart im Vergleich mit tierischem (Knochenleim, Hautleim, Lederleim) und pflanzlichem Leim (Stärke, Dextrin) nur eine verhältnismäßig unbedeutende Rolle spielt, liegt wohl daran, daß große Mengen Kasein (Quarg) als Nahrungs- und Futtermittel dienen und ferner, daß die einfache Mischung von Quarg und Kalk gewisse Nachteile hat.

Die größte Menge Kaseinleims findet heute ihre Anwendung in der Holzverarbeitenden Industrie. Auf anderen Gebieten, in denen er schon früher gewisse Vorzüge zeigte, sind die verarbeiteten Mengen recht gering. Wenn aber die Eigenschaften dieses Kaseinleims weiter bekannt und der Leim selbst in verschiedenen Beziehungen verbessert sein wird, kann man mit Sicherheit wesentliche Ausdehnung seiner Anwendung erwarten.

Arten von Leim.

Der Ausdruck „Leim“ wurde zunächst jahrhundertlang hauptsächlich für den aus Knochen und Haut, also aus Teilen des toten Tierkörpers, hergestellten Leim verwendet. Aber schon die Anwendung des Zeitwortes „leimen“ für alle möglichen Arten der Zusammenfügung von Stoffen, unabhängig von der Natur des Verbindungsmittels, zeigt die Verschiedenartigkeit der Bedeutung des Wortes Leim. Als charakteristische Eigenschaft erscheint die Fähigkeit, feste Gele zu bilden, welche an den zu vereinigenden Oberflächen fest adhäreren. Gerade Kaseinleim zeigt diese Fähigkeit mindestens in gleichem Maße wie guter, tierischer Leim, obwohl ein Unterschied in der Art der Gelbildung besteht (1).

Wir bezeichnen mit „Leim“ ein Material, welches in mehr oder weniger dickflüssiger Beschaffenheit je nach der Anwendungsweise hergestellt werden kann und welches ferner nachträglich Gele von hoher Kohäsion in sich und hoher Adhäsion an den zusammenzufügenden Teilen bildet. Der Leim muß eine so hohe Konsistenz haben, daß er auf glatten Oberflächen einen dicken Film bildet, der auch unter Druck bestehen bleibt. Gewöhnlich wird dies durch Bildung einer kolloiden Dispersion, eines lyophilen Soles erreicht, und dies gilt sowohl für Kasein als auch für die tierischen Leime. Der Ausdruck „Zement“ würde dann für diejenigen Stoffe gelten, welche als plastische, lyophobe Suspensionen angewendet werden und zu einer harten, steinigen Masse werden, indem sich ein Kristallnetz oder Kristalle in einer amorphen Muttersubstanz ausbilden. Typische Zemente haben wenig Adhäsion an den Oberflächen, auf die man sie aufträgt. Sie haben geringe Zugfestigkeit, aber hohe Druckfestigkeit. Arbeiten von McBain und

Hopkins (1), die feststellten, daß selbst Stoffe wie Eis, Schwefel, Ölsäure unter geeigneten Umständen Oberflächen zusammenbinden, machen es erforderlich, eine dritte Klasse von Klebstoffen zu bilden, welche solche Substanzen enthält, die als wahre Flüssigkeiten oder Lösungen angewendet werden und an Ort und Stelle zu einer zusammenhängenden, festen Masse erstarren, offenbar in einem gewissen Zusammenhang zum physikalischen Zustand. Dabei ist zuzugeben, daß die meisten gegenwärtig verwendeten Kaseinleime zu harten, steinigen Massen erstarren. Aber sie finden als hydrophile Sole Verwendung; sie bilden hochkohäsive Gele und sie haften sehr fest an den Oberflächen, auf die man sie üblicherweise anwendet. Sie tragen daher den Namen „Leim“ durchaus mit Recht. Zwei Arten von adhärerender Bindung sind denkbar: spezifische und mechanische. Erstere entsteht zwischen glatten, nicht porösen Flächen und ist wahrscheinlich mit Adsorptionserscheinungen verbunden; letztere kann durch irgendeine fließfähige Masse erzielt werden, die in poröse Flächen eindringt und dann an Ort und Stelle durch Abkühlen, Eintrocknen oder sonstwie erstarrt. Diese Verbindungen hängen in ihrer Festigkeit hauptsächlich von der des „Klebstoffes“ selbst ab, der jede Belastung des Systems tragen muß. Spezifische Klebungen können viel fester sein als der Klebstoff selbst. So ist es z. B. bei gewissen Schellackkitten, die Metallflächen viel fester verkitten können als ihrer eigenen Festigkeit entspricht.

Bei den meisten in der Technik verwandten Leimen liegt eine Kombination vor: der flüssig aufgetragene Klebstoff dringt, evtl. unter Hilfe von Druck, in die Poren oder zwischen die Fasern der zu vereinigenden Oberflächen hinein, indem er sich wie mit Würzelchen verankert. Daneben tritt aber auch die spezifische Adhäsion durchaus in Wirkung. Denn die Festigkeit der erzielten Leimung ist gar nicht nur durch eine „ausreichende Verwurzelung“ in den Poren bedingt, wie Mikrophotographien von guten und schlechten Leimen gezeigt haben. Zum Beispiel ist das häufig geübte Aufrauhnen der Flächen nur durch die damit erreichte Vergrößerung der Oberfläche und also auch der spezifischen Adhäsion wirksam. Zusammenfassend ist also zu sagen, daß jede Flüssigkeit, welche eine Fläche zu benetzen und welche zu erstarren vermag, bei dieser als Klebstoff wirken kann.

Die Porosität der zu klebenden Oberfläche bestimmt die für einen gegebenen Druck erforderliche Viskosität, und wenn keine anderen Variablen wären, könnte das zweckmäßige Verhältnis zwischen Druck und Viskosität für jede Art Oberfläche für einen bestimmten Klebstoff festgestellt werden. Aber da dieser auch noch hart werden, d. h. erstarren oder gelieren muß, kommt der Faktor „Zeit“ hinzu, dessen Bedeutung je nach Art des Leimes und der Oberfläche variiert. Darnach, wie die Gelbildung erfolgt, kann man die Leime der Technik einteilen.

Ein derartiges Schema, welches die physikalischen Eigenschaften als Grundlage nimmt, erscheint logischer als das Ausgehen von den Rohstoffen. Denn nicht diese, sondern die Eigenschaften bestimmen die Brauchbarkeit eines Leimes für seine industrielle Verwertung.

1. Leime, welche bei der Abkühlung eines lyophilen Soles zum Gel erstarren:

Haut- oder Leder- und Knochenleime sind für diese Klasse typisch. Sie quellen in kaltem Wasser und verflüssigen sich („schmelzen“) beim Erwärmen. Wenn die Temperatur wieder sinkt, gelieren sie, und die Härte des Geles steigt mit der Trocknung.

2. Leime, welche durch Erhitzen eines lyophilen Soles Gele bilden:

Die meisten Albuminleime werden zwecks Gelierung auf Wärmegrade von etwa 100° C gebracht. Rohes Blutalbumin wird auf diese Weise industriell als Leim verwendet. Auch Eialbumin wird, wenn auch in geringem Umfang, hierzu hergestellt. Eine andere Sorte von Albuminleim gehört in Klasse 3.

3. Leime, welche ohne Temperaturänderung ein Gel bilden, und zwar infolge von chemischen Reaktionen in einer Lösung oder einem Sol:

Die wichtigsten Kaseinleime gehören in diese Klasse. Man kann das Kasein als Natriumkaseinat in einer Kalkhydrat enthaltenden Flüssigkeit auflösen. Dann bildet sich durch Wechselwirkung zwischen der Natriumverbindung und dem Kalk Kalziumkaseinat, welches unter den so eingetretenen Umständen nur als Gel beständig ist. Der Leim wird also gallertartig. Man kann sowohl tierischen Leim als auch Blutalbumin ähnlich verarbeiten, indem man ihnen Stoffe zufügt, durch deren Reaktion Formaldehyd frei wird. Dieser verbindet sich mit dem Protein und bildet das Gel.

4. Leime, welche infolge Verdampfung eines Lösungsmittels Gele bilden:

a) Wasser als Lösungsmittel: Manche Kaseinleime, ferner pflanzliche Leime (Stärke), die üblichen flüssigen Leime, Gummi und Wasserglas sind Dispersionen oder Lösungen in Wasser, welche beim Trocknen ein Gel werden.

b) Nicht wäßrige Lösungsmittel: Durch Auflösen von Nitrozellulose in nicht wäßrigen, verdunstungsfähigen Lösungsmitteln entstehen Leime (künstliches Holz und dgl.), die infolge Verdampfung des Lösungsmittels ein Gel bilden.

5. Leime, welche ohne Anwendung eines Lösungsmittels gelieren:

Kondensationsprodukte von Phenol und Aldehyden können als Leim Verwendung finden. Man könnte sie zwar auch in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst auf die Oberfläche auftragen und das Lösungsmittel vor dem Zusammenfügen der Oberfläche verdunsten lassen.

Jedenfalls tritt aber die Gelierung infolge einer direkten chemischen Reaktion ein und nicht infolge Gegenwart oder Entfernung eines Lösungsmittels. Man wendet gewöhnlich Erwärmen an, um die Reaktion zu beschleunigen.

Fast alle Kunstharze, welche ähnlich wie Bakelit in mehreren Formen auftreten können, werden als Klebemittel verwendet. In der Industrie der wasserfesten Schleifmittel haben sie ein besonders weites und wertvolles Anwendungsgebiet gefunden.

Wenn man vorstehende Zusammenstellung der Gelierungsmöglichkeiten betrachtet, darf man nicht übersehen, daß in einem bestimmten Leim nicht nur ein einzelner Faktor auf das Eintreten der Gelbildung von Einfluß ist. So ist der Übergang eines hochwertigen Lederleimes aus dem Sol- in den Gelzustand bis zu einem gewissen Maße auch abhängig vom Wasserverlust durch Verdampfung und durch Aufsaugung seitens des Holzes. Aber der Temperatureinfluß ist doch der hauptsächlichste Faktor. Infolgedessen gehört er nach Klasse 1 viel eher als nach Klasse 4a. Aber wenn man den Leim in bestimmter Weise behandelt, kann man ihn in einen flüssigen Leim umwandeln, bei dem die Gelbildung ausschließlich von der Feuchtigkeitsabgabe bestimmt wird, so daß er nach Klasse 4a gehört. Wenn man Formaldehydverbindungen zufügt, kann man einen Leim gewinnen, bei dem die Gelbildung zunächst von der chemischen Reaktion abhängt, so daß er nach Klasse 3 gehört, obwohl trotzdem Temperatur und Verdampfung noch eine wichtige Rolle spielen. Die oben aufgestellten Klassen sind also nicht scharf voneinander zu trennen. Sie geben ein Bild der vielfachen Einflüsse, von denen die Gelierung abhängt. Ihre Anwendung in der Industrie wird von dem hauptsächlichsten Einfluß aus bestimmt.

Wasserbeständige Leime.

Die in der Holzbearbeitung angewendeten Kaseinleime enthalten gewöhnlich die Bezeichnung „wasserfest“, ein Superlativ, der einen wünschenswerten Zustand vorausnimmt, welchen die Kaseinleime noch nicht erreicht haben. Gewisse Blutalbuminleime verdienen zweifelsohne eher die Bezeichnung „wasserfest“ als Kaseinleim; und unter den letzteren gibt es noch große Unterschiede in der Art, wie sie vom Wasser beeinflußt werden. Der sachverständige Techniker muß also ein bescheideneres Wort wählen, so daß der Ausdruck „wasserbeständig“ zweckmäßig erscheint.

Die Beständigkeit eines Leimes gegen Wasser hängt natürlich davon ab, wie von außen aufgenommene Feuchtigkeit auf seine Festigkeit und sein Adhäsionsvermögen einwirkt. Alle Leime, mit Ausnahme der kurz erwähnten Kunstharzprodukte, nehmen in Berührung mit Wasser oder Wasserdampf mehr oder weniger Feuchtigkeit auf. Manche

nehmen sogar soviel davon auf, daß sie wieder flüssig werden. Das aufgesaugte Wasser verringert den mechanischen Widerstand des Gels in einem von den jeweiligen Verhältnissen abhängigen Maße. Die Holzsubstanz selbst, die in der Hauptsache aus Lignin und Zellulose besteht, ist auch ein Gel, welches unter Festigkeitsverlust leicht Feuchtigkeit aufnimmt. Selbst in stark gequollenem Zustand ist aber der Festigkeitsverlust gegenüber der Trockenheit nicht sehr groß. Ein bestimmtes Holz (Zuckerahorn) hat lufttrocken eine Festigkeit von 170 kg je Quadrat-

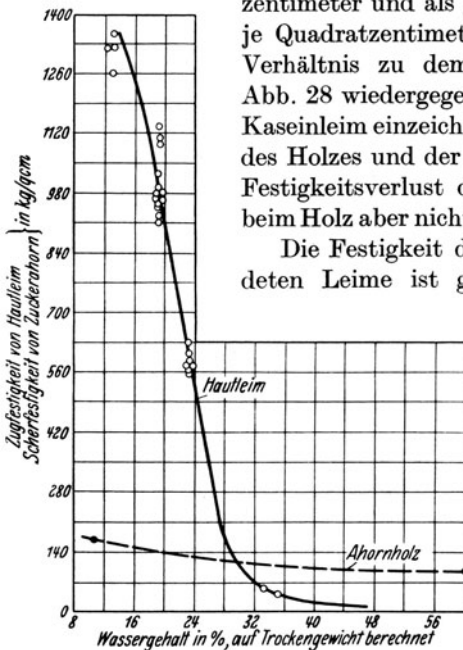


Abb. 28. Beziehung zwischen der Festigkeit von Zuckerahornholz bzw. Hautleim und dem Wassergehalt. (Nach Bateman u. Town: Ind. Eng. Chem. Bd. 15 (1923) S. 371.)

zentimeter und als grünes Holz eine solche von 95 kg je Quadratzentimeter (2). Sein Festigkeitsverlust im Verhältnis zu dem eines guten Lederleims ist in Abb. 28 wiedergegeben (3). Wenn man die Kurve für Kaseinleim einzeichnen wollte, würde sie zwischen der des Holzes und der des tierischen Leimes liegen: der Festigkeitsverlust durch Feuchtigkeit ist größer als beim Holz aber nicht so groß wie beim tierischen Leim.

Die Festigkeit der in der Holzindustrie verwendeten Leime ist größer als die des Holzes; und

wenn sie richtig angewendet werden, ergeben sie Leimungen, bei denen der Riß ebensooft oder häufiger im Holz als im Leim eintritt, namentlich, wenn der Leim richtig durchgetrocknet ist. Bei Feuchtigkeitsaufnahme sinkt aber die Festigkeit des Leimes schneller als die des Holzes und unter Umständen kommt es soweit, daß die Leimung schon unter der vom quellenden Holz entwickelten Beanspruchung

auseinandergeht. Häufig kommt das bei Sperrholz vor. Für Holzverarbeitungszwecke nennt man solche Leime wasserbeständig, bei welchen Sperrholzleimungen auch zusammenbleiben, wenn Holz und Leim mit Wasser gesättigt sind. Wenn ein derartiger Leim soviel Festigkeit entwickelt, daß beim Zerreißversuch der Bruch vollständig im Holz eintritt, verdient er auch noch die Bezeichnung „wasserfest“.

Die eben gegebene Definition für Wasserbeständigkeit eines Leimes und die darin erwähnte Methode, diese Eigenschaft zu messen, sind durchaus nicht zufriedenstellend. Aber gegenwärtig sind sie die einzigen, die zur Verfügung stehen. Unter den Leimen, die nach diesen Methoden nicht als „wasserbeständig“ bezeichnet werden können, finden sich

sicherlich auch welche, bei denen der Unterschied doch groß genug ist, um in der technischen Anwendung von Einfluß zu sein. Eine bessere Definition der Wasserbeständigkeit wird man dann haben, wenn Methoden entwickelt sein werden, um die Festigkeit der Leimgallerte selbst unabhängig von der Leimung bei verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen zu messen.

Dabei ist zu bedenken, daß die Fähigkeit der Wasserbeständigkeit nicht eine Eigenschaft des hauptsächlichen Bestandteiles im Leim ist, sondern daß sie von dem physikalischen Zustand der Leimgallerte abhängt. Tierische Leime sind gewöhnlich nicht wasserbeständig; aber sie können durch entsprechende Behandlung ebenso widerstandsfähig gemacht werden wie Kaseinleim. Die meisten handelsüblichen Kaseinleime sind wasserbeständig. Aber es liegt anscheinend eine Tendenz vor, weniger wasserbeständige Sorten für gewisse Zwecke zu verwenden, wo das fertige Produkt nicht der Feuchtigkeit ausgesetzt sein dürfte.

Wasserbeständige Leime fallen entweder in Klasse 4b und 5 oder in Klasse 2 und 3 des obigen Schemas. Die nicht mit Wasser hergestellten Leime geben wahrscheinlich die besten Aussichten, um einen wasserfesten Leim zu gewinnen. Aber zwei Schwierigkeiten müßten überwunden werden: Der hohe Preis und die schwierige Anwendung. Bei wäßrigen Leimen hängt die Erzielung der Wasserbeständigkeit davon ab, daß die Gelbildung irreversibel wird. Bei unbehandeltem, tierischem Leim ist der Übergang vom Sol zum Gel reversibel und die Leimung ist daher nicht wasserbeständig. Wenn man Formaldehyd in zweckmäßiger Form einführt, wird die Gelbildung irreversibel und man kann mit einer wasserbeständigen Leimung rechnen. Blutalbuminleime verdanken ihre hohe Wasserbeständigkeit der Tatsache, daß die Hitze-koagulation der Proteine, ebenso wie unter Umständen die Einwirkung des Formaldehydes irreversibel ist. Entsprechend werden Kaseinleime wasserbeständig, wenn ihre Gelbildung in irreversibler Form erfolgt.

Allgemeine Beschreibung von Kaseinleimen.

Man kann diese nach der Art, wie sie auf den Markt kommen, in pulverförmige Leime und in naßgemischte Leime einteilen. Erstere enthalten sämtliche Bestandteile, die zur Leimbildung notwendig sind, außer Wasser. Der Verbraucher fügt dieses bei Zimmertemperatur in der vorgeschriebenen Menge zu, am besten in einem mechanisch angetriebenen Rührwerk. Die meisten Sorten brauchen für die richtige Mischung selbst in größeren Mengen weniger als 30 Min. Einmal angerührt, müssen die Leime meistens spätestens innerhalb des Arbeitstages verbraucht werden. Manche Kaseinleime, die allerdings kaum bei der Holzbearbeitung angewendet werden, bedürfen der Erwärmung,

um aufgelöst zu werden. Diese müssen dann nicht sofort aufgebraucht werden.

Naß gemischte Leime werden aus gemahlenem Kasein, Wasser und den vorschriftmäßigen Chemikalien gleich gebrauchsfertig hergestellt.

Beide Sorten Kaseinleim werden in großen Mengen bei der Holzbearbeitung angewendet, und jede Sorte hat ihre besonderen Vorzüge. Naß gemischte Leime gestatten die Anwendung gewisser wünschenswerter Zusätze, die man zum Pulverleim nicht mit Erfolg geben kann. Sie machen es ferner möglich, die einzelnen Bestandteile in der vorteilhaftesten Weise zu mischen, was in manchen Fällen sehr wichtig ist. Das Kasein kann im Wasser aufquellen, bevor die anderen Chemikalien zugegeben werden. Die Lösung erfolgt dann schneller und gleichförmiger. Man kann in der Zusammensetzung auch auf besondere Bedürfnisse Rücksicht nehmen und vor allem mit geringeren Alkalimengen auskommen. Der Hauptgrund, aus welchem naß gemischte Leime gegenwärtig häufig angewendet werden, dürfte sein, daß die meisten Vorschriften (vgl. Typ 10 und 11 weiter unten) etwas mehr Wasser pro Kilogramm trockener Stoffe zuzusetzen gestatten und ferner verhältnismäßig billige Chemikalien verwenden. Die Kosten je Quadratmeter geleimter Fläche sind dann niedriger als bei Verwendung von pulverförmigem Kaseinleim.

Diese pulverförmigen Leime, welche bis auf die Wasserzugabe fertig gemischt sind, haben den Vorteil, daß man nur einen Stoff einkaufen und lagern muß an Stelle von drei oder mehreren. Wenn man den gebrauchsfertigen Leim herstellt, genügt es, zwei Bestandteile abzuteilen, was unter Umständen auch nach Volumen geschehen kann, während im anderen Falle vier oder mehr Bestandteile genau abzuwiegen sind. Das muß sehr sorgfältig durch einen zuverlässigen Arbeiter vorgenommen werden, sonst ist es unmöglich, gleichmäßig gute Resultate zu erzielen. Derartige Leute sind aber leider nicht immer in der Leimwerkstätte vorhanden. Die Verantwortung dafür, daß das Kasein und alle übrigen Bestandteile des Leimes in der richtigen Güte und Menge vorhanden sind, übernimmt im anderen Falle der Hersteller des fertigen Leimes. Da die technisch verwendeten Kaseine in ihren Eigenschaften außerordentlich schwanken, muß man bei der Zusammenmischung auf diese Veränderungen Rücksicht nehmen. Ebenso ist die Verschiedenheit in den Handelssorten von Kalk und Wasserglas zu beachten; und da alles dieses zugleich vom Hersteller der Pulverleime im Auge behalten wird, liegt hierin ein sehr großer Vorzug der fertigen Leime.

Wenn man die Kosten je Quadratmeter für Pulverleim und naß gemischten Leim vergleicht, muß man bedenken, daß letzterer noch mit den Sonderkosten für Einkauf, Behandlung usw. zu belasten ist, ebenso mit der verhältnismäßig teuren Material- und Herstellungs-

kontrolle. Mit anderen Worten ausgedrückt, ein Leimverbraucher, welcher sich den Leim selbst in nasser Form zusammenrührt, ist sein eigener Leimfabrikant und sollte die dadurch entstehenden Mehrkosten aufschlagen, bevor er eine Kalkulation im Vergleich zu Pulverleim vornimmt.

Chemie des Kaseinleims.

Ursprünglich ging die Entwicklung der Kaseinleime nur auf der Grundlage der einfachsten Empirie vor sich fast ohne jede Rücksichtnahme auf die modernen Kenntnisse von Proteinen, von der physikalischen und von der Kolloidchemie. Mindestens 50 Jahre lang wurden in Büchern, Rezeptsammlungen und Patenten Arbeitsvorschriften veröffentlicht, die, nur auf Erfahrung beruhend, immerhin die Grundlage auch der heutigen Kaltleime darstellen. Sie sind alle in der üblichen Art des „man nehme“ ausgedrückt. Viele von ihnen sind nicht sehr zweckmäßig, und meistens geben sie für die eigentliche Mischung nur ungenügende Anweisung. Eine eingehende Auseinandersetzung über die Chemie der Kaseinleime könnte in ihrem gegenwärtigen Zustande für den Chemiker nicht sehr befriedigend ausfallen. Es sind durchaus noch nicht genügend Versuchsergebnisse für eine solche Theorie vorhanden, obwohl eine wissenschaftliche Untersuchung nicht nur für den Praktiker, welcher von ihr bessere Leime erwarten dürfte, sondern auch für den Wissenschaftler (sowohl für die Proteinchemie als auch für die Kolloidchemie) besonderes Interesse bieten sollte.

Die große Literatur über die Chemie des Kaseins kann auf dem Gebiete der Kaseinleime nur sehr vorsichtig angewendet werden, da die bei letzteren angewendeten Konzentrationen außerordentlich hoch sind und das Kasein bei der Verarbeitung weitestgehend verändert wird. Die Leime enthalten je Gramm Kasein gewöhnlich nur 3–4 g Wasser, und dieses enthält 5 oder 10% aufgelöster Alkalien und Salze und sein p_H liegt weit über 12. In so stark alkalischen Lösungen hydrolysiert das Kasein, wie sich schon aus dem starken Ammoniakgeruch ergibt. Wenn also die Gelbildung eintritt, ist der größte Teil, wenn nicht die Gesamtmenge des Kaseins, in Spaltprodukte zerlegt, deren Zusammensetzung noch weniger klar ist als die des Kaseins. Die Verhältnisse beim Kaseinleim ähneln insoweit durchaus denen beim Tierleim, bei welchem die Hydrolyse solange andauert, wie man ihn in der Wärme hält. In beiden Fällen sinkt die Fähigkeit zur Bildung eines festen Geles mit fortschreitender Hydrolyse mindestens bis zu einem gewissen Punkt.

Um die chemische Zusammensetzung näher diskutieren zu können, teilen wir die Kaseinleime nach Klasse 4a, wo ein reversibles Gel durch Verdunstung und nach Klasse 3, wo das Gel spontan und irreversibel gebildet wird. Erstere werden gegenwärtig für zahlreiche Zwecke, aber

insgesamt nur in geringem Umfange, verwendet. Sie sind nicht sehr wasserbeständig, und deswegen arbeitet die Holzindustrie, welche bei weitem die größte Menge Kasein in Leimform verarbeitet, mit Leimen der Klasse 3. Diese sind meistens von hoher Wasserbeständigkeit, wenn auch in manchen Fällen im Interesse anderer wünschenswerter Eigenschaften auf sie verzichtet werden kann.

In nachstehender Diskussion über die Chemie der Kaseinleime werden die Ausdrücke „Kaseinlösungen“ und „Kaseinate“ angewendet werden, obwohl die Richtigkeit dieser Bezeichnungen vielfach in Frage gezogen wurde (4). Selbst die energischsten Vertreter der chemischen Theorie führen die hohe Viskosität von Proteinlösungen auf die Gegenwart von Aggregaten aus Protein- und Wassermolekülen zurück (5). Hoffmann und Gortner finden, daß Verbindungen im stöchiometrischen Sinne zwischen Kasein und Alkalien nur gebildet werden bei einem p_H bis zu 10,5, daß aber bei einem p_H über 10,5 die Bindung in Form einer Adsorption eintrete (6). Wenn also hier die übliche Nomenklatur Verwendung findet, so bedeutet das nicht, daß die Bildung von chemischen Reaktionsprodukten behauptet wird. Auch der Ausdruck „Viskosität“ in seiner Anwendung auf Kaseinleim kann kritisiert werden. Für Nitrozelluloselösungen hat Bingham (7) nachgewiesen, daß ihre Konsistenz von mehr als zwei Veränderlichen abhängt und eine nähere Prüfung der charakteristischen Fließeigenschaften von Kaseinleimen zeigt, daß diese ebenso komplex sind.

Leime mit reversibler Gelbildung.

Lösungen von Kasein in Alkalien, welche soviel Protein enthalten, daß sie zweckmäßige Dickflüssigkeit haben, kann man als Leim verwenden. Durch Veränderung des Verhältnisses zwischen Kasein und Wasser bzw. zwischen Kasein und Alkali bei gleichem Wassergehalt kann man jeden gewünschten Flüssigkeitsgrad zwischen dünner Lösung und dicker, fast breiartiger Form erreichen. Man kann so einen Leim herstellen, der bei geringer Proteinkonzentration eine gewünschte Viskosität hat oder der, ohne zu dickflüssig zu sein, viel feste Substanz enthält, je nach den Verhältnissen, unter denen er angewendet werden soll. Derartige Kaseinleime gehören zur Klasse 4a des Schemas: sie geben Gele, wenn das Wasser verdunstet, aber diese Gele sind reversibel, d. h. sie absorbieren Wasser, wenn sie können, und zwar soweit, daß sie evtl. wieder zur Lösung werden. Damit hergestellte Leimungen sind im Vergleich zu tierischen Leimungen verhältnismäßig fest aber nicht wasserbeständig, wenigstens nicht in dem Sinne, wie ihn der Holzverarbeiter auffaßt.

Das meist angewendete Alkali ist Natriumhydroxyd, welches unter Umständen auch indirekt eingeführt wird. Ammoniak ist auch ver-

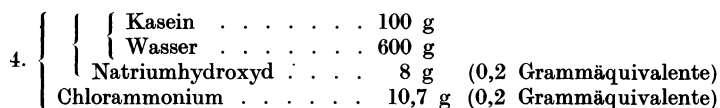
wendbar und hat gewisse Vorteile, sei es, daß man mit einer Mindestmenge von Kasein eine hohe Viskosität erreichen will, sei es, daß man die Hydrolyisierung möglichst zu verringern sucht. Wenn man von derselben Kaseinart oder von einer möglichst ähnlichen ausgeht, kann man Leim von etwa gleicher Konsistenz nach einer der folgenden Formeln herstellen (die Formeln beziehen sich alle auf argentinisches Milchsäurekasein):

1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kasein} \dots\dots\dots 100 \text{ g} \\ \text{Wasser} \dots\dots\dots 300 \text{ g} \\ \text{Natriumhydroxyd} \dots\dots\dots 8 \text{ g} \end{array} \right. \text{ (0,2 Grammäquivalente)}$
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kasein} \dots\dots\dots 100 \text{ g} \\ \text{Wasser} \dots\dots\dots 600 \text{ g} \\ \text{Natriumhydroxyd} \dots\dots\dots 4 \text{ g} \end{array} \right. \text{ (0,1 Grammäquivalente)}$
3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kasein} \dots\dots\dots 100 \text{ g} \\ \text{Wasser} \dots\dots\dots 600 \text{ g} \\ \text{28/29\% Salmiakgeist} \dots\dots\dots 13 \text{ ccm} \end{array} \right. \text{ (0,2 Grammäquivalente)}$

In diesen und allen übrigen Formeln des Kapitels wird mit Hilfe der Klammern die Reihenfolge, in der die Bestandteile zu mischen sind, bezeichnet. Gemäß Formel 1 läßt man also das Kasein zunächst im Wasser quellen und fügt das Ätznatron später hinzu. Zweckmäßigerweise verfährt man so, daß man das Natriumhydroxyd mit einem kleinen Anteil der angegebenen 300 g Wasser auflöst und dieses der Kaseinquellung zufügt. Man beachte, daß Formel 2 und 3 auf die Volumeneinheit berechnet nur halb soviel Kasein enthalten wie Formel 1, obwohl die Konsistenz ungefähr die gleiche ist. Bei der Anwendung von Leimen hängt ihre Verteilungsfähigkeit, d. h. die von der Gewichtseinheit Leim bedeckte Oberfläche, hauptsächlich von der Konsistenz des Leimes ab. Es ist also klar, daß bei Formel 1 mehr Kasein auf die Flächeneinheit kommt als bei 2 und 3, falls die übrigen Arbeitsbedingungen die gleichen bleiben. Die Abhängigkeit der Konsistenz des Kaseinleimes von der Menge des zugesetzten Alkalis ist oft ein sehr zweckmäßiges Kontrollmittel für die Menge verbrauchten Kaseins bzw. fertigen Leimes auf die Oberflächeneinheit. Dies gilt besonders in den Fällen, wo die Leimkonsistenz innerhalb bestimmter Grenzen gehalten werden muß. Wenn man vorstehend beschriebene Leime anfertigt, wägt man zunächst das Kasein in das Mischgefäß hinein, fügt die erforderliche Menge Wasser hinzu, rührt die Mischung solange, bis jedes einzelne Kaseinteilchen befeuchtet ist und läßt das Ganze dann stehen, bis das Kasein vollständig gequollen ist. Die dazu erforderliche Zeit hängt von der Mahlfineinheit und der Trockentemperatur des Kaseins ab. Im allgemeinen genügen bei guten Sorten 5—10 Min. Dann setzt man das Alkali hinzu und rührt solange sorgfältig, bis völlige Lösung eingetreten ist. Bei Formel 1 genügen hierzu weniger als 10 Min., bei 2 und 3 ist aber $\frac{1}{2}$ bis

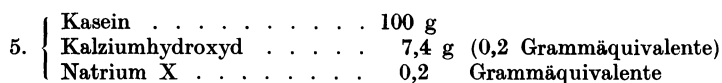
1 ganze Stunde erforderlich. Wenn man die Mischung schwach anwärmt, oder wenn man das Kasein in warmem Wasser quellen läßt, kann auch hier die Lösung in wenigen Minuten erfolgen.

Wo Erwärmung unzweckmäßig ist, kann man einen Leim nach folgender Formel (4) schnell herstellen, der im Prinzip dem der Formel 3 entspricht:



Nachdem das Kasein im Wasser gequollen ist, wird es durch Zugabe des Ätznatrons schnell aufgelöst, aber die Lösung ist sehr dünn und wird durch Zugabe des Chlorammoniums zur entsprechenden Dicke gebracht, so daß man die Mischung als Leim verwenden kann. Das Chlorammonium setzt sich sofort mit dem Ätznatron um unter Bildung von Ammoniak und Natriumchlorid.

Alle diese Formeln haben den Nachteil, daß sie nur als naß gemischte Leime Anwendung finden können. Natriumhydroxyd ist so hygroskopisch, daß es praktisch unmöglich ist, einen Leim, in dem es einen Bestandteil bildet, ohne Verschlechterung aufzubewahren. Man kann aber das Alkali auf verhältnismäßig einfache Weise indirekt einführen, indem man das Kasein mit allen erforderlichen Bestandteilen außer dem Wasser mischt. Dann hat man ein trockenes, leicht zu handhabendes und unzersetzt aufzubewahrendes Pulver, dem man nur das Wasser zuzugeben braucht, um den Leim herzustellen. Man braucht nur in Formel 1 oder 2 das Natriumhydroxyd durch chemisch äquivalente Mengen von Kalziumhydroxyd und einer Substanz, die in Lösung mit diesem unter Bildung von Natriumhydroxyd reagiert, zu ersetzen. Hierzu kann man jedes beliebige Natriumsalz verwenden, vorausgesetzt, daß seine Säure mit Kalzium ein verhältnismäßig unlösliches Salz bildet, daß es ferner nicht hygroskopisch ist und weder mit dem Kalk noch mit dem Kasein reagiert, solange die Mischung trocken bleibt. Eine derartige allgemeine Leimformel, die im Prinzip und in allen wichtigen Eigenschaften der Formel 1 entspricht, kann wie folgt ausgedrückt werden:



X bedeutet hier ein Anion, welches mit Kalzium einen Niederschlag bzw. ein unlösliches Salz gibt. Als Natrium X können z. B. verwendet werden: Natriumkarbonat, Natriumoxalat, Natriumtartrat, Natriumzitrat, Natriumsalizylat, Natriumphosphat, Natriumfluorid, Natriumsulfid, Natriumarsenat, Natriumarsenit, Natriumstannat usw. Um den

Leim herzustellen, braucht man dem trockenen Pulver nur auf jede 100 g Kasein 300 g Wasser zuzugeben.

Leime nach Formel 5 unterscheiden sich in einer wichtigen Beziehung von denen nach Formel 1: wenn sie mit Wasser gebrauchsfertig angemischt werden, bleiben sie nur etwa 10—20 Stunden flüssig, wobei sie zu irreversiblen Gelen werden. Offenbar wirkt der Niederschlag CaX_2 zum Teil mit dem Natriumkaseinat unter Bildung von soviel Kalziumkaseinat, um Gelierung herbeizuführen. Vielleicht aber erhält auch das Natriumkaseinat durch Adsorbieren der Kalziumverbindung die Fähigkeit zu gelieren. Derartige Leime haben wohl eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen Wasser; diese genügt aber nicht für die Zwecke der Holzbearbeitung.

Formel 5 darf nicht mit der späteren Formel 8 verwechselt werden. Bei Formel 5 überschreitet der Gehalt an Kalziumhydroxyd nicht das chemische Äquivalent des Natriumsalzes; wenn man den Leim zum Wasser zugibt, wird das Kalziumhydroxyd vermutlich vollständig in ein Kalziumsalz umgewandelt, und es bleibt kein freier Kalk in der Mischung.

Eine andere Methode, Natriumhydroxyd in einen pulverförmigen Kaseinleim einzuführen, besteht darin, daß man Natriumsalze verwendet, die im trockenen Zustande beständig sind aber bei Auflösung in Wasser hydrolysieren. Wenn eine Mischung von Kasein mit einem solchen Salz ins Wasser kommt, löst sich das Salz unter Hydrolysierung auf, und zwar in einem Ausmaße, welches der Dissoziationskonstante der entstehenden schwachen Säure entspricht. Das Kasein reagiert mit dem frei gewordenen Natriumhydroxyd unter Bildung von Natriumkaseinat, worauf weitere Hydrolysierung erfolgt. Das Gleichgewicht wird erreicht, wenn sich Natriumhydroxyd zwischen dem Kasein und der schwachen Säure so verteilt, daß beide mit einer Lösung von demselben p_H im Gleichgewicht sind. Es wird um so mehr Natriumkaseinat gebildet, je höher der Zusatz an Salz und je niedriger die Dissoziationskonstante der schwachen Säuren ist. Als solche Zusatzmittel hat man empfohlen: Borax, Soda, Trinatriumphosphat, Natriumfluorid, Natriumsulfit, Natriumarsenat, Natriumarsenit, Natriumstannat, Natriumwolframat und die Natronsalze zahlreicher schwacher, organischer Säuren. Die zur Kaseinlösung erforderlichen Mengen schwanken natürlich innerhalb sehr weiter Grenzen. Derartige Leime entsprechen der folgenden Formel:

$$6. \left\{ \begin{array}{l} \text{Kasein} \dots\dots\dots 100 \text{ g} \\ \text{Wasser} \dots\dots\dots 600 \text{ g} \\ \text{Hydrolysierbares Salz} \dots\dots y \end{array} \right.$$

y bedeutet die Mindestmenge des hydrolysierbaren Salzes, die notwendig ist, um das Kasein in Lösung zu bringen. Nachstehende Tabelle gibt den Betrag von y für verschiedene Salze:

Tabelle 19. Zur Auflösung erforderliche Salzmenge.

Salz	y in Gramm	y in Gramm-äquivalente	Dissoziationskonstante der gebildeten Säure
Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{ aq}$	14,7	0,077	5×10^{-10}
Natriumphosphat $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12 \text{ aq}$	12,3	0,097	—
Natriumstannat $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3 \text{ aq}$	20,0	0,15	4×10^{-10}
Natriumkarbonat Na_2CO_3	16,0	0,30	3×10^{-7}
Natriumarsenat $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12 \text{ aq}$	30,0	0,21	5×10^{-3}
Natriumfluorid NaFl	64,0	1,5	—

Die Mindestmenge Natriumhydroxyd, die notwendig ist, um Kasein unter ähnlichen Bedingungen aufzulösen, ist 3,95 g entsprechend 0,099 Grammäquivalenten. Mit so geringen Mengen Alkali löst sich das Kasein bei Zimmertemperatur ziemlich langsam; wenn aber die Mischung auf 60° C erwärmt wird, erfolgt die Lösung in wenigen Minuten. Bei Natriumfluorid ist Erwärmen notwendig, um das Kasein vollständig aufzulösen.

Formel 6 gilt für einen naß zu mischenden Leim. Das heißt, erst wird das Kasein in Wasser gequollen und dann das Natriumsalz zugefügt. Man könnte fertige Leimpulver herstellen, indem man das Kasein mit irgendeinem der genannten Natriumsalze (außer Natriumfluorid) vermischt und die Mischung im Bedarfsfalle zum Wasser gibt. Wenn aber der Leim bei Zimmertemperatur hergestellt werden soll, ist es zweckmäßiger, wesentlich größere Mengen der Salze zuzufügen. Es ist ferner notwendig, das Kasein oder seine Mischung mit dem Salz wesentlich feiner zu vermahlen, als es sonst üblich ist. Aber zu feine Mahlung hat auch ihre Gefahren: es können sich bei der Mischung des Leimes mit Wasser Klümpchen von nur teilweise gelöstem Kasein bilden. Kasein, welches vollständig durch ein Sieb mit 60–80 Maschen je laufenden Zoll hindurchgeht, ist für Pulverleime zweckmäßig. Ein solches Sieb entspricht ungefähr dem DIN-Gewebe 20 bzw. 30.

Der Ersatz von Natriumhydroxyd durch hydrolysierbare Salze gewährt noch einen weiteren, wichtigen Vorteil: kleine Abweichungen in den zugegebenen Salzmengen ändern die Eigenschaften des Kaseinleims nicht wesentlich. Bei Formel 2 z. B. bewirkt eine kleine Vermehrung des Alkalihydroxydgehalts schon eine ganz bedeutende Verringerung der Leimviskosität; dabei besteht die Gefahr einer verhältnismäßig raschen Hydrolyse des Kaseins, wenn wesentlich mehr Ätznatron angewendet wird als der Formel 1 entspricht. Dagegen kann der Zusatz an hydrolysierbaren Salzen wegen ihrer Pufferwirkung in verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken, ohne zu starke Hydrolyse oder Verringerung der Viskosität hervorzurufen.

Zoller (8) hat gezeigt, welche wichtigen Beziehungen zwischen der Art und der Menge des zugesetzten Alkalis einerseits und der

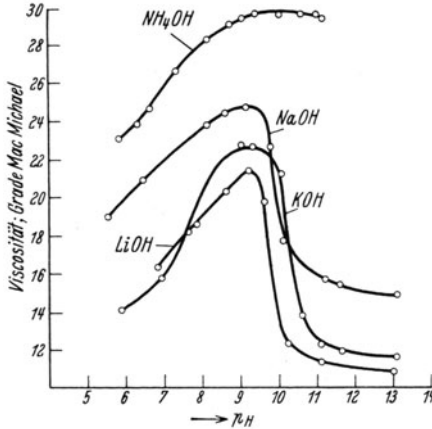


Abb. 29. Viskosität von 9%igen Kaseinlösungen in Alkalien bei verschiedenem p_{H} .

Viskosität der Leimlösung bzw. der zur Erzielung einer bestimmten Konsistenz benötigten Wassermenge andererseits bestehen.

Abb. 29 gibt seine Ziffern für die Beziehung zwischen der Viskosität einer 9%igen Natriumkaseinatlösung mit vier verschiedenen Alkalien und dem mit der Wasserstoffelektrode bestimmten p_{H} der betreffenden Lösungen. Warum in den Formeln 1, 2 und 3 so wesentlich verschiedene Mengen Wasser vorgeschrieben sind, ergibt sich aus dieser Abbildung. Die Viskosität erreicht ein Maximum für Lösungen mit p_{H} 9,2 und sinkt wieder mit steigendem p_{H} . Nur bei Ammoniak ist der Abfall vom

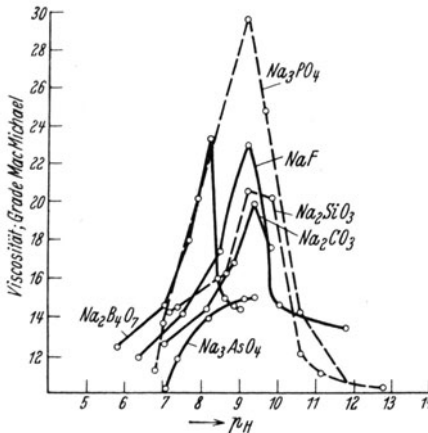


Abb. 30. Viskosität von 9%igen Kaseinlösungen in hydrolysierbaren Salzen bei verschiedenem p_{H} .

Maximum zu vernachlässigen. Oberhalb p_{H} 11 bleibt die Viskosität verhältnismäßig konstant. Zoller nimmt an, daß die Abflachung der Kurven mit einer Hydrolyse des Kaseins zu seinen primären Spaltprodukten zusammenhängt. Es ist für alle Lösungen, deren p_{H} oberhalb 10,5 liegt, nachgewiesen, daß in ihnen das Kasein rasch tiefgreifenden Zersetzungen unterliegt, bei denen Ammoniak, Sulfide, Phosphate und Albumosen abgespalten werden. Wenn als Alkali für die Lösung Ammoniumhydroxyd Verwendung

findet, wird vielleicht die Zerlegung des Kaseinmoleküls durch die Massenwirkung des Ammoniaks verhindert. Abb. 30, welche ebenfalls von Zoller stammt, zeigt die entsprechenden Kurven von Kaseinlösungen in verschiedenen hydrolysierbaren Salzen. Beim Betrachten muß man bedenken, daß eine wesentlich höhere Menge von Natriumfluorid erforderlich ist als von Natriumphosphat, um

p_H 9 zu erreichen. Aber mit allen diesen Salzen außer mit Borax ergibt sich innerhalb der Versuchsfehler ein Viskositätsmaximum bei p_H 9,2 mit starkem Viskositätsabfall bei steigendem p_H . Bei Borax liegt das Maximum schon bei p_H 8,1.

Zoller sieht die Ursache des besonderen Verhaltens des Borax in der Bildung eines Komplexes zwischen der durch Hydrolyse entstandenen Borsäure und den Hydroxylgruppen des Kaseinmoleküls; dadurch wird eine weitere Dissoziation verursacht, wie sie auch Glyzerin, Mannit und andere Zuckerarten bewirken. Daß Kasein freie Hydroxylgruppen enthält, geht aus der Möglichkeit seiner Azetylierung hervor.

Bei der Auswahl von Alkalien oder hydrolysierbaren Salzen und der Zusammenstellung von Formeln für Kaseinleim muß man auf diese Verhältnisse bezüglich der Viskosität Rücksicht nehmen. Ein dicker Leim, der zwischen den zu vereinigenden Oberflächen trotz hohen Druckes haften bleibt, kann durch Verminderung der relativen Wassermenge erzielt werden. Man erhält aber auch durch entsprechende Auswahl des Alkali abgebenden Salzes und seinem Zusatz im richtigen Verhältnis ein Fertigprodukt mit hoher Viskosität bei großem Wassergehalt. Wenn man andererseits einen Leim braucht, der möglichst flüssig ist und doch recht viel Kasein in die Bindung hineinbringt, arbeitet man am besten mit einer alkalischen Substanz und unter Umständen, bei denen die Viskosität ein Minimum wird.

Kaseinleime, die zum Typus der reversiblen Gele gehören, bleiben nach dem Ansetzen noch verhältnismäßig lange arbeitsfähig. Dauernd kann man sie allerdings nicht im flüssigen Zustande aufbewahren, da sie zwei Zersetzungseinflüssen unterliegen: der Hydrolyse und der Wirkung von Bakterien. Letztere kann man durch Zugabe von antiseptischen Stoffen wie Betanaphthol oder Thymol hintan halten; aber bezüglich der ersteren begegnet man größeren Schwierigkeiten. Die zunächst bei der Hydrolyse gebildeten Spaltprodukte des Kaseins sind nämlich besonders klebekräftig, wie daraus hervorgeht, daß alle wasserbeständigen Kaseinleime stark alkalisch sind und freies Ammoniak entwickeln. Daraus folgt, daß das Kasein mehr oder weniger stark angegriffen wurde. Aber trotzdem ist die Leimwirkung gut. Sie sinkt erst dann, wenn die Hydrolyse weiter fortgeschritten ist. Je stärker alkalisch die Leimlösung ist, desto schneller schreitet die Hydrolyse fort; namentlich, sobald p_H hohe Werte hat. Leime, deren p_H 10 nicht wesentlich übersteigt, kann man allerdings bei Zimmertemperatur während einiger Tage in gebrauchsfähigem Zustande aufbewahren. Man kann wohl annehmen, daß, solange die Viskosität der Leimlösung nicht merklich vom Anfangswert abweicht, namentlich in den ersten Stunden, die Hydrolyse noch nicht weit genug fortgeschritten ist, um die Klebkraft des Leimes zu beeinträchtigen.

Leime mit irreversiblen Gel.

Die bisher besprochenen Leime sind eigentlich technisch nicht von besonderer Bedeutung. Trotzdem wurden sie ausführlich behandelt einmal, weil anzunehmen ist, daß man sie in größerem Umfange anwenden wird, wenn ihre Leistungsfähigkeit erst mehr bekannt ist und zweitens, weil die Leime, welche irreversible Gele geben, von diesen einfachen Typen abgeleitet werden können, indem man gewisse Veränderungen in der Formel vornimmt.

Um Kaseingele irreversibel zu machen, sind hauptsächlich zwei Wege bekannt: 1. die Behandlung mit Formaldehyd und 2. die Umwandlung des Alkalkaseinats in das Kaseinat eines Schwermetalles oder eines alkalischen Erdmetalles speziell in das Kalziumkaseinat.

Setzt man dem Kaseinleim von vornherein genügende Mengen von Formaldehyd zu, so erstarrt er zu schnell, um praktisch verwertbar zu sein. Diese Chemikalie ist daher nur brauchbar, wenn man das Kasein in alkalischer Lösung anwendet und die Behandlung mit Formaldehyd nachträglich vornehmen kann. Ähnliche Schwierigkeiten mit Formaldehyd hatte man bisher bei tierischem Leim. Erst neuerdings gelang es, sie zu überwinden, und vielleicht kommt man später einmal auch zu entsprechenden Kaseinleimen.

Kalziumkaseinat ist bisher die Basis aller verwendeten wasserbeständigen Kaseinleime gewesen. Einerseits, weil Kalk billiger ist als die anderen brauchbaren Hydroxyde und andererseits, weil Kalk gerade die richtige Wasserlöslichkeit entwickelt. Wenn man zu einer Kaseinlösung Chlorkalzium zugibt, fällt das Protein sofort aus. Offenbar reagiert das außerordentlich leicht lösliche Salz so schnell mit dem Kasein, daß es gar nicht zur Gelbildung kommen kann. Da aber Kalziumhydroxyd wesentlich weniger löslich ist, wird bei seiner Verwendung die Reaktion so verlangsamt, daß die Ausscheidung eine gewisse Zeit verlangt, die für die Gelbildung genügt. Wenn man weniger lösliche Kalziumverbindungen als das Hydroxyd verwendet, wie z. B. wein-sauren Kalk, geht die Gelbildung bei denselben Temperatur-, Konzentrations- und p_H -Bedingungen vor sich, dauert aber länger. Auch mit Bariumhydroxyd sind irreversible Gele zu erzielen, die Hydroxyde der anderen gewöhnlichen Schwermetalle sind aber zu wenig löslich, als daß sie zum Koagulieren anwendbar wären.

Die Maximalmenge Alkali, die unter Bildung von Kaseinaten mit Kasein reagiert, wird im allgemeinen mit 180×10^{-5} Grammäquivalenten je Gramm Kasein angegeben (9). Von Kalziumhydroxyd sind dies 6,7 g für 100 g Kasein. Wenn man aber einen Leim erzeugen will, der genügend wasserbeständig ist, um z. B. den Vorschriften des U.S.A.-Government zu genügen, muß man ein Mehrfaches dieser Menge an Kalziumhydroxyd hinzufügen, ganz abgesehen von der Menge Hydrat,

die für die Absättigung der anderen Zusätze notwendig ist. Hoffman und Gortner (6) haben nachgewiesen, daß Kasein bei einem p_H über 10,5 wesentlich größere Mengen Alkali zu binden vermag als „stöchiometrisch“ zwischen dem isoelektrischen Punkt und p_H 10,5. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Erzielung der höchsten Wasserbeständigkeit beim Kaseinleim nicht nur die Umwandlung des Natriumkaseinates in Kalziumkaseinat verlangt, sondern außerdem die Adsorption beträchtlicher Mengen Kalziumverbindungen. Da andererseits Leime gemäß Formel 5 irreversible Gele bilden, ergibt sich daraus, daß dabei die Gelbildung mehr durch Adsorption von Kalziumverbindungen als solchen denn durch Unlöslichkeit des Kalziumkaseinates eintritt. Es erscheint kaum wahrscheinlich, daß Kalziumkaseinat so viel weniger löslich ist als Kalziumoxalat, um die Fähigkeit zu haben, genügend Kalziumionen zu entfernen und das Natriumkaseinat durch doppelte Umsetzung in die Kalziumverbindung überzuführen.

