

gestellt werden muß. Endlich wird der Anspruch auf Schadensersatz bereits durch „fahrlässige“ Begehung der Patentverletzung erworben (Art. 33), während unser Patentgesetz als Voraussetzung der Entschädigungspflicht mindestens „grobe“ Fahrlässigkeit verlangt.

Ein neues Formaldehyd-Desinfektionsverfahren, das Autanverfahren.

Von Dr. A. EICHENGRÜN, Elberfeld¹⁾.

(Eingeg. d. 11.6. 1906.)

Genau 20 Jahre sind es her, seitdem Oskar Loe w im J. prakt. Chem. (2) **33**, 321 (1886) seine grundlegenden Versuche über die Darstellung von Formaldehyd durch Überleiten von Methylalkohol über erhitzte Metallocxyde veröffentlichte und gleichzeitig zum ersten Male darauf hinwies, daß Formaldehyd auf Spaltipilz eine entwicklungshemmende Wirkung ausübe, daß also Formaldehyd ein Antiseptikum sei. Seitdem hat sich das bis dahin kaum bekannte und beachtete Produkt zu einem der meistgebrauchten organisch-chemischen Erzeugnisse entwickelt, so daß, wie ich einer Privatmitteilung der Firma Hugo Blank entnehme, die jährliche Produktion sich bereits auf 1 Mill. kg beläuft. Zu diesem bedeutenden Konsum hat zweifellos die große Rolle beigetragen, welche der Formaldehyd in der chemischen Synthese spielt, da er im Großbetrieb zu einer Anzahl Farbstoffsynthesen aus der Triphenylmethan- und Akridinreihe, sowie zur Darstellung einiger neuer Arzneimittel in wesentlichen Mengen gebraucht wird. Doch ist sowohl in diesen wie in anderen Industriezweigen, speziell in der Lederfabrikation, in welcher er zum Gerben und Härteln des Leders Anwendung findet, seine Verwendung nicht so umfangreich, daß sie eine Erklärung für die genannte gewaltige Verbrauchsziffer geben würde.

Diese ist vielmehr im wesentlichen zurückzuführen auf seine Anwendung zu Zwecken der Desinfektion, und zwar speziell der Wohnungsdesinfektion. Ist doch heute der Formaldehyd das souveräne, ja man kann wohl sagen, das einzige Mittel, welches für diese so überaus wichtige und segensreiche Maßregel allgemein benutzt wird. Allerdings hat es ziemlich lange gedauert, bis der durch die Loe w- und Tollenssche Methode allgemein zugänglich gewordene und bald technisch dargestellte Formaldehyd sich diese hervorragende Stellung unter den Desinfektionsmitteln errungen hatte, lange sogar, bis man seine Brauchbarkeit überhaupt anerkannte. Zwar hatte sich der flüssige Formaldehyd unter dem Namen „Formalin“ und „Formol“ relativ schnell für die Zwecke der Desinfektion von Gebrauchsgegenständen, für die Sterilisation, Konserverierung und Desodorierung eingeführt, zwar

hatten Buchner und Segal schon kurz nach der Loe w'schen Veröffentlichung auf die hohe Desinfektionswirkung des Formaldehyds in Dampfform hingewiesen, doch die ersten praktischen Desinfektionsversuche wurden erst vor kaum 10 Jahren angestellt und führten zu keinem definitiven Ergebnis. Der Grund hierfür war, daß sie mit unzureichenden Mitteln, nämlich durch Verdunstlassen großer Formaldehydmengen auf ausgespannten Tuchstreifen, Fließpapier, Bettlichern oder in flachen Schalen, resp. durch Durchleiten eines Luftstromes durch die Formalinlösung oder Entwicklung des Formaldehyds durch partielle Verbrennung von Methylalkohol auf besonders konstruierten Lampen angestellt wurden, wobei naturgemäß die entwickelten Formaldehydmengen zu gering waren.

