

1908, das in der Juristischen Wochenschrift wiedergegeben ist. In dem Rechtsstreit, der durch dieses Urteil des Reichsgerichts beendet ist, handelte es sich um eine Klage seitens des Arbeitgebers auf Zahlung einer Vertragsstrafe und um eine Widerklage seitens des Angestellten auf Zahlung einer zugesicherten Tantième. Die Einzelheiten dieses Rechtsstreites sind für die vorliegende Betrachtung ohne Belang. Ich möchte hier nur das wiedergeben, was ich in dem Urteil des Reichsgerichts über die Ehrenwortsklausel finde. Das Urteil äußert sich über diesen Punkt etwa folgendermaßen:

„Die Ehre als ideales Gut bildet einen Teil des Persönlichkeitsrechts des Menschen, sie ist eine Grundlage seiner Existenz. Daraus folgt, daß sie nicht ohne weiteres in vermögensrechtlichen Beziehungen zugunsten anderer verwendet werden kann, weil hier nicht vergleichbare Werte in Betracht kommen. Den Reichsgesetzen ist auch ein Verbot der Verwendung der Ehre zur Sicherung von Vermögenswerten keineswegs prinzipiell fremd, wie (allerdings in anderer Beziehung als der hier vorliegenden) die §§ 302, 302b St. G. B. dastun. Irgend ein ideales oder persönliches Moment aber, welches die Bindung des Beklagten an seine Verpflichtungen mittels des Rechtsgutes der Ehre zu rechtfertigen geeignet sein könnte, ist nicht hervorgetreten. Der dem Revers zugrundeliegende Vertrag ist einfach der typische Vertrag des Gewerbeunternehmers mit einer der in § 133a G. O. genannten, mit höheren technischen Dienstleistungen betrauten Personen (Chemiker). Jener Revers in Verbindung mit dem Vertrag aber läßt den fundamentalen Unterschied zwischen der finanziellen Stellung des Klägers als Mitglied der Großindustrie und der des Beklagten, der zur Verwertung seiner wissenschaftlichen Kenntnisse und technischen Fähigkeiten lediglich auf seine Geistes- und Körperkräfte angewiesen ist, scharf hervortreten. Man kann auch nicht mit dem Satz: „Ein Mann, ein Wort“ operieren, denn von diesem Standpunkte aus wären alle Bestimmungen des B. G. B. über nichtige Rechtsgeschäfte verneinend erledigt.“

Ist sonach der Revers als die persönliche Freiheit übermäßig beschränkend aus § 138 Abs. 1 B. G. B.³⁾ nichtig, so kann er auch nicht aus 133 Abs. 1 G. O. aufrecht erhalten werden.“

Das Reichsgericht hat also einen derartigen Vertrag mit der Ehrenwortsklausel für nichtig erklärt.

In einem anderen Falle hat unlängst das Oberlandesgericht Köln (Entscheidung vom 17./6. d. J.) einen Vertrag, in dem ein Oberingenieur sich einer Konkurrenzklausel unter Abgabe seines

³⁾ § 138 B. G. B. lautet folgendermaßen: Ein Rechtsgesetz, das gegen die guten Sitten verstößt, ist nichtig.

Nichtig ist insbesondere ein Rechtsgeschäft, durch das jemand unter Ausbeutung der Notlage, des Leichtsinns oder der Unerfahrenheit eines andern sich oder einem Dritten für eine Leistung Vermögensvorteile versprechen oder gewähren läßt, welche den Wert der Leistung dergestalt übersteigen, daß den Umständen nach die Vermögensvorteile in auffälligem Mißverhältnisse zu der Leistung stehen.

Ehrenwertes unterwarf, als gegen die guten Sitten verstoßend und deshalb nichtig erklärt. „Es verstoße gegen die guten Sitten, zur Sicherung der Einhaltung einer Verpflichtung, welche für den bindenden Teil mit rechtserheblichen Folgen verbunden war, die Verpfändung des Ehrenwortes zu fordern und zu geben.“

Ich möchte hier nochmals auf den oben angeführten Vortrag von Alexander-Katz hinweisen, dessen Ausführungen sich vollkommen mit den in dem Reichsgerichtsurteil enthaltenen Sätzen decken:

„Die Ehre ist das heiligste Gut, über das verfügt werden kann. Es kann deshalb nicht als zulässig angesehen werden, sie für die Erfüllung rein gewerblicher Verpflichtungen zu verpfänden. Ganz ausgeschlossen erscheint dies aber, wenn die Verpfändung in Bausch und Bogen für die Erfüllung eines auf Jahre hinaus geschlossenen Dienstvertrages und gar für die Geheimhaltung des Inhalts des Vertrages erfolgt. Hier liegt eine höchst leichtsinnige Verfügung über die Ehre vor. Ein solches Ehrenwort zu fordern, zu geben oder anzunehmen, verstößt in gleicher Weise gegen die Grundsätze der guten Sitte und des Anstandes. Das Ehrenwort muß zu heilig sein, als daß es zur Sicherung gewerblicher Verpflichtungen herabgewürdigt wird.“

Aus diesen Erwägungen heraus ist es auch zu verurteilen, wenn — wie ich von geschätzter Seite höre, trifft dies besonders häufig zu — in Verträgen die Einhaltung der Karezverpflichtung außer durch eine Konventionalstrafe usw. auch noch durch Abverlangung des Ehrenwortes sichergestellt werden soll. Die Ehre, das idealste Gut des Einzelnen, darf nicht mit vermögensrechtlichen Beziehungen verquickt werden, sie darf nie dazu dienen, Vermögenswerte zu sichern.

Alexander-Katz schließt seine Ausführungen mit der Forderung, daß die Ehrenwortsklausel gesetzlich unter Strafandrohung verboten werden sollte. Ich glaube, daß nach meinen vorstehenden Ausführungen sich wohl alle Kollegen diesem Wunsche anschließen werden, und ich würde es als recht zweckmäßig begrüßen, wenn der neugeschaffene soziale Ausschuß, der allerdings auf der diesjährigen Hauptversammlung schon recht große Aufgaben zugewiesen erhalten hat, sich auch mit dieser Frage der Ehrenwortsklausel einmal beschäftigen würde.

Über das Desinfektionsmittel „Autan“ und seine chemische Wertbestimmung.

(Mitteilung aus dem Untersuchungsamt der Stadt Berlin.)

Von G. FENDLER und W. STÜBER.

(Eingeg. den 1./7. 1908.)

Einführung.

Gelegentlich der Untersuchung einer Reihe von Desinfektionsmitteln, mit der das Amt beauftragt war, stellte sich der Mangel an einem brauchbaren Verfahren zur chemischen Wertbestimmung des Autans heraus.

Unter der Bezeichnung „Autan“ wird seit etwa zwei Jahren von den „Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld“ ein „Formaldehydpräparat zur selbsttätigen Desinfektion und Desodorierung von Aufenthalts- und Aufbewahrungsräumen“ in den Handel gebracht. Das Autan ist ursprünglich ein pulverförmiges Gemisch von polymerisiertem Formaldehyd und Bariumsuperoxyd. Ein solches in bestimmtem Verhältnis hergestelltes Gemisch hat, wie Mischungen von Paraform mit Metallsuperoxyden überhaupt, die Eigenschaft, beim Übergießen mit wenig Wasser fast momentan unter starker Wärmeentwicklung und Ausstoßung von reichlichen Mengen Formaldehyd- und Wasserdampf heftig zu reagieren. A. Eichengrün¹⁾, der Entdecker dieser Reaktion, erklärt ihr Zustandekommen durch Katalyse.

Das Autanverfahren besitzt gegenüber den älteren Verfahren der Raumdesinfektion manche Vorzüge; diese bestehen vor allem darin, daß keine Apparate erforderlich sind und Feuersgefahr ausgeschlossen ist. Es liegt bereits eine reichliche Literatur über das Autan vor, jedoch fast ausschließlich von bakteriologischer Seite. Zu den Autoren, welche auf die Notwendigkeit hinweisen, auch die chemische Seite der Autanuntersuchung zu bearbeiten, gehören B. Proskauer und H. Schneide²⁾. Die Urteile über die Brauchbarkeit des Autans als Desinfektionsmittel gehen vielfach auseinander. Der Zweck vorliegender Arbeit ist es nicht, die Desinfektionswirkung des Autans zu prüfen, sondern vielmehr ein einfaches und brauchbares Verfahren zu seiner chemischen Wertbestimmung bekannt zu geben. Das Bedürfnis nach einem solchen ist ein dringendes. Laut Ministerialerlaß vom 25. April 1908 ist das Autanverfahren den übrigen Verfahren der Formaldehyddesinfektion gleichgestellt. Eine Anzahl größerer Gemeinden hat bereits mit der Einführung des Autanverfahrens begonnen. Eine Kontrolle des Präparates ist daher unbedingt erforderlich. Von anderer Seite wird mit der Einführung des Autanverfahrens gewartet, bis es möglich ist, das Autan in seiner Wirksamkeit ständig zu kontrollieren. Eine solche Kontrolle kann nicht ausschließlich durch den Bakteriologen erfolgen, da die bakteriologische Wertbestimmung einen großen Aufwand an Zeit, Material und Arbeitskraft erfordert. Grundlegende bakteriologische Untersuchungen über die Brauchbarkeit des Autanverfahrens zur Raumdesinfektion haben auch nur dann praktischen Wert, wenn mit ihnen eine chemische Wertbestimmung des Inhaltes der zu den Versuchen dienenden Autanpackungen einhergeht. Nur so kann ermittelt werden, ob unbefriedigende Desinfektionsergebnisse auf Fehler in der Versuchsanordnung oder auf die jeweilige Zusammensetzung des Autans zurückzuführen sind.