Ein Leim nach Formel 1 kann durch Zugabe von Kalziumhydroxyd wasserbeständig gemacht werden; aber es ist zweckmäßig, die Menge Natriumhydroxyd zu vergrößern, um ihm genügende Lebensdauer zu geben, d. h. die Zeit zu verlängern, die zwischen dem Anrühren und dem Gelieren des Leimes verstreicht. Dazu ist folgende Formel Nr. 7 zweckmäßig:

7.	{	{	<table style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">{</td> <td style="padding-right: 10px;">Kasein</td> <td style="padding-left: 10px;">100 g</td> <td rowspan="2"></td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">}</td> <td style="padding-right: 10px;">Wasser</td> <td style="padding-left: 10px;">200 g</td> </tr> </table>	{	Kasein	100 g		}	Wasser	200 g	(0,275 Grammäquivalente)
{	Kasein	100 g									
}	Wasser	200 g									
}	{	<table style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">{</td> <td style="padding-right: 10px;">Natriumhydroxyd . . .</td> <td style="padding-left: 10px;">11 g</td> <td rowspan="2"></td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">}</td> <td style="padding-right: 10px;">Wasser</td> <td style="padding-left: 10px;">50 g</td> </tr> </table>	{	Natriumhydroxyd . . .	11 g		}	Wasser	50 g	(0,54 Grammäquivalente)	
{	Natriumhydroxyd . . .	11 g									
}	Wasser	50 g									
		Kalziumhydroxyd	20 g								

Der Leim ist sehr schnell zuzubereiten, indem man das Kasein mit einem Teil des Wassers quellen läßt und dann das im Rest des Wassers aufgelöste Ätznatron zufügt. Diese Mischung muß sehr sorgfältig gerührt werden, bis das Kasein vollständig gelöst ist. Nachdem man den Kalk zugegeben und für einige Minuten gerührt hat, ist der Leim gebrauchsfertig und bleibt etwa 6–7 Stunden leistungsfähig. Er gibt in der Holzverarbeitung Leimungen von außerordentlicher Festigkeit im trockenen Zustande und von recht guter Wasserbeständigkeit.

Wenn man als Alkali an Stelle von Natriumhydroxyd Ammoniak braucht, ergibt sich, wie zu erwarten, daß $1\frac{1}{2}$ –2 mal so viel Wasser gebraucht werden muß, um einen Leim von gleicher Viskosität zu erhalten. Diese geben Holzverbindungen von guter Trockenfestigkeit und Wasserbeständigkeit und würden daher im Gebrauch sehr sparsam sein, aber leider sind sie verhältnismäßig kurzlebig; es sei denn, daß man den Kalkgehalt stark vermindert, wodurch aber wieder die Wasserbeständigkeit leidet. Die Ursache für die kurze Arbeitsfähigkeit liegt in dem niedrigen p_H -Wert infolge der schwach basischen Eigenschaften

des Ammoniaks. Wo ein billiger Leim von mäßiger Wasserbeständigkeit oder ein wasserbeständiger Leim von kurzer Lebensdauer anwendbar ist, kommen diese Leime in Frage.

Aus bereits besprochenen Gründen kann nach Formel 7 kein guter, pulverförmiger Kaseinleim hergestellt werden, aber man kann von Formel 5 ausgehend gute, wasserbeständige Pulverleime erhalten. Denn, wenn man den Gehalt an Kalziumhydroxyd wesentlich höher wählt als gerade für die Reaktion mit dem Natriumsalz notwendig wäre, steigert man die Wasserbeständigkeit beträchtlich. Aber gleichzeitig fällt die Lebensdauer des Leimes bis auf etwa 2 Stunden. Um dem entgegenzuwirken, muß man den Leim ein wenig alkalischer machen, indem man nicht nur mehr Kalk, sondern auch etwas mehr Natriumsalz zugibt. Die nachstehende Formel 8 ist brauchbar:

8.	{	Kasein	100 g	
		Kalziumhydroxyd	30 g	(0,81 Grammäquivalente)
		Natriumsalz	0,275	Grammäquivalente

Die drei Bestandteile können zusammen vermahlen, vermischt, verpackt, verladen und gelagert werden, bis der Leim gebraucht wird. Man hat dann das Pulver nur in soviel Wasser zu schütten, daß auf 100 g Kasein etwa 300 g Wasser kommen und rührt solange, bis alles gelöst ist. Der Leim gibt sehr kräftige Verleimungen mit vorzüglicher Wasserbeständigkeit und kann während 6—7 Stunden gebraucht werden.

Die Viskosität der Kaseinleime kann in weiten Grenzen verändert werden, indem man die Wassermenge variiert. Dieser Punkt ist unter Bezugnahme auf die Bedingungen, unter denen der Leim gebraucht wird, sehr sorgfältig zu berücksichtigen. Die Zeit, während der ein Leim gebrauchsfähig ist, hängt auch vom Wasserzusatz ab: sie währt um so länger, je größer die Menge Wasser im Verhältnis ist.

Eine andere Methode zur Beeinflussung der Viskosität dieser Art Kaltleime ohne Änderung der Wassermenge oder der Alkalinität besteht in der Zufügung gewisser Schwermetallsalze wie Alaun oder Chlorkalzium. Ein geringer Zusatz von diesen Stoffen, bald nachdem der Leim angemacht ist, vergrößert die Viskosität erheblich, ohne die Zeit der Anwendungsfähigkeit wesentlich zu beeinflussen. Bemerkenswert ist, daß Chlorkalzium z. B., welches aus einer Natriumkaseinatlösung das Kasein sofort als quargartige Masse ausfällt, dem kalkhaltigen Leim zugefügt werden kann, ohne daß Gelbildung eintritt.

In Formel 8 kann die relative Menge Kalziumhydroxyd in weiten Grenzen geändert werden, ohne daß man die Lebensdauer wesentlich beeinträchtigt. Man kann von 17 g (0,46 Grammäquivalenten) bis zu 50 g aufwärts gehen. Geht man mit der Kalkmenge wesentlich unter die niedere Grenze, so bleibt der Leim sehr viel länger gebrauchsfähig. Da 0,275 Grammäquivalente Kalziumhydroxyd bei der Reaktion mit

Natriumsalz gebraucht werden, sind von oben erwähnter Mindestmenge nur 0,185 Grammäquivalente für die Reaktion mit Kasein übrig. Das ist die Menge, die man im allgemeinen für erforderlich ansieht, um mit 100 g Kasein ein gesättigtes Kaseinat zu bilden. Daß für die Gelierung längere Zeit erforderlich ist, wenn man die Menge Kalziumhydroxyd niedriger wählt, kann dadurch erklärt werden, daß nur ein Teil des gesamten Kaseins in das gelbildende Kalziumkaseinat umgewandelt wird. Eine weitere Stütze für diese Anschauung besteht in folgendem: Wenn man den Kalkgehalt unter die untere Grenze erniedrigt, verliert der Kaltleim gewöhnlich das weiße, trübe Aussehen, welches für Kalziumkaseinataufschwemmungen wie auch bei Milch charakteristisch ist und nimmt mehr die klare, gelbliche Farbe der Natriumkaseinatlösungen nach Formel 1 an. Daß die Zeit der Gebrauchsfähigkeit und der Kalkgehalt oberhalb der Mindestgrenze voneinander unabhängig sind, entspricht der Theorie. Die beschränkte Löslichkeit von Kalziumhydroxyd hält eine konstante Menge in Lösung unabhängig von dem in der festen Phase enthaltenen Überschuß.

Durch die Verringerung des Kalkgehaltes wird die Wasserbeständigkeit der Leime beeinträchtigt und zwar schon lange, bevor die untere Grenze von 17 g erreicht ist. Wenn eine hohe Wasserbeständigkeit gewünscht wird, darf die Menge Kalkhydrat nicht wesentlich unter die in der Formel gegebene Zahl sinken. Andererseits genügt diese Menge aber auch; durch weitere Vermehrung des Kalkgehaltes steigt die Wasserbeständigkeit nicht entsprechend.

Die Zeit, während der ein Kaseinleim gemäß Formel 8 gebrauchsfähig bleibt, wird durch Veränderung in der Menge Natriumsalz wesentlich beeinflusst. Abb. 31 zeigt hierfür entsprechende Kurven. Sie geben die Zeit der Gebrauchsfähigkeit als Funktion der auf je 100 g Kasein zugesetzten Grammäquivalente Natriumsalz, und zwar insgesamt für neun verschiedene Salze. Ferner ist eine Kurve für Leime nach Formel 7 mit verschiedenem Gehalt an Natriumhydroxyd festgehalten. Der Kalkgehalt aller dieser Leime betrug 16 g auf je 100 g Kasein zuzüglich der Menge, die zur Umsetzung mit dem Natriumsalz erforderlich war; doch gelten die Kurven auch für ziemlich große Veränderungen im Kalkgehalt mit Ausnahme von derjenigen, welche für Natriumwasserglas gezeichnet ist. Die Wasserzugabe wurde so gewählt, daß die Leime ungefähr gleiche Viskosität hatten. Die Leime mit 0,1 Grammäquivalent Natriumsalz wurden mit 400 g Wasser je 100 g Kasein hergestellt, diejenigen mit 0,2 Grammäquivalenten und mehr brauchten nur 300 g Wasser.

Man sieht aus Abb. 31, daß, abgesehen von den Wasserglasleimen, eine Kurve recht gut die mit den verschiedensten Natriumverbindungen erhaltenen Versuchsergebnisse ausdrückt; vermutlich würde die Annäherung noch größer gewesen sein, wenn man das p_H der Leime gemessen

und an Stelle der Natriumsalzmenge als Veränderliche genommen hätte. Daß so viele verschiedene Salze ähnliche Resultate geben, ist nicht überraschend. Denn, wenn die Reaktion zwischen Natriumsalz und Kalziumhydroxyd in Gegenwart von Kasein sich ebenso abspielt wie ohne dieses, haben im Prinzip alle diese Leime die gleiche Zusammensetzung. Sie unterscheiden sich nur durch das Anion, welches mit Kalzium als unlösliches Salz verbunden ist und in Suspension bleibt.

Nur bei dem Wasserglaskaseinleim liegt es anders, da dieser noch eine beträchtliche Menge von kolloidaler Kieselsäure enthält. Die

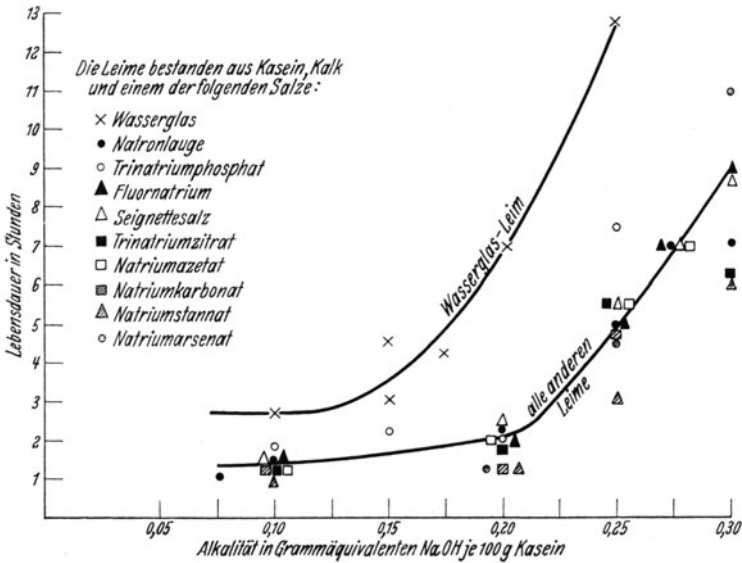


Abb. 31. Beziehung zwischen Alkalität und Lebensdauer bei verschiedenen Kaseinleimen.

Abweichungen, welche Natriumstannat zeigt, haben vielleicht eine ähnliche Ursache. (Zu den Versuchen wurde nämlich ein gerade vorhandenes Natriumstannat benutzt und seine Zusammensetzung ohne Analyse als $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ angenommen. Wenn mehr Zinnsäure darin enthalten war, würde dies die Abweichungen erklären. Dieser Vermutung entspricht es, daß alle diese Leime eine höhere Viskosität hatten als der verwendeten Menge Natriumstannat entsprach.)

Wovon die Gelierungszeit eines Kaseinleimes bestimmt wird, kann mangels genügender Daten nicht gesagt werden. Denkbar wäre eine Beeinflussung durch die Umwandlungsgeschwindigkeit des Natriumkaseinates in Kalziumkaseinat oder durch die Schnelligkeit, mit der das Kalksalz vom Kaseinat absorbiert wird oder schließlich durch die Aggregierungsgeschwindigkeit der das Gel aufbauenden Kolloidteilchen,

da man wohl annehmen kann, daß die direkten chemischen Umsetzungen mit der üblichen Geschwindigkeit ablaufen.

Solch einen langsamen Aufbau hat man auch bei Kieselsäuregelungen beobachtet, wenn man z. B. verdünnte Wasserglaslösung in eine zur Neutralisation des Alkali genügend Säure haltende Lösung gießt. Auch ein zugesetzter Indikator bestätigt die Neutralisierung, aber die Gelbildung ist erst nach merkbarer Zeit beendet.

Bei Betrachtung der Abb. 31 muß man folgendes bedenken: Bei dem vorhandenen Überschuß an Kalk ist das ganze aus der Lösung durch Verbindung mit Kasein entfernte Alkali vermutlich Kalziumhydroxyd, während das Natriumhydroxyd in Lösung bleibt. Infolgedessen ist der Wendepunkt in den Kurven kaum mit der Alkalibindungs-fähigkeit des Proteins in Verbindung zu setzen. Man kann die Art der Kurve vielleicht folgendermaßen erklären: Die Zeit, während welcher der Leim arbeitsfähig bleibt, hängt von der Schnelligkeit ab, mit der Kalziumkaseinat ein Gel bildet. Bei der gegebenen Arbeitstemperatur und Konzentration würde dies etwa 1 Stunde dauern. Wir wissen aber, daß Kasein wegen des Alkaligehaltes der Lösung mehr oder weniger hydrolysiert wird. Dieser Vorgang wird unzweifelhaft um so mehr beschleunigt, je mehr freies Natriumhydroxyd in der Lösung enthalten ist. Ebenso wie bei dem Abbau von tierischem Leim das Gelbildungsvermögen mit fortschreitender Hydrolyse sinkt, so geschieht es auch mit Kaseinlösungen: Wenn das Kasein in weniger komplizierte Spaltprodukte zerfällt, wächst die Zeit für die Gelbildung.

Mit dieser Anschauung stimmt es überein, daß durch Vergrößern der Alkalimenge über 0,3 Grammäquivalente Natriumhydroxyd je 100 g Kasein der Leim bei der gegebenen Wassermenge überhaupt kein Gel bildet. Nachdem die Viskosität während einiger Stunden zugenommen hat, fällt sie wieder, bis sie schließlich kaum noch größer ist als bei reinem Wasser und gleichzeitig wird deutlich, daß sehr starke Hydrolyse stattgefunden hat. Das Phosphat- und Oxalat-Ion scheint die Hydrolyse zu begünstigen. Denn, wenn man die entsprechenden Natriumsalze verwendet, tritt auch bei einer Alkalinität von etwas unter 0,3 Gramm-äquivalenten je 100 g Kasein keine Gelbildung ein.

Wenn ein Kaseinleim bereits zum Gel umgewandelt ist und dieses so aufbewahrt wird, daß seine Feuchtigkeit nicht verdunsten kann, erreicht die Festigkeit des Geles im Laufe der Zeit ein Maximum; sie nimmt aber bei weiterem Aufbewahren ohne Eintrocknen wieder ab, bis der Leim sich schließlich verflüssigt und endlich der stärksten Hydrolyse verfällt. Die Schnelligkeit eines derartigen Kreislaufes hängt von der Alkalinität ab. Daß Kaseinleim allmählich hydrolysiert wird und daß das Gel in der Leimbindung schließlich nicht mehr aus Kasein, sondern aus Kaseinspaltprodukten besteht, beeinflußt die Brauchbarkeit der Kaseinleime für ihre handelsüblichen Verwendungszwecke in keiner

Weise. Auch tierischer Leim unterliegt einer ähnlichen Veränderung, solange er im Leimtopf geschmolzen ist. In beiden Fällen setzt die Hydrolyse aus, sobald der Leim hart wird bzw. trocknet. Jedenfalls haben Versuche mit kaseingeleiteten Sperrhölzern gezeigt, daß die hohe Bindefestigkeit erhalten bleibt, auch wenn sie monatelang in feuchter Luft und wochenlang unter Wasser gehalten wurden. Der praktische Gebrauch von Sperrholz dürfte im allgemeinen derartige Beanspruchungen nicht mit sich bringen.

Bisher ist in der Diskussion angenommen worden, daß die käuflichen, wasserbeständigen Leime im allgemeinen der Formel 8 entsprechen. Das soll nicht bedeuten, daß dazu die Arbeitsweisen der Kaltleimfabrikanten bekannt gewesen seien. Diese Industrie arbeitet immer noch mit geheim gehaltenen Fabrikationsrezepten und ist eifrig bemüht, deren Zusammensetzung zu verhüllen. Die erwähnte Annahme beruht auf Laboratoriumsversuchen des Verfassers und auf der Patentliteratur.

Der im Mittelalter und wahrscheinlich auch schon früher angewendete Kaseinleim bestand nur aus Kasein, Kalk und Wasser. Man kann nach folgender Formel tatsächlich einen ganz vorzüglichen Kaltleim bereiten:

$$9. \left\{ \begin{array}{l} \text{Kasein} \dots\dots\dots 100 \text{ g} \\ \text{Wasser} \dots\dots\dots 300 \text{ g} \\ \text{Kalziumhydroxyd} \dots\dots\dots 16 \text{ g} \end{array} \right. \quad (0,43 \text{ Grammäquivalente})$$

Das Kasein muß ziemlich fein gemahlen sein, man läßt es sorgfältig aufquellen, bevor man den Kalk zugibt, damit die Lösung möglichst schnell erfolgt. Denn dieser Leim muß, wenn einmal angesetzt, unverzüglich aufgearbeitet werden, weil er je nach dem angewendeten Kasein nur 10—45 Min. gebrauchsfähig bleibt. Die Kürze dieser Verwendungszeit hat zweifelsohne die industrielle Verwertung des Kaseinleims während vieler Jahrhunderte verhindert. Erst während des Krieges und bevor zweckmäßigere Kaseinleime in den Vereinigten Staaten erhältlich waren, hat eine Firma Sperrholz für Luftfahrzeugzwecke nach diesem Rezept herstellen können. Zwischenzeitlich hat Dunham (10) einen Weg gefunden, um die Lebenszeit derartiger Kaseinleime durch Zugabe von tierischem Leim genügend zu verlängern.

Aus Abb. 31 sieht man, daß Kaseinleime gemäß Formel 8 sich bei Anwendung von Wasserglas von allen anderen Leimen wesentlich unterscheiden. Bei bestimmter Alkalinität ist die Verarbeitungsfähigkeit wesentlich länger oder anders ausgedrückt, für eine bestimmte Verarbeitungszeit braucht man weniger Natriumhydroxyd einzuführen. Ein weiterer, wichtiger Unterschied liegt in der Art, wie die Veränderung des Kalkgehaltes die Arbeitsfähigkeit beeinflusst. Bei den Wasserglas-kaseinleimen kann der Kalkgehalt in hohem Maße um das zur Ab-sättigung des Natriumsilikates selbst erforderliche Quantum schwanken: Die Zeit der Arbeitsfähigkeit nimmt ab, wenn der Kalkgehalt steigt.

Bei den anderen Kaltleimen ist das Gebiet der umgekehrten Proportionalität zwischen Kalkgehalt und Gebrauchszeit wesentlich enger.

Das bekannte Buttermansche (11) Rezept gemäß U.S.A.-Patent Nr. 1 291 396 (der Allgemeinheit gewidmet) lautet wie folgt:

$$10. \left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \text{Kasein} \dots\dots\dots 100 \text{ g} \\ \text{Wasser} \dots\dots\dots 250 \text{ g} \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{Kalziumhydroxyd} \dots\dots 20\text{--}30 \text{ g} \text{ (0,54--0,81 Grammäquivalente)} \\ \text{Wasser} \dots\dots\dots 100 \text{ g} \end{array} \right. \\ \text{Wasserglas} \dots\dots\dots 70 \text{ g} \text{ (etwa 0,2 Grammäquivalente} \\ \text{Natriumoxyd enthaltend)} \end{array} \right.$$

Der Kalk muß zur Kaseinsuspension vor dem Wasserglas zugesetzt werden.

Nach Formel 10 wurden verschiedene Leime hergestellt, jedoch ließ man den Gehalt an Kalziumhydroxyd zwischen 9 und 100 g für je 100 g Kasein schwanken. Dann ergab sich folgende Zeit für die Verarbeitungsfähigkeit:

Tabelle 20. Kalkgehalt und Lebensdauer des Leimes.

Kalziumhydroxyd je 100 g Kasein		Lebensdauer in Stunden
Gramm	Grammäquivalente	
9	0,24	48
12	0,32	20
15	0,41	16
22	0,60	11
27	0,73	4
35	0,95	3
60	1,62	1 ³ / ₄
100	2,70	2 ¹ / ₄

Der Unterschied zwischen Formel 10 und Formel 8 stammt durchaus von der Gegenwart der kolloidalen Kieselsäure, die man mit dem Wasserglas eingeführt hat. Das in der Kaseinleimfabrikation verwendete Wasserglas hat ein Kieselsäure-Natron-Verhältnis von 3—3,25 und ein spezifisches Gewicht von 40—41° Bé. Eine typische Analyse zeigt 8,9% Natriumoxyd und 29% Kieselsäure. Das bedeutet etwa 17,6% Na₂SiO₃ und 20,3% kolloidaler Kieselsäure. Wenn wir annehmen, daß dieses Natriummetasilikat mit Kalziumhydroxyd CaSiO₃ bildet, sind in Formel 10 für 100 g Kasein 18 g kolloidale Kieselsäure in hochdispenser Form vorhanden. Daß die Gegenwart dieser Kieselsäure die Gelbildung verlangsamt und die Zeit für die Arbeitsfähigkeit des Leimes verlängert, darf nicht überraschen. Analog hat Hamill (12) festgestellt, daß tierischer Leim, der Formaldehyd enthält, bei Gegenwart von China Clay nicht so schnell geliert wie ohne diesen (Fabrikation von Anstrichpapier).

Kaseinwasserglasleime sind als frisch zu bereitende Leime vorzüglich. Versuche, derartige Leime auch in Pulverform herzustellen, indem man sorgfältig entwässertes Natriumsilikat oder Wasserglas, das vor der Entwässerung einen Zusatz von löslichem Gummi erhalten hatte, verwandte, sind zahlreich gemacht worden. Aber bisher haben sich derartige Leime, soweit dem Verfasser bekannt, nicht einführen können. Die Schwierigkeit liegt darin, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Wasserglases innerhalb ganz enger Grenzen gehalten werden muß. Wird es zu trocken, so löst es sich nicht genügend schnell auf, bleibt es zu feucht, so backt das Leimpulver während der Lagerung im Gefäß zusammen.

Formel 10 arbeitet im Grunde vorteilhafter als Formel 8. Der Leim ist weniger alkalisch und hat doch die gleiche Arbeitsfähigkeit. Es wird auch etwas mehr Wasser angewendet, um gleiche Viskosität zu haben. Infolgedessen ist der Leim, zumal Kalk und Wasserglas sehr billig sind, außerordentlich wirtschaftlich. Wegen der geringeren Alkalität verläuft die Hydrolyse auch langsamer. Das Forest Products Laboratory der U.S.A. hat in zahlreichen Versuchen seit 1918 festgestellt, daß der Leim in Festigkeit und Wasserbeständigkeit den besten Pulverleimen des Handels mindestens gleichkommt. Andererseits darf man nicht vergessen, daß er jedesmal frisch angesetzt werden muß. Man braucht also Leute, auf deren Zuverlässigkeit im Abwiegen und Mischen man sich absolut verlassen kann. Übrigens hat sich ergeben, daß ein kleiner Zusatz eines löslichen Kupfersalzes zu Formel 10 besonders hohe Wasserbeständigkeit gibt. Das ist wichtig in solchen Fällen, in denen man durch Verwendung von weniger Kalk die Zeit der Verwendbarkeit erhöhen und doch hohe Wasserbeständigkeit haben will. Die Formel stammt von Butterman und Cooperrider (13) und ist im U.S.A. Patent Nr. 1456 842 niedergelegt (ebenfalls der Allgemeinheit gewidmet). Die Vorschrift lautet:

11.	{	{	Kasein	100 g
			Wasser	220 g
			Kalziumhydroxyd	20—30 g
			Wasser	100 g
			Wasserglas	70 g
			Kupferchlorid	2—3 g
		{	Wasser	30 g

Wenn das Kasein mit Hilfe von Kalk und Wasserglas in Lösung gebracht ist, wird die Kupferchloridlösung unter dauerndem Rühren langsam zugefügt. Dabei kann man sehen, wie grünes Kupferhydroxyd ausfällt. Aber in wenigen Minuten tritt die für kolloidale Dispersionen von Kupferhydroxyd charakteristische violette Farbe auf, und der Leim ist dann gebrauchsfertig. Eine andere Methode, diesen Leim herzustellen, besteht darin, daß man das Kupferchlorid schon dem

Quellwasser des Kaseins zufügt, bevor man den Kalk beigibt. Die Gegenwart der Kupferverbindungen scheint auf die Zeit der Gebrauchsfähigkeit des Leimes keinen Einfluß zu haben, vielleicht verlängert es sie ein wenig. Indirekt kann man eine Verlängerung erzielen, weil weniger Kalk gebraucht werden kann.

Verschiedene Zusätze zum Kaseinleim.

Soweit des Verfassers Kenntnis geht, stellen die auseinandergesetzten Rezepte und Verfahren alles dar, was zur Herstellung eines brauchbaren Kaseinleimes wesentlich ist. Man kann natürlich zahlreiche andere Verbindungen an Stelle des Natriumsalzes in den Formeln 5 und 8 und an Stelle der hydrolysierbaren Salze in Formel 6 anwenden, aber dadurch ändert sich der typische Charakter der Mischung nicht.

Das soll natürlich nicht heißen, daß die Eigenschaften eines Leimes gemäß Formel 8 völlig unabhängig sind von der Wahl des Anion im Natrium Salz. Im Gegenteil: Leime mit Trinatriumphosphat und mit Fluornatrium zeigen deutliche Unterschiede, die auch auf die Einzelheiten des Löseprozesses von Einwirkung sind.

Bei Fluornatrium geht die Reaktion mit dem Kalk anscheinend sehr schnell vor, wenn man das Leimpulver zum Wasser gibt; offenbar, weil das Fluornatrium, das in Feinkristallen gehandelt wird, sich sehr schnell gleich zu Anfang auflöst. Dabei wird das Kasein fast ebenso schnell aufgenommen, als wenn es in eine Lösung von Ätznatron äquivalenter Konzentration einging. Überdies haben fluoridhaltige Leime in einem besonderen Maße eine eigenartige Haftfähigkeit, deren Bedeutung für Leimzwecke allerdings problematisch ist. Manche Fabrikanten (14) ziehen daraus den Schluß, daß Fluornatrium unbedingt in einem Kaseinleim enthalten sein muß.

Wenn man den entsprechenden Leim mit Trinatriumphosphat statt mit Fluornatrium herstellt, löst er sich nicht so schnell auf. Das käufliche Phosphat hat größere Kristalle, und seine Lösungsgeschwindigkeit ist offenbar zu Anfang geringer. Man sieht denselben Unterschied, wenn man Fluornatrium und Trinatriumphosphat in Handelsqualität in kaltem Wasser unter denselben Bedingungen zur Auflösung bringt. Ersteres löst sich wesentlich schneller vollständig auf. Der phosphathaltige Kaseinleim durchläuft ein deutlich wahrnehmbares Stadium von teilweiser Lösung des Kaseins. Während dieser Zeit ist die Mischung sehr steif und schwer zu rühren, so daß es zweckmäßig ist, dann das Rührwerk stillzustellen und die Mischung kurze Zeit ruhig stehen zu lassen. Sie erweicht dann wieder, kann gut durchgerührt werden, und der fertige Phosphatleim zeigt nicht die eigenartige Haftfähigkeit des Fluoridleimes.

Zwischen dem Phosphatleim und dem Fluoridleim, beide gemäß Formel 8, existieren aber noch mehr Unterschiede. Man sieht aus Abb. 31, daß bei höherer Alkalinität die Phosphatleime länger arbeitsfähig sind als die mit den anderen Natriumsalzen, was offenbar auf die schnellere Hydrolyse des Kaseins in Gegenwart von Phosphaten zurückzuführen ist. Wenn auf 100 g Kasein 0,275 oder mehr Grammäquivalente vorhanden sind, geliert der Leim überhaupt nicht, bleibt 2—3 Tage gebrauchsfähig und wird schließlich durch Hydrolyse zerstört. So langlebige Leime haben allerdings für die Technik verhältnismäßig wenig Wichtigkeit, weil man bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse außerstande ist, festzustellen, wieweit die Hydrolyse gehen darf, ohne Festigkeit und Wasserbeständigkeit der Leimung zu gefährden.

Die zahlreichen anderen Natriumsalze, die man gemäß Formel 8 anzuwenden vermag, geben Leime, deren allgemeines Verhalten zwischen den Extremen liegt, die Natriumfluorid und Trinatriumphosphat darstellen.

Die Patentlisten der Kulturstaaten enthalten zahlreiche Patente, die für die Zugabe weiterer Drogen und Chemikalien zum Kaseinleim erteilt wurden. Nicht trocknende Öle, wie möglichst geruchschwaches Mineralöl oder Rizinusöl (15), werden den Pulverleimen oft zugefügt, um das Stäuben bei der Handhabung zu verringern bzw. zu vermeiden. Die Viskosität der Lösungen soll durch Zugabe von Alaun und Chlorkalzium (16) gesteigert werden. Beide Zwecke zugleich sollen erreicht werden durch Beimischung von verseifbaren Ölen und Harzen als solcher oder im verseiften Zustande (17). Kampfer (18), Dextrin, Stärke (19) und Kochsalz (20) werden auch beigefügt; ebenso Glycerin und andere nichtflüchtige Flüssigkeiten, um die Leimschicht elastisch zu machen.

Härtungsmittel für Kasein wie Formaldehyd in allen seinen Formen (21, 22) und Anwendungsarten werden auch zugegeben, um die Wasserfestigkeit der Leime zu steigern. Allerdings sind solche Kaseinleime verhältnismäßig kurzlebig, weil der Formaldehyd usw. in wäßriger Lösung schnell mit dem Kasein reagiert.

Interesse hat vielleicht auch noch das alte Patent von Majert (23), U.S.A. Nr. 586 854. Kasein sollte durch Überleiten von Ammoniakgas wasserlöslich gemacht werden. Vielleicht gibt dies einen Weg, Ammoniak als Alkali in Pulverleimen zu verwenden. Die Anwendung von Kalk würde aus den geschilderten Gründen dabei unterbleiben müssen.

Eine ganz neue Arbeitsweise stellen die D.R.P. Nr. 413 343 und 532 325 dar. Gemäß ersterem wird dem Kasein 10—25% einer kolloidalen Harzlösung zugegeben, letzteres arbeitet mit an und für sich bekannten Substanzen, setzt aber Schwefelkohlenstoff oder andere organische Schwefelverbindungen zu dem Kaseinkalkwasserglasleim hinzu, um langsameres, aber um so intensiveres Abbinden zu erreichen.

Einfluß der Rohstoffqualität auf die Leimeigenschaften.

Kaseinsorten.

Im Forest Products Laboratory wurden, wie bereits erwähnt, sorgfältige Untersuchungen über die Eignung verschiedener Sorten Kaseine zur Herstellung von Leim angestellt. Über 300 Proben von Kasein, die nach allen handelsüblichen Methoden hergestellt waren, zum Teil unter Aufzeichnung aller fabrikatorischen Einzelheiten, wurden durch Analyse auf Feuchtigkeit, Fett-, Asche- und Stickstoffgehalt untersucht und auf ihren Säuregrad geprüft (24). Ebenso wurden die Eigenschaften von drei daraus hergestellten Leimtypen untersucht (25). Die dabei angewandten Untersuchungsmethoden wurden von der Molkereiabteilung des Bureau of Animal Industry nachgeprüft und zum Teil verbessert (26). Von dieser Stelle rührt auch ein Boraxtest für die Löslichkeit des Kaseins her (27). Bedauerlicherweise hörten die Arbeiten dieser beiden behördlichen Stellen in den Vereinigten Staaten auf, als der Krieg endigte, weil nur dessen Notwendigkeiten Veranlassung zu den Arbeiten gaben.

Zur Herstellung von Leim können mit Erfolg alle Kaseinsorten des Handels Verwendung finden: Labkasein und Säurekasein. Aber man kann sie nicht sozusagen durcheinander verwenden, weil je nach Art des Kaseins wichtige, wenn auch kleine Abänderungen der Formeln notwendig sind. Die bisher aufgestellten analytischen Methoden sagen eigentlich so gut wie nichts darüber aus, welche Umänderungen in einer bestimmten Leimvorschrift zu machen sind, um mit einem Kasein bestimmter Eigenschaft das gewünschte Resultat zu erzielen. Zweifels- ohne würden physikalische Methoden bessere Resultate geben als die chemischen. Aber die bis jetzt vorgeschlagenen physikalischen Proben, z. B. die Boraxlöslichkeit, haben keinen Bezug zu den Leimfähigkeiten des Kaseins.

Von den bisher studierten, analytischen Zahlen scheint der Aschegehalt eine besondere Beziehung zum Verhalten des Kaseins zu haben: Je höher der Aschegehalt eines Kaseins ist, um so mehr Wasser muß zugegeben werden, um Leim von derselben Konsistenz zu erhalten. Abb. 32 zeigt die typischen Versuchsergebnisse, welche man mit zahl- reichen Kaseinen erhielt, wenn man sie nach den Formeln 10, 7 und 8 verarbeitete. In jedem Falle wurde die Menge Wasser, die notwendig war, um einen Leim von bestimmter, willkürlich gewählter Viskosität zu erhalten, in Beziehung zum Aschegehalt des betreffenden Kaseins gesetzt.

Die Kurven entsprechen ungefähr einer linearen Beziehung der beiden Veränderlichen gemäß einem Ausdruck

$$W = m A + b,$$

wobei W und A den Wasserzusatz bzw. Aschegehalt bezeichnen und m und b für die betreffende Leimvorschrift charakteristische Konstanten sind.

Die Asche wurde durch einfaches Verbrennen des Kaseins bestimmt. Es wurde, entgegen dem Vorschlag von Shaw (26), keine nichtflüchtige Basis zugefügt, um den organisch gebundenen, also vermutlich flüchtigen, Phosphor festzuhalten. Hätte man so verfahren, so würde die einfache

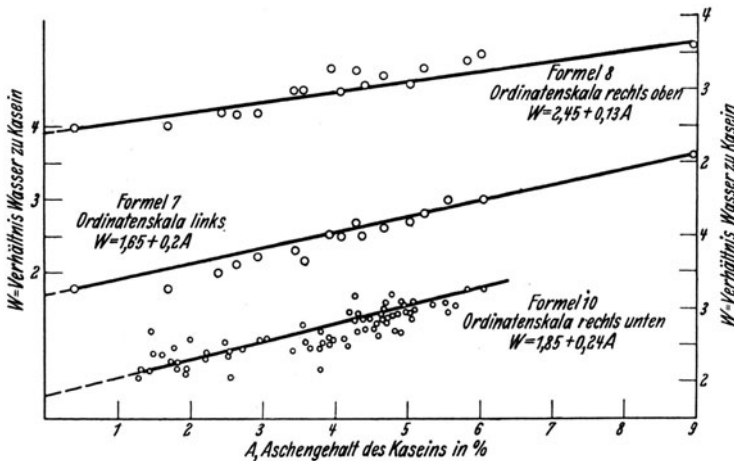


Abb. 32. Einfluß des Aschegehaltes auf die zur Erzielung eines Leimes von mittlerer Viskosität erforderliche Wassermenge. [Nach Buttermann: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 141.]

Beziehung zwischen Aschegehalt und Wasserbedarf bei den Kaseinen mit niedrigem Aschegehalt nicht gelten. Vermutlich ist der Kalziumoxydgehalt derjenige Faktor, welcher den Wasserbedarf regelt, und nicht der Gesamtaschegehalt.

Wie ein Kasein hergestellt wurde, scheint — abgesehen von der Bedeutung seines Aschegehaltes — die Eignung zur Herstellung von Leim kaum zu beeinflussen. Beim Trocknen überhitztes Kasein löst sich allerdings langsamer auf. Zoller (8) hat gezeigt, daß die Viskosität der Kaseinlösungen leidet, wenn man den Quarg bei der Fabrikation erhitzt. Man kann daher erwarten, daß Kaseine, welche nach den in Kapitel III erwähnten Erhitzungsmethoden hergestellt wurden, für gleiche Konsistenz mehr Wasser brauchen würden als nicht erhitzte Kaseine. Bei kalkfreien Leimen kann ein derartiger Einfluß beobachtet werden. Bei Leimen nach den Formeln 7 und 11 scheint er nicht so ausgesprochen zu sein. Möglicherweise ist dies in der höheren Alkalinität der beiden

Leimtypen begründet, weil das Kasein hydrolysiert wird. Infolgedessen ist auch die von Zoller vorgeschlagene Borax-Löslichkeitsprobe nicht so bezeichnend für die Eignung eines Kaseins zur Leimfabrikation.

Die verschiedenen Wasserbedürfnisse der verschiedenen Kaseinsorten müssen vom Verarbeiter naß zu mischender Leime wohl beachtet werden. Wenn dieser nicht dauernd gleichmäßiges Kasein erhält oder sich solches durch Mischung von aschearmen und aschereichen Kaseinen nicht selbst bereiten kann, muß er sich darauf einrichten, für jede neue Kaseinlieferung zweckmäßige Änderungen im Rezept vorzunehmen. Wenn Pulverleim bezogen wird, fällt die Last dieser Umstellungen auf dessen Fabrikanten. Dieser kann Leim nach Formel 8 aus Kaseinen mit verschiedenem Aschegehalt herstellen, indem er die verschiedenen Wasserbedürfnisse durch Änderung des Kalkzusatzes entsprechend berücksichtigt. Für ein aschereiches Kasein muß der Hersteller des Leimes einen höheren Prozentsatz Kalk zugeben. Wenn dann der Verbraucher die gewohnte Menge Pulverleim abwägt, gibt er zur gewohnten, ein für allemal bestimmten Menge Wasser weniger Kasein, so wie es die Erfahrung verlangt.

Der Aschegehalt des Kaseins steht auch in Beziehung zur Lebensdauer des Leimes. Nachstehende Tabelle gibt die Zahlen für eine Reihe von Kaseinen, aus denen man gemäß Formel 10 einen Leim hergestellt hat.

Tabelle 21. Zusammenhang zwischen Aschegehalt und Leimeigenschaften.

Kaseinart	Aschegehalt %	Wasser : Kasein	Konsistenz	Lebensdauer Stunden
Körniger Quarg . . .	1,28	2,3	Mittel (—)	12
Milchsäurequarg . . .	1,43	2,4	Mittel (—)	11
„ . . .	1,70	2,3	Mittel	16
„ . . .	2,51	2,5	Mittel	10
„ . . .	2,62	2,5	Mittel (+)	6 ¹ / ₂
Schwefelsäurequarg .	2,64	2,5	Mittel (—)	14
Körniger Quarg . . .	2,70	2,5	Mittel	9
Schwefelsäurequarg .	4,29	2,7	Mittel	6 ¹ / ₂
„ . . .	5,06	2,9	Mittel	6
„ . . .	6,03	3,1	Steif (—)	4 ¹ / ₂
Labkasein	8,59	3,7	Mittel (+)	5

Die Beziehung zwischen Lebensdauer und Aschegehalt ist nicht so genau festgelegt wie bei der Konsistenz, teils wohl, weil zur Bestimmung der Lebensdauer nur verhältnismäßig rohe Methoden anwendbar sind, teils auch wohl infolge gewisser kleiner Schwankungen in der Technik bei der Verarbeitung gemäß Rezept.

Kalkarten.

Die Reinheit des Kalkes scheint keinen besonderen Einfluß zu haben, vorausgesetzt, daß man sich mit dem Zusatz nach seinem Gehalt an Kalziumhydroxyd richtet, wenigstens haben entsprechende Versuche keinen Unterschied ergeben. Nur ändert sich die Lebenszeit und die Wasserbeständigkeit des Leimes, wenn man an Stelle eines reinen Kalkes einen solchen nimmt, der viel Magnesia enthält (19). Magnesia ist offenbar nicht so wirksam wie Kalziumhydroxyd, wahrscheinlich weil es weniger leicht löslich ist.

Im allgemeinen ist es zweckmäßiger, gelöschten Kalk, d. h. Kalziumhydroxyd, für die Herstellung von Kaseinleimen zu verwenden. Dieser ist ganz fein gepulvert und entwickelt außerdem nicht so starke Hitze wie gebrannter Kalk, wenn man den Leim mit Wasser ansetzt. Dabei wird sowieso schon etwas Wärme entwickelt, die teils von der Quellung des Kaseins und teils von der Rührarbeit stammt. Da die Viskosität eines Kaseinleims mit steigender Temperatur schnell fällt, ist es durchaus unzweckmäßig, die Erhitzung durch Anwendung von Branntkalk noch zu fördern.

Der geringe Gehalt an Karbonat in guten Handelssorten von Kalziumhydroxyd kann vernachlässigt werden.

Wasserglasarten.

Das zum Anrühren von Kaseinleimen meist benutzte Wasserglas ist ein Natriumsilikat mit einem Verhältnis 1:3,25 zwischen Natriumoxyd und Kieselsäure und einem spezifischen Gewicht von 40—41° Bé. Man muß darauf achten, da im Handel Wassergläser von sehr verschiedener Zusammensetzung vorkommen. Die Extreme dürften sein: ein Verhältnis 1:3,86 mit 31,1% festen Bestandteilen und 1:1,58 mit 62,5% festen Bestandteilen.

Um auf gleiche Alkalinität zu kommen, müßte man von der ersteren Sorte dem Gewicht nach fast viermal soviel verwenden wie von der letzteren. Aber in diesem Falle hätte der Leim bei der Verwendung der ersten Sorte fünfmal soviel kolloidale Kieselsäure wie bei der Verwendung der zweiten Sorte. Auch bei dieser Rechnung ist angenommen, daß das Natron in Form von Metasilikat vorhanden ist und die Restkieselsäure im kolloidalen Zustande vorliegt. Ersteres reagiert zum Teil mit dem Kalk im Kaseinleim unter Bildung von Kalziummetasilikat.

Technische Verwendung von Kaseinleim in der Holzverarbeitung.

Die Holzindustrie gebraucht hauptsächlich die wasserbeständigen Typen von Kaseinleimen, obwohl für manche Zwecke auch die weniger

alkalischen, kalkfreien Leime zweckmäßig und vorteilhaft Verwendung finden könnten.

Mischung.

Gewöhnlich werden vom Hersteller des Pulverleimes genaue Arbeitsanweisungen geliefert, und diese sind natürlich sorgfältig zu beachten. Dabei ist es besonders wichtig, die richtige Menge zu nehmen. Dies geschieht besser nach Gewicht als nach Volumen, obwohl die Vorschriften häufig in letzterem Sinne gehalten sind. Die Gebrauchsanweisung lautet gewöhnlich dahin, daß die gehörige Menge Wasser in das Mischgefäß kommt und dieser unter dauerndem Umrühren die erforderliche Menge Leimpulver allmählich zugesetzt wird. Man rührt meist solange, bis der Leim sich zu einer homogenen Mischung aufgelöst hat, in welcher man auch bei sorgfältiger Prüfung keine ungelösten Kaseinteilchen findet. Bei manchen Leimen aber ist es empfehlenswert, das Pulver nur solange mit dem Wasser zu verrühren, bis es gleichmäßig zerteilt ist. Man läßt es dann einige Minuten in Ruhe stehen, damit die Chemikalien sich auflösen und reagieren. Dann wird wieder bis zur vollständigen Homogenisierung gerührt. Kaseinleime, welche beim Anmischen einen Zustand besonderer Dickflüssigkeit durchlaufen, behandelt man ebenso. Man spart dabei Kraft und Zeit.

Naß zu mischende Leime gemäß Formel 10 und 11 werden wie folgt gemischt (28):

Kasein und Wasser kommen in das Gefäß der Mischmaschine, der Rührer wird in Bewegung gesetzt und mischt das Ganze, bis das Kasein durch und durch befeuchtet und alles Wasser absorbiert ist. Gleichzeitig wird in einem anderen Behälter Kalkhydrat mit Wasser angesetzt. Zunächst wird die Kalkmilch kräftig gerührt, aber im letzten Moment vor dem Eingießen zum Kasein läßt man sie schwach rotieren, gerade soviel, wie nötig ist, um den Kalk suspendiert zu halten. Die Kalkmilch wird schnell zum Kasein gegossen; die letzten Kubikzentimeter, die den Löschgrieß enthalten, läßt man zurück. Gleich darauf wird das Rührwerk wieder in Gang gesetzt.

Kasein und Kalk wirken nun in besonderer Weise aufeinander. Erst bilden sich große Klumpen, welche aus Kaseinteilchen bestehen, die mit der gummiartigen Verbindung von Kalk und Kasein überzogen sind. Diese zergehen schnell, werden kleiner und kleiner und verschwinden schließlich. Dabei wird die Lösung dünn und flüssig. Dann stellt man das Rührwerk still, kratzt, was an den Seiten und am Boden des Gefäßes sitzt, zusammen und rührt weiter. Abgesetztes Kasein, welches nicht eingemischt wird, kann später Klumpenbildung verursachen. Etwa 2 Min. nach Vereinigung von Kalk und Kasein bemerkt man ein geringes Dickerwerden des Leimes. Dann ist es Zeit, das Wasserglas zuzufügen, weil der Leim sonst zu sehr eindickt. Auch wenn noch ein wenig Klumpen

vorhanden sind, kann man das Wasserglas doch zufügen. Der Leim wird zunächst eindicken, wird aber bald gleichmäßig und flüssig. Man kratzt die Gefäßwände noch einmal ab und rührt weiter, bis der Leim genügend dünnflüssig und völlig klümpchenfrei ist. Vom Zeitpunkt der Kalkzugabe an gerechnet sollte das nicht länger als 15–20 Min. dauern. Ist er dann ein wenig zu dick, so kann man den Fehler mit Wasser verbessern. Ist er aber zu dünn, so darf man ihn nicht verwenden, sondern muß mit weniger Wasser neu anmachen.

Ist der Leim glatt und von der richtigen Konsistenz, so fügt man das gelöste Kupfersalz hinzu. Zweckmäßigerweise geschieht dies in langsamem Strom, aber man kann auch alles auf einmal zusetzen, wenn

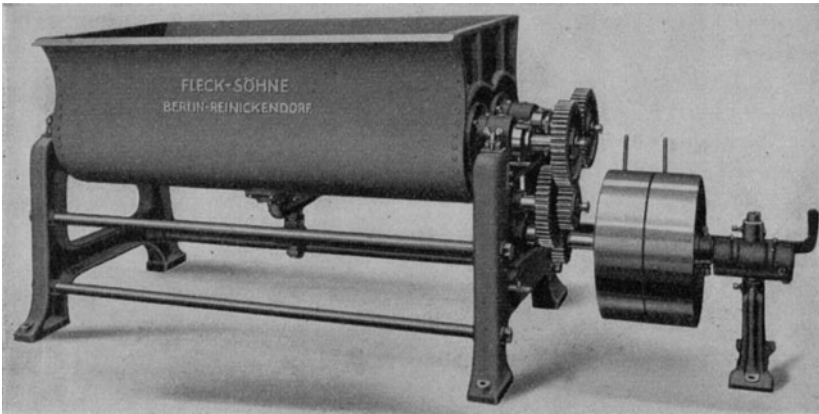


Abb. 33. Kaltleimmischer.

der Leim gut durchgemischt ist. Dann rührt man nochmals 15 Min. Die zuerst durch Koagulation entstandenen violettfarbigen Klumpen sind verhältnismäßig schwer zu zerkleinern. Aber fortgesetztes Rühren beseitigt sie, und man erhält einen ganz glatten, knötchenfreien, violetten Leim.

Konsistenz und Lebensdauer eines Kasein-Wasserglas-Leimes hängen nicht nur von der angewandten Wassermenge ab, sondern auch von der Zeitspanne zwischen Kalk- und Wasserglaszugabe. Je länger sie war, desto dicker wird der Leim und desto kürzere Zeit bleibt er gebrauchsfähig.

Wenn ein Kaseinleim sich dem Ende seiner Gebrauchsfähigkeit nähert, steigt die Viskosität sehr schnell. Durch Zugabe von Wasser kann man die Zeit verlängern. Würde man das Mehr von vornherein zugegeben haben, so wäre es wirksamer gewesen, aber in der ersten Zeit würde die Viskosität in unangenehmer Weise verringert worden sein.

Von besonderer Wichtigkeit für die erfolgreiche Verarbeitung ist die sorgfältige Mischung des Kaseinleims. Wenn nicht ganz kleine

Mengen verarbeitet werden, muß ein mechanisches Rührwerk benutzt werden. Die für gewöhnlichen Tierleim und für Pflanzenleim üblichen Mischapparate sind für Kaseinleime nicht sehr zweckmäßig. Bewährt haben sich Apparate, wie sie die Bäcker zum Mischen des Brotteiges verwenden. Die Rührschaufel sollte möglichst nahe an Boden und Seiten des Gefäßes vorbeigehen, um daran anklebenden Leim abzuschaben. Der Apparat sollte ferner mit verschiedenen Geschwindigkeiten arbeiten. Besonders wirksam ist dabei eine Konstruktion, welche Rotation in entgegengesetzter Richtung in zwei nicht konzentrischen Kreisen gestattet. Gefäß und Rührschaufel müssen auseinanderzunehmen sein, damit man beide leicht reinigen kann. Teile, die mit dem Leim in Berührung kommen, sollen aus einem Metall oder sonstigen Material bestehen, welches von Alkalien oder Ammoniak nicht angegriffen wird. Messing, Kupfer und Aluminium sind zu vermeiden. In Deutschland wird vielfach ein Leimmischer gemäß Abb. 33 verwendet.

In dem langen Leimbehälter von 400 Litern Inhalt rotieren zwei ineinanderarbeitende Mischschrauben, die bis fast an den Boden desselben reichen. Zwecks bequemer Reinigung ist der Apparat um eine der beiden Schraubenwellen kippbar. Kraftbedarf etwa 2 PS.

Auftragen des Leimes.

Man kann Kaseinleim auf die zu leimenden Flächen mit dem Pinsel aufbringen, der aber vor dem Erstarren des Leimes gesäubert werden muß, weil sonst dessen Entfernung außerordentlich schwierig ist. Überdies werden die Borsten durch das Alkali sehr stark angegriffen. Vielfach wird infolgedessen der Auftrag mit Holz- oder Metallwerkzeugen vorgenommen. Dabei muß für entsprechende Leimkonsistenz gesorgt werden.

Für größere Produktion wendet man Leimauftragsmaschinen an (gemäß Abb. 34), die sich für Kaseinleim besonders bewährt haben. Zwei übereinanderliegende geriffelte Leimauftragwalzen bewegen die Arbeitsstücke durch die Maschine und beleimen sie gleichmäßig. Beiden Walzen wird von Leimtrögen Leim zugeführt, dessen Schichtdicke durch Abstreicher eingestellt werden kann. Holzdicke bis 75 mm, Holzvorschub normal etwa 20 m je Minute, Arbeitsbreite 0,5–3,3 m, Kraftbedarf 1–2 PS.

Technologisch gesehen nimmt Kaseinleim eine Mittelstellung zwischen pflanzlichen Leimen (Stärke) und tierischem Leim ein. Ähnlich wie die ersteren kann man ihn kalt auf kaltes Holz auftragen, er erstarrt nicht so schnell wie tierischer Leim, ist aber gewöhnlich etwas flüssiger als der Pflanzenleim. Tierischem Leim gegenüber hat man größere Freiheit bezüglich des Pressens und der Zusammensetzungszeit, d. h.

der Zeit, welche zwischen dem Auftrag des Leims auf das Holz und dem Verbringen unter den Preßdruck vergeht.