Als dann Trillat sein Formochlorolverfahren, bei welchem eine ehlorcalciumhaltige Formaldehydlösung aus Autoklaven unter Druck verdampft wird, veröffentlichte, die Firma Schering ihre handlichen Lampen Hygiea und Åskulap, auf welchen Trioxymethylen vergast wird, in den Handel brachte, Lingner & Schloßmann einen besonderen Apparat, in welchem eine glycerinhaltige Formaldehydlösung verdampft wurde, sowie Czapelewski und Praußnitz Sprayapparate konstruiert hatten, durch welche die Formaldehydlösungen verstäubt wurden, wurde die allgemeine Aufmerksamkeit mehr und mehr auf das neue Desinfektionsverfahren gelenkt, und es häuften sich nicht nur die Publikationen über daselbe, sondern auch die Apparate und Vorschläge für die zweckmäßigste Methode. Trotzdem oder vielmehr gerade deshalb konnte das Formaldehydverfahren jedoch keinen festen Boden gewinnen, denn die Publikationen über die einzelnen Apparate im speziellen und das ganze Verfahren im allgemeinen widersprachen sich derart, daß weitere Kreise kein Vertrauen zu dem letzteren gewinnen konnten, da beispielsweise in der Fundamentalfrage, ob trockener, gasförmiger Formaldehyd anzuwenden oder die Zimmerluft möglichst feucht zu halten sei, eventuell sogar die Gegenstände künstlich zu befeuchten seien, sich die Ansichten diametral gegenüberstanden.

So lagen die Dinge, als im Jahre 1898 Flügge Licht in das Dunkel brachte und mit einem Schlag den Kampf zwischen dem Formaldehyd einerseits und dem alten Desinfektionsverfahren (der mechanischen Desinfektion, dem Sublimatsspray, der Anwendung von Chlor, Brom, schwefriger oder gar Salzsäure) zugunsten des ersteren entschied. Flügge wies nach, daß die große Anzahl der Mißerfolge, welche bisher mit der neuen Methode erzielt wurden, nur darauf zurückzuführen sei, daß Formaldehyd nur bei Gegenwart von Wasser wirke, daß nicht nur eine Sättigung der Luft, sondern eine gewisse Übersättigung derselben notwendig sei, daß also nicht mit Formaldehydgasen oder verdampften Formalinlösungen gearbeitet werden, sondern, daß die letzteren noch mit der 3- bis 4fachen gleichzeitig zu verdampfenden Menge Wasser verdünnt werden müßten.

Gleichzeitig gab Flügge einen relativ einfachen Verdampfungsapparat und vor allem auch die Methode an, durch Einleiten von Ammoniakgas nach der Desinfektion den Formaldehydgeruch

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Nürnberg, am 8./6. 1906.

augenblicklich zu beseitigen. Die Angaben Flügges haben sich in der Praxis alsbald allgemein bewährt, die Formaldehyddesinfektion ist zum Teil schon obligatorisch eingeführt, und was noch mehr ist, während Flügge in seiner Publikation das Volkswort zitieren konnte: „Zweimal desinfiziert werden, ist so gut wie einmal abbrennen“, ist heute die Wohnung desinfektion nach Infektionskrankheiten geradezu populär geworden.

Es konnte natürlich nicht ausbleiben, daß, trotzdem sich die Flüggesche Methode absolut bewährt hat, an einer Verbesserung derselben von verschiedensten Seiten gearbeitet wurde, denn dieselbe wies drei Fehler auf;

der eine besteht in der Notwendigkeit, einen, besondere Vorkenntnisse erfordern, relativ teuren Apparat anwenden zu müssen,

der zweite in der Erfordernis, zur Verdampfung des Formaldehyds bedeutende Mengen Spiritus in einem verschlossenen und nicht kontrollierbaren Raum zu verbrennen, wodurch die Verwendung in manchen Fällen kaum möglich ist, und im übrigen nach den Angaben von Meyer und Wolpert tatsächlich bei Anwendung zu großer Spiritusmengen Entzündungen herbeigeführt worden sind,

der dritte darin, daß die Verdampfung der großen Flüssigkeitsmengen mittels einfachen Spiritusbrenners naturgemäß nur langsam vor sich geht, während schon Schepelowski vor längerer Zeit eine bedeutende Erhöhung der Einwirkungskraft der Formaldehyddämpfe bei schneller Verdampfung aus einer Retorte gegenüber der einfachen Verdunstung konstatiert, und auch neuerdings Steinitz, ein Schüler Flügges, die These aufstellt, daß von zwei Apparaten derjenige die besten Desinfektionsresultate mit der gleichen Formaldehydmenge erzielt, der diese Menge in der kürzesten Zeit in den zu desinfizierenden Raum bringt²⁾. Zur Erzielung dieses letzteren Effektes wurden nicht nur stark wirkende Lampen, die naturgemäß den Fehler der Feuergefährlichkeit in höherem Grade besitzen, empfohlen, sondern auch eine plötzliche Verdampfung des Formaldehyds