Hat der Bakteriologe einwandsfrei festgestellt, daß eine bestimmte Autanmenge von einer bestimmten, chemisch festgestellten Wirksamkeit ausreicht, um einen bestimmten Rauminhalt zu desinfizieren, so ist unseres Erachtens für die weitere

Kontrolle nur die chemische Untersuchung notwendig. Solange diese den gleichen Wirkungswert ergibt, ist logischerweise anzunehmen, daß auch die desinfizierende Wirkung des untersuchten Präparates die gleiche ist, wie sie ursprünglich bakteriologisch festgestellt wurde. Voraussetzung ist natürlich, daß die Desinfektionsversuche stets in vorgeschriebener Weise sachgemäß durchgeführt werden.

Die chemische Wertbestimmung des Autans hat sich auf zwei Punkte zu erstrecken. Es ist festzustellen:

1. welche Menge an gasförmigem Formaldehyd aus einer bestimmten Menge Autan unter stets gleichbleibenden, den praktischen Verhältnissen nahekommenen Bedingungen entwickelt wird?

2. welche Menge Wasserdampf gleichzeitig entwickelt wird.

Der zweite Punkt ist fast so wichtig wie der erste, da nach Flügge und Schloßmann Formaldehyd nur bei Gegenwart von ausreichenden Mengen Wasserdampf wirkt.

Einige Versuche zur chemischen Wertbestimmung des Autans sind in der Literatur bereits mitgeteilt. Ehe wir auf dieselben eingehen, wollen wir jedoch eine nähere Beschreibung des Autans und seiner Anwendungsweise geben.

Das Autan kommt in Packungen verschiedener Größe, welche je für die Desinfektion eines bestimmten Rauminhaltes (20, 40, 60 cbm usw.) berechnet sind, in den Handel. Die Verpackung besteht in einer viereckigen Blechbüchse, die zwei Beutel aus steifem Papier enthält. In dem einen befindet sich das Autan, in dem anderen der „Ammoniakentwickler“³⁾. Der Desinfektionsprozeß gestaltet sich in der Weise, daß man das Autan in ein Gefäß (am zweckmäßigsten hölzerner Waschkübel, fugendichte Kiste, niedriges Faß) schüttet, welches annähernd so groß ist, daß sein Literinhalt dem Inhalt des zu desinfizierenden Raumes an Kubikmetern entspricht. Das Autan wird dann mit einer bestimmten, in der als Verpackung dienenden Blechbüchse abgemessenen Menge Wasser von Zimmertemperatur übergossen, worauf man gut durchräht, den Raum verläßt und die Tür schließt. Nach einigen Minuten setzt die bereits erwähnte Reaktion unter heftigem Schäumen der Masse ein; sie dauert nur kurze Zeit (wenige Minuten). Man läßt die Formaldehyd-Wasserdämpfe im allgemeinen ca. 5 Stunden in dem geschlossenen Raum einwirken.

Die Packungen, welche zuerst in den Handel kamen, enthielten das Autan in gemischem Zustande, d. h. in Form des oben erwähnten Gemisches aus Paraform und Bariumsuperoxyd. Diese Verpackungsform war nicht rationell; es hat sich herausgestellt, daß ein derartiges Gemisch mit der Zeit an Wirksamkeit verliert. In den neuen Packungen, wie sie jetzt abgegeben werden, ist der Autanbeutel durch eine Zwischenwand in zwei Abteilungen getrennt, von denen die eine das Paraform, die andere das Bariumsuperoxyd enthält; beide Be-

¹⁾ Diese Z. 19, Heft 33 (1906).

²⁾ Klinisch. Jahrb. 18, Heft 1 (1907).