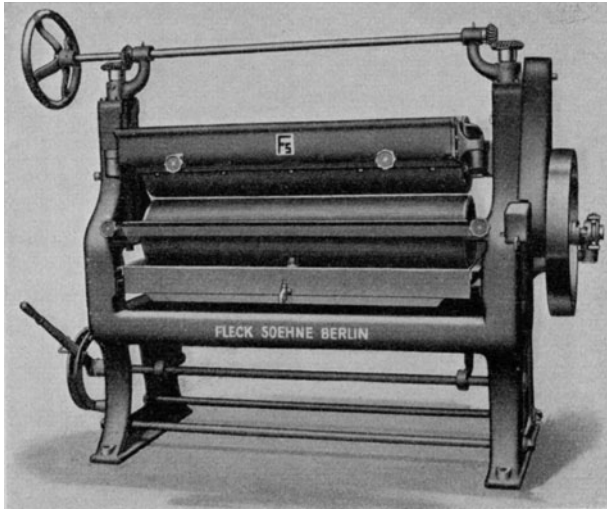


Abb. 34. Leimauftragmaschine für Kaltleim.

Leimeigenschaften und Pressung.

Höchste Festigkeit der Leimung ist bei jeder Leimarbeit nur zu erzielen, wenn zwischen Leimkonsistenz und Preßdruck im Augenblick der Anwendung des letzteren das richtige Verhältnis besteht. Im allgemeinen muß der Preßdruck um so niedriger sein, je flüssiger der Leim ist; entsprechend brauchen dicke, gallertartige Leimschichten einen angemessen höheren Preßdruck, um größte Festigkeit zu entwickeln. Diese Feststellung ist aus zahlreichen empirischen, sorgfältig kontrollierten Daten gefolgert. Es wurde sowohl mit Kasein als auch mit pflanzlichem und tierischem Leim dabei gearbeitet, und die Beobachtungen erstreckten sich eine Reihe von Jahren hindurch auf die Leimpraxis holzverarbeitender Betriebe. Wenn die Arbeitsbedingungen so sind, daß der Leimfilm im Augenblick, wo die Pressung einsetzt, noch sehr flüssig ist, und wenn man dann hohen Preßdruck anwendet, erhält man nicht die höchst mögliche Festigkeit; vermutlich, weil zu viel des angewendeten Leims entweder herausgedrückt oder zu tief in die Holzporen hineingepreßt wird. Die mikroskopische Untersuchung einer derartigen Leimung bestätigt diese Anschauung, indem sie zeigt, daß ein merkbarer Leimfilm zwischen den geleimten Flächen nicht vorhanden ist. Wenn andererseits der Leimfilm bereits vor der Pressung geliert ist, ergibt sich, daß nur, wenn verhältnismäßig starke Pressung angewendet wird, auf feste Leimung gerechnet werden kann.

Die Konsistenz des Leimes im Augenblick der Pressung hängt nicht nur von der Viskosität ab, die er besitzt, wenn man ihn auf das Holz aufträgt. Während der Zeit, die zwischen dem Auftragen, dem Zusammenlegen der Stücke und der Pressung verfließt, treten Änderungen ein. Bei tierischem Leim geschieht dies wegen der Erstarrung beim Abkühlen verhältnismäßig schnell. Man muß infolgedessen den Preßdruck sehr genau den Leimbedingungen anpassen. Die Konsistenzänderungen beim Kaseinleim sind verhältnismäßig weniger einflußreich, weil die Temperatur keinen Einfluß hat. Es handelt sich hauptsächlich um Änderungen im Feuchtigkeitsgehalt des Leims, die von der Verdunstung und von der Feuchtigkeitsabsorption durch das Holz herrühren. Aus diesen Gründen hat man, wie bemerkt, mit Kaseinleim im Vergleich zu tierischem Leim mehr Freiheit bezüglich des Zusammenlegens der Stücke, bezüglich des Pressens usw.

Für den Holzverarbeiter ist diese gewisse Freiheit bezüglich der Verleimung außerordentlich wichtig. Wenn z. B. Sperrholzplatten hergestellt werden, ist es aus Fabrikationsgründen nötig, eine verhältnismäßig große Anzahl davon aufzustapeln, bevor man sie in die Presse gibt. Die Zeit zwischen dem Zusammenlegen ist also für die erste und für die letzte Sperrholzplatte im Stapel außerordentlich verschieden, und doch erhalten sie alle den gleichen Preßdruck.

Die Faktoren, von denen die Konsistenz des Kaseinleims in der Leimfuge im Augenblick der Pressung abhängt, sind die folgenden:

1. die Konsistenz des Leimes;
2. das Auftragsverhältnis, d. h. die von einer bestimmten Menge Leimlösung bedeckte Flächengröße;
3. die Art des Holzes, seine Temperatur und sein Feuchtigkeitsgehalt;
4. die Temperatur und die Feuchtigkeit des Arbeitsraumes;
5. die Zeit für die Zusammensetzung, und
6. die Art der Zusammensetzung.

Offenbar wird die Konsistenz im Augenblick der Pressung um so größer sein, je viskoser der Leim im Anfang war, wenn die übrigen Bedingungen die gleichen bleiben. Wenn das Auftragsverhältnis so ist, daß dicke Leimschichten angewendet werden, ist Verdampfung und Absorption von geringerem Einfluß als beim Auftragen von dünnen Leimschichten. Wenn das Holz seiner Natur nach Wasser absorbiert, oder wenn sein Feuchtigkeitsgehalt gering ist, oder wenn seine Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, durch höhere Temperatur unterstützt wird, muß der Leim schneller eindicken als unter den entgegengesetzten Bedingungen. Eindicken des Leimes durch Feuchtigkeitsabgabe wird unterstützt, wenn man die Raumtemperatur erhöht, seine Luftfeuchtigkeit verringert, die Zusammensetzzeit verlängert und offen stapelt. Mit offenem Stapeln im Unterschied zu verdecktem Stapeln wird die Arbeitsweise bezeichnet,

bei welcher die Leimschicht nach dem Auftrag für eine verhältnismäßig lange Zeit bis zur Zusammenlegung der Luft ausgesetzt ist, während im anderen Falle die Oberflächen bald aufeinander gelegt werden.

Bei der Anwendung von Kaseinleim pflegt man ebenso wie mit vegetabilischem und tierischem Leim zu verfahren: man trägt ihn nur

auf eine der beiden zu vereinigenden Oberflächen auf. Diese Arbeitsweise hat ebenso gute Resultate ergeben wie der doppelte Auftrag, d. h. wenn man den Leim auf beide Oberflächen verteilt, vorausgesetzt, daß auf die Flächeneinheit genügend Leim gegeben wird.

Die Anwendungsbedingungen für Kaseinleim sind so außerordentlich verschieden, daß es schwierig ist, genaue Angaben über den besten Preßdruck zu machen. In dieser Beziehung muß jeder Leimverbraucher durch sorgfältige Versuche das für ihn Zweckmäßige ermitteln. Viele Proben im Forest Products Laboratory zeigen, daß

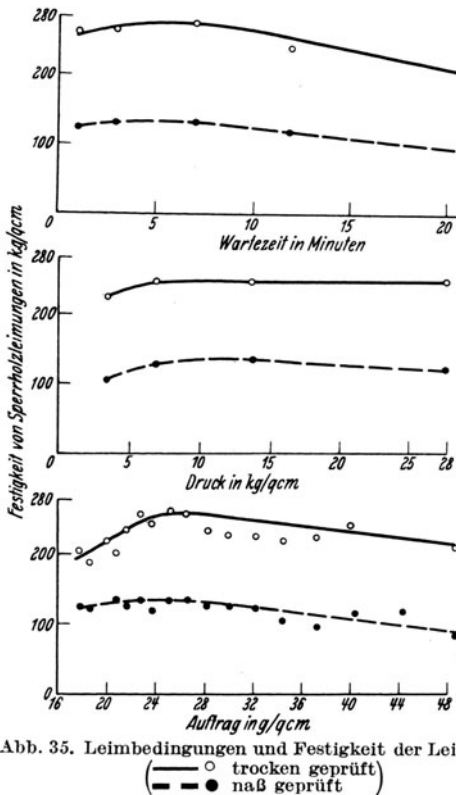


Abb. 35. Leimbedingungen und Festigkeit der Leimungen.

(—○ trocken geprüft)
(-● naß geprüft)

man bei kurzer Liegezeit mit 10 kg je Quadratzentimeter und bei langer Liegezeit (25 Min.) mit 28 kg je Quadratzentimeter gute Resultate erhält. Die Versuche wurden mit Leimen nach Formel 10 und 11 bzw. mit Leimen entsprechender Konsistenz gemacht; der Leimauftrag war 31 qcm für jedes Gramm Leimlösung. Wenn weniger Leim angewendet wird, muß man etwas höheren Preßdruck anwenden, und die Liegezeit sollte nicht mehr als 15 Min. betragen. Wenn Hölzer mit geringer Druckfestigkeit verarbeitet werden, darf man nicht so hohe Drücke anwenden, daß das Holz beschädigt wird.

Abb. 35 zeigt graphisch die Ergebnisse verschiedener typischer Experimente über den Einfluß der wichtigsten Leimbedingungen auf die Festigkeit der Leimung (30).

Preßzeit.

Kaseinleime erstarren verhältnismäßig schnell und geben Leimungen, die schon nach einigen Stunden weiter verarbeitet werden können. Bei Hölzern wie Fichte kann man Leimungen von gleicher Festigkeit wie das Holz selbst schon nach etwa 4 Stunden Preßzeit erwarten. Bei harten, festeren Hölzern, wie Ahorn und dgl., sind 6 Stunden notwendig. Allerdings braucht man die Leimungen nicht die ganze Zeit unter Druck zu halten; es genügt, 2 Stunden zu pressen, wenn man die Leimungen dann ohne Druck mehrere Stunden abbinden läßt. Obige Ziffern sind die Mindestzeiten, welche innegehalten werden müssen. Falls unbedingt erforderlich, kann man Kaseinleimungen schon nach 4—6 Stunden verarbeiten, aber im allgemeinen ist es nicht wünschenswert. Das Zweckmäßigste ist, die Leimungen abbinden zu lassen, bis die Feuchtigkeit der Leimung ausgetrocknet ist bzw. sich selbst gleichmäßig über das Holz verteilt hat.

Resultate mit verschiedenen Hölzern.

Im Forest Products Laboratory sind zahlreiche Versuche mit vielen amerikanischen Nutzhölzern angestellt worden. Aus Abb. 36 sieht man,

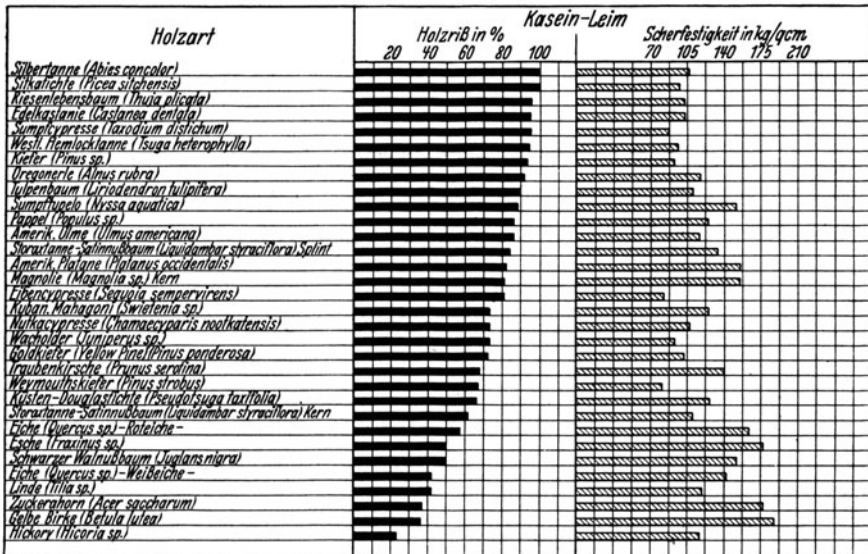


Abb. 36. Prüfungsergebnisse von Kaseinverleimungen verschiedener Hölzer.

welche ausgezeichneten Festigkeiten bei vielen Hölzern erzielt werden können. Näheres über die Art der Versuche siehe unten.

Verfärbung des Holzes durch Kaseinleim.

Gewisse Hölzer, wie Ahorn, Eiche, Mahagoni verfärben sich, sobald sie mit Leimen in Berührung kommen, die viel Alkali enthalten. Bei dünnen Furnieren oder solchen mit unregelmäßigen, malerischen Fasern hat man häufig Schwierigkeiten, wenn man Kaseinleime anwendet. Ein unbedingt wirksames Gegenmittel ist bis jetzt nicht bekannt. Um den Schwierigkeiten nach Möglichkeit aus dem Wege zu gehen, empfiehlt es sich, den Leim von dickerer Konsistenz zu wählen, trockene Zulagen zwischenzuschalten, übermäßige Pressung zu vermeiden und die Hölzer, sobald wie irgend zulässig, aus der Presse zu nehmen und sofort zum Trocknen zu bringen.

Einmal entstandene Flecken können unter Umständen beseitigt werden, wenn man sie mit einer verdünnten Lösung von Oxalsäure oder Kleesalz oder erst mit einer Natriumsulfitlösung und dann mit Oxalsäure behandelt. Auch die Anwendung von Wasserstoffsperoxyd ist empfohlen worden. Jedenfalls sollen diese Chemikalien nach Anwendung sorgfältig herausgewaschen werden, da sonst bei nachfolgendem Beizen, Polieren usw. häßliche Störungen auftreten können.

Technische Prüfung von Kaseinleimen.

Bei der steigenden Bedeutung der Kaseinleime kann man sich nicht mehr mit den früher üblichen Handproben begnügen, sondern sucht einwandfrei Normen bzw. Prüfvorschriften. Amerika und England gingen Deutschland hierbei voran. Dank den unablässigen Bemühungen des Technologen der Charlottenburger Hochschule, Herrn Prof. Dr. O. Gerngroß, sind nunmehr auch vom deutschen „Reichsausschuß für Lieferbedingungen“ (RAL) beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit (RKW) unter Nr. 093 C Lieferbedingungen und Prüfverfahren aufgestellt worden. Sie sind allerdings in gewissem Sinne vorläufig, da nach 2 Jahren eine Nachprüfung erfolgen soll, aber sie sind vollständig und so wohl gewählt, daß ihre Einführung auch außerhalb Deutschlands zu erwarten ist.

Lieferbedingungen und Prüfverfahren für pulverförmige Kaseinkaltleime¹ RAL Nr. 093 C.

A. Begriffsbestimmung.

Pulverförmiger Kaseinkaltleim ist gemahlenes, feinpulvriges oder griesförmiges Milchsäurekasein, das in geeignetem Verhältnis mit feinpulvrigem gelöschtem

¹ Lieferbedingungen und Prüfverfahren für Milchsäurekasein als Rohstoff RAL Nr. 093 B sind im Anhang zu Kapitel 12 abgedruckt, Lieferbedingungen und Prüfverfahren für flüssige Kaseinleime und Bindemittel sind in Vorbereitung.

Marmorkalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sowie sonstigen zweckdienlichen Bestandteilen (Metall-oxiden, Hydroxyden, anorganischen Salzen, Konservierungsmitteln und Zusätzen organisch-chemischer Natur, wie Ölen, Harzen und dgl.) gemischt ist. Diese Leimpulver werden unmittelbar vor Gebrauch mit bestimmten Mengen Wasser sorgfältig verrührt.

B. Eigenschaften.

1. Aussehen. Kaseinkaltleim muß trocken, feinpulvrig oder griesförmig sein.
2. Geruch. Kaseinkaltleim darf nicht käseartig riechen.
3. Mindestgehalt an Kasein. Kaseinkaltleim darf nicht weniger als 50% handelsübliches Kasein mit höchstens 12% Wasser enthalten¹.
4. Wassergehalt. Der Wassergehalt des Kaseinkaltleimes darf 16% bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit nicht überschreiten.

5. Streichbarkeit des gebrauchsfertigen Leimes. Beim sachgemäßen Verrühren des Kaltleimpulvers mit der vom Lieferer in gewissen Grenzen vorgeschriebenen Menge Wasser muß nach der vom Lieferer angegebenen Zeit — mindestens aber innerhalb $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde — eine gut streichbare, gleichmäßige cremartige Masse frei von Knollen, entstehen.

Ausgenommen sind Sonderleime (Spezialkaseinkaltleime), bei deren Lieferung besondere Vorschriften vom Lieferer anzugeben sind.

6. Haltbarkeit des gebrauchsfertig gemachten Leimes. Ein normaler Kaseinkaltleim muß etwa 6—8 Stunden nach dem Anrühren gebrauchsfähig bleiben.

Diese Vorschrift gilt nicht für Sonderleime, die als solche zu kennzeichnen sind. Für diese Leime gelten die in der jeweiligen Gebrauchsanweisung gegebenen Bestimmungen.

7. Bindefestigkeit an geschäfteten Zugproben². Die Trockenbindefestigkeit muß mindestens 55 kg/cm^2 betragen (vgl. L, 5, c).

Die Bindefestigkeit in nassem Zustand muß mindestens 20 kg/cm^2 betragen (vgl. L, 5, d).

Die Bindefestigkeit nach Wässerung und Trocknung (Wasserbeständigkeit: vgl. L, 5, e) muß mindestens 50 kg/cm^2 oder 90% der Trockenbindefestigkeit betragen.

8. Scherfestigkeit an Sperrholz³. Die Scherfestigkeit in trockenem Zustand muß mindestens 20 kg/cm^2 betragen (vgl. L, 6, c).

Die Scherfestigkeit in nassem Zustand muß mindestens $7,5 \text{ kg/cm}^2$ betragen (vgl. L, 6, d).

C. Handelsübliche Mengen³.

Im Einzelhandel Packungen von 1—10 kg Bruttogewicht, im Großhandel Fässer von 30 und 60—120 kg Bruttogewicht.

¹ Vgl. „Lieferbedingungen und Prüfverfahren für Milchsäurekasein als Rohstoff Nr. 093 B“ (in Vorbereitung).

² Die Verfahren zur Bestimmung der Bindefestigkeit an geschäfteten Zugproben und zur Ermittlung der Scherfestigkeit an Sperrholz wurden aus den Prüfverfahren der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt (D. V. L.) in Berlin-Adlershof übernommen. Die beiden Verfahren liefern keine vergleichbaren Werte. Es muß der Zukunft vorbehalten bleiben, nach weiteren Erfahrungen der Praxis eine endgültige Festlegung zu treffen.

³ Es empfiehlt sich, bei der Wahl der Packungsgewichte auf die in Frage kommenden Transport- und Rolltarife Rücksicht zu nehmen, und zwar in der Form, daß das Bruttogewicht jedes Stückes möglichst nahe an der oberen Grenze einer Tarifgewichtsstufe liegt.

D. Verpackung.

Kaseinkaltleim wird in Fässern oder Dosen geliefert.

Auf der Verpackung muß angegeben werden, daß die Sendung vor Feuchtigkeit zu schützen ist.

E. Bemusterung.

Erfolgen Angebot oder Kauf nach Muster, so gelten

1. Muster (Typenmuster) zur Unterrichtung über Aussehen und Beschaffenheit der zu liefernden Ware, ohne daß das Muster der zu liefernden Ware zu entnehmen ist. (Kleine Abweichungen zwischen Muster und gelieferter Ware sind zulässig.)

2. Ausfallmuster als eine aus der Lieferung entnommene, verbindliche Durchschnittsprobe.

Muster (Typenmuster) sollen nicht weniger als 50 g, Ausfallmuster nicht weniger als 100 g Kaseinkaltleim enthalten.

Größere Mengen sind auf besonderen Wunsch abzugeben. Sie sollen bei Gewichten über 500 g berechnet werden. Für die Durchführung der Prüfverfahren nach Abschnitt L soll das Ausfallmuster nicht weniger als 1,5 kg sein.

F. Probenahme.

Aus 10% der Gebinde werden Proben von je 50 g entnommen, die bei Fässern und größeren Packungen stets von mehreren verschiedenen Stellen jedes Gebindes stammen sollen.

Die Gesamtprobe soll für die Prüfungen wenigstens 1,5 kg betragen. Wenn sich wegen des geringen Umfangs einer Lieferung eine derartig umfangreiche Gesamtprobe nicht entnehmen läßt, dann kann sie auf 200 g beschränkt werden.

G. Mängelrüge.

Erreicht die Lieferung die unter B festgelegten Eigenschaften nicht, so kann Mängelrüge erhoben werden.

Mängelrüge ist ferner gegeben, wenn die Bindefestigkeit und die Bindefestigkeit nach Wässerung und Trocknung (Wasserbeständigkeit) weniger als 80% der Bindefestigkeit des Musters betragen.

Für die Prüfung der Kaltleimmuster und -lieferung sind die unter L festgelegten Verfahren maßgebend.

H. Schiedsverfahren (Arbitrage) ¹.

Wird Mängelrüge erhoben und kann eine Einigung zwischen Lieferer und Abnehmer nicht erzielt werden, so soll eine freundschaftliche Arbitrage unter Zugrundelegung dieser Lieferbedingungen entscheiden.

Für die Vornahme von chemischen Untersuchungen im Rahmen dieser Lieferbedingungen ist zur Prüfung ein in Kaseinuntersuchungen erfahrenes wissenschaftliches Laboratorium ² heranzuziehen.

¹ Bei Lieferungen an Behörden ist für etwa aus dem Verträge entstehende Rechtsstreitigkeiten das Gericht zuständig, in dessen Bezirk der Auftraggeber seinen Sitz hat. Die freundschaftliche Arbitrage wird bei Lieferungen an Behörden nur dann angerufen, wenn dies im Einzelfalle besonders vereinbart ist.

² Anschriften von Prüfanstalten und Laboratorien, die nach diesen Prüfverfahren arbeiten, sind bei der Geschäftsstelle des Reichsausschusses für Lieferbedingungen (RAL) zu erfahren.

J. Lagerung.

Kaseinkaltleim muß in möglichst luft- und feuchtigkeitsdichten, abgeschlossenen Behältern, vor trockener und übergroßer Hitze (z. B. Nähe eines Ofens) oder zu starker Sonnenbestrahlung geschützt, gelagert werden.

K. Einfache Prüfverfahren (nicht maßgeblich für Schiedsuntersuchungen).

1. Prüfung der Wasserbeständigkeit. 5 Probestücke Sperrholz, die nach der Vorschrift des Abschnitts L, 6, b in der Größe von $10 \times 2,5$ cm hergestellt sind, werden bei etwa 20°C 3 Tage unter Wasser gelagert und anschließend 2 Tage an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen dürfen keine Risse auftreten oder die Einzellagen abblättern. Während des Wässerns dürfen sich die Einzellagen nicht trennen.

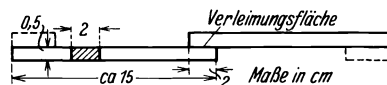


Abb. 37.

2. Festigkeitskurzprüfung (Werkstattprüfung). Aus Kiefernholz werden

etwa 15 cm lange Stäbchen 0,5 cm stark und 2 cm breit (nach Abb. 37) hergestellt und zu je 2 an den Enden mit der Breitseite auf 2 cm Länge verleimt¹, so daß eine Verleimungsfläche von 4 cm^2 entsteht.

Die verleimten Hölzer werden in Zwingen gespannt und möglichst 4 Tage lang getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Hölzer in der Längsrichtung gerissen, in Ermangelung einer Zerreißmaschine dadurch, daß an das eine Ende so viel Gewichtsstücke unter Vermeidung stoßförmiger Belastung angehängt werden, bis die Leimfuge auseinanderreißt.

Als Anhaltspunkt für die bei diesem einfachen Versuch zu erwartenden Festigkeitswerte können $40\text{--}50\text{ kg/cm}^2$ angegeben werden.

L. Genaue Prüfverfahren (für Schiedsuntersuchungen rechtsverbindlich).

1. Prüfung auf Kaseingehalt² (vgl. Abschnitt B, 3). 10 g Kaltleim werden in einem Meßzylinder von 100 ccm mit 70 ccm Chloroform sorgfältig mit einem Glasstab verrührt. Unter Rühren wird weiter Chloroform bis etwa 2 cm vom oberen Rande hinzugegeben und der Glasstab herausgezogen, wobei die ihm anhaftenden Substansteilchen vorsichtig in den Meßzylinder gespült werden. Der Meßzylinder wird mit Chloroform bis nahezu zum Rande aufgefüllt und an einem kühlen Ort, mit einem Uhrglas bedeckt, über Nacht stehengelassen. Das an die Oberfläche gestiegene Kasein wird mittels eines Löffels oder Spatels auf ein tariertes Filter gebracht, mit Chloroform gewaschen und samt dem vorher gewogenen Filter im Trockenschrank bei 98° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und schnell gewogen³.

Das gefundene Gewicht, ausgedrückt in Gramm, ergibt multipliziert mit

10 den Gehalt des Kaltleims an wasserfreiem Kasein in Prozent,

11 den Gehalt des Kaltleims an handelsüblichem⁴ Kasein in Prozent.

¹ Durch Aufleimen von Beilagen aus den gleichen Stäben an den Enden der Versuchsstäbe, wie gestrichelt gezeichnet, wird das ohne Aufleimen von Beilagen auftretende Biegemoment beseitigt, ohne daß die Probenherrichtung wesentlich erschwert wird.

² Vgl. Prager, S.: Kunststoffe 1928 Nr. 2 S. 38.

³ Unter Umständen empfiehlt sich eine einfache mikroskopische Untersuchung des an die Oberfläche des Chloroforms gestiegenen Stoffes, um festzustellen, ob es sich um reines Kasein oder um Beimengungen von Holzmehl und dgl. handelt.

⁴ Hierbei ist ein Wassergehalt des handelsüblichen Kaseins von 10% zugrunde gelegt, wie er dem Durchschnitt der Handelsware entspricht.

Von der gefundenen Prozentzahl sind gegebenenfalls Abschläge gemäß L, 2 zu machen.

2. Feststellung der mineralischen Bestandteile im Kasein. Da das abgetrennte Kasein (vgl. L, 1) zuweilen noch dem Kasein nicht zugehörige mineralische Bestandteile enthält, müssen 3 g des abgetrennten Kaseins in einem Porzellantiegel (nicht Platintiegel!) im Bunsenbrenner vorsichtig verascht und die Asche bei starker Rotglut vor dem Gebläse erhitzt werden, bis Gewichtskonstanz eintritt. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, bei schwer verbrennbarer Kohle in bekannter Weise die Kohle mit Wasser zu extrahieren und gesondert zu veraschen. Liegt die in Prozent ausgedrückte Aschezahl über 3,5% (dem durchschnittlichen Aschegehalt des Säurekaseins), so wird der überschießende Prozentsatz vom Kaseingehalt abgezogen und dem anorganischen Mineralstoffgehalt (vgl. das Folgende) zugeschlagen.

3. Ermittlung der anorganischen Bestandteile des Kaltleims. Der Bodensatz aus dem Meßzylinder (vgl. L, 1) enthält die anorganischen Bestandteile. Er wird auf einem tarierten Filter abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und bei 100° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach dem Erkalten in einem Exsikkator gewogen. Das gefundene Gewicht, ausgedrückt in Gramm, ergibt multipliziert mit 10, den Gehalt des Kaltleims an anorganischen Bestandteilen in Prozent. Zu der gefundenen Prozentzahl sind gegebenenfalls Zuschläge gemäß L, 2 zu machen.

4. Feststellung des Eiweißgehalts im Kasein. Um evtl. organische Beimengungen im Kasein festzustellen, wird es unter Berücksichtigung des ermittelten Aschegehalts auf Eiweißgehalt geprüft.

1 g des abgetrennten Kaseins (vgl. L, 1) wird mit 20 ccm stickstofffreier, konzentrierter Schwefelsäure, unter Zufügung von etwa 1 g Quecksilber oder Kupfersulfat (ist billiger) ungefähr 15 Minuten bis zur Auflösung erhitzt. Dann werden etwa 20 g stickstofffreies Kaliumsulfat hinzugegeben und die Mischung weiter gekocht. Nach eingetretener vollkommener Entfärbung wird weitere 15 Minuten gekocht, die aufgeschlossene Masse mit 250 ccm Wasser versetzt und abgekühlt. Danach werden 80 ccm Natronlauge (spezifisches Gewicht 1,30) und zur Ausfällung des Quecksilbers 25 ccm einer wäßrigen Lösung von Kaliumsulfid (50 g Kalium sulfuratum im Liter), ferner zur Verhütung des Stoßens etwas geraspeltes Zink zugesetzt. Der Kolben wird nun möglichst schnell mit dem Destillationsapparat verbunden und das Ammoniak vollständig abdestilliert. Die erforderliche Kochzeit beträgt in der Regel etwa 1/2 Stunde. Es empfiehlt sich, zur Kontrolle der Reagentien eine Blindprobe vorzunehmen.

Die gefundenen Prozente Stickstoff, multipliziert mit dem Kaseinfaktor von 6,39, ergeben den Prozentgehalt an Eiweiß¹ in asche-, wasser-, fettfreiem Kasein².

5. Bestimmung der Bindefestigkeit des Kaseinleims an geschäfteten Zugproben.

a) Bereitung der Leimlösung. 50 g gut durchmisches Leimpulver werden mit der vom Lieferer vorgeschriebenen Menge Wasser zu einer gleichmäßigen Masse verrührt. Der angerührte Leim wird nach der vom Lieferer vorgeschriebenen Zeit zur Verleimung verwendet.

b) Herstellung der Proben. Aus Kieferkernholzstäben von 3 cm Breite und 1 cm Höhe werden nach Abb. 38 für jeden der folgenden Versuche 5, gegebenen-

¹ Durch Zusatz von z. B. Harnstoff- u. a. stickstoffhaltigen Substanzen kann der Eiweißgehalt verschleiert werden. Es muß auch bemerkt werden, daß dieses Prüfverfahren nicht den Gehalt an stickstoffhaltigen Eiweißabbauprodukten anzeigt, die für die meisten Anwendungszwecke des Kaseins wertlos sind.

² Bei Multiplikation mit 7,70 ergibt sich der Prozentgehalt an Eiweiß bezogen auf Handelskasein mit durchschnittlichem Wasser-, Asche- und Fettgehalt.

falls also insgesamt 15 Probestäbe mit einem Schäftungsverhältnis von 1 : 4 hergestellt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Holzfasern parallel zur Stabachse laufen. Die Spitzen der Schäftung werden, wie in Abb. 38 gezeichnet, fortgenommen. Der nach Abschnitt a angerührte Kaltleim wird unter Vermeidung von Luftblasen auf die zu verleimenden Flächen aufgestrichen. Je 2 Probestäbe werden an den Leimflächen so aufeinander gepreßt, daß die Schäftungen sich decken und 12 Stunden in einer Einspannvorrichtung, in der sich die Leimflächen nicht verschieben können, unter normalem Zwingendruck gehalten. An den Enden der Probestäbe werden 2 Holzplättchen aufgeleimt, die so stark sind, wie der Versatz der beiden Probestäbe an der Leimfuge¹, der durch die Fortnahme der Spitzen an der Schäftung entsteht. Dann werden die Proben 6 Tage in einem Raum von etwa 65% relativer Luftfeuchtigkeit und etwa 20° C Temperatur gelagert, ehe sie zu den Zerreißversuchen verwendet werden.

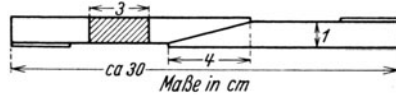


Abb. 38.

c) Prüfung der Trockenbindefestigkeit. 5 der nach Abschnitt b hergestellten Proben werden zerrissen.

Die Bindefestigkeit B in kg/cm² errechnet sich als Mittelwert aus den Ergebnissen der 5 Prüfungen nach der Formel

$$B = \frac{P}{f} \text{ kg/cm}^2$$

hierin bedeutet

P die Bruchlast in Kilogramm und
f = 3 · 4 = 12 cm² die Leimfläche.

Unterschreitungen des im Abschnitt B, 7 angegebenen Mindestwertes von 55 kg/cm² um 10% sind zulässig, wenn der Bruch hauptsächlich durch Herausreißen des Frühholzes aus den Holzflächen erfolgt ist und die Prüfung nach den Abschnitten d und e ausreichende Werte ergibt.

Ergeben sich noch niedrigere Werte, so ist, wenn der Bruch im Frühholz erfolgte, die ganze Prüfung an Proben mit höherem Spätholzgehalt zu wiederholen (vgl. Abschnitt B, 7 „Eigenschaften“).

d) Prüfung der Bindefestigkeit in nassem Zustand. 5 der nach Abschnitt b hergestellten Proben werden 24 Stunden unter (destilliertem oder Leitungs-) Wasser von etwa 20° C aufbewahrt und nach der Entnahme sofort zerrissen.

Die Bindefestigkeit der Verleimung in nassem Zustand (Berechnung wie in Abschnitt c), errechnet als Mittelwert aus den Bindefestigkeiten der 5 Einzelproben, muß mindestens 20 kg/cm² sein (vgl. Abschnitt B, 7 „Eigenschaften“).

e) Prüfung der Wasserbeständigkeit der Verleimung. 5 der nach Abschnitt b hergestellten Proben werden 24 Stunden unter (destilliertem oder Leitungs-) Wasser von etwa 20° C aufbewahrt, dann entnommen und 48 Stunden bei 20° C und etwa 65% rel. Luftfeuchtigkeit gelagert und zerrissen.

Die Bindefestigkeit der Verleimung nach der Wässerung und Trocknung (Berechnung wie in Abschnitt c) errechnet als Mittelwert aus den Bindefestigkeiten der 5 Einzelproben muß mindestens 50 kg/cm² oder 90% der Trockenbindefestigkeit sein (vgl. Abschnitt B, 7 „Eigenschaften“).

6. Bestimmung der Scherfestigkeit des Kaseinleims an Sperrholz.

a) Bereitung der Leimlösung. Siehe Abschnitt L, 5, a.

¹ Durch diese Anordnung wird vermieden, daß beim Zugversuch exzentrische Beanspruchungen der Leimfuge auftreten.

b) Herstellung der Proben. 3 Birkenholz furnierblätter von mindestens 0,5 bis höchstens 1 mm Stärke und 30 cm Seitenlänge werden kreuzweise, d. h. derart verleimt, daß die Holzfaserrichtung der Mittellage senkrecht zur Holzfaserrichtung der beiden Außenlagen läuft. Der nach Abschnitt L, 5, a angerührte Leim wird mit einem Pinsel gleichmäßig auf beide Seiten der Mittellage und auf je eine Seite der beiden Außenblätter aufgetragen. Die zu verleimenden Flächen werden aufeinandergelegt, 5 Minuten zum Einziehen des Leimes liegengelassen und dann möglichst in einer Sperrholzpresse mit 12—15 kg/cm² zusammengepreßt. Nach 1 Stunde wird das Sperrholz der Presse entnommen, weitere 24 Stunden unter normalem Zwingendruck belassen und dann anschließend 6 Tage bei etwa 20° C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wird die Sperrholzplatte durch Zerschneiden senkrecht zur Faserrichtung der Außenblätter in 3 je

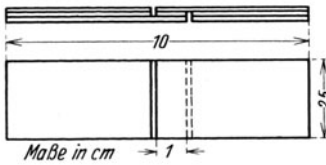


Abb. 39.

100 mm breite Streifen getrennt. Aus je einem dieser Streifen werden die Proben für die Prüfung nach Abschnitt c und d in je 25 mm Breite nach Abb. 39 und gegebenenfalls für die einfache Prüfung auf Wasserbeständigkeit nach Abschnitt K, 1 mit den Maßen 10 × 2,5 cm hergestellt. In der Mitte jedes Zerreißstabes werden in einem Abstand von 10 mm in Ermangelung anderer Vorrichtungen evtl. mit einer kleinen Säge auf beiden Seiten des Sperrholzes Einschnitte von 1 mm Breite, welche je 2 Holzlagen durchtrennen, eingefräst (vgl. Abb. 39). Es verbleibt somit eine Leimfläche von 1 cm Länge und 2,5 cm Breite (2,5 cm²).

c) Prüfung der Scherfestigkeit in trockenem Zustand. 10 der nach Abschnitt b hergestellten Probestäbe werden zerrissen. Prüfungen, bei welchen der Stab nicht in der Fuge, sondern im Holz reißt, sind ungültig.

Die Scherfestigkeit S in kg/cm² errechnet sich als Mittelwert aus mindestens 5 gültigen Werten nach der Formel

$$S = \frac{P}{f} \text{ kg/cm}^2$$

hierin bedeutet P die Bruchlast in Kilogramm und

$$f = 1 \cdot 2,5 = 2,5 \text{ cm}^2 \text{ die Leimfläche.}$$

Die Scherfestigkeit der Verleimung in trockenem Zustand muß mindestens 20 kg/cm² sein (vgl. Abschnitt B, 8 „Eigenschaften“).

d) Prüfung der Scherfestigkeit in nassem Zustand. 10 der nach Abschnitt b hergestellten Probestäbe werden an den Einspannenden ganz kurze Zeit in geschmolzenes Paraffin getaucht und 48 Stunden unter (destilliertem oder Leitungs-) Wasser gelagert. Die gewässerten Proben werden mit Filtrierpapier gut abgetrocknet, vom Paraffin befreit und sofort zerrissen. Prüfungen, bei welchen der Stab nicht in der Fuge, sondern im Holz reißt, sind ungültig.

Die Scherfestigkeit in nassem Zustand (Berechnung wie in Abschnitt c), errechnet als Mittelwert aus mindestens 5 gültigen Werten, muß mindestens 7,5 kg/cm² sein (vgl. Abschnitt B, 8: „Eigenschaften“).

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Marine und Heeresverwaltung kennen zwei Proben: die auf Fugenfestigkeit und die auf Wasserbeständigkeit.

A. Bei der ersteren werden zwei große Stücke Ahornholz unter genau festgelegten Arbeitsbedingungen verleimt. Das Holz und auch die

Proben werden bei 27° C und 30% Luftfeuchtigkeit aufbewahrt, der Leimauftrag ist auf je 27 qcm 1 g, die zusammengelegten Proben kommen nach 5–10 Min. unter einen Preßdruck von 14 kg/qcm, wo sie über Nacht bleiben. Nach 7–10tägiger Lagerung bei 27 und 30% Luftfeuchtigkeit werden sie durch Scherwirkung zerrissen. Der Kraftaufwand je Flächeneinheit gilt als Scherfestigkeit und soll im Durchschnitt aller Proben nicht unter 2400 lbs/qzoll — 170 kg/qcm und für eine einzelne Probe nicht unter 2000 lbs — 140 kg/qcm liegen. Dabei wird auch beachtet, wie das Verhältnis zwischen „Riß in der Faser“ und „Riß in der Leimfuge“ in der Rißfläche ist. Die Leim- bzw. Leimungsgüte wird um so höher eingeschätzt, je höher der prozentuelle Anteil der Faserrißfläche ist. Allerdings spricht bei so festen Hölzern wie Ahorn ein 100%iges Holzreißen eher für Fehler im Holz. Die U.S.A.-Heeresverwaltung scheidet daher bei ihren Proben solche Versuchsstücke aus.

B. Die Prüfung der Wasserbeständigkeit des Leimes erfolgt an Birkenfurnieren. Drei ausgewählte $\frac{1}{16}$ " = 1,6 mm starke Platten werden in der Art von Sperrholz zusammengeleimt. Die Einzelheiten sind wie bei A, nur hat der Lagerraum 60% Feuchtigkeit. Auf jeder Seite der Sperrplatte wird dann ein Einschnitt von $\frac{1}{8}$ " Breite angebracht, so daß einmal die untere und die mittlere Platte und einmal die obere und die mittlere Platte durchschnitten sind. Die beiden Schnitte sind quer zur Zugrichtung und in einem Zoll Abstand. Ein Teil der Proben bleibt 2 Tage unter Wasser und wird noch naß gleichzeitig mit den trocken gebliebenen bei 27° und 60% Feuchtigkeit aufbewahrten Proben in einer Art Zementzerreißmaschine zerrissen. Die Mindestfestigkeit der trockenen Proben soll 265 lbs = 18,6 kg/qcm und die der nassen 145 lbs = 10,2 kg/qcm sein. Die Ziffern sind hier wesentlich niedriger als bei A, weil ungleiche Belastung schwer zu vermeiden ist und innere Spannungen eine große Rolle spielen; denn Leim und Holz quellen in verschiedenem Maße und in verschiedener Richtung.

Großbritannien.

Die „British Standard Specification for Aircraft Material“ der British Engineering Standards Association — 3 V. 2 vom 19. X. 1931 — zerreißt zwei zusammengeleimte Stücke aus amerikanischer Walnuß, die in genau festgelegter Weise vorgerichtet werden. Der Leimpreßdruck beträgt 14 kg/qcm. Sechs Proben bleiben 72 Stunden in einem Raum von mittlerer Temperatur (13–24° C) und 50–75% relativer Feuchtigkeit; drei von ihnen werden dann als „trocken“ geprüft und müssen längs der Leimfläche eine Mindestfestigkeit von 1100 lbs = 77 kg/qcm haben; die anderen drei kommen für drei Stunden in Wasser bei 15,5° C und werden nach halbstündiger Trockenzeit als „naß“ untersucht. Sie sollen eine Mindestfestigkeit von 1000 lbs = 70 kg/qcm

aufweisen. Die frühere Bedingung, daß 5 g Leim mit der gehörigen Wassermenge angerührt und auf eine Metallfläche ausgegossen 8 Stunden unter 100 ccm Wasser bleiben können, ohne daß die Leimgallerte zergeht oder das Wasser trübe wird, ist aufgegeben.

Alle Festigkeitsproben haben den Nachteil gemeinsam, daß kostspielige Maschinen nötig sind. Anders als beim tierischen Leim, auf dessen Güte aus seiner Viskosität und seiner Gallertfestigkeit ziemlich zuverlässige Schlüsse gezogen werden können, gibt es für Kaseinleime nichts Derartiges. Man ist also auf irgendwelche mechanische Prüfungen angewiesen und da sind normierte natürlich besser als bloße Werkstattproben. Man muß sich aber darüber klar sein, daß die oben geschilderten Prüfungen nur relativen Wert haben: die Leimfestigkeitsprobe zeigt, was der betreffende Leim unter den Versuchsbedingungen nicht aber, was er normalerweise in der Werkstatt leistet. Die Wasserbeständigkeitsprobe unterrichtet über die Anfangseigenschaften des Leimes. Was späterhin, nach fortgeschrittener Hydrolyse, dem Leim zugemutet werden kann, wissen wir noch nicht.

Abnutzung der Werkzeuge.

Allgemeine Überzeugung ist, daß die Kaseinkaltleime von allen Leimstoffen den meisten Schaden an den Holzbearbeitungswerkzeugen anrichten. Das ist besonders der Fall, wenn die Leimschichten verhältnismäßig dick sind. Doch verhalten sich nicht alle Kaseinleime gleichmäßig; es sind merkbare Unterschiede vorhanden, wie man durch folgende Versuchsanordnung feststellen kann. Aus einem verhältnismäßig weichen Holz von gleichmäßiger Struktur, z. B. Lindenholz, bereite man sich Brettchen von etwa $36 \times 12 \times 2$ cm vor, und zwar 1 Stück mehr als der zu prüfenden Anzahl von Kaseinleimen entspricht. Sie müssen sorgfältig zugerichtet sein derart, daß die großen Flächen völlig glatt und einander parallel sind. Man leime sie nun in parallelen Schichten übereinander, indem man für jede Leimung einen anderen Leim verwendet. Dabei ist unbedingt nötig, so zu arbeiten, daß die Leimfugen möglichst genau die gleiche Dicke haben. Dies erreicht man am besten, wenn man die Leime mit gleicher Konsistenz verarbeitet, im gleichen Verhältnis aufträgt, die Liegezeit von gleicher Dauer wählt und immer denselben Preßdruck anwendet. Man verarbeitet jeden Leim für sich mit wenigstens einem Tag dazwischen für die Abbindung.

Wenn der Block vollständig zusammengesetzt und durchaus abgebunden hat, wird eine Seite rechtwinkelig zu den zusammengeklebten Oberflächen sorgfältig geglättet und dient dann zum Einspannen des Blockes in der Fügemaschine. Hier läßt man neue, schartenlose Messer alle Leimfugen bearbeiten, bis diese etwa 20–30 mal unter demselben Messer gelaufen sind. Jeder Leim ruft dann im entsprechenden Messer

eine Scharte hervor. Man kann die Beschädigungen direkt vergleichen oder auch ein Brett von weichem Lindenholz kräftig mit den Messern behandeln. Jeder Scharte entspricht ein Holzgrat; seitliches Licht erleichtert die Beurteilung.

Anwendung des Kaseinleimes.

Holzbearbeitungsindustrie.

Diese verbraucht den größten Teil des hergestellten Kaseinleims. Alle anderen Anwendungsgebiete sind von geringerer Bedeutung. Genaue Ziffern über den Kaseinverbrauch der deutschen Holzindustrie sind nicht erhältlich. Man taxiert ihn auf etwa 4000 Tonnen jährlich, und zwar sowohl in Form von selbst hergestellten Kaseinleimen z. B. in der Sperrholzindustrie, als auch in Form von käuflichen, pulverförmigen Kaltleimen, wie sie zahlreiche Bau- und Möbeltischlereien kaufen.

Seine bedeutende Rolle spielt der Kaseinleim erst seit dem Weltkrieg, und zwar weil damals in besonders hohem Maße das Bedürfnis nach wasserbeständigem Sperrholz für Luftfahrzeuge auftrat. Dabei zeigte es sich, daß Kaseinleim außer seiner Wasserbeständigkeit so viele Vorzüge hatte, daß er in die Friedenszeit übernommen wurde auch für Gebiete, bei denen die Wasserbeständigkeit selbst keine wesentliche Bedeutung hatte. Solange die Industrie keine Rohstoffe findet, die bei billigerem Preise einen gleich ausgiebigen Leim ergeben, wird sie beim Kaseinleim bleiben, und seine Anwendung wird sich auch wahrscheinlich wesentlich ausdehnen. Inwieweit die jetzt allerdings mehr in den Patentschriften als im Handel eine Rolle spielenden Leime aus pflanzlichem Eiweiß, wie Sojaprotein usw., die fälschlich auch als „Kaseine“ bezeichnet werden, praktischen Wert erhalten, muß die Zukunft zeigen.

Die Hauptverwendung finden die Kaseinleime bei der Herstellung von Sperrholz und furnierten Platten. So gute Resultate auch auf diesem Gebiete erzielt worden sind, kann man wohl sicher sein, daß auch hier noch nicht das Maximum der technischen und wirtschaftlichen Leistung erreicht ist.

Neben dem Kaseinleim werden in der Holzbearbeitung sowohl noch tierischer als auch pflanzlicher Leim verwendet, die beide älter sind als der Kaseinleim. Tierischer Leim ist teurer, aber zu seinen Gunsten spricht die Tradition und die Gewöhnung der Arbeiter an ihn. Da es zahlreiche Sorten mit verschiedenen Eigenschaften gibt, kann man fast für jeden Arbeitsfall den richtigen Leim und die richtige Arbeitsweise aussuchen. Gegen Kaseinleim bietet er den außerordentlich großen Vorteil, daß mit ihm nötigenfalls rasche Abbindung und schnelles Entfernen aus den Pressen möglich ist. Des ferneren ist tierischer Leim

nicht alkalisch, gibt daher selbst auf empfindlichen Furnieren keine Flecke; außerdem ist die Leimfuge nicht so deutlich.

Pflanzliche Leime sind gegenüber Kaseinleim wesentlich billiger. Sie werden darum vielfach noch für solche Sperrhölzer und furnierten Platten verwendet, für welche Wasserbeständigkeit nicht erforderlich ist.

Blutalbumin fängt in gewissen Industrien an, als Leim dem Kasein eine Konkurrenz zu werden. Im Preise ist es gegenwärtig vielleicht etwas teurer, außerdem muß es durchweg heiß verarbeitet werden und bedingt dadurch verteuerten Arbeitsprozeß. Trotzdem wird es verwendet, und zwar hauptsächlich da, wo äußerste Wasserbeständigkeit erforderlich ist. In dieser Beziehung übertrifft Blutalbumin den Kaseinleim; wo aber starkes Austrocknen möglich ist, verwendet man Blutalbumin besser nicht.

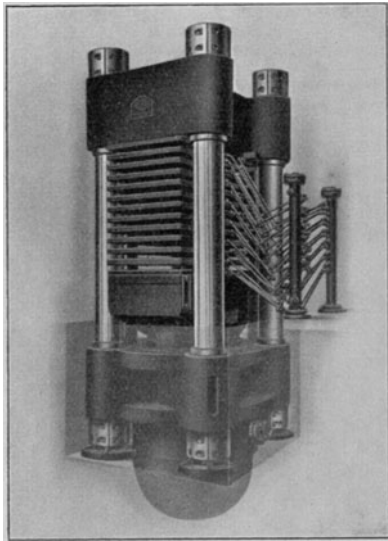


Abb. 40. Hydraulische Heißpresse.
G. Siempelkamp u. Co., Krefeld.

Europäische und besonders auch deutsche Sperrholzfabriken sind trotz der hohen Anschaffungs- und Betriebskosten einer Heißpresse zur Warmverleimung auch von Kaseinleim übergegangen. Der kalt angerührte Leim wird wie üblich kalt aufgetragen, aber die Platten werden bei normalem Druck für etwa 4 bis 20 Min. bei 80° C gepreßt. Die Verarbeitung wird dadurch beschleunigt; man rühmt überdies solchen Sperr-

platten eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Mikroorganismen nach (s. Abb. 40).

Die modernen Arbeitsmethoden bringen bedeutende Ersparnisse an Kasein: früher pflegte man auf 1 qm dreifachen Sperrholzes, also mit zwei Leimschichten, 160 g Kasein zu rechnen, heute kommt man im Durchschnitt mit etwa 100 g aus.

Neben der Verwendung beim Sperrholz usw. wird Kaseinleim auch in anderen Zweigen der Tischlerei verwendet, besonders in der Bautischlerei für Türen und ferner in der Automobilindustrie sowohl an Karosserien als auch bei der Polsterarbeit und schließlich bei den Schwellen. Dabei spricht zu seinen Gunsten, daß gebogene Teile leichter durch Aufeinanderleimen dünner Lamellen erzeugt werden können als durch Biegen (unter Dampf) oder Spanformung eines massiven Stückes.

Ein außerordentlich wichtiges und ausdehnungsfähiges Anwendungsgebiet hat Kaseinleim bei der Herstellung von Pianos.

Bauholzkonstruktionen ähnlich wie das Hetzersystem, das in der Schweiz noch vielfach Anwendung findet, sind nur durch die Anwendung der wasserbeständigen Kaseinleime praktisch durchführbar.

Störend ist bei den Kaseinleimen die wegen des Alkaligehaltes kaum zu vermeidende Fleckenbildung bei gerbstoffhaltenden Hölzern. Man hat verschiedentlich für sog. neutrale Kaseinleime Patente nachgesucht, z. B. für heiß anzuwendende Emulsionen von reinem Kasein, für Mischungen aus Harzen bzw. Harzseifen und Kasein usw. Auch auf die schon vor Jahrzehnten vorgeschlagene Zugabe von Schwefelverbindungen kommt man in dem jetzigen Stande der Chemie angepaßter Art zurück: Xanthogenate und organische Sulfide verbessern den Leim vor allem, indem sie seine Haltbarkeit erhöhen.

Einen prinzipiell neuen Weg schlägt das britische Patent Nr. 314 344 ein: aus Kaseinleim wird durch Erhitzen mit wenig Wasser und nachfolgendem Abkühlen ein gelatineähnlicher, dünner Film gewonnen, der getrocknet seine durch Erwärmen zu entwickelnde Klebkraft lange beibehält. Heißpressung bei normaler Temperatur während einiger Minuten gibt bereits volle Bindung; der geringe Wassergehalt macht besondere Maßnahmen, wie sie beim Tegoleimfilm nötig sind, überflüssig und schaltet Fleckenbildung aus, weil kein gelöstes Alkali zum Gerbstoff des Holzes dringen kann.

Andere Industrien.

Ein weites Anwendungsgebiet bietet sich dem Kaseinleim für das Kleben von Linoleum, und zwar nicht nur im Automobilbau, sondern auch in Häusern für Holz- und Zementfußböden. Er spielt hier noch keine große Rolle, aber gegenüber den feuergefährlichen Linoleumkitten sollte man ihn doch mehr beachten.