mittels in die Lösung geworfener glühender eiserner Bolzen (Krell), kettenförmiger Heizkörper (Springfeld) oder glühender Schamottesteine, wie sie Flügge selbst empfiehlt, bewirkt. Da diese Körper selbst nur $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an Formaldehyd verdampfen können, und die Erwärmung größerer Stein- oder Eisenmassen zur Rotglut sich nicht allzu leicht bewerkstelligen lassen dürfte, kann dieses Verfahren naturgemäß nur als Aushilfsmethode in Betracht kommen.

Ich glaube nun in der Lage zu sein, ein Verfahren vorzuführen, welches den genannten Forderungen entspricht: Beseitigung jeder Feuergefahr, rapide Entwicklung der Formaldehyddämpfe und gleichzeitige

Entwicklung der zur Übersättigung der Luft notwendigen Wassermenge. Dies Verfahren hat noch dazu den Vorzug einer verblüffenden Einfachheit, indem man nur nötig hat, ein bestimmtes trockenes, Autan genanntes Pulver in einem beliebigen Gefäß mit Wasser zu übergießen und — die Desinfektion ist eingeleitet.

Dieses Autan-pulver besteht aus einem Gemische von polymerisiertem Formaldehyd und Metall-superoxyden in einem bestimmten Verhältnisse. Mischt man beispielsweise Baryum-superoxyd mit der gleichen Menge Paraform, so erhält man, wie sich denken läßt, ein völlig inertes Ge- menge, da ja beide Substanzen an sich



äußerst reaktionsträge Körper sind. Übergießt man die Mischung jedoch mit etwa der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so zeigt sich nach wenigen Sekunden eine beginnende Gasentwicklung; dieselbe wird stärker und stärker, es tritt lebhafte Schaumbildung ein, und plötzlich steigt die Reaktionsmasse unter lebhafter Temperaturerhöhung in dem Gefäß hervor und siedet unter Ausstoßung dichter Dämpfe von Formaldehyd und Wasser aus demselben heraus. Noch prägnanter zeigt sich der Einfluß des Wassers als Vermittler dieser eigenartlichen Reaktion, wenn man Strontium-superoxydhydrat, welches bekanntlich große Mengen Hydratwasser enthält, mit Paraform vermischt. Diese Mischung erhitzt sich spontan nach etwa 1 Minute, und plötzlich steigen aus dem trockenen Pulver formaldehydhaltige Wasserdämpfe auf.

Auf den ersten Blick wird man sagen, daß diese Reaktion ein Analogon ist zur bekannten Entwick-

²⁾ Z. f. Hyg. u. Inf.-Krankh. 5, 475 (1905).

lung von Formaldehyd aus Paraform mittels ungelöschten Kalkes. Dies ist aber ein Irrtum. Denn einerseits beruht bei letzterer Reaktion die Formaldehydentwicklung lediglich auf einer Vergasung durch die beim Löschen des Kalkes frei werdende Hitze und zeigt sich infolgedessen nur bei Anwendung großer Kalkstücke mit sehr wenig Wasser, wobei ein Teil des Formaldehyds vergast, die größte Menge aber verzuckt wird, während bei Anwendung von Kalkpulver eine Einwirkung kaum stattfindet, und andererseits tritt diese Entwicklung von Formaldehyd aus Paraform mittels der Superoxyde auch bei Gegenwart von sehr viel Wasser und zwar je nach den Arbeitsbedingungen ohne jede oder unter sehr geringer Wärmeentwicklung ein.