³⁾ Ein Gemisch von Ammoniumchlorid und Calciumoxyd, welches dazu bestimmt ist, auf Zusatz von Wasser Ammoniak zu entwickeln, um nach beendeter Desinfektion den noch im Raum befindlichen Formaldehyd zu binden.

standteile mischen sich erst beim Ausschütten. Der Inhalt der neuen Packung zeigt auch sonst noch einige Unterschiede gegenüber dem alten Autan⁴⁾. Es ist ein Zusatz von Alkalicarbonat gemacht worden, welcher bewirkt, daß die Reaktion nicht wie früher plötzlich, sondern erst nach einigen Minuten eintritt, so daß man in Ruhe das Autanwasser-gemisch umrühren kann und den zu desinfizierenden Raum nicht fluchtartig zu verlassen braucht. Ferner ist die Gesamtmenge des Autans erhöht worden. Endlich ist die Menge des zuzusetzenden Wassers herabgemindert und auf 80% des Autans bemessen worden.

Was nun die Reaktion selbst betrifft, deren Eintritt, wie schon erwähnt, nach E i c h e n g r ü n auf Katalyse zurückzuführen ist, so tritt bei derselben natürlich nicht sämtliches im Autan als Paraform enthaltenes Formaldehyd in Wirksamkeit. Ein großer Teil wird oxydiert, und zwar in der Hauptsache zu Ameisensäure; ein anderer, wie wir später schen werden, verhältnismäßig geringer Anteil, verbleibt unverdampft im Reaktionsrückstande. Will man daher die Wirksamkeit des Autans feststellen, so muß man als Ziel im Auge behalten, den dampfförmig entwickelten Formaldehyd zu bestimmen. Da der Formaldehyd sich zum Teil mit den Wasserdämpfen schnell an den Wänden usw. niederschlägt, so führt eine Formaldehydbestimmung in der Luft des desinfizierten Raumes nicht zum Ziel.

Bereits vorliegende Versuche zur chemischen Wertbestimmung des Autans.

Schon vor etwa Jahresfrist beschäftigten sich B. P r o s k a u e r und H a n s S c h n e i d e r⁵⁾ mit Versuchen zur chemischen Wertbestimmung des Autans. In Ermangelung eines brauchbaren Verfahrens beschränkten die Verff. sich darauf, zur Erzielung von Vergleichswerten abgewogene Autanmengen, mit verschiedenen Mengen Wasser im Kolben zu zerlegen und den in der wässerigen Flüssigkeit enthaltenen Formaldehyd zu bestimmen. Dieser von den Verff. selbst als Notbehelf angegebene Ausweg sollte nach ihrer Angabe dazu dienen, orientierende Vergleichswerte zu erhalten; die Resultate spiegeln jedoch nicht die praktischen Verhältnisse wieder.

Je nach der angewandten Wassermenge ist die Reaktion nämlich eine mehr oder weniger heftige; dementsprechend findet auch eine mehr oder weniger weitgehende Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure statt, womit eine geringere oder größere Ausbeute an Formaldehyd einhergeht. Entsprechende Versuche hat schon E i c h e n g r ü n⁶⁾ angestellt; er sagt hierüber folgendes:

„Übergießt man beispielsweise ein Gemisch von 3 g Paraform und 6 g Bariumsuperoxyd mit 500 g Wasser, so tritt bereits nach kurzer Zeit, ohne jede Temperatursteigerung eine lebhafte Gasentwick-

⁴⁾ E i c h e n g r ü n: „Über die Verstärkung der Autanwirkung“. Vortrag auf dem V. internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie. (Siehe u. a. das Referat in der Pharm. Zentralh 1907, 976.)

⁵⁾ Klin. Jahrb. 18, Heft 1 (1907).

⁶⁾ Diese Z. 19, Heft 33 (1906).

lung⁷⁾ auf, und wenn man nach ca. 5 Minuten eine Formaldehydbestimmung des Filtrates 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 40—50% Formaldehyd vorhanden, man erhält jedoch infolge der stärkeren Erwärmung auf 35—40° eine lauwarme ca. 1½%ige gebrauchsfähige Formaldehydlösung, die sich zur Desinfektion der Instrumente, Hände usw. vorteilhaft eignet. Noch günstiger wird die Ausbeute an Formaldehyd, wenn man in sehr starken Verdünnungen arbeitet....“

Ähnliche Versuche stellten wir in folgender Weise an: Je 5 g Autan⁸⁾ wurden im Maßkolben mit Wasser von Zimmertemperatur zu verschiedenem Volumen aufgefüllt (1 l, 500 ccm, 250 ccm, 100 ccm, 50 ccm). Nach 1/2 oder 1 Stunde wurde filtriert. Im Filtrat wurde der Formaldehydgehalt nach der weiter unten näher beschriebenen Jodmethode bestimmt. Die so erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle I.

T a b e l l e I.