In weitem Umfange verwendet man Kasein als Bindemittel für Kunstmassen wie Kunstkork (30). Dazu wird das Kasein mit alkali-haltigem Wasser unter Zusatz von Glycerin oder Glycerinersatz aufgelöst. Die Mischung wird gerührt, bleibt für einige Stunden zum Quellen stehen, kommt dann in Gefäße mit Dampfmantel und wird darin verflüssigt. Nach Zugabe einer unlöslich machenden Substanz verteilt man sie über granulierten Kork. Das Ganze kommt dann in Metallformen, welche die Temperatur des kochenden Wassers haben und, bevor man die Kunstkorkstücke herausnimmt, durchaus abgekühlt werden.

Eine andere Methode verwendet einen Kaltleim und erzeugt eine hellere Masse. Die betreffende Vorschrift lautet:

Kasein	45 kg
Borax	7 „
Wasser	120 „
Glycerin	76 „

An Stelle von Borax können auch andere schwache Alkalien, z. B. eine Mischung von Borax und Natriumphosphat, angewendet werden. Kaustische Alkalien sowie Kalk dürfen wegen ihres ungünstigen Einflusses auf Kork keine Verwendung finden.

Das U.S.A.-Patent Nr. 1 437 487 schützt die Herstellung eines kautschukhaltigen Kaseinleims; und zwar wird ersterer in Form von Latex angewendet.

Kaseinleim kann auch Verwendung finden, um Kork- oder Papierscheiben auf Metallhülsen zu kleben, wie sie zum Verschuß von Flaschen gebraucht werden. Man löst das Kasein in einem schwachen Alkali und wenig Paraformaldehyd. Schwaches Erwärmen der Metallkapseln läßt das Klebemittel erstarren und zugleich unlöslich werden.

Auch zum Aufkleben von Papierschildchen auf Blechkannen und Glasflaschen ist Kasein verwendbar. Derartige Klebungen sind sehr schwierig. Am besten scheint sich eine Boraxlösung von Kasein mit einem Zusatz von harzsaurem Natrium zu bewähren.

Manche Hersteller von Zigaretten verwenden Kaseinleim zum Kleben des Zigarettenpapiers, und zwar in Form eines kalkfreien Pulvers, welches schnell mit Wasser gelöst wird und keinerlei Klümpchen bildet. Der Leim muß schon mit ganz wenig Wasser die nötige Konsistenz erhalten, damit das Papier nicht runzelig wird, wenn der Leim trocknet und schwindet. Infolgedessen muß man ein Kasein mit sehr geringem Aschegehalt anwenden. Der Hauptvorteil des Kaseins soll nach Mitteilung eines Zigarettenfabrikanten darin liegen, daß die Leimung sich bei Einwirkung von Feuchtigkeit nicht löst, wie es gewöhnlich mit Stärke der Fall ist. Offensichtlich haben also auch die kalkfreien Kaseinleime höhere Wasserbeständigkeit als andere Klebstoffe.

In landwirtschaftlichen Versuchsstationen hat man Papiertüten, welche über Blüten gedeckt wurden, um bei Züchtungsversuchen unkontrollierte Befruchtung zu vermeiden, mit Kaseinleim geklebt.

Vorstehendes gibt nur eine ganz kurze, summarische Übersicht über die vielen Möglichkeiten, welche Kaseinleim auf Grund seiner technischen Eigenschaften gewährt. Es gibt zweifelsohne noch viele andere.

Literatur zum siebenten Kapitel.

1. Mc Bain and Hopkins: J. physic. Chem. Bd. 29 (1925) S. 188.
2. U. S. A. Dept. of Agric., Bulletin 556: „Mechanical Properties of Woods Grown in the United States“.
3. Nach Bateman and Town: Ind. Chem. Bd. 15 (1923) S. 371.
4. Bancroft: Applied Colloid Chemistry McGraw-Hill 1921 S. 219.
5. Loeb: Proteins and the Theory of Colloidal Behaviour 1924 Kap. 14 (auch in deutscher Sprache erschienen).
6. Hoffman and Gortner: Colloid Symposion Monograph Bd. 2 (1925) S. 209.
7. Bingham: Colloid Symposion Monograph Bd. 2 (1925) S. 106.
8. Zoller: J. gen. Physiol. Bd. 3 (1920) S. 635.

9. Robertson: The Physical Chemistry of the Proteins 1918 S. 93.
10. Dunham: U.S.A.-Patent Nr. 1 537 939.
11. Formel 4 B des Forest Prod. Laboratory.
12. Laut Mitteilung des For. Prod. Lab. an den Verf. des Kapitels.
13. Formel 11 des Forest Prod. Laboratory.
14. Bogue: The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue. 1922 S. 336.
15. U.S.A.-Pat. Nr. 1 310 706 und 1 506 201.
16. U.S.A.-Pat. Nr. 1 506 201 und 1 535 375.
17. U.S.A.-Pat. Nr. 684 985 und 788 857.
18. U.S.A.-Pat. Nr. 852 915; Engl. Pat. Nr. 187 200.
19. U.S.A.-Pat. Nr. 1 506 202.
20. U.S.A.-Pat. Nr. 150 203.
21. U.S.A.-Pat. Nr. 695 198.
22. U.S.A.-Pat. Nr. 799 599.
23. Vgl. damit D.R.P. Nr. 395 422.
24. Browne: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 11 (1919) S. 1019.
25. Buttermann: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 141.
26. Shaw: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 1168.
27. Zoller: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 1171.
28. Nach Truax: The Gluing of Wood, U. S. A. Dept. of Agr. Dept. Bull. 1500.
29. Nach Mitteilungen des Herrn Truax an den Verfasser.
30. Nach Mitteilungen des Herrn A. H. Warth an den Verfasser.

Achstes Kapitel.

Kasein in der Medizin.

Kasein hat gewisse besondere Eigenschaften. Als amphoterer Kolloid kann es sowohl mit Säuren als auch mit Basen salzartige Verbindungen eingehen. Durch Erhitzen tritt keine Koagulation ein, wohl aber unter der Einwirkung des Labfermentes. An und für sich ist das Kaseinmolekül ziemlich unbeständig und erleidet leicht Hydrolyse unter Bildung verschiedener Aminosäuren. Diese physikalischen und chemischen Eigenschaften begründen die vielfache und ausgedehnte Anwendung des Kaseins in medizinischen Präparaten. Als wichtigstes Milchprotein und infolge seines hohen Nährwertes findet es in weitem Umfange zur Herstellung von Stärkungsmitteln Verwendung. Es stellt ferner ein sehr gutes Mittel dar, um Arzneistoffe wie Schwermetalle, Tannin, Alkaloide, Salizylate und Jod zu verwerthen. Die Bindung an Kasein ändert die physiologischen Eigenschaften vorstehender Arzneistoffe durchaus und vergrößert dabei ihren Wert für die Therapie. Alkalische oder saure Lösungen von Kasein stellen Hilfsmittel zur Emulgierung dar und werden deshalb sehr viel als Schutzkolloide verwendet.

Geschichtliches.

In Form von saurer Milch bzw. Weißkäse oder Quarg wird Kasein seit Jahrhunderten als Nahrungsmittel verwendet; die Säuerung der

Milch erfolgt entweder mehr zufällig durch die gewöhnlich in der Milch vorhandenen Milchsäurebakterien oder wird absichtlich in bestimmter Weise durch Zugabe besonderer Mikroorganismen erzielt. Derartig vergorene Milchprodukte werden vielfach als besonders wertvoll für die Verbesserung gewisser Verdauungsstörungen angesehen. Zweifels- ohne sind sie aber, ganz abgesehen von ihrer etwaigen therapeutischen Wirkung, auch als wachstumsfördernde und energieliefernde Nährstoffe von großem Wert.

In der letzten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde Kasein in Form seines Ammonium- oder Natriumsalzes unter Fantasienamen als Diät- mittel eingeführt. Ursprünglich wurden diese Substanzen viel ver- wendet, aber der Verbrauch ging zurück, als die Ärzte feststellten, daß sie keine anderen Vorteile boten, als eben dem darin enthaltenen Kasein entsprach. Etwa zur gleichen Zeit setzte auch die Verwendung von Kasein in Verbindung mit bestimmten pharmazeutischen Stoffen ein. Bis zu einem gewissen Grade ist es auch hier verdrängt worden, und zwar durch Serumalbumin und Gelatine.

Über die Menge Kasein, welche auf dem weiten Gebiete der medi- zinischen Anwendungen verbraucht wird, liegen keine Statistiken vor. Im Verhältnis zum Konsum der Industrie handelt es sich natürlich nur um verhältnismäßig kleine Mengen. Aber, da medizinisches Kasein außerordentlich sorgfältig fabriziert und sehr rein sein muß, ergebensich hohe Kilopreise, so daß der materielle Wert des Kaseinverbrauchs auf diesem Gebiete zweifelsohne eine Rolle spielt.

Reinheitsanforderungen.

Die Ansprüche, welche an die Reinheit eines Kaseins für medizinische Zwecke gestellt werden, hängen natürlich sehr stark vom Verwendungszweck ab. Im allgemeinen muß man für Nahrungsmittel ein wesentlich reineres, d. h. vor allen Dingen asche- und fettärmeres Kasein verwenden als für die Technik. Als zulässige Maximalzahlen kann man 2% für den Aschegehalt und 1% für den Fettgehalt annehmen.

In Deutschland sind die Reinheitsanforderungen größer: Fett soll nur in Spuren, Asche höchstens zu 1,5% vorhanden sein. 10 ccm destil- liertes Wasser, die mit 1 g Kasein 5 Min. geschüttelt wurden, sollen gegen Lackmus neutral bleiben und beim Eindampfen höchstens 1 mg Rück- stand ergeben. Der bei 100/105° bestimmte Wassergehalt soll nicht mehr als 10–12% sein.

Zwecks Herstellung eines hochwertigen Nährkaseins muß man natür- lich besonders vorsichtig verfahren. Bei der Fällung ist jede Ver- unreinigung durch andere Stoffe als solche, die normalerweise aus der Milch gefällt werden, zu verhindern. Das in Kapitel III geschilderte Verfahren von van Slyke und Baker (1) gibt ein ausgezeichnet reines

Kasein. Es ist völlig frei von anorganischem Phosphor, von Kalziumsalzen und hydrolytischen Spaltungsprodukten. Es enthält etwa 0,1% Asche und 0,8% organischen Phosphor. Es stellt ein feines, weißes Pulver dar, welches sich sowohl in verdünnten Lösungen der einbasischen Alkalien als auch in überschüssigem Kalkwasser klar auflöst. Im allgemeinen verwendet man allerdings für medizinische Zwecke nicht ein so reines Kasein, da man mit geringeren Qualitäten auch auskommen kann.

Der wichtigste Punkt bei der Herstellung von Kasein nach van Slyke und Baker ist seine Ausfällung in ganz besonders feiner Zerteilung. Gerade aus diesem Grunde kann man aber größere Mengen von Kasein technisch nicht so herstellen; die meisten Fabriken haben nicht die unbedingt erforderlichen Sondereinrichtungen. Clark (2) und seine Mitarbeiter haben deshalb eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe man auch in großem Maßstabe hochwertiges Kasein gewinnen kann. Diese Methode ist in Kapitel III unter Salzsäure, Feinkornkasein, ausführlich beschrieben.

Um Verwechslungen zu vermeiden, wird darauf hingewiesen, daß in diesem Kapitel unter Kasein nur das freie, ungebundene Protein in seiner amphoterischen Form mit einem isoelektrischen Punkt p_H 4,6 verstanden wird. In Milch findet sich dieses Kasein in Verbindung mit Kalk und wird vielfach als neutrales Kalziumkaseinat bezeichnet.

Kasein in Nährpräparaten.

Für junge, noch im Wachsen begriffene Lebewesen ist Milch der beste Nährstoff. Da Kasein das charakteristische und hauptsächlich in der Milch vorhandene Protein ist, liegt seine Verwendung in zahlreichen Nährmitteln nahe. Nach den Bezeichnungen der physiologischen Chemie gehört es zu den Phosphorproteinen, enthält in reinsten Form nicht weniger als 15% Stickstoff, ist reich an Aminosäuren und enthält etwa 0,8% Phosphor und 0,8% Schwefel. Kasein wird leicht und völlig zu Pepton und ähnlichen einfachen Derivaten abgebaut; infolgedessen wird es im Körper leicht absorbiert und assimiliert. Fleischpräparate sind allerdings ebenso reich an Aminosäuren und auch leicht verdaulich; aber sie unterscheiden sich von Kasein durch den geringeren Gehalt an organischem Phosphor, und ein Vorteil der Kaseinprodukte ist auch, daß sie von purinbildenden Nukleinen frei sind.

Die Wirkung des Kaseins in Nährmitteln besteht darin, daß es ein besonderes Hilfsmittel bei der Ernährung von Kranken, Rekonvaleszenten und Kindern darstellt sowie ferner in der Diättherapie der Zuckerkranken. Der wahre Nährwert aller dieser Zubereitungen beruht natürlich auf dem physiologisch ausnutzbaren Kaloriengehalt ihrer Bestandteile: der Fette, Proteine und Kohlehydrate. 1 g wasserfreies

Kasein ergibt etwa 4,1 Kalorien (thermochemisch etwa 5,8). Ungebundenes, freies Kasein löst sich in Wasser schwer auf und wird darum als solches nicht angewendet. Man verwandelt es gewöhnlich in ein lösliches Alkalisalz oder in das teilweise lösliche Kalziumsalz. Für solche Zwecke nimmt man natürlich ein möglichst geruch- und geschmack-freies Kasein von hellster Farbe.

Eine von der amerikanischen Ärztegesellschaft unter dem Namen New and Non-Official Remedies (3) herausgegebene Zusammenstellung gibt folgende Vorschriften:

1. Für Kalziumkaseinat.

Es soll nicht weniger als 1,4% und nicht mehr als 2,1% Kalzium enthalten. Es wird hergestellt, indem man ein Kasein mit niedrigem Aschegehalt in Kalkwasser auflöst derart, daß die dabei entstehende, trübe Suspension neutral oder schwach alkalisch gegenüber Phenolphthalein reagiert. Die Suspension wird sorgfältig getrocknet und pulverisiert und soll ein hellgelbes, geruchloses, schwach salzig schmeckendes Pulver darstellen. Es soll ferner mindestens 0,6% Phosphor und nicht weniger als 14% Stickstoff enthalten, berechnet auf trockenes Material. Der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht über 10%, der Fettgehalt nicht über 2,5% betragen. Im übrigen wird die Reinheit gemäß den Vorschriften des Kapitels XII festgestellt.

Kalziumkaseinat dient dazu, den Proteingehalt der Milch zu erhöhen, wodurch man ein Produkt erhält, welches verhältnismäßig kalziumreich, aber arm an Fett und Milchzucker ist. Man kann es auch zu Haferschleim und ähnlichen Flüssigkeiten zufügen. Der Durchfall der Säuglinge wird sehr häufig durch Behandlung mit solchen Präparaten geheilt. In solchen Fällen und überhaupt in der Kinderpraxis gibt man etwa 10 g Kalziumkaseinat auf 500 ccm Flüssigkeit. Erwachsene erhalten 20 g auf 1 l Magermilch oder auf ein ähnliches Verdünnungsmittel. Kalziumkaseinat kommt unter den verschiedensten Namen auf den Markt. Wir nennen hier: Larosan, Trikalkol, Laktana, Casec und Protolac.

2. Für Kasein zu Nährzwecken.

Aschegehalt nicht über 2%, Fettgehalt nicht über 1%, Stickstoff nicht weniger als 15%, Verlust bei 100° C nicht mehr als 10%; alles berechnet auf trockenes Material. Es soll sich in Ammoniakwasser und in verdünnten Lösungen der Alkalihydroxyde auflösen, soll sich aber in reinem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform oder Benzol nicht lösen. Eine Suspension in reinem Wasser rötet blaues Lackmuspapier schwach, obwohl Kasein auch basische Eigenschaften hat.

Derartiges Kasein wird mit anderen Nahrungsmitteln gemischt, um den Eiweißgehalt der Diät zu erhöhen. Dies ist häufig bei Kindern,

bei heranwachsenden Personen, Rekonvaleszenten, bei Unterernährung und ebenso bei Zuckerkrankheit erforderlich, wo ein niedriger Gehalt der Nahrung an Fett und Kohlehydraten wünschenswert ist. Die jeweils verwendete Menge schwankt mit den persönlichen Verhältnissen und den Zwecken. In ernstesten Fällen von Diabetes darf der Proteingehalt nicht zu hoch gehen, weil man weiß, daß Zucker auch aus Proteinen gebildet werden kann. Unter der Bezeichnung Diaproteinkaseinmehl kommt in Amerika eine Mischung auf den Markt, die aus Kasein besteht, dem man 4% eines Backpulvers aus Natriumbikarbonat, Monokalziumphosphat und Natriumalaun zugegeben hat. Ähnlich ist das Kaseinhydrol zusammengesetzt.

Natriumkaseinat.

Dieses Salz wird unter verschiedenen Phantasienamen in den Handel gebracht, z. B. als Nutrose, Sanose, Plasmon, Nucleo usw.

Nutrose (4) stellt ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver mit etwa 85% Eiweißgehalt dar und ist in kaltem Wasser nur schwach, in heißem aber sehr leicht löslich. Man gewinnt es, indem man feuchtes Kasein in Natronlauge auflöst, die Lösung unter Vakuum eindampft und den Rückstand nach sorgfältiger Waschung mit Alkohol und Äther pulverisiert. Man gibt es in Milch oder Wasser, und zwar, da es nicht reizt, auch in verhältnismäßig großen Mengen bei der Behandlung von Rekonvaleszenten oder anämischen Personen.

Die Casein Manufactory Co. in New York stellt nach ihren Angaben Nucleo folgendermaßen her: frische Magermilch wird in bekannter Weise vorsichtig mit Salzsäure koaguliert. Der Quarg wird wiederholt gewaschen und mit möglichst wenig Natriumbikarbonat aufgelöst. Aus dieser Lösung wird er wieder mit Salzsäure gefällt, nochmals wiederholt gewaschen und mit einem Minimum von Natriumbikarbonat aufgelöst. Die Lösung wird bis zur Konsistenz von Kuhmilch verdünnt und auf einer der bekannten Walzentrocknungsmaschinen getrocknet. Die Analyse lautet:

Stickstoff	13,01%
Protein (Stickstoff X 6,25)	81,31%
Fett	0,27%
Asche	5,10%
Feuchtigkeit	5,20%
Zucker	nil
Alkalinität als Na ₂ O berechnet	0,041%.

Plasmon (5) wird aus Kasein hergestellt, indem man es mit soviel Natriumkarbonat mischt; wie zum Lösen notwendig ist. Die Mischung wird in einem Mischgefäß auf 70° C erwärmt und Kohlensäure hindurch geleitet. Das Reaktionsprodukt wird zerkleinert und schnell auf Horden getrocknet. Es stellt ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, welches

sich in heißem Wasser vollständig auflöst. In kaltem Wasser quillt es und bildet unter Umständen ein Gel. Es hat einen schwachen, milchartigen, süßen Geschmack und wird meistens in Mischungen mit Suppe, Kaffee, Tee usw. verbraucht.

Sanose (6)

enthält etwa 80% Kasein und 20% Albumosen. Das weiße, geruch- und geschmacklose Pulver gibt in Wasser eine milchige Suspension.

Sanatogen (7)

stellt ebenfalls eine Natriumverbindung dar. Es enthält etwa 94% Kasein und 5% Natriumglyzerinphosphat und wird hergestellt, indem man das Kasein mit letzterem fein zermahlt und dann 0,5% doppelkohlensaures Natrium und 0,5% Kochsalz zugibt. Die Mischung wird bei niedrigerer Temperatur getrocknet, gemahlen und gesiebt. Sanatogen dient sowohl als Kräftigungs- wie als Nahrungsmittel.

Ammoniumkaseinat (8) (Eukasin).

Zur Herstellung leitet man Ammoniakdämpfe über fein gepulvertes, trockenes Kasein, bis eine Probe vollständig wasserlöslich ist. Man verwendet es als Kräftigungsmittel für Schwindsüchtige und für Magen- und Lungenleidende und gibt 2—4 mal täglich einen Eßlöffel in heißem Kaffee, Schokolade oder Suppe. 30—40 g Eukasin entsprechen an Energie 24—32 g Hühnereiweiß.

Kaseinphosphorol

entspricht in seiner Zusammensetzung und Anwendungsweise dem Sanatogen. Ähnlich sind noch Trikalkol bzw. Laitol, Phossein und Phosson mit durch Kalziumphosphat gesteigertem Phosphorgehalt.

Viele dieser unter geschützten Namen in den Handel gebrachten Produkte haben in der Ernährung von Kranken einen festen Platz, oft aber hat man derartige Produkte auch mit übertriebenen Ansprüchen und im Verhältnis zum Nährwert unangemessenen Preisen auf den Markt gebracht.

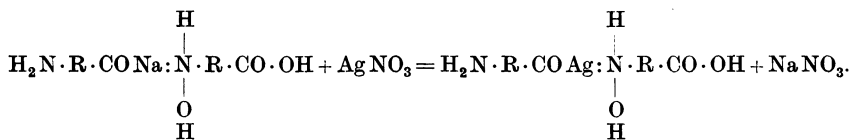
Verbindungen des Kaseins mit Schwermetallen.

Da Kasein amphoter ist, bildet es sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze. Eine Suspension von freiem Kasein in destilliertem Wasser rötet Lackmus und wirkt dementsprechend gegenüber Karbonaten und Bikarbonaten unter Salzbildung als Säure. Nach Osborne (9) kann

man auf diese Weise Kaseinate sowohl der Alkalien als auch der Erdalkalien herstellen. Bancroft (10) sieht in dem Vorgang eine Absorption (vgl. Schluß von Kapitel II). Robertson (11) behauptet, daß Kasein mehrfache Salze mit Kaliumhydroxyd bilde, die zwischen $11,4 \times 10^{-5}$ bis $182,4 \times 10^{-5}$ Grammäquivalenten Basis je Gramm Kasein enthielten. Zoller (12) hat aber nachgewiesen, daß bei 180×10^{-5} Äquivalenten die Lösung schon so alkalisch ist, daß nicht nur Ammoniak, sondern auch Schwefel und Phosphor aus dem Kaseinmolekül abgespalten werden. Es ist ungenau und verwirrend, zu behaupten, daß sich das eigentliche Kaseinmolekül mit mehr als 90×10^{-5} Äquivalenten verbinden könne, ohne auf die Zersetzung des Kaseinmoleküls zu achten. Zollers Beobachtung ist um so wichtiger, als viele Forscher über Schwermetallsalze des Kaseins berichteten, die angeblich Kaseinate mit bestimmtem Metallgehalt waren, während in Wirklichkeit nur Mischungen aus Schwermetallsalzen und hydrolytischen Abbauprodukten des Kaseins vorlagen.

A. Verbindungen von Kasein mit Silber.

Rohmann und Hirschstein (13) stellten Verbindungen des Kaseins mit Silbernitrat wie folgt her: Sie fügten eine 2–4% ige gegenüber Phenolphthalein neutrale Lösung von Natriumkaseinat zu überschüssigem Silbernitrat. Der entstehende Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat salpetersäurefrei war. Der getrocknete Niederschlag enthielt je Gramm Substanz 85×10^{-5} Grammäquivalente Silber. Gegenüber Phenolphthalein neutrales Kasein bindet 80×10^{-5} Äquivalente Natriumhydroxyd. Das gebildete Salz ist also offenbar das Produkt einer direkten Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumkaseinat entsprechend der Formel des Enoltypus — C(OH) : N — (11):



Es handelt sich also wohl um ein wahres Silberkaseinat mit etwa 9% Silber. In Wasser ist es nur schwach (0,47%) löslich und daher therapeutisch nicht sehr wertvoll.

Gewisse Silberverbindungen von Kasein verwendet man in der Medizin als Ersatz für salpetersaures Silber. Letzteres ist als Antiseptikum äußerst wirksam, aber sein Anwendungsgebiet ist wegen unangenehmer Nebenwirkungen sehr beschränkt (Reizung, Schmerz, Zusammenziehung, Ätzung). Die antiseptische und die Reizwirkung des Silbernitrats beruhen auf den freien Silberionen. Wenn man deren Zahl herabsetzt, kann man

auch die antiseptische und die reizende Wirkung vermindern. Man verwendet dieses Prinzip bei der Herstellung gewisser Proteinsilberverbindungen, wobei man Stoffe erhält, die noch ziemlich gut antiseptisch wirken aber viel weniger oder überhaupt keine Reizwirkung entfalten. Zu diesem Zweck verwandelt man einen großen Teil der aktiven Silberionen in eine trägere Silberform, wie kolloidales Silbermetall, Silberoxyd oder noch undefinierte Verbindungen von Silber mit Proteinabbaustoffen. Mit anderen Worten: Die antiseptische Wirkung der kolloidalen Proteinsilberpräparate beruht auf der Gegenwart von Silberionen, deren Konzentration so niedrig ist, daß praktisch keine Reizung erfolgt, die aber doch genügt, um deutliche Wirkung gegenüber gewissen Mikroorganismen zu zeigen.

Kolloidale Proteinsilberverbindungen haben sich bei der Prophylaxe gegen Gonorrhöe als besonders wirksam erwiesen. Gonokokken werden durch 0,25—1,0% ige Proteinsilberlösungen in wenigen Minuten abgetötet. Pilcher und Sollmann (14) haben eine ausgezeichnete physiologische Methode ausgearbeitet, um in derartigen Produkten die freien Silberionen zu messen¹. Sie beruht darauf, daß Silberionen das Wachstum von Hefezellen und daher auch die von ihnen bewirkte Gasentwicklung beeinträchtigen. Nach ihren Versuchen teilen sie die in den U.S.A. vorkommenden Proteinsilberpräparate in 4 Klassen:

- a) Protargin, starker Typus,
- b) Protargin, schwacher Typus,
- c) Kollargoltypus,
- d) elektrischer Typus.

a) Protargin, starker Typus.

Diese Verbindungen haben den niedrigsten Silbergehalt zwischen 7,5 und 8,5%, haben trotzdem die stärkste keimtötende Wirkung, sind jedoch durchaus reizend. Sie stehen in der therapeutischen Wirkung in der Mitte zwischen Silbernitrat und Protargin, schwacher Typus. Zu ihnen gehören: Proganol, Protargentum, Protargol. Da diese Stoffe durch Auflösung von reduziertem Silberoxyd in einem Überschuß von Albumosen oder Gelatine hergestellt werden, scheiden sie aus der Betrachtung aus.

b) Protargin, schwacher Typus.

Diese hierher zu rechnenden Verbindungen enthalten 19—25% Silber, entfalten aber keinerlei Reizwirkung, weil sie wenig Silberionen in ihrer Lösung haben. In die Gruppe gehören: Argyn, Argyrol, Cargentos,

¹ Vgl. Dreser: Z. exper. Path. u. Ther. Bd. 19 (1917) Heft 2. J. Voigt (Göttingen) hat sich viel mit kolloidalem Silber beschäftigt; siehe: Das kolloidale Silber. Leipzig 1929.

Silvol, Solargentum und Vargol. Cargentos ist das einzige Produkt, welches durch Auflösen von Silberoxyd in einer Kaseinlösung hergestellt wird; für die anderen werden sonstige Proteine verwendet (siehe unten).

Kollargol und der elektrische Typus werden hier nicht behandelt, da sie kein Kasein enthalten.

Cargentos.

Es stellt eine Kaseinsilberverbindung dar, die 20—25% metallisches Silber und 50—60% an Kaseinspaltprodukten enthält. Man stellt es durch Zugabe von feuchtem Silberoxyd zu durch Alkali teilweise hydrolysiertem Kasein von geringem Aschegehalt her. Die kolloidale Suspension wird erhitzt, bis auf Zusatz von Kochsalz zu einigen Kubikzentimetern der Lösung keine Fällung mehr erfolgt und dann zur Trockne eingedampft. Das Produkt kommt in Form schwarzer, nicht hygroskopischer Schuppen mit Metallglanz auf den Markt. Es mischt sich leicht mit Wasser und bildet eine reine, kolloidale Suspension. Bei der Prüfung nach Methode Pilcher und Sollmann gehört es in die zweite Klasse zum schwachen Protargintypus (siehe Tabelle 22 am Ende des Kapitels). Cargentos entspricht auch den sonstigen Vorschriften der U.S.Ph.X. Bei Zugabe von 2 ccm einer wäßrigen 1%igen Lösung von Kochsalz zu 10 ccm einer 1%igen Lösung von Cargentos tritt keine Trübung ein. Dies zeigt die Abwesenheit merklicher Mengen ionisierbaren Silbers.

Cargentos wird wegen seiner antiseptischen und keimtötenden Wirkung therapeutisch angewendet, mit gutem Erfolge z. B. bei der Behandlung von Entzündungen der Schleimhäute des Ohres, des Auges, der Nase, des Halses und des Afters, etwa alle 2—4 Stunden in 5—50%iger Konzentration.

Argonin (15).

Es handelt sich hier um einen etwa 10% Silber enthaltenden Stoff, der in seiner Zusammensetzung dem Silberkaseinat ähnelt und in kaltem Wasser schwer löslich ist. Er stellt ein feines, weißes Pulver dar, welches mit heißem Wasser eine grobe Suspension gibt. Zum Gebrauch stellt man eine 1—3%ige Suspension her, filtriert sie durch Gaze oder dergleichen und gebraucht das eine feine Suspension darstellende Filtrat zur Behandlung von Gonorrhöe und Augeninfektionen. (Der deutsche Fabrikant gibt den Silbergehalt mit 4,2% an.)

B. Verbindungen des Kaseins mit Quecksilber.

Man hat derartige Verbindungen herzustellen versucht in der Erwartung, daß sie, ähnlich wie die Silberverbindungen, therapeutische

Aktivität mit geringerer Korrosions- bzw. Reiz- und Giftwirkung vereinigen würden. Die Herstellung von Quecksilberkaseinat erfolgt, indem man eine neutrales Natriumkaseinat und Quecksilberchlorid enthaltende Lösung mit Alkohol fällt oder eindampft.

Ein anderes Quecksilberprodukt erhält man, indem man eine neutrale Natrium- oder Kaliumkaseinatlösung mit Quecksilberjodidlösung reagieren läßt. Das Endprodukt, welches 15–20% Quecksilberjodid enthält, wurde in Form einer 1%igen kolloidalen Lösung unter dem Namen Lutosargin als Syphilismittel in den Handel gebracht.

Alle diese Präparate haben sich nicht lange auf dem Markt gehalten. Man hat zugunsten anderer organischer Quecksilberverbindungen auf sie verzichtet.

C. Eisen und Kasein.

Derartige Verbindungen hat man hergestellt, um den zusammenziehenden Geschmack und die örtliche Reizungswirkung der einfachen Eisenlösungen zu vermeiden. Sie sind komplexer Natur, d. h. das Eisen ist in ihnen maskiert oder, weil in Bindung an das Proteinradikal, nicht ionisiert, und infolgedessen fallen die üblichen Reaktionen auf Ferro- und Ferriionen negativ aus. Es handelt sich wahrscheinlich nicht um eigentliche chemische Verbindungen, sondern wohl nur um Mischungen aus Eisenoxyd und Eisenkaseinat. Durch verdünnte Säuren und die Magenflüssigkeit werden sie nicht zersetzt, in schwachen Alkalien lösen sie sich langsam auf. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist die Behandlung von Anämie und Chlorose.

Eisenkaseinat, auch Eisennukleoalbuminat genannt, entsteht durch Zufügung einer frischen Lösung von Ferrolaktat zu Kalziumkaseinat. Es ist ein geruch- und geschmackloses Pulver mit 2,5% Eisen, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in schwachen Alkalien auflöst. Das Präparat wird als Tonikum empfohlen und soll leicht absorbiert werden.

Proferrin

ist eine Verbindung von Eisen mit Kasein, die durch Erhitzen von alkalischen Kaseinlösungen mit Eisensalzen hergestellt wird. Die Mischung wird dann mit Essigsäure ausgefällt, der Niederschlag vollständig getrocknet, gemahlen und gesiebt. Es enthält etwa 10% Eisen und etwa $\frac{1}{2}$ % Phosphor, der aus dem Kasein stammt. Das bräunliche, fast geruch- und geschmacklose Pulver ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich aber allmählich in Alkalien auf. Es wird vom Magensaft nicht angegriffen, fällt Albumin nicht und wirkt nicht zusammenziehend auf den Magen. Im Darm wird es rasch zersetzt und absorbiert. Man empfiehlt Proferrin in Fällen von Blutarmut, sei es

infolge von Hämoglobinmangel oder wegen Verminderung der roten Blutkörperchen.

Triferrin

ist ein anderes Eisenkaseinspezialprodukt. Zur Herstellung läßt man Pepsin auf Kasein einwirken und fällt die löslichen Kaseinderivate mit einem Ferrisalz. Es stellt ein rotbraunes Pulver dar, welches in Wasser unlöslich, aber in schwachen Alkalien löslich ist. Es enthält 16% Eisen, 9% Stickstoff und $2\frac{1}{2}\%$ Phosphor. Seine therapeutische Anwendung ist die der anderen Präparate mit maskiertem, organischem Eisen. Es wird auch mit Arsen (0,1%) und Malz kombiniert.

D. Aluminiumkaseinat

ist ein gelblich-weißes, geschmackloses Pulver, das etwa 5% Aluminium enthält. In Wasser ist es unlöslich, in Speichel ein wenig und in verdünnten Säuren vollständig löslich. Mit Rücksicht auf seinen Aluminiumgehalt verwandte man es innerlich bei Darmkatarrhen, es wird aber jetzt durch Wismutsalze ersetzt.

E. Wismut und Kasein.

Man hat eine Anzahl Verbindungen des Wismutoxydes mit Kasein oder Albumin hergestellt. Sie sind im allgemeinen unlöslich, schwach antiseptisch und von geringer keimtötender Kraft. Ihre Wirkung ist eine mechanische, indem sie entzündete oder gereizte Oberflächen schützend überziehen. Wenn man sie auf Wunden pudert, bilden sie eine Kruste, unterhalb derer die Heilung vorgeht. Dies wird durch außerordentlich feine Zerteilung der Wismutverbindung erzielt, die deutlich trocknende Eigenschaften besitzt.

Wismut-Formaldehyd-Jodid

ist eine sehr bekannte Wismutkaseinverbindung. Zur Herstellung fügt man eine Lösung von Jodkalium zu einer Kaseinlösung, behandelt die Mischung mit einem Wismutsalz, wäscht den dabei entstehenden Niederschlag und läßt Formaldehyd auf ihn einwirken. Dann wird getrocknet, gemahlen und gesiebt. Es stellt ein gelbliches Pulver dar, welches in Wasser unlöslich ist und etwa 1,4% organisch gebundenes Jod enthält und bildet den Grundstoff für einen vielgebrauchten Puder, der sich durch seine besonders große Heilwirkung auf Wunden, Eiterungen und Hautkrankheiten auszeichnet. Sein Jodgehalt wirkt leicht aber merklich antiseptisch, regt daher die Bildung der Phagozyten an und vermindert die Wundsekretion. Das Wismut gibt den mechanischen Schutz und trägt auch zu der Trockenwirkung bei.

Andere Kaseinprodukte.

Kaseinlösungen reagieren leicht mit den Halogenen, mit Tannin und dem Formaldehyd und bilden dann Suspensions- oder Additionsprodukte.

A. Jod und Kasein.

Kasein bildet mit Jod medizinisch viel verwendete Verbindungen. Anscheinend haben sie auf den Verdauungskanal geringere Reizwirkung und entwickeln nicht die unangenehmen Jodsymptome wie die Jodsalze. Da das Jod in organischer Bindung vorliegt, besteht keine keimtötende Wirkung. Durch den Mund eingenommen, werden die Verbindungen absorbiert, erhöhen den Gehalt an Schilddrüsenprotein und üben einen Einfluß auf den Stoffwechsel aus.

Jodokasein

wird hergestellt, indem man eine Lösung von Natriumkaseinat mit Jod und Jodkalium behandelt. Durch Zugabe von Essigsäure fällt man aus; die Fällung wird jodfrei gewaschen, gesammelt und sorgfältig getrocknet. Das dabei erhaltene gelbbraune Pulver enthält 18% Jod, ist praktisch geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich und in verdünnten, sauren Lösungen nur wenig löslich. Das alkalische Darmsekret löst es vollständig auf und verdaut es. Man empfiehlt es als Ersatz für anorganische Jodsalze zur Verhütung und Behandlung des einfachen oder endemischen Kropfes.

Ähnliche Arzneistoffe sind

Jodomenin

mit 10% Jod und 2% Wismut und

Projodin

mit 5% Jod.

B. Formaldehydkasein.

Lösungen von Kaseinaten reagieren mit Formaldehyd unter Bildung unlöslicher Verbindungen. Der Formaldehyd verbindet sich mit der Aminogruppe unter Abspaltung von Wasser. Der basische Charakter des Kaseinmoleküls tritt dadurch zurück, und der saure Charakter des Karboxylradikals wird mehr betont.

Proteol

ist ein solches Kondensationsprodukt von Kasein und Formaldehyd. Es stellt ein unlösliches, geschmackloses, gelbes Pulver dar, das als

Antiseptikum in der Wundbehandlung dient. Man kann es auch in Form einer dicken Paste gewinnen und dann auf kleinen Wunden als elastisches Deckmittel zur Verhinderung von bakterieller Infektion benutzen.

C. Kaseingerbsäureverbindungen.

Kasein fällt wie Gelatine und Albumin Tannin aus seinen Lösungen, und Nierenstein (16) hat daher seine Verwendung an Stelle von Gelatine bei der Bestimmung von Gerbsäure vorgeschlagen. Wenn Gerbsäure (Tannin) innerlich genommen wird, löst sie sich schnell im Magen auf und veranlaßt unangenehme Reaktionen wie Reizung, Übelkeit oder Erbrechen. Um dies zu vermeiden, wurden viel Proteintanninverbindungen in die Praxis eingeführt. Der medizinische Wert liegt darin, daß sie zum Unterschied von reinem Tannin in Wasser nur ganz wenig, in verdünnter Salzsäure nur teilweise löslich sind, während sie sich in verdünntem doppelkohlensaurem Natron vollständig auflösen. Innerlich genommen wirken sie also wenig im Magen, sondern hauptsächlich im Darm. Dieses Idealverhalten zeigt sich allerdings nicht immer im Reagenzrohr. Kaseintanninverbindungen werden in der Medizin hauptsächlich als Darmadstringentia bei der Behandlung von Durchfall gebraucht.

Über den Chemismus der Kaseintanninverbindung ist wenig bekannt. Da man die therapeutisch verwendeten Produkte gewinnt, indem man Tanninlösungen mit Natriumkaseinatlösungen fällt, ist wohl anzunehmen, daß der Niederschlag keine chemische Verbindung darstellt, sondern ein lockeres Adsorptionsprodukt. Der isoelektrische Punkt des Kaseins liegt bei p_H 4,6. In Natriumkaseinatlösungen ist das Kaseinmolekül negativ geladen. Tanninlösungen in Wasser sind nachgewiesenermaßen kolloidal und ebenfalls negativ geladen (17). Da nun beide Stoffe, sowohl das Tannin wie das Kasein, gleichermaßen negativ geladen sind, können sie nicht in Verbindung miteinander treten, wie dies Ionen mit entgegengesetzter Ladung tun. Der Niederschlag kann also nicht auf das kolloidale Verhalten zweier entgegengesetzt geladener Partikelchen zurückgeführt werden, sondern ist eine Erscheinung rein physikalischer Natur.

Tannokasein oder Tannokasum

hat man als Ersatz für Tannalbin (aus Eiweiß) und Tannigen (Diazetyltannin) und ähnliche Produkte empfohlen. Zur Herstellung fügt man Gerbsäure und Formaldehyd zu einer Lösung von Natriumkaseinat und behandelt die Mischung mit verdünnter Salzsäure. Der Niederschlag wird abgepreßt, getrocknet und zu Pulver gemahlen. Er widersteht der Magenverdauung, löst sich aber im Darm.

Protan

ist ein anderes, viel gebrauchtes Kaseintanninprodukt und wird hergestellt, indem man eine Lösung von Gerbsäure auf eine alkalische Kaseinlösung einwirken läßt. Der Niederschlag wird abgetrennt, getrocknet und kommt als hellbraunes Pulver in den Handel. Es enthält etwa 50% Tannin und 45% Kasein.

Unter dem Namen

Tannyl

oder Tannoxyd wird eine Tanninverbindung eines sog. Oxychlorokaseins auf den Markt gebracht. Letzteres Produkt wird durch Behandeln einer alkalischen Kaseinlösung mit Natriumhypochlorit bei 75–80° erhalten; man fügt Tannin zu und fällt mit Säure. Das Endprodukt ist ein bräunlich-gelbes Pulver mit 50% Tannin und 2,5% Chlor in organischer Bindung.

Auch mit anderen Medikamenten hat man Kasein gepaart, z. B. mit Salizylsäureverbindungen zum Rheumamittel

Albyl.

Kombinationen mit Alkaloiden, für die teilweise Patentschutz erteilt wurde, scheinen sich nicht eingeführt zu haben.

Die neuerdings mehr in Aufnahme gekommene Kieselsäuretherapie hat Veranlassung gegeben, Kasein mit Natriummetasilikat zu kombinieren. Ein solches Präparat mit 4% Natriumsilikat kommt unter dem Namen

Silcazin

in den Handel.

Vielfach benutzt man, wie die Fachliteratur aufweist, statt des Kaseins selbst seine Abbauprodukte, die löslicher bzw. verdaulicher sind. Außer durch Einwirkung von Alkalien und Fermenten wie Pepsin u. a. baut man das Kaseinmolekül auch durch überschüssiges Propylenoxyd zu wasserlöslichen, therapeutisch verwendbaren Spaltprodukten ab.

Für die neuerdings zu besonderer Wichtigkeit gelangte unspezifische Proteinkörpertherapie werden vielfach Kasein und dessen Abbauprodukte verwendet. Erwähnt seien

Actoprotin, Caseosan

— das auch mit Eukalyptusöl, Kampferöl und Terpentinöl kombiniert wird — und das

Yatrenkasein.

Alle diese Stoffe werden intramuskulär oder intravenös eingespritzt.

Kaseinemulsionen.

Obwohl Kaseinlösungen vorzügliche Emulsionsbildner (Schutzkolloide) sind — die Goldzahl ist fast gleich der der Gelatine und fast 10 mal besser als die des arabischen Gummis — wird dieser doch von den Apothekern vorgezogen. Wahrscheinlich, weil er nicht so leicht in Fäulnis gerät; allerdings sind Emulsionen mit Kaseinlösungen stabiler und für den Magen bekömmlicher.

Kaseinemulsionen sind vom sog. „Öl in Wasser“-Typus, d. h. die äußere, kontinuierliche Phase ist das Wasser, in dem das Öl dispergiert ist. Der andere Typus, „Wasser in Öl“, entsteht mit wasserunlöslichen evtl. öllöslichen Stoffen, wie Gummi Dammar, Lanolin und Metall-oleaten.

Gezuckertes Kasein (18).

Es wurde als weißes Pulver in die Pharmazie eingeführt. Zur Herstellung erhitzt man 1 l Kuhmilch auf 40° C, fügt 16 ccm Salmiakgeist hinzu und läßt das Ganze einen Tag stehen. Dann trennt man die untere, milchige Flüssigkeit von der darauf schwimmenden fettigen. Die milchige Flüssigkeit wird mit Essigsäure behandelt, bis das Kasein ausfällt. Der Niederschlag wird sorgfältig bei 40° C mit Wasser gewaschen, auf einem Musselintuch gesammelt und ausgepreßt. Ein Teil des Kaseins wird gewogen, getrocknet und so sein Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Der feuchte Kaseinkuchen wird dann mit 3½% Zuckerpulver und 8% Natriumbikarbonat, berechnet auf seinen Gehalt an trockenem Kasein, vermischt. Längeres Verreiben und Zugabe von weiterem Zucker, bis der Gehalt daran 9% ausmacht, bewirkt schließlich die Bildung einer Paste, die bei schwacher Wärme unterhalb 30—32° C getrocknet wird. Der Rückstand wird pulverisiert und gesiebt. Zur Herstellung einer Emulsion werden 15 Teile Öl allmählich mit einem Schleim, der aus 15 Teilen Zuckerkasein und 5 Teilen Wasser besteht, verrieben. Nach vollständiger Emulgierung können evtl. weitere Substanzen zugefügt werden.

Kaseinsalbe (19).

Man löst 34,5 Teile Kaliumhydroxyd und 8,5 Teile Natriumhydroxyd in 5000 Teilen Wasser und löst dann hierin 1400 Teile Kasein auf. Zur Kaseinlösung fügt man: 700 Teile Glycerin, 50 Teile Karbolsäure und nach vollständiger Auflösung noch eine Mischung aus 2100 Teilen weißer Vaseline und 50 Teilen Zinkoxyd. Durch Einarbeiten von Wasser bringt man das Gewicht auf 10 000 Einheiten. Die Salbe hat die Konsistenz einer dicken Creme und verträgt sich nicht mit Säuren und Salzen. Gewisse Kaseincreme werden als „Rollcreme“ bezeichnet. Denn,

wenn man sie über die Hautoberfläche verreibt, nehmen sie den Schmutz aus den Poren, indem sie in kleine Bröckchen zerrollen, die man leicht abbürsten kann. Sie finden viel Verwendung für kosmetische Zwecke und bilden im allgemeinen die Basis der nichtfettigen Hautcreme. Sie enthalten noch Zinkoxyd, Traganthgummi und Ähnliches.

Seit einiger Zeit wird das Emulgierungs- und Schutzvermögen des Kaseins bei der Herstellung von antiseptischen, schwach keimtötenden Silberemulsionen verwendet, welche die sonst gebrauchten Salben weit übertreffen. Die Salbenbasis ist nur indirekt oder mechanisch antiseptisch, indem sie Luft, Staub und Mikroorganismen von der durch sie bedeckten Fläche abschließen. Ihre antiseptische oder keimtötende Wirkung hängt ausschließlich von dem Medikament ab, welches sie tragen. In Wirklichkeit sind Salben Emulsionen vom Typus „Wasser in Öl“, wobei die äußere Phase ein Öl, Vaseline oder Lanolin ist. Das Wasser, in welchem der wirksame, keimtötende Bestandteil aufgelöst ist, bildet die disperse Phase. Solche Salben sind unwirksam, weil die Ölbasis und nicht die antiseptische Substanz mit der Wundoberfläche in Berührung kommt. Das keimtötende Medikament ist nicht in der Lage, auf die Bakterien einzuwirken und sie abzutöten. Daher rührt die Unwirksamkeit vieler angeblich antiseptischer Salben.

Wenn man aber Kasein zum Emulgieren verwendet, erhält man eine Emulsion vom Typus „Öl in Wasser“. Das Desinfektionsmittel wird im Wasser aufgelöst, welches die äußere Phase bildet, während die unwirksame Basis die disperse Phase bildet. Das Antiseptikum kommt also mit der Wundfläche in Berührung und tötet die vorhandenen Mikroorganismen. Daß solche Emulsionen oder Salben wesentlich wirksamer sind, ist klar.

Cargel

ist eine dunkelbraune Silberemulsion des Typus „Öl in Wasser“. Als Emulsionsmittel dient eine Mischung von Kaseinaten der Alkalien und alkalischen Erden. Die Basis ist Lanolin, welches eine Tendenz hat, Emulsionen des anderen Typus zu bilden. Da aber Kasein stärker Wasser bindet, herrscht der Typus „Öl in Wasser“ vor. Da wirksame Antiseptikum ist 1% metallisches Silber, welches in Form einer kolloidalen Silberlösung zugefügt wird. Da die äußere Phase Wasser ist, kann das Silber glatt auf die Bakterien wirken und sie zerstören. Das Wachstum von Hefe wird im gleichen Maße gestört wie durch eine 5% ige Lösung eines Protargin-Schwach-Silbersalzes. Im Gegensatz zu Salben vom Typus „Wasser in Öl“ vermischt sich Cargel leicht mit Wasser und kann leicht wieder abgewaschen werden. Die Wirkung des Silbers ist dabei verhältnismäßig wenig reizend, so daß die Zell-tätigkeit oder die normale Sekretion nicht behindert wird. Bei der Anwendung auf Wundflächen bildet Cargel einen glatten, trockenen

Überzug. Seine antiseptische Wirkung beruht direkt auf der Wirkung des Silbers und indirekt auf der Bildung eines Kaseinüberzuges, welcher Luft, Staub und Organismen mechanisch fern hält. Bei der Behandlung aller Wunden, Verletzungen und Verbrennungen, wo Infektionen bekämpft und die Oberfläche geschützt werden muß, ist es zweckmäßig.

Arkase

ist ebenfalls eine Silberkaseinemulsion mit ähnlichen Eigenschaften wie Cargel. Man hat es besonders bei Hautausschlägen und bei der Behandlung von Nasen- und Kehlkopferkrankungen verwandt. Seine keimtötende Kraft ist gleich der einer Phenollösung 1:75. Es soll ein bisher unerreichtes Eindringungsvermögen in Haut und Schleimhäute besitzen.

Man sieht, daß Kasein ganz allgemein einen großen Wert hat nicht nur als Kräftigungsmittel und zur Herstellung von Emulsionen, sondern auch als Ersatz für Eiweiß überall da, wo eine Eiweißverbindung eines Schwermetalles benötigt wird. Ähnlich wie das Albumin, wirkt es weniger durch Bildung eines bestimmten, chemischen Produktes mit neuen Eigenschaften, sondern mehr als Träger für das Schwermetall oder andere aktive Stoffe. Kasein kann Adsorptionsverbindungen bilden oder als Schutzkolloid wirken und dadurch unerwünschte Eigenschaften der Chemikalien wie Reizung, Ätzung oder Schmerz maskieren oder verringern.

Tabelle 22. Versuche von Pilcher-Sollmann über die Beeinträchtigung des Hefewachstums durch freie Silberionen bei verschiedenen Präparaten.

Substanz	ccm Zusatz in die Gärröhrchen Relative Gasentwicklung				
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5
Cargel 1% Ag. (Öl in Wasser- type)	50	Bläschen	0	0	0
Wasser in Öltype 1% Ag. .	100	100	100	100	100
Cargentos 1% Ag.	70	50	25	0	0
Silbernitrat 1 : 2000 . . .	50	35	5	Bläschen	0

Literatur zum achten Kapitel.

1. van Slyke and Baker: J. of biol. Chem. Bd. 35 (1918) S. 127. (Siehe auch Literatur zu Kapitel III: Pos. 8 u. 9.)
2. Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 1162.
3. New and Non-Official Remedies, Chicago 1925 S. 203—221.
4. Warenzeichen; seiner Zeit eingeführt von Höchster Farbwerken (nach D.R.P. Nr. 85 075/89 142 Röhm ann u. Liebrecht), jetzt I. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a. M.
5. Warenzeichen; Plasmongesellschaft, Neubrandenburg i. M. Hersteller: Kaseinwerk Fritz Menke, ebendort. Literaturangaben schwanken.

6. Sanose: Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, jetzt Schering-Kahlbaum A.G. D.R.P. Nr. 96 543 und 97 623.
 7. Sanatogen: Warenzeichen der Firma Bauer & Cie., Berlin SW 48, D.R.P. Nr. 98 177 und 99 092—99 094.
 8. Eukasin: D.R.P. Nr. 84 682 (Salkowski u. Majert).
 9. J. gen. Physiol. Bd. 3 S. 635.
 10. Bancroft, W. D.: Applied Colloid Chemistry. S. 219. New York 1921.
 11. Robertson, T. B.: Physical Chemistry of the Proteins. S. 140. New York 1918.
 12. Siehe 9 u. Bogue, R. H.: Colloidal Behaviour. New York 1924.
 13. Beitr. chem. Physiol. Path. Bd. 3 S. 288.
 14. J. Labor. a. Clin. Med. Bd. 8 (1923) S. 301.
 15. Warenzeichen; seiner Zeit eingeführt von Höchster Farbwerken, jetzt I. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a. M.
 16. Chem.-Ztg. Bd. 35 (1911) S. 31.
 17. Bogue: Colloidal Behaviour Bd. 2 S. 700—731. New York 1924.
 18. Remington, Joseph: Practice of Pharmacy. S. 1668. Philadelphia 1917.
 19. D.R.P. Nr. 79 113; U.S.A. Patent Nr. 527 906.
- Allgemein: Arends-Keller: Neuere Arzneimittel und Spezialitäten. 7. Aufl. Berlin: Julius Springer 1926.
 Thoms: Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Spez. Bd. 6, T. 1 u. 2. Berlin: Julius Springer 1930.