Übergießt man beispielsweise ein Gemisch von 3 g Paraform und 6 g Baryumsuperoxyd mit 500 ccm Wasser, so tritt bereits nach kurzer Zeit ohne jede Temperatursteigerung eine lebhafte Gasentwicklung auf, und wenn man nach ca. 5 Minuten eine Formaldehydbestimmung³⁾ des Filtrats anfertigt, so konstatiert man, daß zwischen 80—85% des Paraforms als freier Formaldehyd vorhanden sind. Wendet man nur 250 ccm Wasser an, so ist die Entwicklung stärker, es tritt geringe Erwärmung um etwa 10°, d. h. stärkere Oxydation ein, und man findet nur 60—65% Formaldehyd in der Lösung. Bei Anwendung von 100 ccm Wasser sind nach 5 Minuten zwar nur ca. 40—50% Formaldehyd vorhanden, man erhält jedoch infolge der stärkeren Erwärmung auf 35—40° eine lauwarme, ca. 1½-prozentige gebrauchsfertige Formaldehydlösung, die sich zur Desinfektion der Instrumente, Hände usw. vorzüglich eignet. Noch günstiger wird die Ausbeute an Formaldehyd, wenn man in sehr starken Verdüngungen arbeitet, wie dies z. B. zur Trinkwassersterilisation nötig sein würde, wobei man naturgemäß statt des Baryumsuperoxyds das ungiftige Strontiumsuperoxyd anwenden wird. Ein Gemisch von 1 g Paraform und 3 g Strontiumsuperoxydhydrat auf 1 Liter Wasser ergab nach einer Stunde die Umwandlung von fast 100% des angewandten Paraforms in freien Formaldehyd bei völliger Abtötung aller Bakterien im Wasser. Ähnlich wie diese beiden verhalten sich auch die anderen alkalischen Superoxyde und aus diesen abzuleitende Salze, wie beispielsweise das Natriumperborat, $Na_2B_4O_8 \cdot 10H_2O$, welches, im Gegensatz zu den Superoxyden, mit Paraform und Wasser nach Zusatz von wenig Alkali eine völlig klare, im wesentlichen nur Borax enthaltende Formaldehydlösung gibt, die naturgemäß zur medizi-

nischen Verwendung hervorragend geeignet ist. Ebenso verhalten sich Magnesium- oder Calciumsuperoxyd und selbst das Natriumsuperoxyd, welches das Paraform sofort unter explosionsartigen Feuererscheinungen verbrennt, läßt sich dieser Reaktion dienstbar machen, wenn man seine Wirkung durch indifferente Zusätze, wie beispielsweise von Pottasche, mäßigt. Trägt man in ein solches Gemisch nach Zugabe von Wasser Paraform ein, so erhält man sofort die typische Reaktion mit Gasentwicklung, und es kann somit als allgemeine Regel aufgestellt werden, daß alle alkalisch reagierenden Superoxyde bei Gegenwart von Wasser imstande sind, Paraform usw. zu entpolymerisieren, und daß gleichzeitig der entstandene Formaldehyd zum Teil aus der Flüssigkeit ausgetrieben wird.

Diese letztere Eigenschaft ist besonders eigenartig und zeigt sich sogar beim freien Formaldehyd. Übergießt man Baryumsuperoxyd mit gewöhnlicher Formaldehydlösung, so tritt zunächst keine Gasentwicklung, sondern nur Erwärmung, d. h. Oxydation ein; dann aber beginnt eine Gasentwicklung unter Freiwerden von Formaldehyddämpfen, und darauf tritt ebenfalls eine heftige Reaktion ein, welche jedoch, wie ich nachstehend ausführen werde, zu Desinfektionszwecken nicht ohne weiteres ausreicht.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß hierbei der Formaldehyd durch die in Lösung gehenden Erdalkalihydroxyde resp. -salze gewissermaßen aus seiner Lösung ausgespalten wird, und die Austrreibung desselben durch die starke Gasentwicklung noch beschleunigt wird. Diese Gase bestehen neben Formaldehyd hauptsächlich aus Sauerstoff, welcher also aus dem Superoxyd frei wird und nur zum geringen Teil oxydierend wirkt. Es verläuft also hier die Reaktion absolut anders, wie man annehmen und wie man aus dem quantitativen Verlauf der Formaldehydbestimmung nach Blank und Finken bei einer schließen sollte; es entsteht nicht ausschließlich ameisensaures Salz und Wasserstoff, sondern diese nur zum Teil, in der Hauptsache dagegen Formaldehydgas und freier Sauerstoff.