Verhältnis von Autan ⁹⁾ zu Wasser	Das Filtrat enthält Formaldehyd in Prozenten des angewendeten Autans		Das Filtrat enthält Formaldehyd in Proz. des im angewandten Autan als Paraform enthalt. Formaldehyds	
	nach 1/2 stünd. Einwirkg.	nach einstünd. Einwirkg.	nach 1/2 stünd. Einwirkg.	nach einstünd. Einwirkg.
5 : 1000	14,58	17,72	54,65	66,42
5 : 500	13,74	13,76	51,50	51,57
5 : 250	15,47	11,94	57,98	44,75
5 : 100	14,68	9,37	55,02	35,12
5 : 50	7,24	5,09	27,14	19,08

Diese Zahlen zeigen, daß nicht nur die Menge des Wassers, sondern auch die Einwirkungsdauer desselben bei den beschriebenen Versuchen von Einfluß ist. In sehr verdünnten Lösungen nimmt die Formaldehydmenge mit der Zeit zu, während sie in konzentrierteren, offenbar durch die Oxydationswirkung noch vorhandenen Bariumsuperoxyds, abnimmt¹⁰⁾. Jedenfalls haben die so erhaltenen Werte für die praktische Beurteilung des Autans kaum irgendwelchen Wert.

Einen anderen Weg zur Wertbestimmung des Autans schlug C h r i s t i a n¹¹⁾ ein. Seine Versuche zielen dahin, die Menge und Zusammensetzung des vom Autan gelieferten Dampfgemisches festzustellen. Verf. verfuhr folgendermaßen: Das Autan wurde in einen gewogenen Literkolben gegeben, in dessen doppelt durchbohrten Stopfen

⁷⁾ Wasserstoffentwicklung (Anm. d. Verf.).

⁸⁾ Aus Nr. I der in Tabelle V näher beschriebenen Packungen.

⁹⁾ Das verwendete Autan enthält 26,68% Formaldehyd in Form von Paraform.

¹⁰⁾ Ein Teil des Verlustes ist auch auf das Entweichen von Formaldehyd aus der heißen Lösung zurückzuführen.

¹¹⁾ Hygienische Rundschau 17, 587 (1907).

ein Hahntrichter und ein Gasableitungsrohr eingeführt war. Letzteres führte zu drei hintereinander geschalteten, mit Wasser beschickten Waschflaschen. Nachdem der geschlossene Hahntrichter mit der zu verwendenden Wassermenge gefüllt war, wurde durch Saugen am Ableitungsrohr der letzten Waschflasche ein geringer Minderdruck erzeugt, und durch vorübergehendes Öffnen des Hahnes das Wasser zum Autan fließen gelassen. Durch Umschwenken wurde für genügende Mischung des Kolbeninhaltes gesorgt. Es trat Aufschäumen unter starker Erhitzung ein bei gleichzeitiger stürmischer Gasentwicklung, deren Heftigkeit sich an der Zahl der Gasblasen in der Waschflasche beurteilte. Sobald die Gasentwicklung nachließ, und ein Minderdruck im Kolben eintrat, wurde eine große Menge Luft (etwa 20 l) durch den Apparat gesaugt. Alsdann wurde der Autankolben gewogen und durch Subtraktion seines jetzigen Gewichtes von der Summe des leeren Kolbens, des Autans und angewandten Wassers die Menge des verdampften Wassers + Formaldehyd ermittelt. Da das Gewicht des verdampften Formaldehyds nur verhältnismäßig gering ist, ließ Verf. es bei der Berechnung der verdampften Wassermenge außer Betracht. Die Menge des in den drei Waschflaschen aufgefangenen Formaldehyds bestimmte Verf. nach Seyewitz und Gibello¹²⁾. Die Versuche variierte er in bezug auf die Größe der Gefäße, die Menge des Wassers in den Auffanggefäßern usw. Die von Christian so erhaltenen Resultate sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Autan ¹³⁾ g	Wasser ccm	Formaldehyd in mg			Summe Formaldehyd berechnet auf 1 kg Autan g		
		1. Flasche	2. Flasche	3. Flasche			
1	10	9	165	0	0	165	16,5
2	15	14	450	0	0	450	30,0
3	20	18	600	10	0	610	30,5
4	40	36	1000	5	0	1005	25,1
5	30	27	630	0	0	630	21
6	20	20	582	10	0	592	29,6
7	30	28	643	20	0	663	22,1
8	20	18	480	0	0	480	24
9	10	9	171	0	0	171	17,1
(heiß)							
10	20	18	516	30	0	546	27,3
11	30	27	537,6	Spuren	0	540	18
12	20	18	345,6	Spuren	0	350	17,5

Die verdampfte Wassermenge fand Christian zu 18—24% des angewandten Wassers.