Neuntes Kapitel.

Kasein in Nahrungsmitteln.

Die neuesten Forschungen der Ernährungswissenschaft haben uns gelehrt, warum Milch und Milchprodukte seit unvordenklichen Zeiten eine besondere Rolle in der menschlichen Ernährung spielen. Nährwert und leichte Verdaulichkeit werden gleichermaßen geschätzt und sind die Ursache dafür, daß man Milch konserviert bzw. zu Käse und Butter verarbeitet.

Kasein in der Form, wie es von den Fabriken auf den Markt gebracht wird, ist kein eigentliches Nahrungsmittel. Wohl aber ist sein Umwandlungsprodukt, der Käse, immer und bei allen Völkern für die Ernährung wichtig gewesen, wenn man ihn auch heute nach modernen Bewertungsverfahren vielleicht nicht mehr so hoch schätzt. Das handelsübliche Kasein besitzt jedenfalls nicht ohne weiteres die für die menschliche Ernährung erforderliche Feinheit, Sauberkeit, Löslichkeit und vor allem Verdaulichkeit. Auch in Farbe und Geruch entspricht es nicht den hygienischen Anforderungen.

Im eigentlichen Nährwert hält Kasein durchaus den Vergleich mit Fleisch aus (1). Seine Aminosäuren werden im Darm sehr gut ausgenutzt; besondere Stoffwechselfersuche zeigten eine Verarbeitung von 98,5% (2). Das ist mehr als man bei pflanzlichen Eiweißkörpern fand. Osborne und Mendel (3) fanden bei ihren vergleichenden Versuchen

mit einzelnen Proteinen, daß Kasein allen anderen bei der Förderung des Wachstums überlegen ist; Mitchell (4) fand sogar, daß es das Körpergewicht besser steigert als Eiweiß.

Man bezeichnet Kasein als ein vollständiges Protein, weil es alle Aminosäuren enthält, die zur Dauernahrung und für das Wachstum nötig sind. Dies sind nach heutiger Auffassung: Lysin, Tryptophan, Histidin und Zystin. Vermutlich können die Wirbeltiere aber auch einige andere Aminosäuren nicht selbst synthetisieren, und zwar Tyrosin, Arginin, Glutamin und Prolin. Kasein enthält diese Stoffe alle. In gewissen Fällen scheint allerdings sein Gehalt an Zystin nicht auszureichen (7).

Ein Kapitel für sich sind die Vitamine. Meistens ist das fabrizierte Kasein vitaminfrei; manche Handelssorten sollen, wohl von der Vollmilch her, Vitamin A enthalten, doch genügen die Mengen nicht, um bei Fütterungsversuchen ohne Sondergaben an vitaminreichen Stoffen ausreichende Ernährung zu sichern (6).

Kasein ist auch durch seinen Gehalt an organisch gebundenem Phosphor bedeutsam. Die Wichtigkeit dieses Elementes für Wachstum, Entwicklung und Arbeitsfähigkeit des Organismus ist erst spät erkannt worden. Der Körper vermag volle 90% des im Kasein enthaltenen Phosphors zu assimilieren (5).

Aus allen diesen Ursachen erhellt der Wert des Kaseins für Nährzwecke, und warum man es gern zu diätetischen Mitteln verarbeitet.

Die im vorhergehenden Kapitel besprochenen Alkalkaseinate sind wasserlöslich und werden daher von den Verdauungssäften leicht angegriffen. Andererseits sind sie trocken durchaus haltbar und dabei geruchlos. Stoffwechselversuche ergaben demgemäß, daß sie vom Ernährungsstandpunkt aus dem Kasein gleichwertig sind (8, 9).

Man verwendet übrigens bei den modernen Nahrungsmitteln nicht nur den Nährwert des Kaseins, sondern auch seine kolloidalen Eigenschaften. Infolge der Fortschritte, die der Vegetarismus in den letzten Jahren gemacht hat, liegt steigende Nachfrage nach Ersatzmitteln für Fleisch vor, die in weitem Umfange durch kaseinhaltige Mischungen gedeckt wird (10).

Als besonders geeignet haben sich Kasein und damit hergestellte Mischungen für folgende Zwecke erwiesen: Für synthetische Nährstoffe, für Ernährung von Säuglingen, von Kindern, Diabetikern und Magenleidenden. Man verwendet es in den verschiedensten Formen: als umgewandelte oder veränderte Milch, bei Malz- und Eiweißmilch, in Backwaren, Suppenwürfeln, in Rahmeis und an Stelle von Eiereiweiß auch zur förmlichen Nahrungsmittelverfälschung. Manche Vorschriften für Margarine und Milkschokoladen bedingen einen Zusatz von Kasein.

Kunstmilch.

Es ist schon lange bekannt, daß man durch Emulgieren von ungesalzener Butter in einer Lösung oder Aufschwemmung von Magermilch ein der Vollmilch ähnelndes Kunstprodukt erhalten kann. Die Rahmehersteller machen davon seit langem und ausgiebig Gebrauch.

Vom Standpunkte der Volkswirtschaft aus könnte das Trocknen der Milch durchaus wünschenswert oder unter Umständen auch nötig erscheinen, zumal man in der Ersparnis von Lager-, Verpackungs- und Transportkosten für das Wasser Gründe für die Rentabilität sehen dürfte. Die ethische und rechtliche Frage, unter welcher Bezeichnung und mit welchen näheren Angaben eine regenerierte Milch auf den Markt gebracht werden dürfte, steht hier nicht zur Diskussion. (Das deutsche Nahrungsmittelgesetz enthält darüber genaue Vorschriften.) Jedenfalls werden, besonders in U.S.A., laufend Kunstmilche mit entsprechenden Bezeichnungen aus Magermilchpulver (als Kaseinlieferer), ungesalzener Butter als Fettstoff und Wasser hergestellt. Namentlich in der Kriegszeit fanden solche „reemulgierten“ oder „rehydrierten“ Milcharten guten Absatz (11); sie dürfen natürlich nicht mit bloßen Stärkemischungen, wie sie unter dem Namen „Kuh in der Tüte“ usw. damals in Deutschland verkauft wurden, verwechselt werden.

Eine haltbare, besonders für Backzwecke geeignete Emulsion wurde 1921 in England patentiert (12). Eine Kaseinlösung in einem Alkali wird durch Zitronensäure gegen Lackmus sauer gemacht und derart das Kasein in feinsten (kolloidaler) Verteilung wieder ausgefällt. In einer der bekannten, guten Milchtrockenvorrichtungen wird dann entwässert. Auch Backhaus (13) verwendet ein Zitrat: er wandelt Kasein in einen appetitfördernden Nährstoff um, indem er in Gegenwart von Natriumbikarbonat oder Trinatriumphosphat Trinatriumzitrat darauf einwirken läßt.

Durch Mischen von Kasein mit Albumin oder peptonhaltigen Stoffen kann man auch eine Kaseinmilch (14) erhalten, die ohne Gelierung oder Ausflockung gekocht werden kann. Etwas Ähnliches ist die Monhauptsche (15) Zubereitung aus Kasein, Magnesia und Wasser.

Bei Beurteilung solcher Kunstprodukte — und das gleiche gilt für Nahrungsmittel wie Sanatogen, Plasmon usw. (siehe Kapitel VIII) — darf man nicht vergessen, daß der Wert für den Landwirt bzw. den Gesunden in keinem rechten Verhältnis zum Kilopreis steht, wenn auch Ausführungen wie die von König (16) anno 1902 als veraltet anzusehen sind.

Säuglingsernährung.

In die meisten Nahrungsmittel für Säuglinge kommt Kasein mit Magermilch hinein. Oft aber wird es besonders gereinigt oder mit Phosphaten gemischt, evtl. auch in Kaseinatform (Larosan) direkt verabreicht.

Durch Vorbehandlung mit Pepsin sucht man es manchmal leichter verdaulich zu machen und insoweit dem Kasein der Frauenmilch anzuhneln. Besonders maßgebend sind die Arbeiten von Finkelstein über die Ernährung gesunder und kranker Säuglinge, die ihn zur Ausarbeitung seiner Eiweißmilch veranlaßten. Vgl. auch D.R.P. 240 423.

Bosworth und Chrysler (17) behandeln Milch mit phosphorsäurehaltigen Salzen wie Dinatriumphosphat, die den Zustand des Kaseins in der Milch nicht ändern. Zwecks Entfernung der suspendierten, unlöslichen Kalziumphosphate wird die Milch zunächst alkalisch gemacht und nach Erfolg wieder neutralisiert. Das Produkt soll zur Herstellung von Säuglingsmilch geeignet sein.

Neukirch (18) stellt eine Eiweißmilch her, die nicht gärt und die ein guter Ersatz für Muttermilch ist. Er vermischt Buttermilch mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten von Kuhmilch, die noch einen Zusatz von Kasein erhalten hat. Der Prozentsatz an Kohlehydraten wird durch Zugabe einer Dextrinmaltosemischung gesteigert. Ein ähnliches Produkt von Riegel (19) ist deshalb von besonderem Interesse, weil sein Fällungsmittel das Kasein aschefrei und doch nicht schleimig ausflockt. Er läßt die Milch verdünnen und benutzt Äthylschwefelsäure zur Fällung.

Milch ist die natürliche Nährquelle für den Säugling und das Kälbchen, aber die auf die Bedürfnisse des letzteren eingestellte Kuhmilch ist für ersteren nicht oder nur unvollständig geeignet. Der Unterschied liegt in der abweichenden Verdauung: beim Kalb erfolgt sie hauptsächlich im Magen, beim Menschen im Darmtrakt. Die im Säuglingsmagen ausgefallten, großen Flocken käsiger Massen sind sehr schwer verdaulich. Man muß die Kuhmilch also durch Vorbehandlung dazu bringen, daß sie zarte, weiche, flockige Fällungen ergibt.

Um dies zu erreichen, behandelt Dunham (20) das Kasein mit einem Verdauungsferment wie Pankreatin, peptonisiert es und gibt ihm damit eine gewisse Löslichkeit. Frisch gefällter, saurer Quarg wird durch Waschen von Säure und Milchzucker befreit und in Natriumbikarbonatlösung aufgelöst. Unter gleichzeitiger Erwärmung wirkt dann für 20—30 Min. Pankreatin, das Ferment der Bauchspeicheldrüse, darauf ein. Das Reaktionsprodukt wird auf 100° warmen Walzentrocknern zu dünnen Plättchen getrocknet, die gebrauchsfähig sind.

Kindernährmittel.

Ein derartiges, besonders leichtverdauliches Mittel, das reich an Kohlehydraten ist, besteht aus Magermilchkasein in Mischung mit kleberfreiem Hafermehl und einigen Aromastoffen. Die Trockensubstanz enthält 65% Kohlehydrate, 20% stickstoffhaltige Körper und 4% Fett (21).

Liebrecht (22) schlägt ein gebackenes Nahrungsmittel vor, das durch Erhitzung auf 150—200° aus einer Mischung von Kasein oder Kaseinaten und tierischem oder pflanzlichem Fett erhalten wird. Ähnlich ist ein Mittel von Sell (23) gebildet. Eine Mischung von Kasein und Milchzucker bzw. eingedampfter Molke wird durch Einwirkung von Kefirkörnern aufgeschlossen, neutralisiert und nach Aufsaugung durch Zwieback oder Ähnliches getrocknet.

Diabetikernahrung.

Es gibt für an dieser Krankheit Leidende noch kein Universalnahrungsmittel: was dem einen Kranken zuträglich ist, schadet dem anderen. Die neuen therapeutischen Methoden zur Behandlung — leider kann man nicht Heilung sagen — der Zuckerkrankheit lassen frühere Festlegungen (24) überholt erscheinen, nach denen Diabetikernahrung höchstens halb so viel glykogenbildende Kohlehydrate enthalten darf als entsprechende Nahrung für Gesunde. Infolgedessen werden Präparate, auch wenn sie dieser Vorschrift zu genügen behaupten, immer mehr durch Sonderdiät ersetzt, die dem Kranken unter Insulinmitwirkung nur soviel Kohlehydrate zuführt, wie er bei seiner Konstitution verarbeiten kann. Die landwirtschaftliche Versuchsstation des Staates Connecticut hat vor längerer Zeit (25) über 600 Diabetikernahrungsmittel untersucht. Bei 5 von diesen war ein Gehalt an Kasein deklariert bzw. anderweitig bekannt geworden. Sie hatten die folgende Zusammensetzung:

Tabelle 23. Zusammensetzung kaseinhaltiger Diabetikernahrungen.

Name	Wasser	Asche	N	N × 6,25	Rohfaser	Stärke	Sonst. N.fr. Extrakt.	Fett
Alfa-Best Diabetiker-Waffel	6,81	6,23	7,74	48,38	0,17	nil	4,89	33,52
Kaseinmehl für Diabetiker .	11,93	9,16	11,56	72,25	0,14	„	5,73	0,79
Präpariertes Kaseinmehl für Diabetiker	11,53	9,44	10,93	68,31	0,05	„	9,72	0,95
Diaproteinkaseinmehl . . .	11,72	6,35	12,44	77,75	—	„	2,72	1,46
Schneeflockenkaseinmehl .	10,41	6,07	12,67	79,19	—	„	3,18	1,15

Eine angeblich „zuckerfreie, proteinarme, fettreiche“ Milch wurde auch beschrieben (26), hat aber wohl keine allgemeine Bedeutung erlangt. Ein sog. 5% iges Material enthielt 4,96% Fett, 1,14% Protein und davon 62,5% Kasein, 0,17% Asche, 1,24% Stickstofffreies, Rest Wasser. Das 10% ige Material wies 9,98% Fett und 2,29% Protein auf.

Malzmilch.

Mit diesem Ausdruck bezeichnet man eine Kombination von Vollmilch mit einem Extrakt aus Gerstenmalz und Weizenmehl, bei der die Enzymwirkung des Malzes zur vollen Wirkung gebracht ist. Ein Zusatz von Kochsalz und Kalium- bzw. Natriumbikarbonat ist zulässig.

Die Masse wird eingetrocknet; sie stellt das einzige haltbare Vollmilchpulver dar, wahrscheinlich, weil Kleber, Zucker und Salze die Fettkügelchen mit einem Schutzüberzug versehen. Nach U.S.A.-Bundesvorschrift soll Malzmilch mindestens 7,5% Milchfett und höchstens 3,5% Feuchtigkeit enthalten.

Horlick hat vor etwa 45 Jahren Malzmilch zuerst hergestellt und damit ein Nahrungsmittel geschaffen, das mit leichter Verdaulichkeit und hohem Nährwert die das Wachstum anregende Fähigkeit der Vollmilch vereinigt.

Man gewinnt sie auf folgendem Wege, bei dem Kasein als normaler Milchbestandteil eingeführt wird: Aus Weizenmehl und gut wirksamem Gerstenmalz setzt man eine Maische an, die bis zur vollständigen Umwandlung der Stärke in Dextrin und Maltose stehen bleibt. Der Vorgang ähnelt der Verdauung beim Menschen. Der Extrakt wird mit Vollmilch versetzt und das Gemisch im Vakuum zu Pulver eingedampft. Die dabei angewendete Temperatur genügt zur Pasteurisierung, ohne die Verdaulichkeit zu beeinträchtigen. Nach Untersuchungen von Hunziker (27) schwankt der Proteingehalt der Malzmilch zwischen 10 und 15%, der Kaseingehalt von 6,4–9,25%.

Das Prinzip dieses Nahrungsmittels dürfte auf Liebig zurückzuführen sein, dessen Säuglingssuppe aus Weizenmehl, Malz, Vollmilch und ein wenig Natron zusammengemischt wurde.

Ersatzmittel.

In früheren Zeiten wurden manchmal Butter und Rahm durch Zugabe von Kasein verfälscht, indem man sein Wasserbindungsvermögen zur Gewichtsvermehrung ausnutzte. Eine derart beschwerte Butter soll z. B. bei 5,49% Kasein, 0,77% Asche, 24,73% Wasser und nur 69,01% Fett enthalten haben (28).

Aus ähnlichen Gründen wird Kasein manchmal Würsten zugemischt: man kann dann ein infolge geringeren Wasserbindevermögens minderwertiges Fleisch mitverarbeiten. Das Kasein bindet für sich soviel Wasser, daß die Wurst ein richtig rentables Gewicht erhält (29).

Derartige Manipulationen kommen heute natürlich kaum noch vor, seitdem Zusätze verboten oder deklarationspflichtig sind, wenn man sich nicht schweren Strafen wegen Lebensmittelverfälschung aussetzen will.

Die Verwendung von Kasein bzw. Trockenquarg zur Herstellung bzw. zur Streckung von Käse hat neuerdings einen ziemlichen Umfang angenommen. Hier liegt eine im allgemeinen als zulässig anzusehende Berücksichtigung der Marktverhältnisse vor: das Angebot der Rohstoffe schwankt saisonmäßig sehr stark.

Backwaren.

Obwohl Milch und Magermilch in den Bäckereien vielfach Verwendung finden, hat der Zusatz von Kasein zu Backwaren keine nennenswerte Bedeutung finden können. Man rühmt solchen Broten usw. leichte Verdaulichkeit nach, empfiehlt sie den Diabetikern, aber ein Bedürfnis besteht offenbar bisher nicht. Für manche Mischungen und Herstellungsverfahren sind auch Patente erteilt worden (30–32).

Eiersatz.

Wenn frische Eier teuer sind, kommen manchmal Ersatzmittel auf den Markt und werden sogar von den Hausfrauen viel gekauft; sie enthalten neben dem Hauptbestandteil (33), irgendeiner Stärke, auch noch Kasein. Der erste Backversuch deckt natürlich ihre Minderwertigkeit auf. Die behördlichen Maßnahmen gegen betrügerische Nahrungsmittelverfälschungen haben auch hier Abhilfe geschaffen bzw. die Produkte vom Markt verdrängt. Die Umwandlung von Magermilch bzw. daraus hergestelltem Kasein in einen Eiersatz durch Zugabe von Mehl ist auch patentiert (34, 35) worden. Noch heute ist der Ersatz des Eies durch einen vom Kasein abzuleitenden Eiweißkörper ein bei Erfindern beliebtes Problem.

Margarine.

Lange war es schwierig, der Margarine die Fähigkeit zu erteilen, ebenso wie Butter zu schäumen. Man erreicht dies durch Zugabe von Magermilch bzw. einer Kaseinlösung, die so zubereitet ist, daß sie nicht geliert (36). Dazu löst man Kasein in Natriumbikarbonat und behandelt mit der gleichen Menge Kochsalz nach. Das Reaktionsprodukt soll die Fähigkeit haben, in der Margarine Fette und Wasser vollkommen zu verbinden bzw. zu emulgieren. Der Bikarbonatzusatz ruft das Schäumen hervor, die Bräunung erfolgt durch Kasein bzw. seinen Milchzuckergehalt oder durch besonders zugefügten Zucker. Die schon erwähnte Monhauptmilch (15) aus Wasser, Kasein und Magnesia verträgt in stärkerer Konzentration einen merklichen Fettzusatz und soll dann auch für Margarinezwecke — Rahmersatz — brauchbar sein.

Eiskrem-Rahmeis.

Dazu dient eine Emulsion von Butter und Magermilch mit stabilisierenden Zusätzen. Nach einem Patent von Turney (37) kann man

auch Kasein verwenden. Dazu wird ein Quellungsprozeß durch Pepsin, Lab oder Säure eingeleitet; die gequollenen Kaseinpartikel werden durch Zugabe von Kalk und Bikarbonat in den Zustand der „Halblösung“ übergeführt und Zucker zugegeben.

Suppenwürzen,

die in Form von Suppenwürfeln oder auch als konzentrierte Flüssigkeiten verkauft werden und die Herstellung von Suppen möglichst bequem machen sollen, bestehen nur teilweise aus Fleischextrakt. Meistens werden neben den verschiedenen Würzen und Kochsalz Kasein und Abbauprodukte desselben verwendet.

Sonstiges.

Eine Mischung aus Quarg und Phosphorsäure oder Kalziummonophosphat wird nach Trocknung dem Backpulver zugemischt (38). Löslich gemachtes Kasein wird Kakao zugegeben. Man kann solches auch durch Erhitzen von Kasein mit Kochsalz auf 110° C herstellen; das Reaktionsprodukt soll infolge von Hydrolyse besonders leicht löslich und verdaulich sein (39).

Literatur zum neunten Kapitel.

1. Marcuse: Pflügers Arch. Bd. 64 (1896) S. 223.
2. Backhaus u. Braun: Biedermanns Zentr. Bd. 30 (1901) S. 372.
3. Osborne u. Mendel: Z. physiol. Chem. Bd. 80 (1912) S. 307.
4. Mitchell: Amer. J. Physiol. Bd. 74 (1925) S. 359.
5. Marcuse: Pflügers Arch. Bd. 67 (1897) S. 373.
6. Funk, Paton and Freedman: J. metabol. Res. Bd. 3 (1923) S. 1.
7. Osborne u. Mendel: J. of biol. Chem. Bd. 20 (1915) S. 351.
8. Brandenburg: Dtsch. Arch. klin. Med. Bd. 58 (1896) S. 71.
9. Bickel: Z. Unters. Lebensmitt. Bd. 57 (1929) S. 437.
10. Seaber: Sanitary Rec. Bd. 49 (1912) S. 20.
11. Stevenson, Peck and Rhynus: U.S.A. Publ. Health Dep. Reprint. Bd. 608 (1920) S. 2011.
12. Dunham: Brit. Pat. Nr. 180 018 12 II 1921.
13. Backhaus: D.R.P. Nr. 115 958.
14. Chem. Fabrik auf Akt. vorm. Schering: D.R.P. Nr. 96 543.
15. Monhaupt: U.S.A. Pat. Nr. 1 326 210.
16. König: Milch-Ztg Bd. 31 (1902) S. 759.
17. Bosworth and Chrysler: U.S.A. Pat. Nr. 1 563 891.
18. Neukirch: J. praticiens Bd. 39 (1925) S. 602; Chem. Abstr. Bd. 20 (1926) S. 934.
19. Riegel: D.R.P. Nr. 117 979.
20. Dunham: U.S.A. Pat. Nr. 750 832.
21. Jolles: Z. landw. Versw. Bd. 7 (1904) S. 515.
22. Liebrecht: D.R.P. Nr. 94 406.
23. Sell: D.R.P. Nr. 116 387.
24. U.S.A.D.A. Food Inspection Decision 199. August 1926.

25. Bailey: Conn. Agr. Expt. Sta. Bull. Bd. 220 (1919) S. 265—342.
26. Anonymus: Milch-Ztg Bd. 29 (1900) S. 821.
27. Hunziker: „Condensed Milk and Milk Powder“. La Grange Ill. 1926 S. 547.
28. Racine: Z. öff. Chem. Bd. 12 (1906) S. 169; Z. angew. Chem. Bd. 20 (1907) S. 275.
29. Mansfeld: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. Bd. 17 (1909) S. 278.
30. Hahn u. Planitzer: Österr. Pat. Nr. 3886 (15. 12. 1900).
31. Heudebert: D.R.P. Nr. 156 797.
32. D.R.P. Nr. 166 849.
33. La Wall: Amer. Food. J. Bd. 12 (1917) S. 300.
34. D.R.P. Nr. 103 165.
35. D.R.P. Nr. 98 322.
36. Österr. Pat. Nr. 72 011.
37. U.S.A. Pat. Nr. 1 424 602.
38. Brit. Pat. Nr. 19 691/1902.
39. Norweg. Pat. Nr. 24 246/1910.

Ferner:

Kleeberg und Behrendt: Die Nährpräparate mit besonderer Berücksichtigung der Sauermilcharten. Stuttgart 1930.

Zehntes Kapitel.

Sonstige Anwendungen des Kaseins. Statistik.

Die vorstehenden Kapitel enthalten ausführliche Mitteilungen über die besonders wichtigen oder beträchtliche Mengen von Kasein verbrauchenden Industrien. Die technische Literatur (Zeitschriften und Patenterkunden) geben aber noch von zahlreichen anderen Anwendungsmöglichkeiten von Kasein Kenntnis. Als solche seien genannt:

Lederindustrie,	Klebstoff für Flaschenkapseln,
Seifenbereitung,	Farbenentfernung,
Schuhputzmittel,	Feuerschutz für Zelluloid,
Photographische Hilfsmittel,	Ungeziefer beseitigende Mittel,
Textildruck,	Weinklärung,
Linoleum- und Öltuchherstellung,	Konsistentmachen von Mineralölen,
Kunstkork und ähnliches,	Firnisersatz usw.

Eine Nachprüfung ergab im allgemeinen, daß die meisten dieser Verwendungszwecke nur auf dem Papier oder in den Patentschriften existieren; in die Praxis sind sie gewöhnlich nicht gedungen.

Soweit Positives festgestellt werden konnte, wird es im folgenden kurz zusammengestellt.

Photographie.

Kasein ist für verschiedene Gebiete empfohlen worden: zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere, als Bild- und Farbträger bei Abzügen

und für nicht brennbare Filme. Auch bei der Herstellung doppel-schichtiger, lichthoffreier Platten soll es mit Nutzen verwendbar sein. (Vgl. D.R.P. Nr. 202208, 472 115 und 472 890, Franz. Pat. Nr. 151 014, Engl. Pat. Nr. 12 887/1905, 20 740/1907 und 19 297/1908.)

Seifenherstellung.

Nach „Parfumerie Moderne“, September 1908, wird die Reinigungskraft einer Seife durch den Zusatz von Kasein nicht gesteigert, die Wirkung auf die Haut ist aber günstig. Das Aussehen der Seife wird besser und der Fettgeruch förderlich beeinflusst. Bei neutralen oder sauren Seifen soll es aber das Ranzigwerden beschleunigen. Das Kasein wird in Form seiner Borax- oder Sodalösung der heißen Seife zugemischt. Kalt gerührten Kokosseifen kann man nachträglich 5% einer aus 10 Teilen Kasein, 1 Teil Borax und 30 Teilen Wasser hergestellten Lösung einkrücken. Manchmal werden Kaseinseifen auch unter dem Namen Milch- oder Buttermilchseife auf den Markt gebracht. Ein solches Material soll wie folgt bereitet werden: 48 Teile Kokosöl und 2 Teile Talg werden mit 25 Teilen Natronlauge 38° Bé. verseift und dann 1 Teil Glycerin und 3 Teile Kaseinlösung zugesetzt. Aus Kasein hergestellte Albumosen werden zu Seifen für medizinische Zwecke mitverarbeitet. Vgl. u. a. D.R.P. Nr. 221 623 und 239 828 (Delbanco).

Lederindustrie.

Schon vor Jahrtausenden behandelte man zu gerbende Haut mit Milch; gegenwärtig benutzt man Kaseinlösungen mit möglichst geringem Gehalt an Alkalien wie Borax, Ammoniak, aber auch Soda, Natriumhydroxyd und Trinatriumphosphat. Das Kasein bezweckt eine Beeinflussung der Lederoberfläche, um dieser vor dem Verlassen der Gerberei und der Weiterverarbeitung eine Art von Glanz zu erteilen. Man trägt auf die Narbenseite, der äußeren Seite der ursprünglichen Tierhaut, eine verdünnte Kaseinlösung auf. Der dabei entstehende Glanz kann durch Nachbehandlung gesteigert werden. Dazu benutzt man eine gläserne Walze, die mit einstellbarem, angemessenem Druck über die unter Zwischenschaltung eines Leders auf einem Holzbett gelagerte Haut läuft. Die Reibung der glatten Glasoberfläche entwickelt den Glanz des dünnen Kaseinfilms. Im allgemeinen wird das Leder vorher gefärbt, man kann aber auch der Kaseinlösung Farbstoffe zusetzen und erhält dann besondere Effekte.

Außer Kasein finden auch andere Proteine, im besonderen Blut- und Eialbumin, dabei Verwendung. Diese geben mehr Glanz, der aber nicht so wasserbeständig ist wie der von Kasein. Überzüge aus Tragant, Gummi, Karragheenmoos und ähnlichen schleimgebenden Pflanzen-

stoffen wirken nicht glanzgebend, sondern füllend und Fehlstellen ausgleichend.

Da Kaseinglasuren verhältnismäßig hart und brüchig sind, setzt man gern Glycerin oder Türkischrotöl zu, um dem Film eine gewisse Elastizität zu verleihen. Da Schellack auch in Borax löslich ist, kann man Kasein damit kombinieren.

Kaseinglasuren werden am besten auf derberen Ledern verwandt, z. B. auf Rindleder für Koffer, Taschen, Riemen usw., ferner auf Vachespalt u. ähnl. Schafleder, das gedehnt wird, ist nicht so gut damit zu behandeln, doch sollen sich Schweißleder in Hüten gut gehalten haben.

In den letzten etwa 15 Jahren hat sich eine neue Kaseinappretur eingeführt, und zwar unter Mitverwendung von geeigneten Farbkörpern. Ursprünglich nahm man Leim dazu, hatte aber Mißerfolge, weil der Überzug nicht wasserbeständig war. Kasein hat nun den Leim verdrängt, weil es in dieser Beziehung viel besser ist. Durch Zugabe von Karnauba- oder Bienenwachs, Stearin oder Blutalbumin kann man den Glanz der Appretur erhöhen (1).

Die Eignung eines Kaseins für derartige Zwecke kann nach Harvey (2) am besten festgestellt werden, wenn man Stickstoff, Feuchtigkeit, Asche und vor allem den Fettgehalt bestimmt. Von letzterem ist ein Zuviel, namentlich bei ungenügendem Emulgieren, besonders schädlich, weil der Glanz ungleichmäßig wird. In dem zu gebrauchenden Alkali soll das Kasein sich leicht und vollständig lösen. Die käuflichen, wasserlöslichen Kaseine, die Mischungen mit Borax oder dergleichen sind, sollten vermieden werden, da man die Zusammenstellung der Appretur dann besser kontrollieren kann.

Man hat wiederholt vorgeschlagen, Kasein zum Entfärben von Gerbstofflösungen zu verwenden, doch scheint dies noch nicht ausgeführt zu sein. Vielfach nimmt man Albuminlösungen, die man dem heißen Extrakt zusetzt. Das Eiweiß koaguliert und setzt sich unter Mitreißen des unerwünschten Farbkörpers ab. Kasein würde, da Säuren färend wirken, von dem Gerbstoff auch niedergeschlagen werden und würde dann wohl schon in der Kälte entfärben. Eine alkalische Lösung des Kaseins dürfte aber unter Umständen die natürliche Säure zu stark neutralisieren, wenn es auch in Form von Magermilch ohne jeden Schaden gebraucht werden kann.

Textilindustrie.

Auf diesem Gebiete wird Kasein nicht in großem Umfange verwendet, obwohl gewisse Eigenschaften es gerade für die Zwecke des Druckens und Appretierens besonders geeignet erscheinen lassen. Sein Wert beruht darin, daß man es aus seinen Lösungen, speziell in Natron und

Ammoniak, niederschlagen und durch Einwirkung von Formaldehyd weiter unlöslich machen kann.

Beim Kalikofarbendruck, bei der Herstellung von Doppeltüchern sowie bei der Fertigstellung und beim Wasserdichtmachen von Baumwollstoffen wird Kasein am ehesten angewendet. Man hat auch vorgeschlagen, Baumwollwaren oberflächlich mit Kasein zu behandeln, sie zu „animalisieren“, indem man ihnen dadurch die Fähigkeit gibt, saure Farbstoffe, wie die tierischen Fasern, zu binden. Bisher ist aber ein solches Verfahren noch nicht praktisch ausgenutzt worden.

Eine alkalische Lösung von Kasein ist auch für Reinigungszwecke empfohlen worden. Aber sie bietet offenbar gegenüber den üblichen Seifenlösungen keinerlei Vorteile weder bezüglich der Kosten noch bezüglich der Leistung.

Der Kalikofarbendruck wird fast ebenso lange ausgeführt, wie man Kaliko färbt. Dadurch kann man Kaliko mit verschiedenen Farbstoffen und Farblagen bedrucken, indem man als Bindemittel einen Klebstoff verwendet, der während des Druckens mehr oder weniger löslich ist, aber nachher völlig unlöslich gemacht werden kann. Hierfür wird Albumin seit langem mit gutem Resultat verwendet. Da es in kaltem Wasser löslich ist, kann man davon mit Leichtigkeit genügende Mengen zusammen mit dem Farbkörper in die Druckpaste hineinbringen. Wenn eine solche Albuminpaste gedruckt ist, genügt Passieren des Dampfapparates, um das Albumin unlöslich zu machen. Auf dem Stoff bleibt ein Farbdruck, der für die meisten Zwecke genügend wasch- und lichtecht ist.

Kasein wird hierbei hauptsächlich als Ersatz des Albumins verwendet. Es wird in einer warmen, schwach alkalischen Lösung aufgelöst, der Farbkörper zugegeben und mit zweckmäßigen Verdickern bzw. Pflanzenschleimen eine druckfähige Paste hergestellt. Der bedruckte Stoff wird getrocknet und geht durch eine Formaldehydlösung oder durch einen auch mit Formaldehyddämpfen erfüllten Dampfapparat. Dadurch wird das Kasein unlöslich genug, um das Pigment auf der Faser zu halten. Wenn nur Formaldehyddampf einwirkt, liegt die Gefahr einer nur oberflächlichen Wirkung vor. Wird aber Formaldehyd direkt in die Paste eingeführt, ist die Fixierung dauerhaft. Es gehört viel Erfahrung und Übung dazu, dies so vorzunehmen, daß die Härtung nicht eintritt, bevor die Waren gedämpft oder für gewisse Zeit der Luft ausgesetzt sind. Die Zugabe von Hexamethylentetramin zur Druckpaste wird empfohlen. Derartig erzeugte bedruckte Stoffe sind nicht so seifenecht wie die Albumindrucke und haben auch sonst nicht deren Widerstandsfähigkeit. Aus diesem Grunde, und weil die Anwendung von Kasein mehr Arbeit und gewisse Komplikationen veranlaßt, hat es Albumin noch nicht in größerem Umfange verdrängen können.

Die Fabrikation gewisser Tapeten ähnelt diesem Verfahren. Eine Mischung von Mineralfarben bzw. Farblacken mit Kasein kann erfolgreich zum Druck verwendet werden, namentlich, wenn man der Paste gerade vor dem Druck ein wenig Formaldehyd zugibt. In der Textilmaschinerie hat Kasein auch Verwendung gefunden, und zwar bei den Farbauftragbürsten. Diese werden in eine Lösung von Kasein und Formaldehyd getaucht, so daß ersteres auf ihnen fixiert wird. Die Oberfläche der Borsten ist dann geschützt und haltbar.

Bei Doppeltüchern, bei denen ein verhältnismäßig festes Material wie Drell oder Zwillich mit einem weicheren Stoff wie Baumwollflanell unterlegt wird, ist die Anwendung von Kasein als Klebmittel für die beiden Stoffe zweckmäßig. Man löst es in einem schwachen Alkali, z. B. Borax oder Ammoniak, auf. Letzteres hat den Vorteil, während der Trocknung zu verdunsten und erhöht dadurch die Unlöslichkeit und die Klebkraft des Kaseins. Eine kleine Zugabe von Rizinusöl oder einem ähnlichen Weichmachungsmittel vergrößert die Schmiegsamkeit und Weichheit des fertigen Stoffes.

Wenn man Textilien mit Kasein wasserdicht machen will, behandelt man den Stoff zunächst mit der Lösung irgendeines Aluminiumsalzes, am besten mit Aluminiumazetat, und trocknet vollständig. Darauf durchläuft er eine mit etwas Seife versetzte Lösung von Kasein in Salmiakgeist und wird wieder getrocknet. Ein nochmaliges Durchziehen durch eine andere Aluminiumsalzlösung, z. B. durch eine solche von Alaun, ist vorteilhaft. Auf diese Weise wird auf dem Stoff eine Mischung von Aluminiumseife und Aluminiumkaseinat gebildet, die ihn regendicht macht.

Ein Verfahren, Papierfäden durch Behandlung mit Kasein und nachfolgender Härtung mit Formaldehyd wasserfest zu machen, ist im U.S.A.-Patent Nr. 812 837 beschrieben.

Kunstseide.

Die Herstellung von künstlichen Fäden aus Eiweißstoffen, die also in der chemischen Zusammensetzung und vermutlich in der Färbbarkeit der echten Seide bzw. der Wolle gleichkommen, ist ein altes Problem. Man hat Lösungen von Gelatine, Hornabfällen usw. versucht. Für die Umwandlung des Kaseins in Kunstseide ist besonders viel Arbeit geleistet worden, die allerdings bisher noch nicht von Erfolg gekrönt wurde. Entweder hat man Kasein als solches in ein plastisches Material übergeführt und durch Düsen gepreßt, oder man hat es auf dem Umwege über Lösungen versucht. Als Lösungsmittel dienten Schwefelsäure, Essigsäure, Chlorzinklauge, Phenole und viele andere Stoffe, welche Kasein zur Quellung bzw. Lösung bringen. Die Lösungen wurden in der gleichen Weise verarbeitet, wie es die Kunstseideindustrie über-

haupt tut: Man preßte sie durch Düsen in Medien, welche durch chemische Einwirkung das gelöste Kasein wieder ausfällten und hat die erhaltenen Fäden ähnlich nachbehandelt, wie es in der Kunstseideindustrie geschieht. Die Hauptarbeiter auf diesem Gebiet, denen zahlreiche Patente erteilt wurden, sind: Todtenhaupt, der hauptsächlich mit anorganischen Lösungsmitteln und Chavassieu, der das Problem mit alkalischem Schwefelkohlenstoff bzw. Thiokarbonaten zu lösen suchte. Vielfach hat man die ungenügenden, mechanischen Eigenschaften der Kaseinfäden (geringe Zugfestigkeit, Brüchigkeit) verbessern wollen, indem man plastisch gemachte bzw. aufgelöste Mischungen aus Kasein und Viskose verformte.

Kasein bei der Ungeziefervertilgung.

Auf diesem Gebiete hat Kasein in verhältnismäßig wenigen Jahren ein weites Anwendungsgebiet gefunden, indem man es als Versprühungsträger bei Obstbäumen, Gemüse usw. anwandte. Es ist eine alte Beobachtung, daß Gifte, welche ohne Träger verstäubt werden, die Neigung zeigen, von der Oberfläche vieler Blätter und Früchte sowie von der Oberseite der Äste und Zweige abzurollen, so daß vielfach Pflanzenteile ungeschützt bleiben. Die Wirksamkeit und die Sorgfalt einer Verstäubung wird besonders nach der Zahl und Nähe der einzelnen Materialflecken auf dem bespritzten Gute beurteilt. Es ist durchaus klar, daß, wenn sich dabei viele Zwischenräume zeigen, die giftfrei bleiben, dadurch die Wirksamkeit des Mittels beeinträchtigt wird, und man hat sehr viele Forschungen angestellt, um nach dieser Richtung Verbesserungen zu erzielen.

Nach Robinson (3) sollte ein idealer Zerstäubungsträger einen gleichmäßigen Giftfilm auf der Oberfläche ablagern. Er sollte die Adhäsion an der Pflanze vergrößern, aber mit dem Gift keine chemische Reaktion eingehen, vor allen Dingen keine solche, die evtl. das Blattwerk schädigen könnte. Er sollte die Wirksamkeit des Giftes nicht verringern und schließlich auch nicht zu kostspielig sein. Einen Träger zu finden, der alle diese Bedingungen erfüllt, wird schwierig sein. Aber es gibt doch verschiedene Stoffe, deren Anwendung als Träger die alten Spritzgifte verbessert. Man kann diese Stoffe in zwei Klassen einteilen: in die seifenlöslichen und in die wäßrigen bzw. kolloidalen Lösungen von Eiweißkörpern. Letztere sind im allgemeinen schon bei wesentlich geringeren Konzentrationen wirksamer als erstere.

Kasein ist der am meisten für diesen Zweck verwendete Eiweißkörper. Die ersten Arbeiten rühren von dem verstorbenen Professor Lovett (4) her, der verschiedene Stoffe als Spritzzusätze an der landwirtschaftlichen Hochschule des Staates Oregon untersuchte. Seitdem ist Kasein immer mehr und mehr angewendet worden. Schon 1925

dürfte der Bedarf daran weit über 100 t gewesen sein; und in der Zwischenzeit ist er sicherlich weiter stark gestiegen.

Im Handel kommen verschiedene Spritzmittel auf Kaseinbasis vor (5). Die meisten bestehen aus feingemahlenem Kasein, welches mit dem dreifachen Gewicht an trockenem Kalkhydrat gemischt ist. Ihre Anwendung ist bequem, aber ein gleichmäßigeres Produkt wird natürlich erzielt, wenn der Verbraucher diese Mischung selbst vornimmt. Das Kalkhydrat muß trocken und fein zerteilt sein. Das Kasein muß von guter Qualität und mehlfein gemahlen sein. Es sollte mindestens ein Sieb von 100 Maschen je Zoll (entsprechend DIN-Norm Nr. 40) durchlaufen. Solche trockenen Gemische können auf verschiedene Weise aufgelöst werden. Die Hauptsache ist, daß man Klumpenbildung vermeidet. Man kann sie z. B. durch ein Sieb in den Tank für das Spritzmittel mit dem Lösewasser hineinwaschen. Man kann sie, ähnlich wie man Mehl mischt, mit ein wenig Wasser anrühren und nachher verdünnen. Man kann sie auch in einem geschlossenen Behälter im Verhältnis von 1 kg Spritzmittel zu 8 l Wasser schütteln. Ebenso gute Resultate erhält man, wenn man 100 g Kalkhydrat mit der gleichen Menge Wasser zu einem Teig glatt rührt, auf $\frac{1}{2}$ l Wasser verdünnt und 100 g Kasein zurührt. Das Rühren muß gut und mindestens 5 Minuten lang vorgenommen werden, bis man eine dicke, geschmeidige Paste hat. Nach Verdünnung mit der gleichen Menge Wasser kann man die übrigen Zusätze beifügen.

Mit Kalk hergestellte Spritzmittel haben die günstige Eigenschaft, zu einem unlöslichen Film aufzutrocknen. Dies bedeutet, daß das Gift nicht leicht durch Regen von den Früchten oder Blättern abgewaschen werden kann. Wo auf diese Eigenschaft kein besonderer Wert gelegt wird, kann man das Kasein auch mit Natronlauge, Soda oder Natriumbikarbonat auflösen. Zunächst löst man das Alkali in $2\frac{1}{2}$ l Wasser und gibt 1 kg Kasein unter Umrühren hinein. Das Rühren muß man fortsetzen, bis das Kasein vollständig gelöst ist und bringt dann mit Wasser zur gewünschten Konsistenz. Diese Lösung kann in der gleichen Konzentration wie die Kaseinkalklösung verwendet werden, nämlich 1 kg auf 1 cbm Spritzmittel. Man kann dabei ein weniger lösliches und gröberes Kasein verwenden, da Soda ein größeres Lösevermögen hat als Kalkhydrat.

Die nötige Menge Kaseinkalk wird verschieden angegeben: von 1 kg bis zu fast 3 kg der trockenen Mischung auf 1 cbm Spritzmittel. Die kleinere Menge findet mit Blei- und Kalziumarsenat Anwendung, die größere für Ölprodukte. Auch mit Bordelaiser Brühe, Nikotinsulfat, Schwefelkalk und ähnlichen Stoffen kann man Kaseinkalk verwenden. Um jeweils die besten Resultate zu erzielen, muß man bei der Wahl der Spritze die Art der zu deckenden Oberfläche, die klimatischen Bedingungen usw. berücksichtigen. Dazu sind im allgemeinen sorg-

fältige Beobachtungen an Ort und Stelle im Freien notwendig, bevor man mit Sicherheit Entscheidungen treffen kann.

Ein gutes Ölspritzmittel kann wie folgt hergestellt werden: Man löse 1 kg Kaseinkalk in Wasser auf, verdünne im Tank zu 33 l und füge 66 l Öl hinzu. Dann läßt man die Pumpe laufen und spritzt die Mischung danach mit einem Druck zwischen 14 und 20 kg je Quadratcentimeter in den Tank zurück, bis eine gute Emulsion erzielt ist. Man kann sich eine Vorratsemulsion machen aus 820 l Öl, 410 l Wasser, 8 kg Kaseinkalkmischung und 1 kg Kupfervitriol. Das Kaseinkalkgemisch wird in wenig Wasser aufgelöst, der Rest des Wassers und ferner das in wenig Wasser aufgelöste Kupfervitriol hinzugegeben und schließlich das Öl hineingemischt. Man läßt die Pumpe wieder unter hohem Druck in den Tank hinein arbeiten, bis gut emulsiert ist. In allen derartigen Fällen ist es falsch, die Kaseinkalkmischung direkt zum Öl zu geben; sie muß zuerst in Wasser gelöst werden.

Die Vorteile, welche für Kaseinkalk als Träger des Vertilgungsmittels in Anspruch genommen werden, sind sehr zahlreich. Dazu gehört, daß er alle Teile der Zweige und Blätter durchaus bedeckt; ferner trocknet er schnell, wird vom Regen nicht abgewaschen, vermindert Sonnenbrand, macht keine Flecken auf den Früchten, läßt sie sich gleichmäßig färben. Die Spritzdüsen verstopfen sich nicht, das Material setzt im Tank nicht ab und ist beim Versprühen gut zu sehen, so daß man den Deckvorgang beobachten kann. Natürlich liegt hier viel Reklameenthusiasmus vor. Aber eine ganze Anzahl von Versuchsstationen in den Vereinigten Staaten haben durch ihre Prüfungen die meisten dieser Behauptungen bestätigt.

Nachdem einmal beobachtet worden war, daß sich Eiweißlösungen auf die meisten Oberflächen gut verstäuben lassen, hat man diese Art Stoffe weitestgehend untersucht. Man probierte Albumin, Pepsin, Auszüge aus getrocknetem Blut, Salbei, Klee, Wicken, Luzerne usw. Auch diese ließen sich auf alle Oberflächen gut versprühen und bestätigten, daß ein lösliches Protein das eigentlich Wirksame dabei ist. Als Ersatz für Kaseinkalkmischung käme noch Magermilch oder daraus hergestellte Kondens- oder Trockenmilch in Frage. Laboratoriumsversuche und einige Proben im freien Feld zeigten, daß einige Liter Magermilch auf 100 l Spritzmaterial vielfach gute Resultate gaben. Dazu gehörten Blätter von Äpfeln, Birnen, Pflaumen, Pfirsichen, Kirschen und Kohl sowie Äpfel und Birnen selbst. Auch mit getrockneter Magermilch in entsprechendem Mengenverhältnis waren gute Ergebnisse zu beobachten. Allerdings muß man bei allen Magermilchprodukten einige Gramm Kalkhydrat je Liter zufügen, weil sonst der Überzug nicht hält.

Milchprodukte sind sehr leicht in Lösung zu bringen und insofern dem Kaseinkalkgemisch vorzuziehen, als dieses, um gut zu arbeiten, eine viel sorgfältigere Handhabung beansprucht.

Bei dieser ganzen Angelegenheit ist wahrscheinlich die Kostenfrage das Wichtigste. Sind die Ausgaben niedrig, so kann man Kaseinkalkmischung in den meisten Fällen mit gutem Vorteil verwenden. Sind sie aber hoch, so wird man die Mischung nur in den Fällen gebrauchen können, wo der entstehende Vorteil groß genug ist, um die Auswahl zu rechtfertigen.

Statistik.

Da die Produktion in den verschiedenen Ländern sehr schwankt, sind zuverlässige Angaben nicht erhältlich. Bei Kasein handelt es sich um ein Nebenprodukt der Molkereien, dessen Erzeugung steigt, wenn viel Butter gebraucht bzw. gewonnen wird, während sie fällt, wenn die Nachfrage nach Käse wächst oder die Milchproduktion überhaupt aus klimatischen bzw. lokalen Gründen (wie Trockenheit, Mißernte) kleiner wird. Für die letzten Jahre kann man die Weltproduktion auf etwa 50 000 t schätzen. 1930 wird sie wegen der stark gesunkenen Preise abgenommen haben, obwohl an und für sich auch für Kasein die allgemeine Tendenz zur Steigerung zwecks Intensivierung und Rationalisierung der Betriebe besteht.

Das Hauptproduktionsland ist Argentinien, dessen Erzeugung in den letzten Jahren im Mittel 18 000 t war. Das Maximum betrug 20 000 t im Jahre 1926. Aus den oben erwähnten Gründen betrug die Produktion im Jahre 1930 nur etwa 14 000 t. Die Haupterzeugungsstellen sind in Stadt und Staat Buenos-Ayres (50%) und Staat Santa Fé (35%).

Argentinien verbraucht selbst so gut wie gar kein Kasein.

Frankreich kommt dann zunächst in der Erzeugung. Von seiner Produktion, die auf rund 15 000 t geschätzt wird, führt es den größten Teil aus. Das französische Kasein wird wegen seiner Güte und Gleichmäßigkeit besonders geschätzt. Haupterzeuger ist die Union, des Caséineries coop. de Surgères mit etwa 4000 t.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika haben ihre Kaseinproduktion, welche hauptsächlich in Wiskonsin und in Kalifornien erfolgt, stark gesteigert. Sie wird für das letzte Jahr auf 11 000 t geschätzt; trotzdem findet noch eine starke Einfuhr statt, die hauptsächlich aus Argentinien und in zweiter Linie aus Frankreich erfolgt.

Australien und Neuseeland haben früher einige tausend Tonnen jährlich an zum Teil vorzüglichem Labkasein hergestellt. Nach einer Mitteilung des führenden deutschen Kaseinimporteurs, der Gesellschaft für Überseehandel, soll die Erzeugung wegen der schlechten Preise eingestellt worden sein.

Britisch-Indien erzeugt etwa 1000 t Kasein aus der Milch der dortigen Büffelrasse, welche dem europäischen Rind sehr nahe steht. Im allgemeinen wird die Qualität nicht sehr hoch geschätzt.

Deutschland ist das Hauptzuschußgebiet für Kasein. Bei einem jährlichen eigenen Bedarf von etwa 15 000 t erzeugt es selbst nur einige 100 t Kasein, hauptsächlich in Form von Nährkasein. Ob die im Bericht des Enqueteausschusses über Milchwirtschaft genannten 8 Werke alle im Betrieb sind, ist, namentlich bei den gegenwärtigen Marktverhältnissen, zweifelhaft.

Der deutsche Einfuhrbedarf, d. h. der Unterschied zwischen Einfuhr und Wiederausfuhr, belief sich in Friedenszeiten (1911/13) auf 5260 t. Er ist nach dem Kriege stark gestiegen: 1924 auf etwa 7800 t und im letzten Jahre auf etwa 14 000 t. Während Deutschland früher hauptsächlich europäische Ware bezog — im Frieden kamen 81% aus dem europäischen Festland und darunter 50% aus Frankreich und aus Argentinien nur 15% —, hat sich das Verhältnis jetzt stark verschoben. Die Einfuhr von Übersee beträgt etwa 51%, und zwar aus Argentinien 40%, während Europa nur noch 49% liefert, wobei aber Frankreich noch mit 44% Hauptlieferant ist. Die Einfuhr aus Frankreich ist gegenüber der Vorkriegszeit um etwa 50% gestiegen; die argentinische Einfuhr hat sich versechsfacht, die Gesamteinfuhr verdoppelt. Schwankende Mengen bezieht Deutschland aus den nordischen Staaten, besonders aus Dänemark und Finnland.

Sowjetrußland ist sehr bemüht, seine Kaseinproduktion auszubauen und die Güte durch Normung zu verbessern. Vorübergehend kam derartiges Kasein auch in Deutschland auf den Markt.