Wie kommt nun diese Reaktion zustande? Die Antwort ist: durch Katalyse! Dies beweist folgender Versuch: Übergießt man etwa 5 g Paraform in einem hohen Zylinder mit 100 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, so tritt nicht die geringste Reaktion ein; das Paraform setzt sich allmählich zu Boden. Setzt man nun kubikzentimeterweise Natronlauge hinzu, so beginnt sofort eine außerordentlich lebhafte, zu Schaumbildung führende Gasentwicklung, die sehr lange andauert und durch weiteren Zusatz von Natronlauge unter allmählicher Erwärmung bis zum völligen Verschwinden des Paraforms fortgeführt werden kann. Das Aufflammen eines glimmenden Holzspans beim Einbringen in die Öffnung des Zylinders erweist das Gas sofort als reinen Sauerstoff, welcher allerdings bei fortschreitender Reaktion mit Wasserstoff und Formaldehydgas gemischt ist, so daß beim Anzünden Knallgasexplosionen stattfinden. Es tritt

³⁾ Bei Ausführung dieser Bestimmung muß, um das Austreiben des Formaldehyds in Gasform zu verhindern, ein Umrühren möglichst vermieden werden. Nach dem Eintragen des Gemisches in die entsprechende Wassermenge läßt man die Reaktion ohne Umrühren vor sich gehen, titriert nach fünf Minuten, macht mit Kalilauge stark alkalisch und läßt mit bedeutendem Überschuß $1/10$ -n. Jodlösung 10 Minuten stehen. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit $1/10$ -n. Thiosulfat titriert. 1 ccm $1/10$ -n. Jodlösung = 1,5 mg Formaldehyd.

also zweifellos durch den Formaldehyd bzw. das Paraform eine Katalyse des Wasserstoffsperoxyds bzw. der Metallsperoxyde ein, und anscheinend wird durch das Alkalihydroxyd *in statu nascendi* das Paraform entpolymerisiert.

Ist die Reaktion an sich schon merkwürdig, so ist die explosionsartige Heftigkeit ganz besonders bemerkenswert, mit welcher sie verläuft, wenn man relativ geringe Mengen Wasser anwendet, und ist es dies Verhalten speziell, welches man zur Wohnungsdesinfektion benutzen kann. Unter den von mir in Gemeinschaft mit dem Bakteriologen, Herrn W e s e n b e r g, ausgearbeiteten Mischungsverhältnissen zwischen Paraform und Superoxyd wird beim Übergießen dieses „Autan“gemisches mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser die Reaktion nach kurzer Zeit so heftig, daß nicht nur das Paraform vergast, sondern fast die Gesamtmenge Wasser, die den Forderungen F l ü g g e s entsprechend das Vierfache des Formaldehyds beträgt, in Dampfform in die Luft gewirbelt wird und sich momentan im ganzen Raum verteilt. Nach den Versuchen von W e s e n b e r g genügt 1 kg dieser Paraformmischung mit 1 Liter Wasser nicht nur, um einen Raum von 30 cbm Inhalt selbst bei Anwesenheit von sehr resistenten Bakterien (Staphylokokken) sicher zu desinfizieren, sondern auch eine solch andauernde Wasserübersättigung der Luft herbeizuführen, daß das Hygrometer erst nach längerer Zeit unter den Sättigungspunkt geht. Da gerade dieses die Hauptbedingung eines vollen Erfolges ist, läßt sich Formaldehydlösung an Stelle des Paraforms deshalb nicht verwenden, weil man, abgesehen von der Oxydation eines großen Teiles des Formaldehyds vor Eintritt der Reaktion, durch dieselbe zu wenig Wasserdampf erhält, bzw. bei Zugabe der richtigen Wassermenge, also bei Verdünnung eines Literes Formalin auf vier Liter, überhaupt keine Verdampfung mehr eintritt. Abgesehen von dieser sicheren Erfüllung der F l ü g g e schen Bedingungen besitzt das Paraformgemisch noch den Vorteil, in fester Form anwendbar, leicht transportabel und in Form von Tabletten und Tafeln komprimierbar zu sein. In dieser Form hat es sich speziell zur Desodorierung von Räumen, und in Pulverform insbesondere auch zu solcher von Leichen bereits bewährt und dürfte in dieser Richtung noch vielfacher Anwendungsweise fähig sein, wie beispielsweise zur Desinfektion von Gegenständen (Stoffen, Kleidern, Briefen, Büchern), die man nicht benetzen will. Sein Hauptwert liegt aber auf dem Gebiete der Wohnungsdesinfektion, die es ermöglicht, ohne Anwendung von Feuer, ohne Benutzung eines Apparates eine Desinfektion von Wohn- und Krankenzimmern und auch von solchen Räumen vorzunehmen, in welchen die Anwendung F l ü g g e scher Apparate kaum möglich war, wie in Schränken, Fuhrwerken, Eisenbahn-coupés oder Räumen mit leicht brennbarem Inhalt. Vor allem aber dürfte die neue Methode überall sich leicht Eingang verschaffen, wo Desinfektionsapparate, wie sie ja jetzt in jeder Großstadt eingeführt sind, nicht vorhanden sind, so in kleineren Städten, Dörfern, Landhäusern und einsamen Gehöften usw. Dort dürfte man nunmehr von der Anschaffung eines Desinfektionsapparates abssehen