Versuche, welche wir selbst unter Innehaltung der Christianischen Versuchsanordnung anstellten, lieferten die in Tabelle III wiedergegebenen Resultate¹⁴⁾.

¹²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **10**, 375 (1905).

¹³⁾ Es handelt sich um die alte Packung des Autans.

¹⁴⁾ Verwendung fand Autan aus Nr. IV der in Tabelle V näher beschriebenen Packungen.

Tabelle III.

Autan g	Wasser ¹⁵⁾ ccm	Formaldehyd in mg			Summe	Formaldehyd berechnet auf 1 kg Autan g	
		1. Flasche	2. Flasche	3. Flasche			
1	10	7,15	108,8	1,7	0	110,5	11,05
2	10	7,15	63	1,1	0	64,1	6,41
3	20	14,3	762	7,1	0,8	769,9	38,50
4	20	14,3	769,5	7,1	0	776,6	38,83

Wir konnten somit, ebensowenig wie Christian selbst, nach diesem Verfahren befriedigende Resultate erhalten. Es hat dies seine Ursache in verschiedenen Gründen. Zunächst wird sich stets eine nicht unbeträchtliche Menge Wasserdampf an den Wandungen des Entwicklungskolbens kondensieren¹⁶⁾. Das Kondenswasser enthält natürlich beträchtliche Mengen Formaldehyd, welche so in die Reaktionsmasse zurückgelangen und der Bestimmung teilweise entgehen. Ein anderer Grund ist darin zu suchen, daß bei der Verwendung von großen Glasgefäßen als Zersetzungsbekälter für kleine Autanmengen eine beträchtliche Menge Reaktionswärme von dem Gefäß absorbiert wird, wodurch die Verdampfung des Formaldehydwassergemisches beeinträchtigt wird. Ferner muß die Stärke der Reaktion auch dadurch beeinflußt werden, daß sie in dem Kolben unter einem gewissen Überdruck vor sich geht. Größere Autanmengen geben unter diesen Umständen befriedigendere Resultate als kleinere. Trotzdem bleiben auch die so erhaltenen Formaldehydmengen nicht unbeträchtlich hinter den unter praktischen Verhältnissen erhaltenen zurück.

Wesenberg¹⁷⁾ hat Versuche angestellt, welche den Christianischen ähneln. Verwendung fanden jedoch Entwicklungskolben von 3 l Inhalt und größere Autanmengen (75 kg pro Versuch). Wesenberg konnte bei diesen Versuchen feststellen, daß die zu erwärmende Glasmenge von direktem Einfluß auf das Resultat ist. (Siehe Tabelle IV.)

Tabelle IV.

Gewicht des Entwick- lungs- kolbens g	Ange- wendete Autan- menge g	Ange- wendete Wasser- menge g	Gewichts- verlust (Wasser und Formal- dehyd) g	Ent- wickelter Formal- dehyd auf 1 kg Autan berechnet g
			g	
200	75	60	30	38,4
350	75	60	29	35,5
466	75	60	27	30,0

Von der Voraussetzung ausgehend, daß eine analytische Bestimmung des tatsächlich aus dem

¹⁵⁾ Es wurde für die betreffende Packung vorgeschriebene Wassermenge verwendet.

¹⁶⁾ Wir haben daher auch von einer Feststellung des Wasserverlustes nach diesem Verfahren abgesehen.

¹⁷⁾ Briefliche Mitteilung.

Autan unter praktischen Verhältnissen entwickelten Formaldehyds eine Unmöglichkeit sei, hat H. Strunk¹⁸⁾ den Ausweg eingeschlagen, eine indirekte Bestimmung vorzunehmen. Wie schon oben erörtert wurde, wirkt das Bariumsuperoxyd auf das Paraform nicht nur als Katalysator, sondern auch als Oxydationsmittel. Ein Teil des bei der Reaktion gebildeten Formaldehyds entweicht mit den Wasserdämpfen, ein geringerer bleibt unverdampft im Reaktionsrückstande, ein großer Teil wird oxydiert. Nach Strunks Feststellung geht die Oxydation fast ausschließlich nur bis zur Ameisensäure, so daß sich der oxydierte Formaldehyd beinahe sämtlich als ameisensaures Salz im Rückstande findet. Strunk glaubt den Nachweis erbracht zu haben, daß eine Oxydation des Paraforms zu Kohlensäure bei dem Autanverfahren, sofern sie überhaupt stattfindet, nur ganz unbedeutend sein kann. Oxalsäure, deren Bildung theoretisch nicht ausgeschlossen wäre, war nicht nachzuweisen.