Die aus den Balkanstaaten (speziell Ungarn und Jugoslawien) und aus den Randstaaten (Polen und Estland) nach Deutschland gelieferten Mengen belaufen sich jährlich auf einige 100 t. Während hier die Qualitäten schwanken, wird dänisches, finnisches und nordländisches Kasein überhaupt, das seit Jahrzehnten regelmäßig nach Deutschland kommt, recht hoch geschätzt.

Die Preise von Kasein unterliegen starken Schwankungen; der Durchschnittspreis der deutschen Einfuhrstatistik war 1911/13 620 M. je Tonne. Er stieg nach dem Kriege bis über 1000 M. je Tonne und er liegt heute bei etwa 480 M. je Tonne. Dieser Preisfall wird natürlich nicht ohne Einfluß auf die Produktionsmenge bleiben. Er beeinträchtigt natürlich die Tendenz nach billigeren Ersatzstoffen für Kasein, wie man sie in manchen pflanzlichen Eiweißen zu finden hoffte. Interessant sind vielleicht folgende Ziffern: Im großen Durchschnitt erhält man aus 1000 kg Vollmilch neben 100 kg Rahm (= 36 kg Butter) 900 kg Magermilch, aus denen 27 kg Kasein hergestellt werden können. Der deutsche Verbrauch von 15 000 t Kasein bedeutet also etwa $\frac{1}{2}$ Milliarde Liter Vollmilch, das ist etwa $2\frac{1}{2}\%$ der deutschen Milchproduktion.

Der Hauptverwendungszweck für Magermilch wird im allgemeinen in der Aufzucht von Ferkeln gesehen. Argentinien hat nach den letzten Zählungen auf etwa 8 Millionen Milchkühe $\frac{3}{4}$ Millionen Ferkel. Für

Frankreich sind die Ziffern 8 Millionen Milchkühe und 3 Millionen Ferkel, für die Vereinigten Staaten je 22 Millionen, während in Deutschland 9 Millionen Kühen 12 Millionen Ferkel gegenüberstehen.

Literatur zum zehnten Kapitel.

1. Lamb in den letzten Jahrgängen von Journal of the international soc. leather tr. chem. Leeds.
2. Harvey: Practical Leather Chemistry. S. 180. London 1920.
3. Robinson: J. agricult. Research Bd. 31 (1925) Nr. 1.
4. Lovett: Oregon Agric. Coll. Exper. Station. Bull. 1920 S. 169.
5. U.S.A. Patent Nr. 1 707 466.

Elftes Kapitel.

Lagerung von Kasein.

Handelskasein ist ein Stoff, der ungefähr ebensoviel Aufmerksamkeit beim Verpacken und Lagern verlangt, wie ein Nahrungsmittel. Es verdirbt nicht leichter als ein trockenes Futtermittel, braucht aber bei der Lagerung viel mehr Aufmerksamkeit als z. B. Gelatine, um gegen Milben, Maden und Nagetiere geschützt zu werden. Infolgedessen muß man bezüglich des Lagerplatzes und der Lagerbedingungen sehr aufmerksam sein, wenn die Aufbewahrung länger als 6 Monate dauern soll.

Haltbarkeit.

Mit der gehörigen Reinheit und Sorgfalt hergestelltes Kasein kann im allgemeinen $2\frac{1}{2}$ Jahre gelagert werden, d. h. über zwei aufeinanderfolgende Sommerzeiten, vorausgesetzt, daß es richtig gelagert und in sauberen, dichten Jutesäcken verpackt ist.

Lagerhaus.

Ein Lagerhaus, in welchem Kasein eingelagert wird, sollte rein und trocken sein und nicht heißer als etwa 27°C werden. Der Lagerboden sollte hoch genug liegen, um Befeuchtung von unten her zu vermeiden und so beschaffen sein, daß er häufig gefegt und überhaupt leicht rein gehalten werden kann. Wenn gepacktes Kasein auf Holzbrettern gelagert wird, müssen diese gekälkt oder mit Kaltwasserfarbe gestrichen sein, und das gleiche gilt für die Wände. Der Lagerraum selbst muß gut ventilierbar sein.

Wenn größere Mengen Kasein in Originalsäcken gelagert werden, ist es zweckmäßig, die verschiedenen Sendungen voneinander getrennt

zu halten und für sich zu stapeln. Dabei sollte man für gute Ventilation zwischen ihnen sorgen, d. h. für laufenden Zutritt von Frischluft. Sonst bilden sich Stellen von schlechter Luft zwischen den Stapeln oder wenigstens bei einzelnen Stapeln. Wenn man in der Nähe der Stapel Temperatur und relative Feuchtigkeit mißt, findet man oft Abweichungen, die nur durch den Mangel an Zirkulation der Luft erklärt werden können. Wieweit diese Unterschiede gehen können, zeigt nachstehende Tabelle.

Tabelle 24. Temperatur und Feuchtigkeit der Luft bei verschiedenen Stapeln.

	Stapel Nr. I		II		III		IV	
	Temperatur	Luftfeuchtigkeit	Temperatur	Luftfeuchtigkeit	Temperatur	Luftfeuchtigkeit	Temperatur	Luftfeuchtigkeit
	° C	%	° C	%	° C	%	° C	%
21. 3. 21	17,8	66	17,2	65	15,6	63	17,2	74
23. 3. 21	12,2	48	12,2	48	11,9	53	12,2	48
24. 3. 21	11,9	76	11,7	75	12,5	65	11,7	75

Von den betreffenden Stapeln erhielten die Stapel I und II wenig Ventilation von einer Tür her; die hinzutretende Luft war nicht trocken. Die anderen Stapel erhielten noch weniger Frischluft.

Eine relative Feuchtigkeit von 65% oder darunter ist die für die Lagerung von Kasein geeignetste; wenn man Luft zubringen könnte, welche durch eines der üblichen Trockenmittel von ihrer Feuchtigkeit befreit worden ist, wäre dies vorteilhaft, besonders wenn große Mengen eingelagert sind. Wenn das Ein- und Auslagern der Säcke an der einen Seite eines Lagerhauses geschieht, lagert man das Material am besten in dem entgegengesetzten Teil. Dort sollte ein Ventilator stehen, der außer bei ungünstigen Wetterbedingungen in Betrieb sein muß.

Aber selbst wo die Lagerbedingungen besonders günstig sind, soll man nicht annehmen, daß jede Art von Kasein gut gelagert werden kann. Eine Partie Kasein von fragwürdiger Güte, die in der Nähe eines noch so reinen Quantums liegt, kann dieses vollständig verderben. Reinheit oder Sauberkeit des Kaseins stehen in einem direkten Verhältnis zur Dauerhaftigkeit, wie später gezeigt werden wird. Infolgedessen ist die Kenntnis der Reinheit des Kaseins zur Beurteilung seiner Qualität ebenso wichtig wie die seiner Löslichkeit, seiner Leimfähigkeit usw. Ein Kasein, das aus Vollmilch an Stelle von Magermilch bereitet wurde oder aus einem vorgetrockneten Quarg, der von Milben befallen war oder schlecht gewaschen oder schlecht getrocknet wurde, wird niemals haltbar sein.

Man soll die Wichtigkeit, mit welcher auch kleine Punkte in der Lagerung von Kasein beachtet werden müssen, nie unterschätzen.

Denn, wenn Kasein einmal befallen ist, verbreitet sich die Qualitätsverschlechterung so schnell, daß sehr beträchtliche Mengen Kasein verloren gehen. Großverbraucher und Großhändler haben solches zu ihrem eigenen Schaden, manchmal durch Verluste, die in die Zehntausende von Mark gingen, gebüßt.

Verpackung.

Nach allem, was bekannt geworden ist, scheint Argentinien, das allerdings am Kaseinexport besonders interessiert ist, die zweckmäßigste Verpackungsmethode zu haben. Dort verpackt man das Kasein in dicht gewebte Jutesäcke von etwa 60 kg Inhalt, die sorgfältig und ganz eng vernäht werden, so daß Falten und Risse vermieden werden. In Amerika pflegt man Kasein entsprechend zu verpacken. Man benutzt ähnliche Säcke, welche 125 amerikanische Pfund = etwa 58 kg, enthalten und einen Inhalt von 105 l haben. Kasein sollte unter keinen Umständen in alte Säcke gepackt werden, selbst wenn sie noch so gut gewaschen und repariert sind. Ebenso soll man von der Verwendung zwar neuer, aber locker gewebter Säcke Abstand nehmen. Selbstverständlich gilt das besonders auch für gemahlenes Kasein. Man näht die Säcke zweckmäßigerweise doppelt mit kräftigem Zwirn.

Lagerung in Behältern.

Großverbraucher von Kasein pflegen manchmal ihr Kasein aus den Säcken in einen Großbehälter zu entleeren, aus dem es nach Bedarf entnommen wird. Wirtschaftlich hat dieses Verfahren gewisse Vorteile, namentlich, wenn beabsichtigt ist, zwei oder mehrere Qualitäten miteinander zu mischen. Aber trotzdem ist das Verfahren nicht empfehlenswert, weil beim Eindringen von Insekten größere Schäden entstehen können, ohne daß vorher etwas gemerkt wird. Die Beseitigung ist dann, wenn überhaupt, nur durch sehr kräftige Mittel möglich.

Sollte die Lagerung in Gefäßen erforderlich werden, so sind sie mit geeigneten Wänden zu bauen, so daß das Kasein nicht festhaken kann und sich gut bewegt. Man macht sie am besten aus Ahornbrettern, die mit Nut und Feder zusammengefügt sind. Bei Verwendung von gewöhnlichem Holz legt man dies zweckmäßigerweise mit gutem Weißblech aus. Man füllt den Behälter am besten von oben und entnimmt das Kasein von dem geeigneten Boden mit Hilfe einer Transportschnecke.

Schimmel.

Schimmelbefall erfolgt bei Kasein am häufigsten, solange es noch feucht, d. h. Quarg, ist. Aber auch jedes andere Kasein, welches nach-

träglich wenn auch nur wenig befeuchtet wird, ist ein guter Nährboden für alle Arten von Schimmelpilzen. Die Luft ist mit Sporen aller Art erfüllt, und diese können daher auf das leichteste zum Kasein gelangen; und bei Anwesenheit der genügenden Menge Feuchtigkeit beginnen sie sofort zu keimen und sich zu vervielfältigen. Wenn Kasein trocken bleibt, entwickeln sich die Sporen nicht, und ein beim Verpacken schimmel-freies Kasein wird auch beim Lagern nicht schimmelig; es sei denn, daß es benäßt und von außen durch Sporen infiziert wird. Man sollte darum niemals einen Sack, der feuchtes Kasein enthält, oder der anscheinend unterwegs feucht gewesen war, in demselben Lagerhaus oder Gefäß mit anderem Kasein zusammenhalten. Die Zahl der Schimmelpilze je Gramm Kasein schwankt in großem Umfange entsprechend den Herstellungsbedingungen. Ein kalifornisches Kasein, welches stark sauer roch, enthielt 500 Schimmelpilze; ein natürlich gesäuertes Kasein enthielt 1000 Pilze je Gramm. Dieselben waren meistens von den üblichen Schimmelarten (Mukor, Aspergillus, Penizillium), welche alle Kasein zersetzen.

Motten.

Die häufigste und gefährlichste Schädigung von Kasein geschieht durch kleine Motten. Anfangs wußte man zu wenig von der Natur dieser Motten, und sie waren sowohl für die Erzeuger als auch für die Verbraucher eine dauernde Quelle des Ärgers. Sie haben in den Vereinigten Staaten manchmal ungeheure Mengen Kasein vernichtet. Nach Feststellungen von Mr. E. A. Back aus dem U.S. Bureau of Entomology in Washington handelt es sich hauptsächlich um die Kleidermotte (*Tineola biselliella*). Mr. Back findet es eigenartig, daß dieses Insekt, welches sich im allgemeinen von Wolle und Pelz nährt, auch Kasein befällt. Durch Räucherung oder Vergasung mit Blausäuregas gelingt es, sie zu beseitigen.

Die Kleidermotte *Tineola biselliella* hat eine fadenspinnende Larve. Sie macht kein Gehäuse, sondern sitzt in einer Falte oder in einem Riß ihres Nährmaterials und frißt dort, oft unter einem Gewebe, welches sie selbst an ihren Lebensorten spinnt. Ein solcher Kokon ist eine unregelmäßige Mischung aus Spinnstoff und Nährmaterial, welcher manchmal den Arbeiten der Pelzmotte ähnelt, einer Schwesterart der Kleidermotte. Die erwachsenen Tiere sind ungefähr gleich groß. Die vorderen Flügel der Kleidermotte sind gelb und ungefleckt, die hinteren sind farblos.

Die andere Mottenart, welche Kasein befällt, ist die Pelzmotte (*Tinea pellionella*). Die geographische Verbreitung dieser Motten ist so, daß die Kleidermotte etwa südlich von Pennsylvanien, die Pelzmotte nördlich davon ihr Hauptverbreitungsgebiet hat. Die Pelzmotte ist etwas dunkler gefärbt als die Kleidermotte. Ihre Larven spinnen ein Gehäuse, mit welchem sie hin- und herkriechen. In warmen Ländern erfolgt die Fort-

pflanzung ununterbrochen, in nördlichen Gegenden unterbleibt sie während der kalten Jahreszeit.

Wenn sich Motten im Kasein zeigen, findet man sie gewöhnlich in großen Mengen, und zwar an der Innenseite der Jutesäcke sowie oben und unten im Kasein. Hat erst einmal ein Sack im Lagerhause Motten, so ist anzunehmen, daß alle benachbarten Säcke auch befallen werden, da sich die ausgewachsene Motte aus den Maschen der Säcke zu befreien vermag, herumfliegt, ihre Eier ablegt und die dann entstehenden Larven ihrerseits den Zyklus bis zur flugfähigen Motte durchlaufen.

Käfer.

Man kennt verschiedene Sorten Käfer, die teils selbst, teils als Larven Kasein befallen. Sie gehören zu den Getreide- und Speckkäfern. Am häufigsten findet man den Brotkäfer (*Tenebrioides mauritanicus*), den fremden Kornkäfer (*Cathartus advena*) und eine Art Maiskäfer (*Tribolium confusum*). Von anderen Käfern kommen noch in Frage: der Speckkäfer (*Dermestis lardarius*) und der Lederkäfer (*Dermestis vulpinus*). Der Brotkäfer ist ein schlanker, flacher, schwarzer Käfer von etwa 8 mm Länge. Er sieht ähnlich wie der Mehlwurm aus, nur ist er kleiner. Seine Larven sind schmutzigweiß und verhältnismäßig länger als die anderer, ähnlicher Käfer. Der fremde Kornkäfer ist klein und rötlich-braun. Wegen seiner Kleinheit bleibt er oft unentdeckt in den Lagerhäusern. Er frißt hauptsächlich Schimmelpilze, die ihn außerordentlich anlocken und kommt daher nur zu Kasein, welches schimmelig geworden ist. Auf einem Platze, der immer gut gekälkt gehalten wird, bleibt er nicht. Der Maiskäfer ist ebenfalls häufig eine ernstliche Plage. Er ist ein schlanker, dunkelbrauner Käfer von etwa 4 mm Länge. Es sind Fälle bekannt, in denen gerade dieser Käfer in solchen Mengen auf Kasein vorkam, daß die Säcke buchstäblich davon überzogen waren. Wegen der Löcher, aus denen die zahllosen Insekten herausdrangen, sah die Jute aus wie der Oberteil eines Pfefferstreuers.

Die Speckkäfer sind meistens ovale, plumpe, dunkle Tierchen von einigen Millimetern Länge. Der Lederkäfer hat unter dem letzten Unterleibssegment zwei weiße Flecke. Er bevorzugt die südlichen Landschaften mehr als der eigentliche Speckkäfer. Im übrigen richten diese Käfer im allgemeinen nicht so viel Schaden an wie die Motten.

Biologische Proben und Normen.

Biologische Prüfungen sind in sehr bedauerlichem Maße bei der Beurteilung der Reinlichkeit von Kasein vernachlässigt worden. Man sollte ihnen wesentlich mehr Aufmerksamkeit widmen. Die Hersteller von Gelatine haben dies in vollem Umfange getan und durch Befolgung

ihres Beispielen wird man zweifelsohne wirtschaftlich sehr günstige Erfolge erzielen. Biologische Proben sind beim Kasein für den Erzeuger, für den Händler und für den Käufer gleichmäßig wichtig, da sie ein Urteil gestatten sowohl über die Qualität als auch über Maßnahmen, um Verschlechterung des Kaseins bei der Lagerung zu verhindern. Zwei Wege hat man, um Kasein biologisch zu beurteilen: die Zählung der Mikroorganismen und die Fäulnisprobe. Man hat Normen aufstellen können, bei deren Innehaltung befriedigende Qualität und entsprechend nutzbringende Verarbeitung der Ware gesichert werden.

Bei den biologischen Normen muß man den Zweck berücksichtigen, welchem das Kasein dienen soll. Zur Herstellung von Nahrungsmitteln, Kunstkork, Kaltwasserfarben, Mischungen mit Kautschuk usw. ist es außerordentlich wichtig, eine gute Qualität zu haben, um gleichmäßige Güte des Produktes zu sichern. Bei Herstellung von Kunsthorn und dgl. ist dies nicht so wichtig. Papierfabriken, welche ihr Kasein oft nachwaschen, entfernen damit auch organische Verunreinigungen, so daß das gewaschene Produkt den biologischen Normen zu entsprechen vermag.

Für die ersterwähnten Verwendungszwecke, speziell zur Herstellung von Leim und hochwertigen Kunstdruckpapieren, gelten folgende Normen, die natürlich auch für Nährkasein und in solchen Fällen, wo Kasein längere Zeit aufbewahrt werden soll, angewendet werden:

Als gut sind solche Kaseine anzusehen, welche höchstens 100 Schimmelpilze je Gramm enthalten und binnen 72 Stunden keine Zersetzung zeigen.

Zu verwerfen sind solche Kaseine, welche bei 100 und weniger Schimmelpilzen je Gramm schon nach 24 Stunden Fäulnis zeigen oder sich zwar innerhalb von 72 Stunden nicht zersetzen aber mehr als 100 Schimmelpilze je Gramm enthalten.

Zu verwerfen sind ferner Kaseine, welche Larven, Gewebefetzen oder Motten irgendwelcher Art enthalten.

Biologische Probe a).

Zählung der Mikroorganismen: Eine quantitative Feststellung der im Kasein enthaltenen Mikroorganismen erfolgt durch Zählung der auf Agar entstandenen Kolonien. Alle dabei verwendeten Gläser müssen absolut steril sein, wozu man sie 30 Min. bei 150° in einem entsprechenden Ofen erhitzen muß. Wenn alle Apparate sterilisiert sind, werden 10 g Kasein abgewogen und in einer sterilen Flasche mit sorgfältig abgekochtem, kaltem, destilliertem Wasser auf 100 ccbm gebracht. Es wird sorgfältig gemischt, die Flasche mindestens 25 mal geschüttelt und dann von der obenstehenden Flüssigkeit 1 ccbm mit einer sterilisierten Pipette abgenommen. Ihr Inhalt kommt in eine sterilisierte Petrischale von

10 cm Durchmesser. In diese gibt man weiter 10 ccbm Normalnähragarlösung von 40° C. Die Schale wird einige Male hin- und hergeschwenkt, um den Inhalt zu mischen. Dann läßt man den Agar in horizontaler Lage abkühlen und bringt die Schale danach sofort in den Brutofen, wo sie im Dunkeln bei guter Ventilation mit feuchter Luft bleibt. Nach 24 Stunden werden die entwickelten Kolonien mit einem fünffach vergrößernden Glase gezählt. Durch Verzehnfachung erhält man die Zahl der Mikroorganismen, welche in 1 g Kasein enthalten waren. Wenn die Mikroorganismen Schimmelpilze sind, brauchen sie für volle Entwicklung mehrere Tage.

Biologische Probe b).

Brutttest nach Warth: Eine reine Florentiner Flasche von 20 ccm Inhalt und ein Wattepfropfen auf einem Uhrglas kommen für 2½ bis 3 Stunden in den Trockenofen und werden bei 120° sterilisiert. Der Wattepfropf muß groß genug sein, daß man an ihm, wenn er im Flaschenhals steckt, die Flasche hochheben kann.

15 g Kasein kommen in die Flasche und 90 ccm frisch abgekochtes, abgekühltes, destilliertes Wasser werden zugegeben. Die Flasche wird dann mit dem Baumwollpfropfen verschlossen und ohne zu schütteln im Ofen bei einer konstanten Temperatur von 38° C gehalten.

Sie bleibt im Ofen, bis Fäulnis eintritt, die man durch den deutlich unangenehmen Geruch und oft auch durch Pilzwachstum erkennt. Von Zeit zu Zeit kann man den Baumwollpfropfen herausnehmen, um die Entwicklung der Fäulnis zu kontrollieren. Ein gutes Kasein bleibt für mindestens 24 Stunden unverändert und zeigt vor 72 Stunden keinerlei Anzeichen von deutlicher Zersetzung.

Ein Kasein, das für 72 Stunden die Probe ausgehalten hat, kann im trockenen Zustande für 1, ja selbst für 2 Jahre eingelagert werden, ohne daß man eine Verschlechterung der physikalischen oder chemischen Eigenschaften zu befürchten hat. In der Prüfung verhalten sich im allgemeinen diejenigen Kaseine schlecht, die ungenügend gewaschen oder getrocknet wurden oder sonstwie falscher Behandlung unterlagen. Bei derartigen Kaseinen ist die Lagerung mit einem großen Risiko verbunden. Sie können verhältnismäßig schnell zersetzt oder von schädlichen Insekten befallen werden.

Nachstehende Tabelle zeigt für eine ganze Anzahl von Proben das Verhältnis bei dieser Prüfung.

Des weiteren ist zu sagen, daß bei dieser Prüfung zahlreiche Milchsäurekaseine hauptsächlich argentinischen Ursprungs in der vorgeschriebenen Zeit keinerlei Zeichen von beginnender Fäulnis gaben. Diese Kaseine zeigten auch bei zweijähriger Lagerung keine merkbare Verschlechterung.

Tabelle. 25. Brutprobe nach Warth bei verschiedenen Kaseinen.

Probe Nr.	Kaseinsorte	Zeit bis Fäulnis begann	Bemerkungen
2 283	Britisch-Indien	72 Stunden	Schimmel.
2 300	Nordamerikanisch HCl	36 „	Fäulnis.
3 023	„ „	16 „	Fäulnis.
10 628	Argentinisch Salzsäure	24 „	9,3% Feuchtigkeit.
2 284	U.S.A.-Schwefelsäure	über Norm	Auch nach 124 Stunden gut.
2 285	„	über Norm	Nach 124 Stunden geringe Änderungen.
2 301	„	über Norm	Hielt 110 Stunden.
2 312	„	36 Stunden	Fäulnis.
3 843/9	U.S.A. 5 Proben	60 „	Fäulnis.
9 751	U.S.A.-Milchsäure	72 „	Nach 96 Stunden zersetzt.
3 556	Argentinisch Milchsäure	über Norm	Hielt über 96 Stunden. Mikroorganismen unter 100/g.
10 641	„ „	24 Stunden	Feuchtigkeit 10,2%, 9000 Sporen/g.
14 973	„ „	48 „	Probe roch muffig.
15 063	„ „	60 „	Starke Zersetzung.
15 164	„ „	über Norm	Probe sehr sauber.
2 312	Französisch Milchsäure	über Norm	Nach 110 Stunden unverändert.
15 101	Neuseeländ. Milchsäure	40 Stunden	Unsauber, Säcke mottig.
15 267	„ „	48 „	Nach 6 Monaten mottig.
15 274	„ „	über Norm	Nach 72 Stunden schwache Veränderung.

Bakterienzählung und Brutprobe.

Das Ergebnis der Brutprobe steht durchaus nicht in direktem Zusammenhang mit der Bakterienzahl im Muster, selbst wenn man dieselbe Sorte Kasein, z. B. Milchsäurekasein, vergleicht. Folgende Zusammenstellung von Mr. C. L. Ewing gibt für vier Proben die Bakterienzahl und die Brutprobe:

Muster 1	etwa	4000	Bakterien je Gramm; im Brutofen zersetzt nach 10 Tagen
„ 2	„	4000	„ „ „ ; „ „ „ „ 6 „
„ 3	„	2000	„ „ „ ; „ „ „ „ 7 „
„ 4	„	10000	„ „ „ ; „ „ „ „ 10 „

Die Bakterienart ist für die Zersetzung des Kaseins wichtiger als ihre Anzahl. Solche Kaseine, die nur 24—48 Stunden im Brutofen aushalten, enthalten gewöhnlich eine große Zahl von verflüssigenden oder zersetzenden Mikroorganismen. An und für sich bedeutet die Gegenwart von 10 000 Bakterien in 1 g Kasein keine wesentliche Verunreinigung, da Milch normalerweise ebensoviel und mehr enthält.

Veränderungen des Kaseins während der Lagerung.

Ein argentinisches Milchsäurekasein wurde in einem trockenen Lagerhause in einem 60 kg-Sack bei Temperaturen von 15—30° C gelagert. Im Laufe von 18 Monaten sank die Viskosität von 55 Sek. auf 50 und die Leimfestigkeit nahm entsprechend ab. Ein neuseeländisches Kasein wurde während der sechsmonatigen Lagerzeit von Motten befallen; seine Viskosität fiel von 58,5 auf 41 Sek. Bei beiden Kaseinen konnte man die Viskosität steigern, indem man den feinen Staub, der sich bei der Zersetzung gebildet hatte, absiebte.

Die Viskositäten wurden mit Hilfe eines Engler-Viskosimeters bestimmt; die Lösung wurde auf 10% Kaseingehalt eingestellt. Man verwandte 15% des Kaseingewichtes an Borax. Die Ausflußzeit bezog sich auf 100 ccm bei 70° F (21° C).

Bei argentinischen Milchsäurekaseinen, die 1½ Jahre gelagert hatten und die bei Beginn der Verschlechterung mit schwefliger Säure vergast worden waren, ergaben sich folgende Ziffern:

Tabelle 26. Verschlechterung von Kasein während der Lagerung.

Ursprungsware	Viskosität	45,0 Sek.,	Leimfestigkeit	70 kg je	Quadratzenimeter,
Muster 484	„	37,8	„	„	56 „ „ „
„ 495	„	42,0	„	„	68 „ „ „
„ 413	„	45,5	„	„	65 „ „ „

Probe 484 war sauer und roch ranzig, die Proben 495 und 413 waren beide chemisch normal.

Die Menge Borax, welche notwendig ist, um Kasein zu einer neutralen Lösung aufzulösen, steht in direkter Beziehung zum Alter und Zustand des Kaseins. Dieses sowie den Verlust an Binfestigkeit, den Kasein bei unzumekmäßiger Aufbewahrung erleidet, zeigen folgende Lagerberichte über vier Proben:

Vier Sorten Kasein wurden im Oktober 1911 in einen Raum eingelagert, der im Winter warm, im Sommer heiß war. Die Proben a und b waren volle Säcke unbekannter Qualität; bei c und d handelte es sich um kleine Mengen in Baumwollsäcken; c war Schwefelsäurekasein und d Salzsäurekasein. Man stellte fest, wieviel Borax notwendig war, um eine neutrale Lösung zu erzielen und ferner, wieviel Kasein für einen gut haftenden Überzug auf je 100 Teile Ton notwendig war. (Siehe Prüfung von Kasein für Papierzwecke in Kapitel V.) Die Proben wurden von Zeit zu Zeit mit folgenden Ziffern wiederholt:

Tabelle 27. Einfluß des Lagerns auf Löslichkeit und Bindungsvermögen.

Kasein	Prozente Borax für neutrales Auflösen			
	a	b	c	d
Oktober 1911	10,0	17	7,5	6,5
April 1912	9,5	16	6,0	5,5
Oktober 1912	7,5	14	6,0	4,0

Kasein	Erforderliche Menge für 100 Teile Ton im Überzug			
	a	b	c	d
Oktober 1911	7	8—9	8	7
April 1912	8	8—9	8	7
Oktober 1912	10	12	8—9	8—9
April 1913	8—9	12	9	8—9

Bei der Probeentnahme aus a und b wurde die Außenseite verworfen, weil sie von Maden befallen war. Bei c und d konnte dies wegen der kleineren Menge nicht geschehen. Diese wurden daher vor Musterziehung sorgfältig gemischt. Im Oktober 1911 und April 1912 waren sämtliche Partien gut, aber im Oktober 1912 waren schon Maden aufgetreten.

Ein skandinavisches Kasein, welches im Juni 1911 eingelagert worden war, zeigte bei der Prüfung im Winter 1912/13 einen Verlust von 3,5% in Form von Gewebeteilchen mit daran anklebendem Kasein, die man auf einem 15 Maschensieb (etwa DIN Nr. 4) entfernen konnte. Bei der Festigkeitsprobe zeigten sich 10 Teile gesichtetes Kasein gleich wirksam mit 11—12 Teilen ungesichtetem Kasein.

Ein ungemahltes nordamerikanisches Kasein wurde gesiebt. 7 Teile des Rückstandes auf dem 15 Maschensieb (DIN Nr. 4) waren ebenso wirksam wie 12 Teile von dem, was durch das Sieb gegangen war.

Bei einem anderen nordamerikanischen Kasein zeigten 10 Teile des auf dem Sieb Zurückgehaltenen dieselbe Bindefähigkeit wie mehr als 22 Teile des durch das Sieb hindurchgegangenen Anteiles. Die Lösung des letzteren war geradezu wäbrig und enthielt sehr viel Unlösliches.

Bei einer einzelnen Partie Kasein, die im Oktober 1910 eine Festigkeitszahl von 9 auf 100 Teile Ton zeigte, hatte nach der Siebung im Winter 1912/13 der Rückstand auf dem Siebe eine Bindekraft von 10 Teilen und das durch das Sieb Hindurchgegangene eine solche von 24 Teilen. Diese Ziffern kommen aus dem obersten Sack des Stapels, der sehr von Motten befallen war. Ein Sack am Boden, welcher nicht befallen war, ergab bei der Prüfung zur gleichen Zeit und in derselben Art für das auf dem Sieb Zurückgehaltene eine Festigkeitszahl von 8 und für das Durchgegangene eine Festigkeitszahl von 9.

Gleichzeitig wurden andere Partien Kasein in einem anderen Lagergebäude aufgehoben, welches nicht geheizt wurde, selbst während des Winters nicht, und das auch im Sommer ziemlich kühl war. Diese Kaseine zeigten keinerlei Befall und auch keine Verminderung der Bindefähigkeit.

Andere Mengen von Kasein wurden in Lagerhäusern auf der Black Tom-Insel in New York gelagert, und zwar vom Juli 1911 bis August 1913. Eine Prüfung im Juni 1913 zeigte, daß sie nur wenig von ihrer Bindekraft verloren hatten und wenig von Maden befallen war. Aber 2 Monate später, im August 1913, war der größte Teil des Kaseins schwer infiziert.

Hieraus kann man schließen, sowohl welchen Schaden die Insekten anrichten können als auch die Jahreszeit, in der sie ihn meistens bewirken. Dabei ist zu beachten, daß alle diese Prüfungen in New York oder an nördlicheren Orten vorgenommen wurden. In einer wärmeren Gegend wäre der Schaden wohl noch größer gewesen.

Vergasung.

Im allgemeinen ist das Durchgasen von gepacktem Kasein nicht zweckmäßig. Es sollte nur erfolgen, wenn es unvermeidlich wird. Ein solcher Fall tritt z. B. ein, wenn Insektenbefall umgehende Beseitigung bei Beginn erforderlich macht. In einem kalten Klima kann man Mottenbefall beseitigen, indem man das Kasein im Freien dem Gefrieren aussetzt. In solchem Falle muß man die Säcke abfegen, unter Dach bringen und den Inhalt nach sorgfältiger Siebung in neue Säcke verpacken.

Meistens muß man, wenn Insekten kommen, eine Vergasung, sei es mit Blausäuregas, sei es mit schwefliger Säure, vornehmen. Da erstere außerordentlich giftig ist und sorgfältigster Kontrolle bedarf, ist die Anwendung der letzteren bequemer.

Um den Befall von Kasein, welches in angebrochenen Packungen oder in Lagergefäßen aufbewahrt wird, zu beseitigen, empfiehlt es sich, das Material mit Tetrachlorkohlenstoff zu bespritzen. Diese Behandlung ist besonders wirksam, wenn es sich um die Entfernung größerer Käfer wie *Dermestes vulpinus* handelt. Beim Bespritzen kriechen die Tiere nach oben. Man bedeckt das Kasein mit sauberer, mit Phenol oder dgl. getränkter Jute und kann die Insekten auf diese Weise töten und bequem beseitigen.

Schweflige Säure.

Wenn man Kasein im Lagerraum mit schwefliger Säure ausgasen will, muß man vor Abgabe des Gases Türen und Fenster sorgfältig verschließen. Die Größe des Raumes ist vorher nach Kubikmetern festzustellen. Wenn der Raum wenigstens 18 Stunden unter Einwirkung des Gases bleibt, genügen 160 g schweflige Säure je Kubikmeter Raum, um Motten und Raupen abzutöten. Wenn man komprimiertes Gas

verwendet, kann man das Ventil soweit öffnen, daß das Gas frei herausströmt aber nicht zu weit. Je nach Größe des Raumes kann man einen kleinen oder einen halbgeleerten, großen Zylinder verwenden.

Wenn der Lagerraum mit dem Kasein durchgast ist, muß man ihn öffnen und sorgfältig lüften. Dann ist keinerlei dauernde Schädigung des Kaseins durch das Gas zu befürchten. In vielen Fällen wird es immerhin zweckmäßig oder gar notwendig sein, die Säcke abzubürsten oder das Kasein zu sieben und in neue Säcke umzupacken.

In manchen Kaseinfabriken pflegt man sich damit zu begnügen, das Kasein durch ein grobes Sieb zu sieben, um die Gespinste usw. zu entfernen und es dann noch über ein feines Sieb zu schicken, um den Staub herauszunehmen. Ein derartiges Verfahren gibt ohne Vergasung oder Räucherung keine Sicherheit gegen erneute Beschädigung.

Kresollösung.

Kresolnatronlösung nach folgender Vorschrift ist ein vorzügliches Mittel, wenn man Kaseinsäcke mit einem flüssigen Desinfektionsmittel behandeln muß: Man mischt 1 Teil Ph. G. VI. Kresol mit 1 Teil 50% iger Natronlauge und 1 Teil Wasser. Dabei hat man nicht die unangenehmen Gerüche, welche Karbolsäure usw. entwickeln. Obenstehende Lösung verdünnt man mit 50 Teilen Wasser. Man kann sie in der üblichen Weise verspritzen und reichlich auf die Außenseite der Säcke aufgeben.

Zwölftes Kapitel.

Prüfung und Untersuchung des Kaseins.

Die im Handel vorkommenden Kaseinsorten weichen in wichtigen Eigenschaften voneinander ab. Diese sind nicht nur abhängig von der Natur der Säure oder des Enzymes, womit die Milch gefäht wurde, sondern sie werden außerdem noch von zahlreichen Einzelheiten des Herstellungsverfahrens beeinflußt. Wir nennen nur Fällungstemperatur, Waschen des Quarges, etwaige Wärmebehandlung desselben, seine Lagerung in feuchtem Zustande vor der Trocknung, die Einzelheiten der Trocknung selbst, die Mahlung und die Lagerzeit und Lagerart, der das trockene Kasein unterworfen war. Daraus folgen so bedeutungsvolle Veränderungen des Fertigproduktes, daß man bei wichtigen Anwendungsgebieten die Arbeitsvorschriften und -verfahren ändern muß, um auf die verschiedenen Partien und ihre Eigenschaften Rücksicht zu nehmen. Man wäre sonst auf eine beschränkte Anzahl von Kaseinherstellern angewiesen, die gerade die erforderliche Sorte zu liefern vermögen. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß eine Sorte Kasein, welche

in einer Industrie vorgezogen wird, in einer anderen aus bestimmten Gründen und für bestimmte Zwecke minderwertig sein kann.

Trotz der außerordentlich dringenden Notwendigkeit, praktisch brauchbare Methoden für die Wertbestimmung des Kaseins in den verschiedenen Industrien zu haben, ist ein durchaus genügendes Prüfungswesen noch nicht ausgebildet. Verschiedene physiko-chemische Prüfungsverfahren sind auf reiner Empirie aufgebaut; z. B. die Löslichkeit in Borax, die Viskosität, das Bindevermögen, der Säuregehalt. Es bleibt noch sehr viel zu tun übrig, um die innerliche Bedeutsamkeit dieser Proben für die verschiedenen Zwecke aufzuweisen. Die Regierung der Vereinigten Staaten hat während des Weltkrieges mit Rücksicht auf ihre eigenen Bedürfnisse beim Kaseineinkauf ein Prüfungsverfahren (1) ausarbeiten lassen. Aber nachträgliche Kritik (2) hat allerhand Unzweckmäßigkeiten aufgewiesen und eine endgültige Verbesserung ist nicht vorgenommen worden. In Deutschland hat man neuerdings auf Veranlassung des Technologen der Charlottenburger Hochschule, Herrn Professor Gerngroß, unter Führung des Reichsausschusses für Lieferungsbedingungen zunächst für Milchsäurekasein Lieferbedingungen aufzustellen versucht. Infolge der Schwierigkeit, die auseinandergehenden Interessen zu vereinigen, wird die endgültige Fassung und Veröffentlichung kaum vor dem Frühjahr 1932 zu erwarten sein.

An der Prüfung des Kaseins ist neben der Leimindustrie besonders die Papierindustrie für die Herstellung gestrichener Papiere interessiert. Rein chemische Proben geben noch keine Möglichkeit zu sachgemäßer Interpretation. Auch hier muß man sich mit physiko-chemischen Prüfungen der vorerwähnten Art begnügen. Ihr Nachteil liegt darin, daß sie wohl für ein bestimmtes Werk gestatten, vorhandene Sorten Kasein zu werten, daß es aber nicht möglich ist, darauf Normen zu gründen, zumal besondere Übung erforderlich ist, um zu einigermaßen vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen.

Die nachstehend auseinandergesetzten Prüfungen sind eine Zusammenstellung von Proben, die im einzelnen Falle geeignet sein dürften, dem Käufer oder Ablader eine Gewähr zu geben, daß verschiedene Verladungen von Kasein einigermaßen gleichmäßig und ziemlich guter Qualität sind. Um sicher zu gehen, sollte man aber nicht versäumen, gleichzeitig nach dem anzuwendenden Arbeitsverfahren Versuchsfabrikationen in kleinem Maßstabe mit vorzunehmen.

Schmutzfreiheit.

Diese kann am besten geprüft werden, wenn man das Kasein mit geringerer Vergrößerung unter dem Mikroskop oder auch unter einer guten Lupe betrachtet. Im Notfalle kann man sich mit einer sehr sorgfältigen Besichtigung mit dem bloßen Auge begnügen. Empfehlenswert

ist es auch, eine mäßig verdünnte Lösung von etwa 25 g Kasein in $\frac{1}{2}$ l Wasser herzustellen, sie kurze Zeit absetzen zu lassen und zu notieren, wieviel und was für Schmutzteile sich absetzen oder oben schwimmen. Bei dieser Prüfung kann man oft auch zu Schlüssen über die Natur und die Quelle der Verschmutzung kommen.

Bei den meisten Industrien, welche Kasein verwenden, ist Abwesenheit von Schmutz oder höchstens die Gegenwart einer minimalen Menge erforderlich. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist die Leimindustrie, wo häufig selbst einige Prozente Schmutz noch keine bemerkenswerte Störung verursachen. Normen für die zulässige Verschmutzung von Kasein sind noch nicht aufgestellt. Man kann darüber nur aus Erfahrung oder durch Vergleich mit Proben von bekannter Güte und Brauchbarkeit urteilen. Schon die Ungenauigkeit der Methode macht es unmöglich, darauf Einkaufsbedingungen zu gründen, falls nicht die Möglichkeit besteht, ein Typmuster als maßgebend festzulegen.

Farbe.

Auch hiervon gibt es weder allgemein angenommene Normen noch genaue, wissenschaftlich begründete Methoden zur Messung. Am besten ist es wohl, die Probe mit Typmustern, die als gut angesprochen werden, zu vergleichen. Aber selbst das ist nicht durchaus maßgebend, da die Farbe von Kasein sich mit der Zeit ändert, namentlich unter Einwirkung des Lichtes, zumal auch die helle Farbe um so weniger deutlich wird, je feiner die Probe gemahlen ist. Man kann sagen, daß gutes Kasein keine dunklere Färbung aufweisen sollte als helles Gelb oder Creme. Bei der Herstellung von Kaltleim ist eine deutlich rötliche Nuance noch kein Zeichen für mindere Güte.

Geruch.

Der Autor der vorerwähnten U.S.A. Regierungsbestimmungen (1) empfiehlt folgendes Vorgehen: 10 g Kasein werden in 10 ccm Wasser gequollen und dann wird etwa das gleiche Volumen ziemlich dicker Kalkmilch unter Umrühren zugegeben. Nach einigen Minuten prüft man. Beste Sorten Kasein haben dann kaum einen Geruch oder höchstens einen solchen nach süßer Milch. Ein unangenehmer Geruch muß nicht regelmäßig mindere Qualität bedeuten, da das Kasein während des Transportes oder während der Lagerung von anderen Substanzen fremde Gerüche aufgenommen haben kann. Der häufig als Kaseingeruch bezeichnete ranzige Geruch gehört nicht diesem an, sondern rührt von Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukten her.

Mahlfeinheit.

Kasein kann in der üblichen Weise durch Sieben über Normsiebe auf die Kornzusammensetzung geprüft werden. Die vorerwähnten U.S.A.-Regierungsvorschriften (1) ließen 50 g in bestimmter Weise von Hand sieben. Es sollten 120 Schüttelungen je Minute erfolgen, und nach 10 Min. sollte der Siebdurchlauf gewogen werden. Diese Prüfung hat besondere Wichtigkeit, wenn es sich um die Herstellung von Insektenspritzmitteln, Kaltwasserfarben und Leim handelt. Aber auch in der Papierindustrie ist, wie in Kapitel V bemerkt wurde, die Anwendung eines zu fein gemahlten Kaseins nachteilig. Man kann ein gemahltes Kasein als grobgrießig bezeichnen, wenn es auf einem Sieb von etwa DIN Norm 6—7 zurückbleibt, während man ihm die Bezeichnung mehlflein nur dann geben wird, wenn es vollständig durch ein Sieb von mindestens 1600 Maschen je Quadratcentimeter, entsprechend DIN Norm 40, läuft.

Löslichkeit.

Eine der ersten Löslichkeitsproben, die in gewissem Sinne allgemeine Verwendung fanden, bestand darin, daß man von einem grob zerkleinerten Kasein 50 g mit 300 ccm Wasser, die 7,5 g Borax enthielten, zur Lösung brachte. Bei dauerndem Rühren und einer Temperatur von 65° C sollte die Lösung binnen 10 Min. vollständig sein. Man wandte diese Probe vielfach an, um die Eignung des Kaseins zur Herstellung von Streichpapier zu bestimmen. Aber der Versuch sagt nicht genug über die Eigenschaften des Kaseins, und die Resultate müssen sehr sorgfältig interpretiert werden. Denn vielfach gaben Kaseine, welche der Probe nicht genügten, in der Praxis gute Resultate. Entsprechende Lösungsmethoden kann man für jede Industrie, ja für jedes Werk ausarbeiten, wenn man dabei besondere Rücksicht auf die jeweiligen Lösungsmittel nimmt. Man kann dann vielfach wertvolle Schlüsse auf die Eignung des Kaseins für den gedachten Fabrikationszweck ziehen, namentlich, wenn man auch die Natur des unlöslichen Rückstandes beachtet.

Zoller (3) hat eine Verbesserung der Boraxprobe veröffentlicht. Er wiegt 15 g Kasein, die so fein gemahlen sind, daß sie durch ein Sieb von 40 Maschen je Zoll durchgehen (DIN Norm 14, also mittelgrießig), in ein Becherglas von 250 ccm Inhalt. Bei 30° C werden unter kräftigem Rühren 100 ccm einer zwei Zehntel normalen Boraxlösung zugefügt (7,632 g krist. Borax in 1 l). Dann läßt man 30 Min. stehen und rührt alle 5 Min. tüchtig durch, in den ersten 5 Min. besonders häufig. Es ist zweckmäßig, dabei Vergleichsversuche mit einem Kasein von bekannten Eigenschaften anzustellen.

Mit Hilfe dieser Probe kann man nicht die Eignung eines Kaseins für irgendeinen bestimmten Zweck beurteilen. Sie unterscheidet aber Kaseine je nach der hohen oder niedrigen Herstellungstemperatur. Aus erhitztem Quarg gewonnene Kaseinsorten haben die Neigung, das Wasser unter Gelbildung zu binden.

Viskosität.

Die Viskosität von Kaseinlösungen kann mit irgendeinem der bekannten Apparate gemessen werden. Sie bestimmen die Viskosität entweder nach der Zeit des Ausfließens einer bestimmten Menge aus einem festgelegten Auslauf oder nach der Torsion, welche ein Draht durch den Widerstand der Kaseinlösung gegen die Bewegung eines Drehkörpers erleidet. Wenn verhältnismäßig dünne Lösungen zu messen sind, sind die Ausflußmethoden besser; aber bei Verwendung dickflüssiger Lösungen oder solcher, die feste Teilchen enthalten, empfiehlt sich die Verwendung der Torsionsmethode.

Auch für die Viskosität gibt es keine Normen, die man auf alle Sorten Kasein anwenden kann, zumal die verschiedenen Industrien auch in dieser Richtung verschiedene Ansprüche stellen. Für jeden Verbrauchszweck, ja für jedes einzelne Werk, müßte man Normen ausarbeiten, die für den besonderen Bedarf eingestellt sind. Bei dieser ganzen Frage ist auch noch folgendes zu bedenken: die Viskosität einer Kaseinlösung hängt von der Art des Lösungsmittels ab, auch von der Feinheit, zu der das Kasein gemahlen wurde und in vielen Fällen auch noch von den zahlreichen Einzelheiten wie Temperatur, Rührung usw., die bei der Herstellung der Lösung in Frage kommen.

In den fertigen Fabrikaten aus Kasein liegen die Viskositätsverhältnisse gewöhnlich anders als beim reinen Kasein. Bei Leim z. B. ist durchaus ein Unterschied gegenüber dem, was man etwa auf Grund des Verhaltens der Boraxlösungen voraussagen könnte. Auch bei der Herstellung von Streichpapieren kann man aus dem Verhalten der reinen Kaseinlösung und ihrer Viskosität nichts Endgültiges über die Güte der Streichmischung, die noch Ton und Satinweiß enthält, schließen. Das gleiche gilt für die Anstrichfarben. Auch dies ist ein Grund, kleine Versuchsansätze mit dem Kasein nach Art der Fabrikation zu machen, um sein vermutliches Verhalten im Betrieb zu beurteilen.

Übrigens sei noch darauf hingewiesen, daß noch keinerlei Klarheit über den Unterschied zwischen viskosen und plastischen Lösungen besteht, und daß es noch fraglich ist, ob die als Charakteristikum der Viskosität gewählte Fließfähigkeit nicht von mehreren Eigenschaften abhängt.

Ausgiebigkeit.

In bezug auf Kasein meint dieser Ausdruck Verschiedenes je nach dem Anwendungsgebiet. Bei Leimen versteht man darunter die Kohäsionskraft bzw. die Zugfestigkeit, und man nimmt an, daß sie vielmehr von der Mischung selbst als vom Kasein bedingt ist. In diesem Sinne sind auch die in Kapitel VII über Kaseinleim und seine Verwendung in der Holzindustrie beschriebenen Proben mehr solche über die Verleimung und haben wenig mit der eigentlichen Leimfestigkeit zu tun und noch weniger mit der des Kaseins.

Jeder Versuch, die Ausgiebigkeit eines Kaseins zu bestimmen, sollte sich möglichst der Arbeitsweise anschließen, welche im Betrieb selbst angewendet wird. Ein sehr lehrreiches Beispiel in dieser Richtung ist die Sutermeistersche Prüfung (4) über die Leistungsfähigkeit des Kaseins bei Streichpapier, welche im Kapitel V beschrieben ist.

Etwas Ähnliches stellt der in den Lieferbedingungen des RAL beschriebene Versuch mit Sperrholz dar.

Bei allen diesen Versuchen muß man bedenken, daß übereinstimmende Resultate nur dann zu erzielen sind, wenn alle, auch die unscheinbarsten Einzelheiten, in genau der gleichen Weise bei durchaus gleichwertigen Rohstoffen und Apparaten beachtet werden. Dazu ist Übung erforderlich sowohl des jeweiligen Arbeiters als auch desjenigen, welcher die Vergleiche ziehen soll.

Chemische Prüfungen.

Bei den nachstehend beschriebenen chemischen Prüfungen, welche sich auf die wichtigsten Verunreinigungen bzw. Beimischungen des Kaseins beziehen, muß man bedenken, daß Kasein im eigentlichen Sinne nicht ein chemisch einheitlicher Körper ist, der 100% ig rein hergestellt werden kann. Jedenfalls enthalten die technischen Kaseine immer außer den mit dem Fabrikationsprozeß zusammenhängenden Verunreinigungen Spaltungs- und Zersetzungsprodukte des eigentlichen Eiweißkörpers. Über deren Bildung, Beständigkeit und sonstiges Verhalten ist so gut wie nichts bekannt.

In vielen Fällen zeigt es sich, daß verschiedene Forscher dieselben Kennziffern auf verschiedenen Wegen zu bestimmen suchen; jeder hält seinen Weg für den besseren und erklärt die Abweichungen der anderen Forscher durch prinzipielle Fehler ihrer Untersuchungsmethoden. Jeder Chemiker weiß, daß dies bis zu einem gewissen Grade zutreffen mag, aber gerade beim Kasein sind die Unterschiede mit dadurch bedingt, daß das Kasein kein chemisches Individuum ist. Der Zweck der Untersuchungen ist, festzustellen, ob und inwieweit ein bestimmtes Kasein

sich von einem anderen, für den betreffenden Verarbeitungszweck als gut befundenen, unterscheidet. Dabei kommt es nicht so sehr auf absolut genaue Zahlen an als darauf, die charakteristischen Eigenschaften in stets und möglichst einfach reproduzierbarer Weise zu bestimmen. Es ist möglich, daß eine vom Standpunkt der reinen Wissenschaft etwas fehlerhafte Methode dadurch, daß sie bestimmte Eigenschaften näher, wenn auch nicht genauer charakterisiert als eine andere, für den Praktiker Vorteile bietet gegenüber derjenigen Methode, welche eine bestimmte Eigenschaft mit der gegenwärtig größtmöglichen Genauigkeit zu bestimmen gestattet.

Jeder Kaseinpraktiker muß sich daher diejenige Untersuchungsmethode aussuchen, welche ihm für seinen Verwendungszweck die meisten Informationen gibt, selbst wenn vielleicht einer der vielen dabei festzustellenden Bestandteile auf eine andere Weise genauer bestimmt werden könnte.

Feuchtigkeit.

Gewöhnlich wiegt man 2–5 g Kasein ab, trocknet bei 100–105° im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht und rechnet die Differenz als Wasser. Da Kasein hygroskopisch ist (siehe unten), ist es zweckmäßiger, statt wiederholter Wiegungen die Trocknung über eine erfahrungsgemäß immer genügende Zeit, d. h. mindestens 5 Stunden, zu erstrecken und den dann festgestellten Gewichtsverlust als Wasser zu berechnen. Eine Erhöhung der Temperatur über 105° soll unbedingt vermieden werden, weil sonst unter Verfärbung Oxydationsprozesse und, falls noch Milchzucker vorhanden ist, Karamelisierung eintritt. Wenn das Kasein ungemahlen oder grob vorliegt, ist es zweckmäßig, dasselbe vorsichtig mit vorgetrocknetem Quarz bzw. Seesand zu verreiben.