können und die Autanmischung anwenden, zu deren Benutzung nichts gehört, als ein großer Eimer und eine Kanne Wasser, und welche noch vor allem den Vorzug hat, *in folge der intensiven, in wenigen Sekunden verlaufenden Verdampfung*, den Formaldehyd in solcher Konzentration im Raum zu verteilen, daß eine spätere Verdünnung der Gase durch etwaige Undichtigkeiten nicht mehr in Frage kommt, und man vom Verkleben und Verstopfen der Türritzen, Fensterritzen, Schlüssellochern usw. absiehen kann. Da außerdem die Verwendung einer Ammoniakbombe in den meisten Fällen unnötig sein dürfte, weil beim Einbringen von Salmiak in den alkalischen Rückstand genügende Mengen Ammoniak frei werden, um den größten Teil des Formaldehydes zu binden, dürfte die Autanmethode das denkbar einfachste Formaldehyddesinfektionsverfahren darstellen.

Über die Addition von Alkali an Indigo.

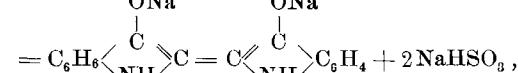
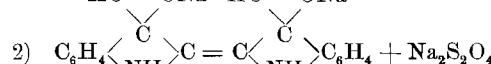
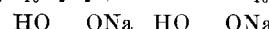
(Siebente Mitteilung über Indigofärberei.)

Von A. B i n z.

(Eingeg. d. 15./6. 1906.)

Neutrales, indigodisulfossaures Natrium ist, wie A. W a l t e r und ich gezeigt haben¹⁾, imstande, Natrium- und Calciumhydroxyd zu addieren. Hieraus und aus anderen Tatsachen, die sich beim Studium der Indigoreduktion ergeben hatten²⁾, insbesondere der Reduzierbarkeit von Indigo durch eine Zinkanode, schlossen wir auf folgenden Reaktionsverlauf in der Küpe:

Zunächst bilden sich um die Farbstoffpartikelchen Schichten von Natronindigo oder Kalkindigo; diese verlieren bei der Reduktion Sauerstoff, gehen als Indigeweißsalze in Lösung und werden stetig wieder erneut und reduziert, bis die Gesamtmenge des Farbstoffes umgesetzt ist. Demgemäß wären z. B. die Reaktionen in der Hydrosulfitküpe folgende:



was sich leicht auch auf die Zinkstaubküpe und die Ferrosulfatküpe übertragen läßt.

Die erste dieser Gleichungen ist nun durch ein in der Folge angemeldetes Patent³⁾ der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k in erfreulicher Weise gestützt worden; in ihm werden

¹⁾ A. B i n z und A. W a l t e r, Chem. Industr. **26**, 248 (1903); Z. f. Farb.- u. Textilind. **2**, 435 (1903); diese Z. **17**, 40 (1904).

²⁾ A. B i n z, Z. f. Elektrochem. **5**, 103 (1898). A. B i n z und F. R u n g, diese Z. **13**, 428 (1900).

³⁾ D. R. P. 158 625 vom 26./10. 1903.