Strunk versuchte nun, durch die Bestimmung der Ameisensäure festzustellen, wieviel von dem angewendeten Paraform verloren gegangen war. Seine Arbeitsweise soll hier wörtlich wiedergegeben werden:

„Die neue Autanpackung enthält in den für 20 cbm Raum bestimmten Büchsen 700 g Bariumsuperoxyd und 280 g Paraformgemisch. In einer gut durchgemischten Probe des letzteren, die auch zu den späteren Versuchen über die Menge des vergasten Formaldehyds benutzt wurde, betrug der Gehalt an Aldehyd 85,1% des Paraformgemisches. Der Glührückstand wurde zu 8,12% ermittelt. Es werden mithin für das Autanverfahren 11,9 g Paraform auf 1 cbm Raum verbraucht. Zur Ermittlung des Formaldehyds, der hieraus nutzbar gemacht wird, wurde die für 1 cbm Raum anzuwendende Menge benutzt, das sind 14 g Paraformgemisch und 35 g Bariumsuperoxyd. Wenn auch die Möglichkeit zugegeben werden muß, daß große Autanmengen für den Verlauf der Reaktion und besonders für die Wasserverdampfung günstiger sind als kleine, so hat der Versuch mit diesem doch auch direkt praktische Bedeutung, weil das Autan ja nicht nur für große Räume, sondern auch für Schränke, Droschen und ähnliches empfohlen wird. Die Ausführung des Verfahrens wurde in hohen Bechergläsern vorgenommen, die zur Verhinderung zu schneller Abkühlung mit Tüchern umwickelt waren. Als die Reaktion beendet war, wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit konz. Phosphorsäure in Lösung gebracht. In dieser Lösung konnte der noch vorhandene Formaldehyd zu 0,3 g bestimmt werden. Die direkte Bestimmung der Ameisensäure wurde durch den Formaldehyd gestört, und es war deshalb nötig, sie durch Destillation mit strömendem Wasserdampf abzutreiben. Hierzu waren ca. 5 l Destillat erforderlich, in dem die Ameisensäure mit Bromlauge nach Rupp ermittelt wurde.“

Diese Darstellung zeigt einige Unklarheiten, auf welche wir jedoch nicht eingehen wollen. Ein solches indirektes Verfahren kann nur als Notbehelf

gelten, da es eine ganze Anzahl von Fehlerquellen einschließt. Außerdem ist die Methode zu umständlich, um für eine regelmäßige praktische Kontrolle der Zusammensetzung des Autans Anwendung finden zu können.

Einen Fehler bei der Berechnung seiner Resultate hat Strunk begangen, indem er vergessen hat, den im Rückstand enthaltenen Formaldehyd abzuziehen. Strunk berechnet z. B. bei seinem Versuch I folgendermaßen:

Aldehyd
14 g Paraformgemisch enthielten
11,91 g
Im Rückstand werden gefunden 13,74
Ameisensäure
8,96 g
Es sind mithin entwickelt worden
2,95 g
für 1 cbm Raum.

Wie wir oben zitierten, hatte Strunk im Reaktionsrückstande noch 0,3 g Formaldehyd gefunden, welche von dem Resultat abzuziehen sind. Auch bei den anderen beiden von ihm ausgeführten Versuchen, in denen er 2,85 g und 2,66 g Formaldehyd für 1 cbm Raum fand, hat Verf. diese Korrektur nicht angebracht. Es ist jedoch notwendig, bei jedem Versuch diese für die Desinfektion verloren gegangene Aldehydmenge zu bestimmen und in Abzug zu bringen, umso mehr, als ihre Menge wechselnd zu sein scheint, wie aus den beiden folgenden von uns ausgeführten Versuchen hervorgeht:

Wir zersetzen je 50 g Autan¹⁹⁾ nach Strunks Angaben in mit Tüchern umwickelten Bechergläsern. Nach einer Viertelstunde wurde der Reaktionsrückstand mit Wasser aufgenommen und im Filtrat der Formaldehyd bestimmt. Es wurden gefunden bei

Versuch 1	0,56 g Formaldehyd
„	2 0,42 g „

Die Menge des verdampften Wassers bestimmte Strunk nur bei Versuchen im Großen mit 3,4 kg Autan, indem er den Reaktionsrückstand wog und sein Gewicht + dem des entwickelten Formaldehyds von dem des angewandten Autans und Wassers abzog. Er fand in einem Falle 8,8 g, im anderen 13,7 g verdampftes Wasser für 1 cbm Raum.

Eigene Versuche zur chemischen Wertbestimmung des Autans.