Besser noch als die Erwärmung bei 100–105° ist die Verwendung eines Vakuums. Nach Shaw (2) genügt es dann z. B., 3 g 5 Stunden bei 98° C zu erhitzen. Er empfiehlt dazu einen entsprechend großen, doppelwandigen Ofen mit Wasserfüllung zur Konstanthaltung der Temperatur. Elektrische Öfen sind nur dann zweckmäßig, wenn die Temperatur selbst und ihre Verteilung im Trockenraum gleichmäßig gehalten werden kann. Zur Wägung empfiehlt er Wägegläschen mit eingeriebenem Stopfen, die besser sind als offene Schalen. Browne (1) stellte fest, daß beim Erwärmen in einer offenen Schale bei 98° C und atmosphärischem Druck für 5 Stunden der Wassergehalt um 0,47% geringer gefunden wurde als beim Trocknen im Vakuum.

Als hygroskopisches Material gibt Kasein die letzten Reste Wasser nur außerordentlich schwierig ab und nimmt auch wieder sehr schnell Feuchtigkeit auf. Man muß darauf nicht nur mit dem Ofen, sondern vor allen Dingen auch mit der Handhabung der getrockneten Muster

Rücksicht nehmen. Wenn man bedenkt, daß das Wasser durch Adsorption gebunden ist, seine Festhaltung also von Druck, Temperatur und Zeit abhängt, sieht man, daß es sich nicht um eine einfache Abdunstung handeln kann, sondern um eine Gleichgewichtsverlegung. Man hat folgende Rechnung angestellt (5):

Wenn die adsorbierenden, organischen Mizellen eines Kubikzentimeters Substanz in Würfelform von je 10^{-6} cm Seitenlänge zerteilt gedacht werden, haben sie eine Gesamtoberfläche von 600 qm. Eine monomolekulare Lage von Wasser, deren Dicke mit $3,1 \times 10^{-6}$ cm anzunehmen ist, ergäbe also 0,186 ccm Wasser = 15% der organischen Substanz, welches fest an der Oberfläche kondensiert ist, praktisch keinen Dampfdruck zeigt und kaum entfernt werden kann. Der wahre Wassergehalt eines Kaseins kann daher kaum bestimmt werden.

Tabelle 28. Hygroskopizität von Kasein (4).

Luftfeuchtigkeit %	Gleichzeitiger Wassergehalt zweier Proben	
40,6	7,27	7,20
47,5	8,27	8,06
52,7	9,13	8,99
62,2	10,53	10,53

Der maximale Gehalt an Feuchtigkeit dürfte 12—14% betragen. Das Kasein verläßt, namentlich in Übersee, die Trockenanlagen meist mit einem geringeren Wassergehalt, nimmt aber während des Transportes über See Wasser auf. Wenn es in den deutschen Laboratorien nach den in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichten Angaben geringeren Wassergehalt, bis zu 5%, hat, ist dies auf nachträgliches Wiederaustrocknen zurückzuführen.

Asche.

Zur Aschebestimmung soll kein Platintiegel Verwendung finden, weil der im Kasein enthaltene Phosphor mit dem Platin reagieren kann. Man wiegt die Probe (2—5 g) in einen Quarztiegel oder einen Porzellantiegel und verascht bei kleiner Bunsenflamme, wobei darauf zu achten ist, daß der Tiegelinhalt nicht direkt zum Brennen kommt. Es ist zweckmäßig, die Veraschung so langsam vorzunehmen, daß die Verkohlung etwa 1 Stunde dauert. Dann setzt man den Tiegel in einen Muffelofen und vollendet die Veraschung bei möglichst niedriger Temperatur, bis der Rückstand weiß oder einigermassen weiß ist. Nach Versuchen von Shaw (2) genügt dies nur für Kaseine mit mittlerem oder hohem Aschegehalt; bei solchen mit niedrigem Aschegehalt reicht die Menge der Basen nicht, um auch den in organischer Bindung vorhandenen Phosphor

festzuhalten. Er empfiehlt infolgedessen, das Kasein vor der Verbrennung mit 5 ccm einer Lösung von Kalziumazetat mit bekanntem Kalkgehalt zu befeuchten, zu trocknen und dann zu verbrennen. Vom Gewicht der Asche ist die Zugabe von Kalziumoxyd abzuziehen. Nachstehende Tabelle 29 zeigt den Unterschied. In Kapitel VII wurde bei der Beurteilung von Kaltleimen schon darauf hingewiesen, daß es zweifelhaft ist, ob diese Methode zweckmäßig ist. Für Kaltleime hat der nach Shaw korrigierte Aschegehalt jedenfalls solange kein Interesse, bis durch eingehende Prüfungen festgelegt wurde, ob für die so gefundenen Zahlen die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt wie für den Aschegehalt, der nach gewöhnlicher Arbeitsweise festgestellt wurde. Vermutlich ist das, was den Hersteller von Kaltleim interessiert, nicht die ganze Asche, sondern nur ihr Kalkgehalt. Die verbesserte Aschebestimmung würde dann für ihn keinen besonderen Wert haben.

Manchmal ist das Kasein sehr schwer zu verbrennen. Infolgedessen empfiehlt es sich evtl., Ammoniumnitrat zuzugeben, um auf diese Weise die letzten Anteile von Kohle zu entfernen. Im allgemeinen kann man sagen, daß Säurekasein schwer veraschbar ist und meist eine glasig geschmolzene Asche hinterläßt. Labkasein ist leichter verbrennbar und die Asche ist meistens mehr pulverig.

Tabelle 29. Einfluß von Kalkzugabe auf Asche- und Phosphorbestimmung.

Aschegehalt	niedrig		mittel		mittel		hoch	
	Asche	P	Asche	P	Asche	P	Asche	P
Unbehandeltes Porzellantiegel	1,51	}0,51	2,41	}0,77	3,09	}0,74	4,13	}1,05
Muster } Quarztiegel	1,68		2,45		3,22		4,20	
Probe + 0,1523 g CaO . .	2,25	0,80	2,66	0,80	3,23	0,88	4,60	1,04
Probe + 0,0761 g CaO . .	2,23	0,80	2,54	0,80	3,26	0,89	4,52	1,04

Fettbestimmung.

Die vielfach noch übliche Methode der Extraktion nach Soxhlet (6) mit Petroläther oder Äther liefert, namentlich bei nicht feinst zerkleinertem Kasein, nicht genügend gute Resultate. Sie gibt wie alle anderen mit Fettlösungsmitteln arbeitenden Methoden zuzusagen nur das abwaschbare Fett. Infolgedessen pflegt man neuerdings nur die Fettbestimmung nach Methode Ratzlaff-Siegfeld (7) vorzunehmen: 1—5 g Kasein werden in ein Kölbchen von etwa 30 ccm Inhalt abgewogen und mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 zunächst auf dem Drahtnetz, dann über freier Flamme (natürlich unter dem Abzug) bis zum Eintritt völliger Lösung erhitzt. Dieselbe sieht dann meist braun-rötlich aus. Nach der Abkühlung gießt man sie in ein Gottlieb-

Röse-Rohr und spült das Kölbchen erst mit 10 ccm Wasser und dann mit 10 ccm Alkohol nach, die ebenfalls in die Röhre gegossen werden. Das Ganze wird gut durchgeschüttelt. Darauf werden 25 ccm Petroläther zugefügt, mit denen man zuerst das Kölbchen ausgespült hat. Die Röhre wird verschlossen und ihr Inhalt durch (nicht zu heftiges) Schütteln vermischt. Dann werden 25 ccm Petroläther, mit denen wiederum das Kölbchen nachgespült wurde, zugegeben und nochmals durch vorsichtiges Schütteln vermischt. Man läßt die Röhre mit ihrem Inhalt dann ruhig stehen, bis die Petrolätherschicht sich völlig abgesetzt hat. Dann mißt man die Höhe der Petrolätherschicht sorgfältig und pipettiert einen möglichst großen Teil derselben in ein gewogenes Glaskölbchen, verdunstet den Äther, trocknet einige Stunden bei 100° im Trockenschrank, kühlt im Exsikkator und wiegt. Zur Kontrolle wird das Kölbchen nochmals getrocknet und gewogen. Aus dem Verhältnis des abpipettierten Teiles der ätherischen Fettlösung zur Gesamtmenge und zum Gewicht des Kaseins läßt sich die Fettmenge leicht berechnen. Man kann auch, um einen Teil der Rechnungen zu vermeiden, in das Gottlieb-Röse-Rohr noch einmal 25 ccm Schwefeläther und Petroläther geben, aufs neue möglichst vollständig abpipettieren und im Kolben mit verdampfen. Dieser enthält dann die Gesamtmenge des im Kasein vorhandenen Fettes. Wahrscheinlich ebensogut ist die von Shaw (2) abgeänderte Gottlieb-Röse-Methode gemäß folgender Vorschrift:

Man wiegt genau 1 g Kasein in eine Röhrig-Bürette und gibt 10 ccm Wasser zu. Nach kräftigem Schütteln, bei dem aber keine Kaseinteilchen in den oberen Teil des Rohres kommen dürfen, fügt man 2 ccm Salmiakgest 0,91 zu und schüttelt mit den gleichen Vorsichtsmaßnahmen nochmals. Die Röhre steht dann unter gelegentlichem Schütteln 10 Min.; dann kommen 10 ccm 95%igen Alkohols hinzu und es wird wieder geschüttelt, bis das Kasein gelöst ist. Nach Zugabe von 25 ccm Schwefeläther schüttelt man $\frac{1}{2}$ Min., gibt 25 ccm Petroläther zu und schüttelt noch einmal $\frac{1}{2}$ Min. Dann läßt man für 20 Min. bzw. bis zu vollständiger Scheidung stehen und zieht die ätherische Lösung möglichst vollständig ab, indem man sie durch einen Wattepfropfen in ein gewogenes Gefäßchen laufen läßt. Die Extraktion wird mit je 15 ccm Schwefel- und Petroläther wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden abgedunstet und der Rückstand bei 100° zu konstantem Gewicht getrocknet. Shaw bestimmte in einem Kasein mit niedrigem Aschegehalt das Fett nach der Ätherextraktionsmethode zu 0,08%, fand aber nach seiner abgeänderten Gottlieb-Röse-Methode 1,5%. Über die Frage der Fettbestimmung vergleiche auch Höpfner und Jaudas (8) sowie Marcusson und Picard (9) sowie Ulex (10).

Sutermeister (4) findet die Verwendung des Babcock-Fettprüfers, der sich bei der Untersuchung von Vollmilch bewährt hat, auch für Kasein zweckmäßig. Es handelt sich dabei um eines der zahlreichen

sogenannten azidbutyrometrischen Verfahren: man läßt 2 g Kasein in 6 ccm Wasser in einem kleinen Becherglase quellen und fügt nach etwa 30 Min. unter dauerndem Umrühren 9 ccm konzentrierte Schwefelsäure 1,84 zu. Die Lösung kommt dann in den Babcock-Prüfer; der Becher wird mit 5 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure ausgewaschen. Dann wird das Prüfgefäß bis zum Anfang des Halses mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt (4 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure). Man schleudert in der Zentrifuge 5 Min., füllt dann mit verdünnter Schwefelsäure voll und schleudert weitere 2 Min. Dann wird die genaue Fettmenge in dem graduierten Teil des Halses abgelesen, solange der Prüfer noch heiß ist. Die gefundene Zahl gibt nach Multiplikation mit 9 den Prozentgehalt an Fett. Der Erfolg hängt davon ab, daß man die richtige Säurekonzentration hat. Ist die Säure zu stark, so verkohlt das Fett; ist sie zu schwach, so kommt nicht alles in Lösung, und die Ablesung ist unmöglich.

Für ein solches Verfahren ist zweifelsohne auch der Gerbersche Apparat, evtl. in seiner Verbesserung nach Funke, brauchbar. Einzelheiten findet man in den Büchern über Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen.

Säuregehalt.

Die alte noch von Lunge-Berl beschriebene Methode, das Kasein mit Wasser auszuwaschen und im Filtrat die Säure zu titrieren, ist verlassen worden, weil sie zweifelsohne ungenügende und nicht vergleichbare Resultate gibt. Da Kasein selbst sauer reagiert, d. h. Säure bindet, sein Säurebindungsvermögen aber von den jeweiligen Umständen abhängt, kann durch direkte Titration eigentlich keine richtige Säurebestimmung vorgenommen werden. Selbst die Messung der sog. Wasserstoffionkonzentration gibt kein genaues Bild, weil diese wiederum von der Verdünnung bzw. von dem Wasserzusatz zur Prüflösung abhängt. Aber da, wie schon auseinandergesetzt, alle Bestimmungen nur relativen Wert haben, kann man sich über diese theoretischen Unsicherheiten hinwegsetzen. Erfahrungsgemäß gibt folgende Methode Browne (1) vergleichbare Resultate:

Man wiegt 1 g Kasein in ein Kölbchen und läßt unter Schütteln 25 ccm Zehntel Normalnatronlauge aus einer Pipette einlaufen. Das Kölbchen wird dann verschlossen und bis zur vollständigen Lösung weiter geschüttelt. Man entfernt den Stopfen und spült den an ihm haftenden Teil der Lösung mit destilliertem Wasser in das Kölbchen. 100 ccm destilliertes Wasser, das gegen Phenolphthalein neutral ist, werden zugegeben und als Indikator 0,5 ccm 1% iges Phenolphthalein zugefügt. Dann wird zurücktitriert: man läßt die Säure rasch unter kräftigem Schütteln zufließen, um an der Eintropfstelle Ausfällung des Kaseins zu vermeiden. Die Anzahl ccm Zehntel Normalalkali, welche

1 g Kasein verbraucht hat, gilt als Säurezahl; zwecks Vergleichung rechnet man sie auf wasserfreies, evtl. auch auf wasser-, fett- und aschefreies Kasein um.

Reines, isoelektrisches Kasein würde unter diesen Bedingungen etwa 9,0 ccm Zehntel Normalalkali verbrauchen. Die käuflichen Kaseine haben einen höheren oder niedrigeren Säuregrad je nach der Gegenwart von freien Säuren (Milchsäure, evtl. Mineralsäuren), anderen Proteinen bzw. Zersetzungsprodukten einerseits und Kalk oder alkalisch reagierenden Salzen andererseits. Im allgemeinen besteht zwischen dem so ermittelten Säuregrad und dem Aschegehalt ein gewisser Zusammenhang: unter sonst gleichen Umständen fällt der Säuregrad mit steigendem Aschegehalt.

Um nach dieser konventionellen Methode zur Säurebestimmung vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man auf verschiedene Einzelheiten achten. Das Kölbchen muß, außer wenn man einfüllt oder titriert, verschlossen sein. Die Indikatormenge muß genau der Vorschrift entsprechen; sie muß mit Alkali so eingestellt sein, daß 1 Tropfen bei Zugabe zu destilliertem Wasser die Reaktion nicht ändert. Ausfällung des Kaseins an einzelnen Stellen muß während der Titration verhütet werden; im ganzen darf das Kasein höchstens 30 Min. bei Zimmer-temperatur mit dem Alkali in Berührung sein.

Zweckmäßig ist es, den Säuregrad zu vergleichen bzw. zu kontrollieren durch elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionen, mit deren Hilfe man eine Pufferkurve aufzeichnet. Bei der Titration wählt man ein willkürliches p_H , nämlich 8,0, als normal. Ob die Bestimmung des p_H für die Praxis mehr lehrt als die Titration, ist noch zweifelhaft. Manche Forscher glauben, daß das p_H in gewisser Beziehung zur Eignung des Kaseins für die Streichpapierfabrikation steht.

Phosphor.

Bei Kaseinen mit mittlerem oder hohem Aschegehalt löst man die Asche in 5–10 ccm konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade auf. Man wäscht dann in ein kleines Becherglas, kocht zwecks Oxydation des Phosphors, neutralisiert mit Ammoniak und macht wieder mit Salpetersäure schwach sauer. Nach Zugabe von 2 g Ammoniumnitrat erhitzt man fast zum Siedepunkt und fügt überschüssige Ammoniummolybdatlösung zu. Man erwärmt 1 Stunde bei 65° C, prüft die klare, obenstehende Lösung durch Zugabe von Molybdatlösung, ob die Fällung vollständig ist und filtriert dann. Der Filterinhalt wird mit Ammoniumnitratlösung gewaschen und mit heißem Ammoniak gelöst. Das Filter ist mit heißem Wasser gut nachzuwaschen, ammoniakalische Lösung und Waschwässer werden in einem kleinen Becherglase aufgefangen; die Flüssigkeit soll nicht mehr als 100 ccm sein. Man neutralisiert fast

vollständig mit Salzsäure, kühlt ab und fällt unter dauerndem Umrühren mit überschüssiger Magnesiummischung. Nach 15 Min. sind 12 ccm Ammoniak 0,90 zuzuführen. Nach mindestens zweistündigem Stehen kann man filtrieren, mit verdünntem Ammoniakwasser chloridfrei waschen, trocknen, veraschen und als Magnesiumpyrophosphat wiegen.

Wie schon bei der Aschebestimmung erwähnt, geht bei Kaseinen mit niedrigem Aschegehalt leicht Phosphor verloren. In diesem Falle muß man, wie beschrieben, Kalziumazetat zufügen und wie oben verfahren.

Man kann das Kasein auch mit Magnesiumnitratlösung tränken, veraschen und in der salzsauren Lösung der Asche den Phosphor nach bekannten Methoden bestimmen.

Kalzium.

1—2 g genau gewogenes Kasein werden in einem Tiegel vollständig verascht. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und filtriert. Das Filter wird getrocknet, verbrannt und der Rückstand wieder mit Salzsäure ausgezogen. Die gesamten sauren Extrakte werden vereinigt und auf 100 ccm gebracht. Auf je 50 ccm Lösung gebe man 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure und koche. Dann werden 100 ccm Alkohol zugefügt, gut umgerührt und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird in einem gewogenen Goochtiegel gesammelt, mit Alkohol säurefrei gewaschen, bei 120° C getrocknet und als Kalziumsulfat gewogen.

Das Kalzium kann auch bestimmt werden, indem man das Kasein in Königswasser auflöst, die Lösung, wie üblich, mit Ammoniumoxalat fällt und als Kalziumoxyd wägt.

Metalle.

Unter Umständen liegt ein Interesse vor, Schwermetalle zu bestimmen. Dazu löst man das Kasein entweder in Königswasser oder zerstört die organische Masse durch Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. Kaliumchlorat und Salzsäure. Die erhaltenen Lösungen werden nach den üblichen Methoden geprüft. Bei der Beurteilung muß man bedenken, daß Milch selbst schon von Natur gewisse Schwermetalle enthält. So soll 1 l normale Milch stets, auch wenn sie überhaupt nicht mit Metallgefäßen in Berührung war, einige Milligramm Zink enthalten. Für Nährkasein kann diese Frage Bedeutung haben. In handelsüblichem Kasein hat man bis zu 300 mg Zink je Kilogramm gefunden, in reinstem Kasein selbst noch einige Milligramm. Vielfach genügt zu entsprechender Prüfung vielleicht auch das kolorimetrische Verfahren von Schaeffer (11), welches allerdings hauptsächlich auf Eisen ausgeht.

Milchzucker.

Dieser Bestandteil des Kaseins wird oft nicht beachtet, obwohl er von großem Einfluß ist. Er verursacht infolge Karamelisierung nicht nur eine Mißfärbung beim Trocknen, sondern ist durch seine Neigung zu bakterieller Zersetzung zu Milch- und anderen Säuren vielfach auch ein Säurebildner, der den Säuregehalt eines Kaseins unter Umständen merklich erhöht. Zu seiner Bestimmung behandelt man 10 ccm in einem 500 ccm haltenden, weithalsigen Kolben mit 250 ccm 50 % igem Alkohol. Man schüttelt maschinell 4 Stunden, läßt einige Stunden absetzen, dekantiert, zentrifugiert, falls die Lösung noch trübe ist und bestimmt in 10 ccm der klaren Lösung den Milchzuckergehalt nach bekannten Methoden. Tabelle 30 gibt einige auf diese Weise gefundene

Tabelle 30. Milchzucker in Kaseinproben.

Natürlich gesäuertes Kasein	Spuren
Gekochte Schwefelsäurefällung	1,13 %
Buttermilch-Feinkornkasein	0,95 %
Gekochte Schwefelsäurefällung, Buttermilch	0,62 %
Ungekochte Schwefelsäurefällung, Buttermilch	0,33 %
Feinkornkasein, ungewaschen	3,96 %
„ gut gewaschen	1,43 %
„ teilweise gesäuerte Milch, ungewaschen	5,43 %
„ teilweise gesäuerte Milch, gut gewaschen	0,56 %

Ziffern. Man kann den Milchzucker mit Hilfe von Fehlingscher Lösung auch nach Soxhlet-Scheibe bestimmen. Dazu behandelt man 10 g Kasein, am besten nachdem man sie in einer Porzellanreibschale mit heißem Wasser verrieben hat, mit etwa 200 ccm heißem Wasser und bringt das Ganze in einen Halbliterkolben. Nach Abkühlung gibt man 10 ccm Kupfersulfatlösung (am besten Fehlingsche Lösung Nr. I) und 4 ccm Normalnatronlauge zu. Nach einigem Stehen füllt man auf 500 ccm auf, filtriert durch ein Faltenfilter und bestimmt in klarem Filtrat den Milchzuckergehalt wie üblich. Wenn man das Kupferoxydul wägt, entspricht 1 g Kupferoxydul 0,64824 g Kupfer; wenn man durch Reduktion im Wasserstoffstrom zu Kupfer reduziert, ist 1 g Kupfer = 0,73 g Milchzucker.

Stickstoff.

Die beste Methode ist nach wie vor die Kjeldahlsche Methode. Der Faktor zur Umrechnung in Eiweiß wird im allgemeinen jetzt mit 6,37—6,39, im Mittel 6,38, angenommen. Man muß sich darüber klar sein, daß diese Methode den Stickstoffgehalt auch anderer Eiweißkörper

und anderer amidhaltiger Substanzen angibt. Nach dem Resultat zahlreicher Analysen von Handelskaseinen kann man als Faktor zur Umrechnung auf handelsübliches Kasein 7,70 annehmen, was sowohl den Ziffern von Höpfner und Burmeister (12) als auch dem von Bogue (13) an Buttermilch- und Labkasein gefundenen Faktor von 7,73 entspricht.

Literatur zum zwölften Kapitel.

1. Browne: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 11 (1919) S. 1019.
2. Shaw: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 1168.
3. Zoller: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 1171.
4. Sutermeister: Chemistry of Pulp and Paper Making. 2. Ed. New York 1927.
5. Nelson and Hulett: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 12 (1920) S. 40.
6. Z. B. Lunge-Berl: Chemische Untersuchungsmethoden.
7. Ratzlaff: Milch-Ztg Bd. 32 (1903) S. 65. — Siegfeld: Milch-Ztg Bd. 33 (1904) S. 289. — Ursprünglicher Autor ist Bondzynski: Z. anal. Chem. Bd. 33 (1894) S. 186.
8. Höpfner u. Jaudas: Chem.-Ztg. Bd. 50 (1926) S. 326.
9. Marcusson u. Picard: Chem.-Ztg Bd. 51 (1927) S. 104.
10. Ulex: Chem.-Ztg Bd. 54 (1930) S. 422.
11. Schaeffer: Milchwirtsch. Zbl. Bd. 5 (1909) S. 425. — Grimmer: Milchwirtsch. Zbl. Bd. 7 (1911) S. 211.
12. Höpfner u. Burmeister: Chem.-Ztg Bd. 36 (1912) S. 1053.
13. Bogue: Chemic. Age Bd. 30 (1922) S. 103.

Lieferbedingungen und Prüfverfahren für Milchsäurekasein

(als Rohstoff¹ für technische Zwecke).

Vorbemerkung.

Es werden 2 Gattungen Kasein unterschieden:

Säurekasein und Labkasein.

Säurekasein wird entweder durch natürliche Säuerung (Milchsäure: Reinkultur oder Eigensäure) oder durch künstlichen Säurezusatz (Schwefel- oder Salzsäure) aus der Magermilch abgeschieden und gewonnen. Zur Herstellung von Kaseinleimen wird z. Zt. fast ausschließlich Milchsäurekasein verwendet.

Labkasein wird durch einen Fermentprozeß (Labung: Zusatz von Kälberlab) aus frischer oder haltbar gemachter Magermilch hergestellt. Labkasein dient vorwiegend zur Herstellung von Kunsthorn (Galalith, Akalit u. a.) und unterscheidet sich deutlich in seinen Eigenschaften von Säurekasein.

A. Begriffsbestimmung.

Milchsäurekasein ist Kasein, das durch natürliche Säuerung (Milchsäure), entweder durch Reinkultur oder durch Eigensäuerung aus der Magermilch abgeschieden und gewonnen ist.

B. Handelsformen.

Milchsäurekasein wird in folgenden Handelsformen geliefert:

1. ungemahlen,
2. gemahlen.

Gemahlenes Kasein muß mindestens grobgrießig sein und ist nach der folgenden Tabelle zu bezeichnen.

Tabelle 1. Bezeichnung der Mahlungsgrade.

Bezeichnungen für gemahlenes Kasein	Bei Durchgang durch Siebgewebe ²			
	nach DIN 1171 Gewebe Nr.	Maschen je cm ²	nach franz. Zoll Maschen je Zoll	nach engl. Zoll Maschen je Zoll
grogrießig	6	36	22	20
grießförmig	12	144	40	35
feingrießig	24	576	80	65
mehlfein	30	900	95	80

¹ Lieferbedingungen und Prüfverfahren für pulverförmige Kaseinkaltleime RAL Nr. 093 C, zu beziehen beim Beuthverlag, Berlin S. 14, Dresdenerstr. 97.

² Vgl. die folgende Anmerkung und Siebtabelle.

Stets ist die feinste Mahlungsbezeichnung anzuwenden, die sich nach der vorstehenden Aufstellung ergibt. Beispielsweise darf also mehlfines Kasein nicht als „feingrießig“ bezeichnet werden.

Auf Verlangen des Käufers ist Kasein in feinerer Mahlung unter Angabe der Siebfeinheit zu liefern.

Um die Gleichmäßigkeit der Mahlung zu gewährleisten, kann eine bestimmte untere Grenzzahl der Maschen für den Durchgang des Kaseins und eine obere Grenzzahl der Maschen, durch die kein Durchgang erfolgen darf, vereinbart werden.

C. Eigenschaften.

1. Vorbemerkung. Die im folgenden angegebenen Eigenschaften, insbesondere die Zahlenwerte, haben als Grundlage die in diesen Lieferbedingungen vorgeschriebenen Prüfverfahren.

Tabelle 2. Vergleichende Übersicht verschiedener Siebgewebe.

Anmerkung: In der nebenstehenden Tabelle sind Siebgewebe nach verschiedenen Skalen gegenübergestellt, die einander in der lichten Maschenweite entsprechen. Die lichte Maschenweite der Gewebe, bezogen auf franz. oder engl. Zoll, kann sich je nach der verwendeten Drahtstärke in gewissen Grenzen bei verschiedenen Fabrikaten ändern. Die für diese Gewebe eingesetzten Werte entsprechen guten Mittelwerten aus Untersuchungen des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie, Berlin NW 21, Dreyestraße 4.	Siebgewebe nach DIN 1171		Siebgewebe auf Grundlage		
	Lichte Maschenweite mm	Gewebe Nr.	Maschenzahl je cm ²	1 franz. Zoll = 27 mm Maschen je Zoll	1 engl. Zoll = 25,4 mm Maschen je Zoll
	1,02	6	36	22	20
	0,75	8	64	30	25
	0,60	10	100	35	30
	0,54	11	121	37	32
	0,49	12	144	40	35
	0,43	14	196	50	40
	0,385	16	256	55	45
	0,300	20	400	70	60
	0,250	24	576	80	65
	0,200	30	900	95	80
	0,150	40	1600	130	110
	0,120	50	2500	160	135
	0,102	60	3600	180	160

Für die Lieferung verbindlich sind die in der Tabelle 3 des Abschnittes C, 6 enthaltenen Gehaltsangaben, bezogen auf wasserfreies Kasein¹.

Für die Feststellung der Eigenschaften des Kaseins im praktischen Betrieb genügt im allgemeinen die Ermittlung der Gehaltszahlen, bezogen auf handelsübliches Kasein, die in der Tabelle an erster Stelle angegeben sind. Sie sind unter Zugrundelegung eines durchschnittlichen Wassergehaltes von 10% im handelsüblichen Kasein aus den verbindlichen Werten (vgl. vorigen Absatz) errechnet.

2. Farbe. Kasein ist weiß bzw. hellgelb bis buttermilchgelb. Dunklere Teilchen dürfen nur vereinzelt vorkommen. Kasein, das der Papierindustrie geliefert wird, darf nur Spuren von dunklen Teilchen enthalten.

¹ Kasein bedeutet in diesen Lieferbedingungen stets Milchsäurekasein. Verschiedentlich wurde ausdrücklich im Text die Bezeichnung Milchsäurekasein benutzt, um die Aufmerksamkeit besonders zu wecken.

Ungemahlene Kasein darf Stücke mit bräunlicher Farbe nur vereinzelt, solche mit rötlichbrauner Farbe überhaupt nicht enthalten.

3. Fremde Beimengungen. Kasein muß frei von fabrikationsfremden Stoffen irgendwelcher Art sein¹.

4. Geruch. Kasein riecht schwach milchartig (wie süße Milchspeise); es darf keinen stark säuerlichen, ranzigen oder käseartigen Geruch haben (vgl. L, 1 und L, 2).

5. Geschmack. Mild, nicht stark sauer.

6. Zusammensetzung. Milchsäurekasein muß den folgenden Bedingungen entsprechen (vgl. C, 1).

Tabelle 3. Analytische Konstanten des Milchsäurekaseins.

Gehalt des Kaseins ² an	Bezogen auf handelsübliches Kasein (10% durchschnittlicher Wassergehalt vorausgesetzt)	Bezogen auf wasserfreies Kasein
	%	%
Eiweiß, mindestens	78	86,7
Wasser, höchstens	12 im handelsüblichen Kasein	nebenstehende Zahl ist verbindlich
Asche, höchstens	4	4,4
Fett, höchstens	3	3,3
Azidität ³ von 1 g Kasein höchstens	12,5 ccm n/10 Natronlauge	13,9 ccm n/10 Natronlauge

Ein geringerer Wert für die höchstzulässige Azidität⁴ ist von Fall zu Fall oder bei ständigen Lieferanten allgemein zu vereinbaren.

7. Zähflüssigkeit. Die Zähflüssigkeitszahl muß mindestens 1,4 Englergrade bei 40° C in 12%iger Lösung in Borax (vgl. M, 8) betragen.

D. Handelsübliche Verpackung, Mengen und Verkaufsbedingungen.

Kasein ist in guten einwandfreien Jutesäcken, im Bruttogewicht von 50 bis 100 kg zu liefern.

Das Taragewicht darf 1,5% des Bruttogewichtes nicht überschreiten. Andernfalls ist der Empfänger berechtigt, das darüber hinausgehende Sackgewicht abzuziehen. Diese Vorschrift findet jedoch keine Anwendung, wenn die Ware in Original-Auslandspackungen geliefert wird und der inländische Lieferer seinen Abnehmer bei dem Kaufabschluß hierauf hingewiesen hat.

Bei „Zirka“-Lieferungen sind Mehr- oder Minderlieferungen bis zu 5% zulässig.

Die Preisstellung erfolgt „Brutto für Netto“ einschließlich Sack. Die entleerten Säcke werden nicht zurückgenommen.

¹ Nachprüfung auf Schmutz vgl. L, 2.

² Es findet sich auch Milchzucker, der im allgemeinen 1% nicht übersteigt. Verbindliche Angaben lassen sich z. Zt. nicht machen.

³ Vgl. Prüfverfahren M, 6.

⁴ So hat z. B. die Papierindustrie in den Verhandlungen, die der Aufstellung dieser Lieferbedingungen vorangingen, für ihre Zwecke eine Azidität von 11,5 ccm bezogen auf handelsübliches Kasein als höchstzulässig bezeichnet.

E. Kennzeichnung.

Das Ursprungsland (z. B. Deutschland, Argentinien, Frankreich, Neuseeland usw.) ist dem Käufer anzugeben. Ist das Ursprungsland nicht bekannt, so ist dieser Umstand anzugeben.

Kasein, das seitens des Lieferers ständiger Kontrolle auf seine Eigenschaften nach diesen Lieferbedingungen unterworfen wird, ihre Anforderungen erfüllt und nach diesen Lieferbedingungen gehandelt wird, darf auf der Packung als

RAL-Kasein

gekennzeichnet¹ werden, wenn gleichzeitig die Lieferfirma benannt ist.

Anmerkung: Es liegt im Interesse der Kasein verarbeitenden Industrie, bei Lieferungen eine Kennzeichnung zu fordern.

F. Bemusterung.

Erfolgen Angebot oder Kauf nach Muster, so gelten

1. Muster (Typenmuster) zur Unterrichtung über Aussehen und Beschaffenheit der zu liefernden Ware, ohne daß das Muster der zu liefernden Ware zu entnehmen ist. (Kleine Abweichungen zwischen Muster und gelieferter Ware sind zulässig.)

2. Ausfallmuster als eine aus der Lieferung entnommene verbindliche Durchschnittsprobe.

Muster (Typenmuster) dürfen nicht weniger als 50 g, Ausfallmuster nicht weniger als 100 g Kasein enthalten. Auf Wunsch werden größere Mengen gegen Berechnung abgegeben.

G. Probenahme.

Es sind aus 10% der Säcke einer Partie, und zwar bei jedem Sack aus verschiedenen Stellen Proben von je 50 g zu entnehmen. Die Gesamtprobe muß wenigstens 1,5 kg für die Prüfungen betragen.

Auf Verlangen des Käufers sind Proben aus bestimmten Säcken für sich zu entnehmen und gesondert zu prüfen.

H. Mängelrüge.

Entspricht ein Kasein nicht den Lieferbedingungen, so kann Mängelrüge erhoben werden.

I. Schiedsverfahren (Arbitrage)².

Ist bei Streitfällen über die Qualität des Kaseins eine Einigung zwischen Lieferer und Abnehmer nicht zu erzielen, dann soll eine freundschaftliche Arbitrage nach den Bestimmungen der Hamburger Handelskammer unter Zugrundelegung dieser Lieferbedingungen entscheiden. Als Schiedsrichter können benannt werden:

¹ Das RAL-Zeichen ist dem Reichsausschuß für Lieferbedingungen (RAL) als Verbandszeichen gesetzlich geschützt. Der Gebrauch steht jedem Erzeuger oder Händler im Rahmen der Zeichensatzung frei, sofern er im Warenverkehr die RAL-Lieferbedingungen einhält.

² Bei Lieferungen an Behörden ist für etwa aus dem Verträge entstehende Rechtsstreitigkeiten das Gericht zuständig, in dessen Bezirk der Auftraggeber seinen Sitz hat. Die freundschaftliche Arbitrage wird bei Lieferungen an Behörden nur dann angerufen, wenn dies im Einzelfalle besonders vereinbart ist.

1. erfahrene Kaseinhändler,
2. auf dem Kaseingebiet erfahrene Chemiker,
3. erfahrene Fachleute aus der Kasein herstellenden und verarbeitenden Industrie und dem Handwerk.

Einigen sich im Falle einer Arbitrage die beiden ernannten Schiedsrichter (Arbiter) nicht über die zu fällende Entscheidung, so ist ein Arbitrobmann zu ernennen, der seitens der Hamburger Handelskammer als Sachverständiger für Kasein zugelassen sein muß.

Im übrigen gelten die Bestimmungen über die freundschaftliche Arbitrage der Hamburger Handelskammer.

Für die Vornahme von chemischen Untersuchungen im Rahmen dieser Lieferbedingungen ist ein in Kaseinuntersuchungen erfahrenes wissenschaftliches Laboratorium ¹ heranzuziehen.

K. Lagerung.

Kasein muß in trockenen, kühlen und luftigen Räumen, zweckdienlich getrennt von anderen stark riechenden Waren, gelagert werden. Es verträgt ohne Minderung der Qualität Lagerung bis zu einem Jahre. Es sollte jedoch vermieden werden, während der wärmeren Sommermonate längere Zeit größere Mengen zu lagern.

Die Lagerstätten sind nach der Lagerung kurz vor der Neubeschickung peinlich zu säubern. Bei Befall durch Schädlinge (australischer Diebskäfer, Kleidermotte u. dgl.) ist mehrmaliges Aussieben des Kaseins in Abständen von etwa einem Monat zweckmäßig und ausreichend.

L. Einfache Prüfverfahren.

1. Prüfung auf Geruch. 5 g Kasein werden mit 10 ccm Wasser verrührt. Der Geruch des angerührten Kaseins muß den Forderungen des Abschnittes C, 4 entsprechen.

Der Geruch läßt sich besser bei der Vornahme der im folgenden beschriebenen Untersuchung auf Boraxlöslichkeit prüfen.

2. Prüfung auf Boraxlöslichkeit. Gutes Milchsäurekasein, das für die Herstellung von Kaltleim geeignet ist, läßt sich durch folgende Prüfung leicht von Labkasein unterscheiden, weil es in Boraxlösung fast vollkommen löslich ist, während Labkasein sich unter gleichen Verhältnissen nicht löst.

15 g mindestens grobgrießig (vgl. B) gemahlene Kasein ² werden in einem Becher- oder Wasserglas von 200 ccm mit 60 ccm reinem Wasser verrührt. Nach wenigstens zweistündigem Quellen wird unter gutem Rühren mit einem Glasstab eine heiße Lösung von 2,3 g Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) · 10 aq — das ist etwa 15% der angewandten Kaseinmenge — in 15 ccm Wasser hinzugesetzt. Das Gemisch wird unter ständigem Rühren mit dem Glasstab 10 Minuten in einem Wasserbade von etwa 50° C erhitzt. Hierbei muß das Kasein allmählich mehr und mehr verquellen und sich endlich fast vollkommen lösen. Schlechtes Kasein löst sich unvollkommen unter Bildung von Klumpen, die nur anquellen, aber selbst bei sorgfältiger Verteilung mit dem Glasstab nicht in Lösung gehen.

Die Lösung muß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zähflüssig sein. Ihr Geruch muß den Forderungen des Abschnittes C, 4 entsprechen.

¹ Anschriften solcher Prüfanstalten können bei der Geschäftsstelle des Reichsausschusses für Lieferbedingungen (RAL) erfragt werden.

² Feiner gemahlene Kaseine, besonders mehlfein gemahlene, lösen sich schneller. Klumpenbildung ist gegebenenfalls durch Zerdrücken der Klumpen mit einem Spatel zu beseitigen.

Gutes Kasein zeigt nach tüchtigem Rühren beim Aufstreichen seiner Lösung auf eine Glasplatte (Objektträger) keine oder fast keine ungelösten, glasigen Teilchen.

Bei dieser Prüfung setzen sich nach einigem Stehen am Boden des Becher- oder Wasserglases größere Beimengungen von Schmutz, Sand u. dgl. ab, die nach dem Verdünnen und Auflösen mit heißem Wasser, sowie abermaligem Abgießen der Kaseinlösung näher untersucht werden können.

M. Genaue Prüfverfahren.

(Für Schiedsuntersuchungen rechtsverbindlich.)

1. Prüfung auf Wassergehalt (vgl. C, 6). 3 g gut zerkleinertes oder mindestens grießförmig gemahlenes (vgl. B, Tabelle 1) Kasein, werden bei 100 bis 105° C im Trockenschrank 6 Stunden getrocknet. Die Wägung wird nach dem Abkühlen in einem Exsikkator mit frischer konzentrierter Schwefelsäure- oder mit Phosphorpentoxyd-Füllung vorgenommen.

2. Prüfung auf Aschegehalt (vgl. C, 6). 3 g gepulvertes Kasein werden in einem Porzellantiegel (nicht Platintiegel!) im Bunsenbrenner vorsichtig verascht und die Asche bei starker Rotglut von dem Gebläse erhitzt, bis Gewichtskonstanz eintritt. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, bei schwer verbrennbarer Kohle in bekannter Weise die Kohle mit Wasser zu extrahieren und gesondert zu veraschen.

Säurekasein ist schwerer völlig verbrennbar als Labkasein. Die Asche des Säurekaseins ist glasig geschmolzen, die des Labkaseins pulverig. Die Asche von Säurekasein schwankt zwischen 2 bis 4%, die von Labkasein zwischen 6 bis 9%.

3. Prüfung auf Eiweißgehalt (vgl. C, 6). 1 g Kasein wird mit 20 ccm stickstofffreier, konzentrierter Schwefelsäure, unter Zufügung von etwa 1 g Quecksilber oder Kupfersulfat (ist billiger) ungefähr 15 Minuten bis zur Auflösung erhitzt. Dann werden etwa 20 g stickstofffreies Kaliumsulfat hinzugegeben und die Mischung weiter gekocht. Nach eingetretener Entfärbung wird weitere 15 Minuten gekocht, die aufgeschlossene Masse mit 250 ccm Wasser versetzt und abgekühlt. Danach werden 80 ccm Natronlauge (spezifisches Gewicht 1,30) und zur Ausfällung des Quecksilbers 25 ccm einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfid (50 g Kaliumsulfuratum im Liter), ferner zur Verhütung des Stoßens etwas geraspeltetes Zink zugesetzt. Der Kolben wird nun möglichst schnell mit dem Destillationsapparat verbunden und das Ammoniak vollständig abdestilliert. Die erforderliche Kochzeit beträgt in der Regel $\frac{1}{2}$ Stunde.

Es empfiehlt sich, zur Prüfung der Reagentien eine Blindprobe vorzunehmen.

Die gefundenen Prozente Stickstoff multipliziert mit dem Kaseinfaktor 6,39 ergeben den Prozentsatz an asche-, wasser-, fettfreiem Eiweiß¹ im Kasein.

4. Prüfung auf Stärkegehalt. 0,1 g Kasein, das fein gepulvert oder gemahlen sein muß, wird auf einem Uhrglas mit 1 ccm Wasser gut verrührt, ein Tropfen Normal-Jod-Jodkali-Lösung zugesetzt und wieder verrührt.

Die Lösung muß eine rein gelbe Farbe annehmen.

Die Lösung nimmt einen schmutzig graugrünen bis bläulichen Farbton an, selbst wenn sehr geringe Mengen Stärke im Kasein enthalten sind. Die Farbfeststellung ist am sichersten, wenn das Uhrglas mit der Probe auf einem weißen Papierbogen steht.

¹ Durch Zusatz z. B. von Harnstoff und anderen stickstoffhaltigen Substanzen kann der Eiweißgehalt verschleiert werden. Dieses Prüfverfahren zeigt nicht den Gehalt an stickstoffhaltigen Eiweißabbauprodukten an, die für die meisten Anwendungszwecke des Kaseins wertlos sind.

5. Prüfung auf Fettgehalt (vgl. C, 6). 1 g fein gepulvertes oder gemahlene Kasein wird in ein Becherglas eingewogen, mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 versetzt, auf offener Flamme im Abzug unter schwachem Umschütteln völlig gelöst und in ein Gottlieb-Röse-Rohr gegossen. Das Becherglas wird mit etwa 10 ccm heißem Wasser, dann mit 10 ccm Alkohol (96%) sorgfältig ausgespült, die Spülflüssigkeit in die Röhre gegossen und gut durchgeschüttelt. Es werden 25 ccm Schwefeläther zuerst in das Becherglas und dann in die Röhre gefüllt. Die Röhre wird verschlossen und die Flüssigkeit durch Bewegen der Röhre gemischt; bei zu starkem Schütteln trennt sich die Ätherschicht später nicht von der anderen Schicht. In gleicher Art wird mit 25 ccm Petroläther verfahren. Die Röhre wird stehen gelassen, bis sich die Petrolätherschicht völlig abgesetzt hat. Die Höhe der Schicht wird abgelesen und in ein gewogenes Kölbchen eine abgemessene Menge der Fettlösung pipettiert.

Die fettthaltige Ätherschicht wird auf dem Wasserbad im Abzug verdunstet, 3 Stunden bei 100° C im Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Zur Kontrolle wird das Kölbchen mit dem Fett nochmals 1 Stunde getrocknet und gewogen.

Unter Berücksichtigung der angewandten Menge Kasein, der abgelesenen Höhe der Äther- und Petrolätherschicht und der abpipettierten Menge der Fettlösung errechnet sich der Gehalt des Kasein an Fett in Prozenten.

6. Prüfung auf Säuregehalt¹ (vgl. C, 6). 1 g gemahlene Kasein wird in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Dann werden 25 ccm n/10-Natronlauge mittels Pipette unter Umschütteln hinzugegeben. Der Kolben wird verschlossen und bis zur vollkommenen Lösung, die gewöhnlich in einigen Minuten erfolgt, geschüttelt. Der Stopfen wird entfernt und der an ihm haftende Teil der Lösung mit destilliertem Wasser in den Kolben gespült. Es werden 100 ccm destilliertes Wasser mit 0,5 ccm 1%ige Phenolphthaleinlösung als Indikator zugefügt. Nun titriert man rasch unter kräftigem Schütteln des Kolbens mit n/10-Salzsäure. Es muß gut durchgeschüttelt werden, um ein Ausflocken des Kaseins an der Eintropfstelle zu vermeiden.

Die Anzahl Kubikzentimeter n/10-Natronlauge, die auf Grund der Zurücktitation der Salzsäure durch 1 g Kasein verbraucht werden, wird Azidität² (Neutralisationszahl) genannt.

Anmerkung: Milchsäurekaseine zeigen eine Azidität von 8,8 bis 13 ccm, Labkaseine von 1,6 bis 2,8 ccm.

7. Prüfung auf Milchzuckergehalt. 10 g Kasein werden verlustlos in eine Porzellanreibschale gegeben, mit heißem Wasser (destilliert) angefeuchtet und mittels Pistill verrieben. Es wird mehr heißes Wasser hinzugegeben und die Flüssigkeit nach dem Absetzen in einen mit einem Trichter beschickten Meßkolben von 500 ccm Inhalt gegeben. Der Rest wird wieder mit heißem Wasser verrührt und alles nach drei- bis viermaligem Verrühren in den 500 ccm-Kolben gegeben, bis dieser gut zur Hälfte gefüllt ist. Nach dem Abkühlen werden 10 ccm Kupfersulfat (Fehlingsche Lösung I siehe unten) und 15 ccm n/4-Natronlauge unter Schütteln

¹ Von den im Schrifttum beschriebenen Verfahren hat sich am besten die hier festgelegte Methode bewährt. Sie ist von dem U.S.A. Departement of the Navy, Aeronautical Specification 83, Jan. 15, im Jahre 1919 angenommen worden. Das Verfahren liefert gut reproduzierbare und differenzierte Werte und ist unabhängig von der Teilchengröße des Kaseins.

² Für die Prüfung auf Säuregehalt zur Bestimmung der eigentlichen aktuellen Azidität ist die Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration zu empfehlen. Vgl. M. Schulz: „Die Bestimmung des Säuregehaltes von Kasein“, Molkerei-Zeitung, Hildesheim, Nr 53 (1930).

hinzugegeben, bis zur Marke mit destilliertem Wasser bei 15° C aufgefüllt und gut umgeschüttelt.

Nach dem Absetzen der Kaseinstoffe wird die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter (das Filtrat muß spiegelklar sein) filtriert und der Zuckergehalt bestimmt.

25 ccm Fehlingsche Lösung I und 25 ccm Fehlingsche Lösung II und 25 ccm destilliertes Wasser werden zum Kochen erhitzt, 50 ccm der Zuckerflüssigkeit hinzupipettiert (das entspricht 1 g Kasein) und 6 Minuten gekocht. Dann wird mit vorbereitetem Berberichschen Trichter, der gewogen ist, an der Saugpumpe filtriert, mehrmals mit heißem Wasser nachgespült, der Trichter einmal voll Alkohol und einmal voll Schwefeläther gegeben, um besser und schneller zu trocknen. Dann wird er mit dem Kupferoxydul 25 Minuten bei 100° C im Trockenschrank getrocknet, nach dem Abkühlen gewogen und der Milchzuckergehalt berechnet. In der nachstehenden Formel ist berücksichtigt, daß $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Einwaage von 10 g, das ist 1 g Kasein, zur Zuckerbestimmung verwendet wurde.

Gefundene Menge Kupferoxydul in $g \cdot 0,6482 \cdot 100 = \%$ Milchzucker.

Zur Zuckerbestimmung bereitet man die Fehlingsche Lösung wie folgt:

I. Fehlingsche Kupferlösung: 69,26 g durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigtes Kupfersulfat (Kahlbaum) werden in Wasser gelöst und auf 1000 ccm aufgefüllt.

II. 346 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) und 103,2 g Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst und auf 1000 ccm aufgefüllt.

Beide Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

8. Prüfung der Zähflüssigkeit (vgl. C, 7). Die Zähflüssigkeitszahl ermöglicht nicht wie z. B. bei Ölen oder bei Haut-, Leder- und Knochenleim, eine Graduierung des Kaseins, sie hat jedoch insofern einen Wert, als sie einen gewissen Anhalt für die Qualität geben kann und bei sehr schlechtem Kasein unter einen bestimmten Mindestwert sinkt (vgl. C, 7).

15 g gemahlenes Kasein werden mit 35 ccm destilliertem Wasser mehrere Stunden, am besten über Nacht, in einem Erlenmeyerkolben angequollen. Der Kolben wird in ein Wasserbad von 40° C gebracht, 3 g Borax in 18 ccm destilliertem Wasser auf einem siedenden Wasserbade gelöst, auf 40° C abgekühlt und die Boraxlösung zum Kasein gegeben. Unter Rühren wird die Temperatur rasch auf 70° C gesteigert und weiter gerührt, bis sich alles Kasein gelöst hat, was normalerweise ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch nimmt.

Nach dem Lösen werden noch 72 ccm Wasser von 40° C zu der dickflüssigen Verquellung gegeben und zu einer vollständig gleichmäßigen Lösung verrührt. Diese (12%ige) Lösung wird vor der Viskositätsbestimmung durch eine doppelte Lage feiner Verbandgaze filtriert.

Die Zähflüssigkeitszahl wird in bekannter Weise im Vogel-Ossag-Viskosimeter oder im Engler-Apparat mit der hergestellten Lösung bei 40° C¹ bestimmt. Die in beiden Apparaten erhaltenen Zähflüssigkeitszahlen stimmen praktisch ausreichend genau überein.

Anmerkung: Bei komplizierten Gemischen, wie sie z. B. als flüssige Kaseinleime und Farbenbindemittel vorliegen, ergibt die Zähflüssigkeitszahl keinerlei Anhaltspunkte für ihre Qualität und Brauchbarkeit.

¹ Die Bestimmung der Zähflüssigkeitszahl erfolgt bei 40° C, um die gefundenen Zahlen mit den Werten für Hautleime vergleichen zu können, deren Zähflüssigkeitszahl sich gleichfalls auf 40° C bezieht.

Namenverzeichnis.

- Abderhalden 5, 6, 7, 8, 9, 12, 27, 28, 29, 44.
 Adamkiewitz 14, 17, 18, 20, 22, 25.
 Alexander 24, 29.
 Alu 25, 28.
 Arends 216.

Babcock 254, 255.
 Back 237.
 Backhaus 218, 223.
 Bähr 131.
 Bailey 225.
 Baker 4, 79, 200, 201, 215.
 Bancroft 138, 198, 205, 216.
 Barger 10, 28.
 Bartels 124, 128, 129, 130, 131, 135.
 Bass 7.
 Bassett 126.
 Bateman 153, 198.
 Bayliss 23, 28.
 Behrendt 224.
 Benedicenti 21, 28.
 Bergedorfer Eisenwerk 55, 56, 57.
 Berggreen 26.
 Berl 255, 259.
 Berstorff 130, 131.
 Betts 126, 147.
 Bickel 223.
 Bingham 157, 198.
 Bissegger 8.
 Blücher 125, 128, 130, 148.
 Blum 21, 28.
 Boerma 128.
 Bogue 199, 216, 259.
 Bondzynski 22, 28, 259.
 Bopp 6, 27.
 Bosworth 2, 5, 12, 27, 219, 223.
 Bowen 61.
 Braconnot 6, 27.
 Brandenburg 223.
 Braun 223.
 Brautlecht 8.
 British Engineering Standards-Association 193.
 Browne 77, 199, 251, 255, 259.
 Buraczewski 22, 28.
 Burmeister 259.
 Burn 9, 27.
 Burow 5.
 Buttermann 85, 171, 176, 199.
 Buttfield 131.

 Carpenter 4, 27.
 Casein Manufacturing Co. 203.
 Chavassieu 22, 229.
 Childs 122.
 Chrysler 219, 223.
 Clark 1, 26, 85, 121, 201.
 Clement 125, 129.
 Cohn 5, 26, 27, 30, 31, 44.
 Cooperrider 172.
 Coyne 10, 28.
 Cramer 6, 27.
 Crowther 10.

Dahlberg 1, 26.
 Dakin 7, 12, 14, 15, 27, 28.
 Delbanco 226.
 Desgeorge 126, 136.
 Deutsche Kunstthorngesellschaft m. b. H. 123, 128.
 Dietrich 24, 29.
 Donnan 31 f., 44.
 Drechsel 8, 9, 27.
 Dreser 206.
 Dudley 12, 15, 28.
 Dunham 79, 170, 199, 219, 223.
 Dunn 9, 10, 18, 27, 28.

Eberhard 131.
 Edlbacher 20, 28.
 Ehrenfeld 16, 28.
 Ehrlich 28.
 Engler 242, 262, 267.
 Enselme 7, 27.
 Erasmus 127.
 Erlenmeyer 6, 27.
 Ewing 241.

Faraday 43.
 Fehling 258, 266, 267.
 Finkelstein 219.
 Fischer (Emil) 6, 7, 8, 9, 27.
 Folin 8.
 Foreman 8.
 Foster 56.
 Frankel 27.
 Freedman 223.
 Funk 223.
 Funke 255.
 Fürth, von 19, 28.

Gardels 131.
 Gardner 101.
 Geake 9, 13, 20, 27, 28.
 Gerber 255.
 Gerngroß 186, 246.

 Gesellschaft für chemische Industrie 11.
 Glückner 141.
 Gortner 4, 10, 11, 27, 28, 44, 45, 157, 165, 198.
 Gottlieb 253, 254, 266.
 Greenberg 25, 28, 43, 45.
 Grimmer 259.

Haas 54, 55.
 Habermann 16, 28.
 Hahn 224.
 Hahn, M. 24, 29.
 Hall 103.
 Haller 45, 138, 148.
 Hamill 171.
 Hammarsten 4, 5, 8, 14, 23, 79.
 Harris 18.
 Hart 8.
 Harvey 226, 234.
 Hatschek 138.
 Haubold 59, 60.
 Haupt 135.
 Hausmann 13.
 Hendrix 25, 28.
 Hendry 5, 27, 30, 44.
 Herzig 9, 27.
 Hetzer 197.
 Heudebert 224.
 Hinterberger 6, 27.
 Hirschstein 205.
 Hitchcock 39.
 Hittdorf 43.
 Hjort 25, 28.
 Hoffman 10, 11, 26, 27, 28, 45, 157, 165, 198.
 Holm 27.
 Homer 70.
 Höpfner 254, 259.
 Hopkins 17, 26, 150, 198.
 Horlick 221.
 Huckert 27.
 Hulett 259.
 Hunziker 224.

I.G., Farbenindustrie A.-G. 215.
 Inouye 19.
 Internationale Galalith-Gesellschaft Hoff & Co. 122.

Jaudas 254, 259.
 Johnson 19.
 Jolles 223.

Kaiser 131.
 Kathe 126, 128.
 Keller 216.
 Kempe 7, 27.
 Kjeldahl 258.
 Kleeberg 224.
 Kodama 26.
 Kohner 128.
 Kondo 26.
 König 218, 223.
 Krause 9, 19, 27, 148.
 Krauze 22, 28.
 Krische 122, 124, 125, 126.

 Labbe 126.
 Lamb 234.
 Landsteiner 9, 27.
 Laszlo 18, 28.
 La Wall 224.
 Leach 25.
 Leavenworth 8.
 Lebreil 126, 136.
 Lehmann 5.
 Levene 6, 7, 8, 23, 28.
 Lewis 10, 18, 28.
 Lieben 17, 18, 28.
 Liebig 6, 27, 221.
 Liebrecht 17, 28, 215, 220, 223.
 Linderström-Lang 2, 4, 5, 26.
 Lipp 27.
 Loeb 32, 34, 37 f., 44, 198.
 Looney 8.
 Lovett 229, 234.
 Lubbers 48, 49, 51.
 Lundin 75.
 Lunge 255, 259.

 Majert 174, 216.
 Malfatti 23, 28.
 Manfred 135, 148.
 Mansfeld 224.
 Marcuse 223.
 Marcusson 254, 259.
 Maries 126.
 Mc. Bain 149, 198.
 Meißner 148.
 Mendel 216, 223.
 Michaelis 26, 30, 44.
 Michelangelo 88.
 Miech 131, 135.
 Millon 14, 17, 18, 19, 20, 24, 25.
 Mitchell 217, 223.
 Monhaupt 218, 222, 223.
 Mörner 8.
 Morin 135.
 Mueller 7, 8, 10, 27.
 Müller 18, 28.

Nabenhauer 79, 85.
 Nelson 259.
 Neukirch 219, 223.
 Nierenstein 9, 20, 27.

 Obrist 135, 148.
 Okuda 8.
 Orosdi 122.
 Osborne 2, 8, 26, 82, 204, 216, 223.

 Palmer 13, 28.
 Panzer 16, 28.
 Parks 148.
 Paton 223.
 Pechstein 26, 30, 44.
 Peck 223.
 Pellerin 122.
 Picard 254, 259.
 Pilcher 206, 207.
 Pinkus 17, 28.
 Planitzer 224.
 Plasmongesellschaft 215.
 Plimmer 23, 28.
 Plinatus 130, 135.
 Polden 126.
 Porcher 13, 14, 28.
 Poschaltzowa 7, 27.
 Pozzi 127.
 Prager 189.
 Prentiss 5, 27.
 Preti 13, 29.
 Procter 31, 44.
 Proust 6, 27.
 Publow 138.
 Pufahl 127, 129.

 Racine 224.
 Raistrick 10.
 Rakuzin 3, 27.
 Ratzlaff 253, 259.
 Reh 24, 29.
 Reich 9, 29.
 Reichsausschuß für Lieferbedingungen 101, 186, 260.
 Reithoffer 124.
 Remington 216.
 Rhyns 223.
 Richardson 13, 28.
 Riegel 219, 223.
 Rimington 11, 25, 28.
 Ringer 25, 28.
 Ritthausen 6, 27.
 Rivière 125, 130.
 Robertson 198, 205, 216.
 Robinson 229, 234.
 Rohmann 205, 215.
 Röhrig 254.

Röse 254, 266.
 Roßner 27.

 Salkowski 16, 24, 28, 29, 216.
 Sandström 27.
 Schaeffer 257, 259.
 Scheer, van der 23, 28.
 Scheibe 258.
 Schittenhelm 12, 28.
 Schmidt 43, 45.
 Schröderheim 75.
 Schubertowna 22, 28.
 Schulze 127.
 Schumann 28.
 Schwarz 28.
 Schwyzer 26, 29.
 Seaber 223.
 Sebelieu 75.
 Sell 223.
 Seyffert 53.
 Shaw 176, 198, 251, 252, 254, 259.
 Sickel 7, 8, 27.
 Siegfeld 253, 259.
 Siegfried 23, 28.
 Sinclair 27.
 Skraup 9, 19, 23, 27, 28.
 Slyke, van 2, 4, 5, 8, 9, 10, 12, 27, 29, 79, 138, 200, 201, 215.
 Sollmann 206, 207.
 Sørensen 21, 28.
 Soxhlet 253, 259.
 Spiegel 27.
 Spitteler 122, 124, 125, 126, 254.
 Ssadikow 7, 27.
 Staker 27.
 Stammer 58.
 Stephan 126.
 Steudel 28.
 Stevenson 223.
 Stich 122, 125, 135.
 Sutermeister 119, 121, 259.
 Svedberg 4, 5, 27.
 Swartz 88, 94.

 Tandelli 127.
 Tangl 5.
 Theophilus 148.
 Thomas 31, 126.
 Thoms 216.
 Thornton 85.
 Todtenhaupt 229.
 Town 153, 198.
 Truax 198.
 Turney 222.

- | | | |
|---|---|--|
| <p>Uhl 22, 23, 29.
Ulex 254, 259.
Underhill 25, 28.
Updegraff 28.
U.S.A. s. Vereinigte Staaten.</p> <p>Vanghan 25, 28.
Velde, van de 17, 28.
Vereinigte Staaten von Nordamerika: Heer und Marine 96, 192, 266; Landwirtschafts - Ministerium 74, 79, 85, 198,</p> | <p>199, 223; Landwirtschafts - Ministerium, Unterabteil.: Forstprodukte - Laboratorium 76, 175, 184, 185, 199.</p> <p>Wächtler 135, 136.
Wagner 101.
Wakeman 2, 26.
Warth 198, 240, 241.
Weimar 1, 26.
Wells 12, 28.
Wernicke 22, 142, 143.
Weyl 6, 27.</p> | <p>Wiley 28.
Willstätter 9, 27.
Wilson 31, 44.
Winkler 136.
Witt 23, 28.
Wolter 124.
Woodman 12, 28.
Wright 13, 28.
Wroblewski 5.</p> <p>Zillich 126, 136.
Zoja 22, 28.
Zoller 1, 26, 68, 70, 85, 162, 163, 176, 177, 198, 199, 205, 248, 259.</p> |
|---|---|--|

Sachverzeichnis.

- | | |
|--|---|
| <p>Actoprotin 212.
Adsorption 18, 129, 138, 150, 165, 215.
Agar 239.
Alalit 123, 132, 260.
Aladdinite 123.
Alanin 6, 8, 24.
Alaun 174, 203, 228.
Albumin 209, 211, 215, 218, 225, 226, 227.
Albumose 206, 225.
Albyl 212.
Aldehyde 20, 93, 135, 139.
Alphanaphthol 129.
Aluminiumverbindungen 209, 228.
Ameisensäure 75.
Amide 129.
Amine 129.
Aminosäuren 6, 7, 8, 9, 14, 29, 199, 216, 217.
Aminovaleriansäure 24.
Ammoniak 8, 10, 13, 98, 106, 107, 108, 126, 129, 142, 157, 158.
Ammoniumchlorid 159.
Ammoniumkaseinat 174, 204.
Ammoniumoxalat 89.
Anämie 208.
Anilinöl 129.
Animalisieren 227.
Anstrichmittel 85; s. u. Kaseinfarben.
Antiseptische Mittel s. Konservierung.
— Wirkung 206, 209, 214, 215.
Appretur 226.
Äquivalentgewicht 30.
Arginin 8, 10, 13, 16, 23, 217.
Argonin 207.
Argyn 206.
Argyrol 206.
Arkase 215.
Arsen 209.
Arsenate und Arsenite 159, 160, 161, 230.
Asbestine 91, 97, 99.</p> | <p>Asbestpapier 117.
Asbestpulver 86.
Aschegehalt 76, 82, 92, 119, 175, 177, 190, 200, 252, 262, 265.
— Verminderung durch Säurebehandlung 79, 119.
Asparaginsäure 6, 8, 16, 24.
Aspergillus 237.
Äthylisierung 16.
Äthylschwefelsäure 75.
Atmung (Mauerwerk) 97.
Ausgiebigkeit 250.
Außenanstriche 98.
Automobilindustrie 196.
Azetaldehyd 93.
Azetamid 136.
Azetanilid 129.
Azeton 136, 139.
Azidbutyrometrie 255.
Azeton 136, 139.
Azidbutyrometrie 255.
Azidität (s. auch Säuregehalt) 262, 266.</p> <p>Backware 222.
Bakelit 152.
Bakterien 163, 241.
Bakterienwirkung 82.
Bariumhydroxyd 164.
Bariumsulfat 86, 110.
Baukonstruktionen 197.
Baumwollindustrie 227.
Behälter für Kasein 236.
Benzoesäure 129.
Betanaphthol 129, 163.
Bienenwachs 226.
Bindemittel 85, 89, 92.
Biologische Normen 238.
— Proben 238f.
Biuretreaktion 17, 18, 20, 21, 25, 27.
Blanc fixe 110.</p> |
|--|---|

Blausäure 244.
 Bleiarsenat 230.
 Bleioxyd 87.
 Bleiverbindungen 17, 22, 24.
 Bleiweiß 86.
 Blondes Kunsthorn 128.
 Blutalbumin 152, 196, 225, 226.
 Borax 89, 100, 106, 107, 108, 109, 111,
 160, 161, 163, 197, 198, 225, 242,
 248.
 Boraxlöslichkeit 175, 177, 246, 248, 264.
 Bordelaiser Brühe 230.
 Brechungsindex 86.
 Bremsbelag 118.
 Brillantgrün 89.
 Bromierung 17, 20.
 Bromkresolgrün (Tetrabromkresolsul-
 fonphthalein) 68, 69.
 Bromkresolpurpur (Dibromkresolsulfon-
 phthalein) 81.
 Bromverbindungen 17.
 Bronzepulver 128.
 Brotkäfer 238.
 Brutprobe 240, 241.
 Büfflung 134.
 Buttermilch 73, 74.
 Buttermilchkasein 73, 74, 78, 114, 119.

Calcium s. Kalzium.
 Cargel 214.
 Cargentos 207.
 Casec 202.
 Caseosan 211.
 Casolith 123.
 Cathartus advena 238.
 Champagne 89, 90.
 China Clay 91, 97, 98, 99, 100, 110.
 Chlorammonium 159.
 Chlorierung 16.
 Chlorkalzium 164, 166.
 Chlorkasein 16, 19, 116.
 Chlorkupfer 172.
 Chloroform 189.
 Chlorose 208.
 Chlorzink 129.
 Chromalaun 115.
 Chromgelb 89, 91.
 Chromgrün 89.
 Chromsalze 135, 136, 139.
 Creme 213.

Dampfapparat 227.
 Darmkatarrh 209, 211.
 Deckkraft 86, 95, 97, 99.
 Desaminokasein 18, 19.
 Dermestis lardarius 238.
 — vulpinus 238.
 Dextrin 87, 89, 98, 149, 174.

Diabetikernahrung 220, 222.
 Diaminoessigsäure 9.
 Diaproteinkaseinmehl 203.
 Diazetyltannin 211.
 Diazomethan 20.
 Diketopiperazine 6, 9.
 Dissoziation 30, 31.
 Dodekansäure 7, 9.
 Donnangleichgewicht 31, 35f.
 Doverkreide 89.
 Drehungsvermögen, optisches 3, 12, 13.
 Druck, osmotischer 33, 37f.

Eiersatz 222.
 Eigensäure s. Milchsäure.
 Eisen im Kasein 257.
 Eisenkaseinat 208.
 Eisenlaktat 208.
 Eisenrot 88, 91.
 Eisenverbindungen 208.
 Eiskrem 222.
 Eiweißgehalt des käuflichen Kasein 262,
 265.
 Eiweißmilch 219.
 Ejektor 63f.
 Elektrische Schalter 145.
 — Ströme 75, 82, 119.
 Elektrisches Potential 33, 43f.
 Elfenbeimitation 134.
 Elfenbeinschwarz 92.
 Emulsionen 99, 197, 213, 214, 226.
 Erdfarben 86, 88, 89, 91.
 Erepsin 15, 19.
 Erinoid 123, 130, 134, 142, 143.
 Ernolith 137.
 Eselsmilch 5.
 Essigsäure 75, 80, 81, 82, 129.
 Eukasin 204, 216.

Fällgefäße 46.
 Fällung mit Ameisensäure 75.
 — mit Äthylschwefelsäure 75.
 — mit Eigensäure 61f.
 — mit elektrischen Strömen 75.
 — mit Essigsäure 75.
 — mit Gerbstoffen 75.
 — mit Kohlensäure 75.
 — mit Lab 72.
 — mit Milchsäure 61f.
 — mit Salzsäure 66f.
 — mit Schwefelsäure 64f.
 — mit schwefliger Säure 75.
 — mit Tannin 75.
 Farbe des Kaseins 247, 261.
 Färbevermögen (von Anstrichen) 95.
 Farbkörper 85f., 89.
 Fäulnis 240f.
 Feinkornkasein 67f., 201.

- Ferrolaktat 208.
 Fettgehalt 77, 92, 113, 114, 124, 127, 200, 253f., 262, 266.
 Feuchtigkeit der Luft 61.
 — des Kaseins 92, 139, 153, 251, 265.
 Feuerfeste Anstrichfarbe 100.
 Fibroin 21.
 Film (Leim-) 182.
 Filterpressentuch 50.
 Fleischwolf 52.
 Fluornatrium 98, 159, 160, 161, 162, 173.
 Formaldehyd 20, 21, 87, 89, 93, 98, 115, 118, 124f., 135, 136, 139, 151, 174, 209f., 227.
 Formaldehydkasein 20, 139f., 210.
 Formamid 136.
 Formoltitrierung 21.
 Frauenmilch 5.
 Füllhalter 145.
 Füllmittel 85f., 89, 128, 142.
 Furfurol 116.
- Galalith 72, 121f., 130, 142.
 Galanteriewaren 146.
 Gasbehandlung 244.
 Gel 34, 149, 151f., 157, 164, 168, 169.
 Gelatine 137, 200, 206, 211, 228, 238.
 Gerbsäure (Tannin) 75, 135, 136, 139, 211.
 Gerbstoffe 75, 226.
 Geruch von Kasein 247, 262.
 — von Streichpapier 113, 115.
 Geschichtliches 88, 103, 122, 148, 199.
 Geschmack von Kasein 262.
 Getreidekäfer 238.
 Gleichgewicht 31, 32, 139.
 Gliadin 11.
 Glorith 123.
 Glutaminsäure 6, 18, 16, 23, 24, 217.
 Glykokoll 6, 8.
 Glyoxal 136.
 Glyoxalharnstoff 136.
 Glyoxalylazetale 136.
 Glycerin 98, 129, 174, 197, 213, 225, 226.
 Goldsalze 26.
 Gonorrhöe 206, 207.
 Griffe für Stöcke, Schirme usw. 146.
 Gummiarabikum 89, 151, 172, 225.
- Halogeneinwirkung 15f.
 Haltbarkeit (von Anstrichen) 96.
 Hansagelb 89.
 Harnstoff 19, 129.
 Härtung (s. auch Formaldehyd) 125, 135, 139, 228.
 Harz 197.
 Hefe 137.
 Hexamethylentetramin 89, 93, 116, 135, 139, 227.
- Histidin 8, 10, 16, 24, 217.
 Holländer 116, 117.
 Holz, künstliches 151.
 — Verfärbung durch Kaseinleim 186.
 Holzindustrie 178f., 195.
 Holzöl 98, 99, 100.
 Homogenisierung 131.
 Hordentrockner 55.
 Hornimitation (s. auch Kunsthorn) 133, 141.
 Humin 10.
 Hydantoin 9.
 Hydrolyse 23, 24, 25, 156f., 160, 162, 169, 174, 194.
 — alkohol-alkalische 25.
 Hygroskopizität 143, 252.
- Immuns Serum 12.
 Indigoblau 91.
 Indikatoren 68.
 Indol 17.
 Ionenbeweglichkeit 43.
 Isoelektrischer Punkt 1, 14, 29, 30, 82, 83 (s. auch Wasserstoffionenkonzentration).
 Isoleuzin 8, 24.
 Isomerie 44.
- Jodkasein 17.
 Jodokasin 210.
 Jodomenin 210.
 Jodverbindungen 17, 18, 209, 210.
 Jutesäcke 236.
- Kadmiumgelb 91.
 Käfer 238.
 Kakao 223.
 Kalendar 102, 105, 110.
 Kalikodruck 227.
 Kaliumbikarbonat 221.
 Kaliumhydroxyd 213.
 Kaliumoxalat 89.
 Kaliumpermanganat 22.
 Kalk-Kalkhydrat s. Kalziumhydroxyd.
 Kalomelzelle 41.
 Kaltleim s. Kaseinleim.
 Kalziumarsenat 230.
 Kalziumbestimmung 257.
 Kalziumchlorid 154, 156, 174.
 Kalziumhydroxyd 87, 90f., 98, 116, 159, 160, 164, 166, 170f., 178, 179, 230.
 Kalziumkarbonat 110.
 Kalziumkaseinat 83, 116, 151, 164, 167, 169, 200, 202, 218.
 Kalziumkomplex 1, 13, 14, 45.
 Kalziumoxalat 165.
 Kalziumsilikat 178.

- Kalziumtartrat 164.
 Kämme 146.
 Kampfer 129.
 Kaninchenmilch 5.
 Kaolin 110, 120, 137 (s. auch China Clay).
 Karnaubawachs 226.
 Karolith 123.
 Karragheenmoos 225.
 Käseherstellung 222.
 Kasein s. auch Quarg.
 — Aminosäuregehalt 6f.
 — Analyse 245f., 260f.
 — für Anstriche 85.
 — Anwendung in Anstrichmitteln 92.
 — — in Holzindustrie 195.
 — — in Kunstmassen 121, 197, 224.
 — — in Lederindustrie 225.
 — — in Papierindustrie 101f.
 — — in Photographie 225.
 — — in plastische Massen 121.
 — — in der Seifenherstellung 225.
 — — in der Schädlingsbekämpfung 230.
 — — in Textilindustrie 226.
 — Arten, Eigensäure s. Milchsäure.
 — — Lab 12f., 72f., 78, 118, 124, 127, 137, 260.
 — — Milchsäure 61f., 76, 77, 92, 118, 177, 186, 260.
 — — Salzsäure 66, 67, 78, 92.
 — — Schwefelsäure 64f., 77, 78, 92, 119.
 — Aschebestandteile 176.
 — Aschebestimmung 252, 262, 265.
 — Aschegehalt und physikalische Eigenschaften 77, 79.
 — Ascheverminderung durch Säurebehandlung 119.
 — Ausgiebigkeit 251.
 — Bestimmung in Kaltleim 189.
 — Chemie 1f.
 — Drehungsvermögen, optisches 3, 92, 13.
 — Eignung für Anstrichmittel 92.
 — — für Lederglasur 226.
 — — für Leime 175.
 — — für medizinische Nährzwecke 200.
 — — für Papierindustrie 113, 118.
 — — für plastische Massen 127.
 — Einheitlichkeit 4.
 — Eiweißgehalt im käuflichen Kasein 262, 265.
 — Erzeugungsautomat 58.
 — Fabrikation usw. s. Herstellung.
 — Farbe 247, 261.
 — Feinkornkasein 67f., 201.
 — Fettbestimmung 253, 266.
 — Fettgehalt 77, 92, 113, 114, 124, 127, 200, 253f., 262, 266.
 — Feuchtigkeit 92, 139, 153, 251, 265.
 — Geruch 247, 262.
 Kasein, Geschmack 262.
 — gezuckertes 213.
 — Güteunterschiede 92, 113, 118, 127, 138, 175.
 — Haltbarkeit 235.
 — Herkunft 232f.
 — Herstellung 45f.
 — — Eigensäure s. Milchsäure.
 — — Lab 72.
 — — Milchsäure 61f.
 — — Salzsäure 66f.
 — — Schwefelsäure 64f.
 — Herstellungsfehler 113.
 — Lagerung 235, 236, 242f., 264.
 — Lieferbedingungen 260f.
 — Löslichkeit 248, 264.
 — Mahlfeinheit 105, 127f., 248, 260.
 — Methylgruppen 9.
 — Milchzucker 76, 106, 251, 258, 266.
 — Molekulargewicht 4, 5, 31.
 — Phosphorgehalt 3.
 — Physik 29f.
 — Proteingehalt des käuflichen Kasein 262, 265.
 — Prüfung 120, 245f., 260f.
 — reines 2, 79f., 200.
 — Reinigung 2, 79.
 — — durch Siebung 242f.
 — Säuregehalt 76, 255, 262, 266.
 — Schmutzgehalt 246, 247, 262.
 — Schwefelgehalt 5, 8, 201.
 — Stärke im 265.
 — Stickstoffgehalt 258, 265.
 — Stickstoffverteilung 10.
 — Untersuchung 120, 245f., 260f.
 — Verpackung 236, 262.
 — Wassergehalt s. Feuchtigkeit.
 — Zusammensetzung 3, 5, 77, 262.
 Kaseinemulsionen 213.
 Kaseinfarben 89f.
 — Außenanstrich 98.
 — Eigenschaften 97.
 — Emulsionen 99.
 — feuerfeste 99, 100.
 — Herstellung 100.
 — Konservierung 98.
 — Liefervorschriften 94f.
 — ölhaltige 99.
 — Prüfung 94f.
 — Stahlformerei 100.
 — Unlöslichmachen 87, 93.
 — Verpackung 101.
 Kaseinhydrol 203.
 Kaseinjodid 17.
 Kaseinleim 148, 154f.
 — Anwendung 195.
 — Arten (Naß- und Trocken-) 155, 166.
 — Festigkeit 184f., 187, 190f., 193, 194.
 — Formeln 158, 159, 160, 165, 166, 170, 171, 172.

- Kaseinleim, Herstellung 179.
 — Hydrolyse 156.
 — Kaseinbestimmung 189.
 — Lebensdauer 165f., 173f., 177, 180.
 — Lieferbedingungen Deutschland 186.
 — — Großbritannien 193.
 — — Vereinigte Staaten von Nordamerika 192.
 — Prüfung 186, 189f.
 — Verarbeitung 181f., 196f.
 — Verfärbung von Holz 186.
 — Wasserbeständigkeit 153, 157, 172, 189.
 — Werkzeugschädigung 194.
 Kaseinlösung 107f.
 — Viskosität 249, 267.
 Kaseinmolekül 4, 205.
 Kaseinogen 3.
 Kaseinphosphorol 204.
 Kaseinsalbe 213.
 Kautschukmilch 99.
 Kienöl 87.
 Kieselsäure, kolloidale 168, 171, 178.
 Kieselsäuretherapie 212.
 Kindernährmittel 219, 220.
 Klebstoffe s. Albumin, Blutalbumin, Kaseinleim, Kunstharz, Stärke, Tierleim.
 Kleesalz 186.
 Kleidermotte 237.
 Klima, Einfluß auf Kaseinkunsthorngegenstände 146.
 Knetmaschinen 130, 132.
 Knöpfe 140, 144.
 Koagulationspunkt 1, 81.
 Kobaltblau 91.
 Kobaltlinoleat 87.
 Kofferpresse 133.
 Kohlensäure 75.
 Kohäsionskraft 34.
 Kokosölseife 225.
 Kollargol 206.
 Konservierungsmittel 98, 101, 114, 115, 163.
 Kork, gekörnt 197.
 — künstlicher 197, 224.
 Körniger Quarz 67f., 201.
 Kornkäfer 238.
 Kosmetik 214.
 Kreide s. Schlammkreide.
 Kresol 129, 174, 245.
 Kropf 210.
 Kunstdruckpapier 101f.
 Kunstharz 146, 151, 152.
 Kunsthorn 72, 121f., 141, 142; s. auch plastische Massen.
 Kunstmassen 197.
 Kunstmilch 218.
 Kunstseide 228.
 Kupferchlorid 172, 180.
 Kupferverbindungen 22, 24, 172, 180, 231.
 Kupfervitriol 115, 231.
 Kyloid 123.
 Kyrin 23.
 Lab 12f., 72, 260.
 Labferment 13, 14, 73, 260.
 Labkasein 12f., 72f., 78, 118, 124, 127, 137, 260.
 Lactoid 123.
 Lactolith 123.
 Lagerung 234, 242f., 264.
 Lahnkalk 91.
 Laitol 204.
 Laktana 202.
 Laktarin 103.
 Lanolin 214.
 Larosan 202, 218.
 Latex 99.
 Lederglanz 225.
 Lederindustrie 225.
 Leim s. auch Tierleim, Kaseinkaltleim.
 — Allgemeines 149f., 195f.
 — Festigkeit 153, 184, 185.
 Leimauftragsmaschinen 181, 182.
 Leimfilm 182, 197.
 Leimmischer 179, 180, 181.
 Leinöl 85, 87, 88, 91, 98, 99, 100.
 Leuchtkraft (von Farben) 95.
 Leuzin 6, 7, 8, 16, 24.
 Liefervorschriften für Kaseinfarben 96.
 — für Kaltleim 186f.
 Linoleumklebstoff 197.
 Litholot 89.
 Lithopone 86, 91, 98.
 Löslichkeit 30f., 248, 264.
 Luft, Erwärmung 61.
 — Feuchtigkeit 61.
 Lyophile Systeme 44, 149, 151.
 Lyophobe Systeme 149.
 Lysalbinsäure 26.
 Lysin 8, 10, 16, 18, 23, 24, 217.
 Magermilch, Fettgehalt 45.
 — Neutralisierung 45.
 Magnesia 91, 178.
 Magnesiumsilikat 86.
 Mahlfineinheit, Anstrichmittel 95.
 — Kasein 105, 127f., 248, 260.
 Maiskäfer 238.
 Maltose 221.
 Malz 209, 221.
 Malzmilch 221.
 Manganborat 87.
 Manganbraun 92.
 Manganschwarz 92.
 Manikürewerkzeug 146.

- Margarine 222.
 Marmorierung 134.
 Marsgelb 91.
 Medizinalkasein 85, 199.
 Membran 31f.
 Membranpotential 40.
 Methionin 11.
 Methylgruppen 9, 20.
 Methylierung 19, 20.
 Methylkasein 19, 20.
 Methylrot 67f.
 Mikroorganismen 239f.
 Milchsäurebazillus 61.
 Milchsäurefällung 61f., 76, 80, 81.
 Milchsäurekasein 61f., 76, 77, 92, 118, 177, 186, 260.
 Milchschwemme 45.
 Milchseife 225.
 Milchzucker 76, 106, 251, 258, 260.
 Mineralöl 174.
 Mineralsäurekasein 64f., 77f., 118.
 Mischmaschinen 128, 179.
 Mizellen 4, 35, 44.
 Molekulargewicht 4, 5, 31.
 Molke 61f.
 Molkeneiweiß 14.
 Motten 237, 238.
 Mühlen 51.
 Mukor 237.

 Nachentfetten 45, 74.
 Nährkasein 84, 200, 202, 217.
 Nährwert 202, 216.
 Natriumalaun 203.
 Natriumaluminat 106.
 Natriumarsenat 159, 160, 161.
 Natriumarsenit 159, 160.
 Natriumbikarbonat 84, 203, 221.
 Natriumbisulfit 143.
 Natriumborat s. Borax.
 Natriumchlorid 174.
 Natriumfluorid 98, 159, 160, 161, 162, 173.
 Natriumhydroxyd s. Natronlauge.
 Natriumhypochlorit 116, 212.
 Natriumkarbonat 106f., 159, 160, 161, 225.
 Natriumkaseinat 151, 160, 165, 167, 168, 203, 205, 208, 211.
 Natriummetasilikat 212.
 Natriumnitrit 18.
 Natriumoxalat 159, 160, 169.
 Natriumphosphat (tertiäres) 89, 98, 106, 107, 108, 109, 159f., 169, 173, 218.
 Natriumresinat 198.
 Natriumsalizylat 159, 160.
 Natriumsalze, allgemeine 106, 159, 166f.
 Natriumsilikat s. Wasserglas.
 Natriumstannat 159, 160, 161, 168.

 Natriumsulfit 106, 107, 159, 160, 186.
 Natriumtartrat 159, 160.
 Natriumwolframat 100, 160.
 Natriumzitat 159, 160.
 Natronlauge 106, 107, 108, 157f., 165, 213, 224.
 Neapelgelb 91.
 Neolith 123, 132.
 Nikotinsulfat 230.
 Nitrokasein 19.
 Nitrotyrosin 19.
 Norvalin 9.
 Nucleo 203.
 Nukleinverbindungen 23.
 Nutrose 203.

 Ocker 89, 92.
 Oktylalkohol 81.
 Öl für Schädlingsbekämpfung 231.
 Ölanstriche 85.
 Ölfarben 86.
 Optische Aktivität 15.
 — Drehung 3, 12, 13, 14, 15.
 Osmotischer Druck 33, 37f.
 Oxalate 159, 160, 169, 186.
 Oxalsäure 186.
 Oxychlorkasein 212.
 Oxydation 21.
 Oxyaminobuttersäure 11.
 Oxyglutaminsäure 8, 11.
 Oxyglutarsäure 22.
 Oxyprolin 8, 23.
 Oxyprotosulfonsäure 22.
 Oyogalithe 123, 132.

 Packung 236.
 Pankreatin 9, 11, 219.
 Papain 23.
 Papier, gestrichenes 101f.
 — Klebemittel 102.
 Papierfäden 228.
 Parakasein 12, 13.
 Paranukleinverbindungen 23, 24.
 Pariserweiß 90.
 Pasteurisierte Milch 70, 73.
 Pelzmotte 237.
 Penizillium 237.
 Pepsin 15, 16, 19, 23, 24, 209, 219, 223.
 Peptidbindung 6, 24.
 Peptide 6, 24.
 Peptisatoren 1.
 Peptone 24, 216.
 Perjodkasein 17.
 Phenol 137, 213, 244.
 Phenylalanin 8, 11, 24.
 Phosphate 1, 11, 82, 223.
 Phosphor 8, 11, 204, 256.
 Phosphorgehalt 82f., 217, 256.

- Phosphorprotein 1, 201.
 Phosphorsäureverbindung 23, 24, 82, 223.
 Phosphorwolframsäure 10, 23, 24, 25.
 Piano 196.
 Pigmente 86.
 Pilze 237.
 Plasmon 203, 215.
 Plastifizierung 131f.
 Plastische Massen 121f.
 — — Abfallverwertung 142.
 — — Anwendungen 144.
 — — Bearbeitung 141, 144.
 — — Eigenschaften 140f.
 — — elektrisches Verhalten 143.
 — — Festigkeit 141.
 — — Feuchtigkeitsgehalt 139, 142.
 — — Härtung 125, 135, 139.
 — — Hygroskopizität 142f.
 — — Klimaeinfluß 146.
 — — Membranwirkung 144.
 — — Mischen 129, 132.
 — — nasses Herstellungsverfahren 125f.
 — — Plattenherstellung 132, 140.
 — — Pressen 129, 132.
 — — Reifung 125, 136, 139.
 — — trockenes Herstellungsverfahren 128f., 136.
 — — Trocknung 125, 136.
 — — Wasseraufnahme 142f.
 — — Weichmachung 128.
 Polarisiertes Licht 135.
 Polypeptide 6, 23, 24.
 Potential, elektrisches 33, 40f.
 Potentialdifferenz 40, 41.
 Preßdruck 133, 183, 196.
 Pressen 48, 129, 132f., 183f., 196.
 Preßquarg 64, 66.
 Preßtuch 50.
 Proferrin 208.
 Proganol 206.
 Projodin 210.
 Prolin 7, 8, 24, 217.
 Propylenoxyd 212.
 Protalbinsäure 26.
 Protan 211.
 Protargentum 206.
 Protargin 206.
 Protargol 206.
 Protein, Bestimmung im käuflichen Kasein 265.
 Proteinkörpertherapie 212.
 Proteinmolekül 6, 29, 44.
 Proteol 210.
 Proteolyse 25.
 Protolac 202.
 Pufferlösungen 68.
 Purinbasen 23.
 Quarg 45f.
 — erhitzer 65, 67.
 — Fällung 47, 57, 58, 62f., 72f.
 — körniger 67f.
 — Trocknung 53f., 71.
 — — Dampf- und Kraftverbrauch 54f.
 — Waschen 71.
 — Zerkleinern 52.
 — Zusammensetzung 75.
 — für Anstrichfarben 88.
 — für Klebstoffe 149.
 — für Papierindustrie 104.
 — für plastische Massen 127.
 Quargmühlen 51, 52.
 Quargpressen 48, 71.
 Quecksilberchlorid 208.
 Quecksilberjodid 208.
 Quecksilberverbindungen 17, 26, 207, 208.
 Quellung 34f., 138.
 Rahmeis 222.
 Rahmersatz 222.
 Razemisierung 7, 14, 15.
 Rebschwarz 92.
 Reifung 126, 136, 139.
 Reißmaschine 51.
 Reizwirkung 205.
 Rheumamittel 212.
 Rhodanide 1.
 Rizinusöl 174.
 — sulfuriertes 99, 129.
 Roggenmehl 100.
 Rotation (optische) 3.
 Rügen (Insel) 89.
 Ruß 92.
 Sackpackung 236.
 Salizylsäure 212.
 Salmiakgeist 8, 10, 13, 98, 106, 107, 108, 126, 129, 142, 157, 158.
 Salpetersäure, Einwirkung auf Kasein 19.
 Salpetrige Säure, Einwirkung auf Kasein 19.
 Salzsäure zur Fällung 66f., 80, 81.
 Salzsäurekasein 66, 67, 78, 92.
 Sanatogen 204, 216.
 Sanatose 204, 216.
 Satinweiß 106, 107, 110, 111, 115, 116.
 Säuglingsernährung 214, 219.
 Säuren: Normalität und p_H 31.
 — organische (Abbau des Kaseins) 22.
 Säureamide 9.
 Säuregehalt 76, 255, 262, 266.
 Säuregrad (s. auch Wasserstoffionenkonzentration) 68.
 Säurekasein 14, 76f., 124, 137.

- Säurequellung 35.
 Schachfiguren 146.
 Schädlingsbekämpfung 229.
 Schafsmilch 5.
 Schalter, elektrische 145.
 Schaumbildung bzw. -beseitigung 81,
 106, 110, 112, 113, 117.
 Schellack 226.
 Schiertuch 50.
 Schildpattimitation 134, 141.
 Schimmel 236f., 240.
 Schimmelpilze 114.
 Schlammkreide 86, 89, 90, 91, 97, 98,
 101.
 Schmutzgehalt 246, 247, 262.
 Schnabeltier 1.
 Schnallen 145.
 Schreibpapier 117.
 Schüttvolumen 95.
 Schutzkolloid 1, 26, 215.
 Schwefel 5, 8, 10, 201.
 Schwefelgehalt des Kaseins 5, 8, 201.
 Schwefeldioxyd s. schweflige Säure.
 Schwefelkalk 230.
 Schwefelkohlenstoff 22, 174, 229.
 Schwefelnatrium 106.
 Schwefelsäure zur Fällung 64f.
 — zur Quarghärtung 67.
 Schwefelsäurekasein 64f., 77, 78, 92, 119.
 Schwefelzink 86.
 Schweflige Säure 75, 242, 244, 245.
 Schwerbenzin 85.
 Schwermetalle in Kasein 257.
 Schwerspat 91.
 Seidenfibroin 19.
 Seifenherstellung 225.
 Serin 6, 8.
 Serologie 12.
 Serumalbumin 200.
 Sicalite 123.
 Siebgewebe 261.
 Siebung 242f.
 Siena 88, 89, 92.
 Silber, kolloidales 206.
 Silberionen 205.
 Silberkaseinat 205, 207.
 Silbernitrat 205.
 Silberoxyd 206.
 Silberproteinverbindungen 206.
 Silberverbindungen 17, 26, 205f.
 Silcazin 212.
 Silvol 207.
 Smalte 91.
 Soda 106, 107, 109, 159, 160, 161, 225.
 Sojaöl 99.
 Sojaprotein 137, 195.
 Solargentum 207.
 Sole 150, 151.
 Speckkäfer 238.
 Spektralanalyse 5.
 Sperrholz 153, 170, 183, 184, 191, 196.
 Spielkarten 118.
 Sporen 237.
 Spritzdüsen 231.
 Stahlformerei 100.
 Stärke 92, 97, 99, 102, 149, 151, 174, 196,
 265.
 Statistisches 88, 103, 121, 147, 195, 200,
 232f.
 Stearin 226.
 Steine für Dame, Domino usw. 146.
 Stickstoffbestimmung 94, 258, 259, 265.
 Stickstofffaktor 259, 265.
 Stickstoffverteilung 10, 13.
 Stoffwechsel 216.
 Strangpresse 130f.
 Straßenmarkierung 99, 100.
 Streichfähigkeit 97.
 Streichpapier 101f.
 — Geruch 113, 115.
 — Maschinen 111.
 — Unlöslichmachen 115.
 Stutenmilch 5.
 Sublimat 98.
 Sulfide, organische 174, 197.
 Sulfurierte Öle 99.
 Suppenwürze.
 Talg 225.
 Talkum 86, 110.
 Tannalbin 211.
 Tannigen 211.
 Tannin 75, 135, 136, 139, 211.
 Tannokasein 211.
 Tannokasum 211.
 Tannyl 212.
 Tapetendruck 228.
 Tapetenindustrie 118.
 Tautomerie 14, 15.
 Teerfarben 89.
 Tenebrioides mauritanicus 238.
 Terpentinöl 85, 87.
 Tetrachlorkohlenstoff 244.
 Therapie 199.
 Thiokarbonat 229.
 Thymol 163.
 Tierleim 87, 89, 92, 102, 149, 169, 195,
 226.
 Tinea pellionella 237.
 Tineola biseliella 237.
 Tintenfestigkeit 117.
 Titanweiß (Titanox) 91, 98.
 Toluol 82.
 Ton 86, 92, 97.
 Traganth 213, 225.
 Transparenz 124.
 Transportzahlen 43.
 Tribolium confusum 238.
 Triferrin 209.

- Trikalkol 204.
 Trinatriumphosphat 89, 98, 106, 107,
 108, 109, 159f., 169, 173, 218.
 Trioxymethylen 135, 139.
 Trockenautomat 54, 57.
 Trockenmittel 87, 218.
 Trockenkammer 54, 55.
 Trockenvorrichtungen 53f.
 Trockenzentrifuge 59, 60.
 Trocknung 53f., 71, 136.
 Trypsin 15, 16, 19, 23.
 Tryptophan 8, 10, 15, 16, 217.
 Tunneltrockner 55.
 Türkischrotöl 113, 129, 226.
 Tyrosin 6, 8, 15, 16, 18, 20, 24, 217.
- Überführungszahlen 43.
 Ultrafiltration 138.
 Ultramarinblau 89, 91.
 Ultrazentrifuge 4.
 Umbra 88, 89, 92.
 Ungeziefervertilgung 229.
 Unlöslichmachen von Anstrichfarben
 87, 93.
 — von Leim 165, 172.
 — von Papierüberzügen 115.
 — von Textilien 228.
 Unterlufttrockner 53.
 Uraminosäuren 9.
 Uranazetat 24, 25.
- Valin 8, 23.
 Vargol 207.
 Vaseline 213.
 Verdünnungsmittel 85, 87.
 Verpackung 236, 262.
 Verteilungsgesetz 31f.
 Viskose 229.
 Viskosimeter 242, 249, 267.
 Viskosität 42, 76, 119, 157, 161, 162, 163,
 194, 249, 262, 267.
 Vitamine 217.
- Wachs 226.
 Walzenmühlen 52.
 Warmlufterzeugung 61.
 Waschautomat 57.
- Waschen des Kaseins (Papierfabrikation)
 106.
 — des Quarges 47, 62f., 71, 74, 81.
 Wasserbeständigkeit 93, 99, 115, 142f.,
 153f., 157, 194, 227, 228.
 Wasserfarben 85f.
 Wassergehalt der Luft 61.
 — des Kaseins 92, 139, 153, 251, 265.
 Wasserglas 87, 89, 100, 106, 151, 167f.,
 170, 171, 172, 178, 179.
 Wasserstoffionkonzentration 3, 11,
 29, 31, 44, 67f., 81f., 161f., 201.
 Wasserstoffsuperoxyd 21, 136, 142.
 Weichmachungsmittel 128, 138.
 Werkzeugschädigung 194.
 Wismutkaseinat 209.
 Wismutverbindungen 209.
 Wundheilung 209, 211, 214.
 Wurst 221.
- Xanthogenate 22, 197.
 Xanthoproteinreaktion 16, 17, 19, 25.
- Zähflüssigkeit 262, 267; s. auch Viskosi-
 tät.
- Zahnringe 148.
 Zein 7.
 Zelluloid 137, 140, 141.
 Zellulose 137.
 Zemente 149.
 Zentrifugen 59, 60.
 Zerstäubung 229.
 Ziegenmilch 5.
 Zigarettenspapier 198.
 Zigarettenspitzen 146.
 Zink im Kasein 257.
 Zinkchlorid 129.
 Zinkgelb 91.
 Zinksalze 24, 96.
 Zinksulfid 86.
 Zinksulfat 96, 98, 115.
 Zinkweiß (oxyd) 86, 91, 98, 213.
 Zitate 1, 159, 160, 218.
 Zoolite 123.
 Zuckerkasein 213.
 Zuckerkrankheit 220.
 Zylopeptide 7.

Milchwirtschaftliche Forschungen. Zeitschrift für Milchkunde und Milchwirtschaft einschließlich des gesamten Molkereiwesens. Im Auftrage des Reichskuratoriums für milchwirtschaftliche Forschungsanstalten und unter Mitwirkung von Fachleuten herausgegeben von Dr. W. Grimmer, Professor an der Universität Königsberg i. Pr. Jährlich erscheinen etwa 2 Bände zu je 6 einzeln berechneten Heften.

Preis des Bandes etwa RM 80.— bis RM 90.—

Handbuch der Milchwirtschaft. In drei Bänden. In Verbindung mit Walter Grimmer, Königsberg i. Pr., und Hermann Weigmann, Kiel, herausgegeben von Willibald Winkler, Wien. Jeder Teilband ist einzeln käuflich. Band I, 1. Teil: **Die Milch. Zusammensetzung, Eigenschaften, Veränderungen. Untersuchung.** Bearbeitet von Professor Dr. J. Bauer-Hamburg, Professor Dr. B. Bleyer-München, Dr. K. J. Demeter-Weihenstephan, Professor Dr. W. Ernst-München, Professor Dr. W. Grimmer-Königsberg, Dr. W. Kieferle-Weihenstephan, Professor Dr. F. Löhnis-Leipzig, Professor Dr. M. Schieblich-Leipzig, Dr. A. Scheunert-Leipzig. Mit 69 Abbildungen. X, 413 Seiten. 1930. RM 36.—; gebunden RM 39.—

Band II, 2. Teil: **Butter, Käse, Milchpräparate und Nebenprodukte.** Bearbeitet von Professor Dr. A. Burr-Kiel, Dr. K. J. Demeter-Weihenstephan-München, Professor Dr. W. Grimmer-Königsberg i. Pr., Professor Dr. F. Löhnis-Leipzig, Professor Dr. O. Rahn-Ithaca N.Y., Dr. med. et phil. F. Trendtel-Altona, Professor Dr. Dr. h. c. H. Weigmann-Kiel. Mit 74 Abbildungen. X, 470 Seiten. 1931. RM 48.—; gebunden RM 51.—

* **Aus Emil Fischer †, Gesammelte Werke.** Herausgegeben von M. Bergmann. **Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine I (1899—1906).** X, 770 Seiten. 1906. Unveränderter Neudruck 1925. RM 48.—; gebunden RM 51.—

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine II (1907—1919). X, 922 Seiten. 1923. RM 29.—; gebunden RM 32.—

* **Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen.** Von Jacques Loeb †, Mitglied des Rockefeller-Instituts für Medizinische Forschung, New York. Deutsch herausgegeben von Carl van Eweyk, Berlin. Mit 115 Abbildungen. VIII, 298 Seiten. 1924. RM 15.—

Elektrochemie der Kolloide. Von Professor Dr. Wolfgang Pauli, Vorstand des Institutes für Medizinische Kolloidchemie der Universität Wien, und Dr. Emerich Valkó, Gew. Assistent am Institute für Medizinische Kolloidchemie der Universität Wien. Mit 163 Abbildungen im Text und 252 Tabellen. XII, 647 Seiten. 1929. RM 66.—; gebunden RM 68.—

* **Praktikum der physikalischen Chemie,** insbesondere der Kolloidchemie für Mediziner und Biologen. Von Leonor Michaelis, New York, und Peter Rona, Berlin. Vierte, verbesserte Auflage. Mit 62 Abbildungen. X, 253 Seiten. 1930. RM 12.60

* **Lehrbuch der physiologischen Chemie.** Herausgegeben von Olof Hammarsten, ehem. Professor der Medizinischen und Physiologischen Chemie an der Universität Upsala. Unter Mitwirkung von Prof. S. G. Hedin in Upsala, Prof. J. E. Johansson in Stockholm und Prof. T. Thunberg in Lund. Elfte, völlig umgearbeitete Auflage. Mit einer Spektraltafel. VIII, 836 Seiten. 1926. RM 29.40; gebunden RM 32.40

* Auf alle vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher des Verlages Julius Springer-Berlin wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.

***Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel.**

Von J. König, Dr. phil., Dr.-Ing. h. c., Geh. Regierungsrat, o. Professor a. d. Westfälischen Wilhelms-Universität Münster i. W. In 3 Bänden nebst Nachträgen. *Jeder Band resp. jeder Teil ist einzeln käuflich.*

Erster Band: Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt. Vierte, verbesserte Auflage bearbeitet von Dr. A. Bömer, Privatdozent an der Universität und Abteilungsvorsteher der Agrik.-Chem. Versuchsstation Münster i. W. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. XX, 1536 Seiten. 1903. Unveränderter Neudruck 1921. Gebunden RM 40.—

Zweiter Band: Die Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände, ihr Gewinnung, Beschaffenheit und Zusammensetzung. Fünfte, umgearbeitete Auflage. XXV, 932 Seiten. 1920. Gebunden RM 32.—

Dritter Band: Untersuchung von Nahrungs-, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen. In Gemeinschaft mit zahlreichen Fachgelehrten bearbeitet von Geh.-Reg.-Rat Professor Dr. J. König. Vierte, vollständig umgearbeitete Auflage.

I. Teil: **Allgemeine Untersuchungsverfahren.** Mit 405 in den Text gedruckten Abbildungen. XIV, 772 Seiten. 1910. Dritter, unveränderter Neudruck 1929. Gebunden RM 56.—

II. Teil: **Die tierischen und pflanzlichen Nahrungsmittel.** Mit 260 Abbildungen im Text und auf 14 lithographischen Tafeln. XXXV, 972 Seiten. 1914. Unveränderter Neudruck 1923. Gebunden RM 40.—

III. Teil: **Die Genußmittel, Wasser, Luft, Gebrauchsgegenstände, Geheimmittel und ähnliche Mittel.** Mit 314 Abbildungen im Text und 6 lithographischen Tafeln. XX, 1120 Seiten. 1918. Unveränderter Neudruck 1929. Gebunden RM 78.—

Nachtrag zu Band I: **A. Zusammensetzung der tierischen Nahrungs- und Genußmittel.** Bearbeitet von Dr. J. Großfeld, Untersuchungsamt in Recklinghausen, Dr. A. Splittgerber, Untersuchungsamt in Mannheim, Dr. W. Sutthoff, Landwirtschaftliche Versuchsstation in Münster i. W. VIII, 594 Seiten. 1919. Gebunden RM 22.—

Nachtrag zu Band I: **B. Zusammensetzung der pflanzlichen Nahrungs- und Genußmittel.** Bearbeitet von Dr. J. Großfeld und Dr. A. Splittgerber. XIX, 1216 Seiten. 1923. Gebunden RM 47.—

***Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel.** Von

Dr. J. Großfeld, Nahrungsmittelchemiker am Untersuchungsamte in Recklinghausen. Mit 26 Abbildungen. XII, 409 Seiten. 1927.

RM 22,50; gebunden RM 24.—

***Waeser-Dierbach, Der Betriebs-Chemiker.** Ein Hilfsbuch

für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Chemiker Dr.-Ing. Bruno Waeser. Vierte, ergänzte Auflage. Mit 119 Textabbildungen und zahlreichen Tabellen. XI, 340 Seiten. 1929. Gebunden RM 19,50

***Berl-Lunge, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie.** Herausgegeben von Prof. Ing. Chem.

Dr. phil. E. Berl, Darmstadt. Siebente, umgearbeitete Auflage. 1930.

Erster Teil: Text. Mit 19 Textabbildungen. XIX, 402 Seiten. Gebunden.

Zweiter Teil: Nomogramme. Mit einem Lineal. 4 Seiten Text und 31 Tafeln. In Mappe. Text und Nomogramme zusammen RM 37,50

* Auf alle vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.