Ein Verfahren zur chemischen Wertbestimmung des Autans kann nur dann brauchbare und vergleichbare Ergebnisse liefern, wenn die Versuchsanordnung den bei der praktischen Autandesinfektion herrschenden Verhältnissen nach Möglichkeit gleicht. Vor allen Dingen ist auf die folgenden beiden Punkte Wert zu legen:

1. muß ein aus schlechteitendem Material bestehendes Entwicklungsgefäß von möglichst geringem Gewicht gewählt werden.

2. muß verhindert werden, daß von dem einmal entwickelten Formaldehyd-Wasserdampfgemisch kondensierte Anteile wieder in das Entwicklungsgefäß zurückgelangen, oder wie bei dem Christiaischen Versuch in demselben verbleiben.

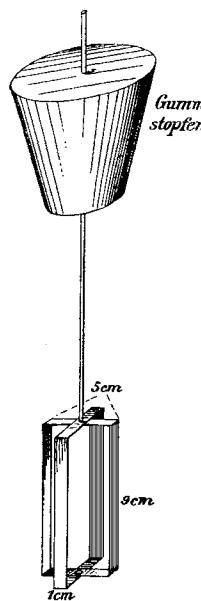
Um diesen Bedingungen zu genügen, wählten wir als Entwicklungsgefäße die im Handel überall

¹⁸⁾ „Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militärärztwesens“, Heft 38; „Arbeiten aus den hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen“, S. 65 ff. (Berlin 1908.)

¹⁹⁾ Aus Nr. IV und VI der in Tabelle V näher beschriebenen Packungen.

erhältlichen „Taschentrinkbecher aus wasserdichtem Zellstoff“, welche in ein größeres, gewissermaßen den zu desinfizierenden Raum repräsentierendes, geschlossenes Gefäß eingehängt werden. Die Versuchsanordnung, welche wir schließlich als die geeignete feststellten, ist folgende:

a) Apparatur: Den zu desinfizierenden Raum repräsentiert ein Säureballon von etwa 75 l Inhalt mit möglichst weiter Öffnung (ca. 55 mm). Als Verschluß des Ballons dient ein Gummistopfen, durch dessen enge Bohrung gut schließend ein Eisendraht von ca. 3 mm Dicke und 60 cm Länge geführt ist²⁰⁾. Der Draht trägt an seinem unteren Ende einen aus zwei sich rechtwinklig kreuzenden Rahmen von Zinkblech hergestellten Apparat, dessen Dimensionen aus der Abbildung ersichtlich sind.



b) Verfahren: Wie bereits erwähnt wurde, enthält jede Autanpackung einen Papierbeutel mit zwei Abteilungen, in deren einer sich das Paraformgemisch befindet, während die andere das Bariumsuperoxyd enthält. Man stellt das Gewicht des Inhalts jeder dieser beiden Abteilungen gesondert fest und erfährt so das Verhältnis, in welchem die beiden Komponenten zu mischen sind. Der Inhalt jeder der beiden Abteilungen ist für sich gut durchzumischen, ehe die für den Versuch dienende Probe entnommen wird.

Man mißt ferner aus, wieviel Wasser die Büchse bis zu der als „Maß für die Wassermenge zur Formaldehydentwicklung“ bezeichneten Marke faßt. So erfährt man die für den Gesamtinhalt des Autanbeutels vorgeschriebene Wassermenge und kann daraus berechnen, wieviel Wasser zur Zersetzung der bei dem Versuch dienenden 5 g Autan erforderlich ist.

Ein Beispiel möge das Gesagte erläutern:

der Autanbeutel enthält:

Paraformgemisch 720 g
Bariumsuperoxyd 1520 g

die Büchse faßt bis zur Marke:

Wasser 1600 g.

Es verhält sich mithin Paraformgemisch : Bariumsuperoxyd wie 720 : 1520 oder wie 1 : 2,11. In diesem Verhältnis mischt man für jeden Versuch frisch in einer Reibeschale eine kleine Menge Autan, wovon 5 g für den Ver-

²⁰⁾ Da durch das häufige Hin- und Herschieben des Drahtes allmählich eine Erweiterung der Bohrung und so ein Undichtwerden des teuren Gummistopfens eintreten kann, wählt man zweckmäßig einen Stopfen mit weiter Bohrung, in welche man einen kleinen, jederzeit auswechselbaren Gummistopfen mit enger Bohrung einführt.

sich verwendet werden. Die zur Zersetzung dieser 5 g erforderliche Wassermenge berechnet sich wie folgt:

$$1600 : 2240 \text{ } ^{21)} = x : 5$$

d. h. es sind in diesem Falle 3,6 ccm Wasser notwendig.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

Einer der oben erwähnten Trinkbecher²²⁾ wird nebst einem später als Rührer dienenden dünnen Holzstäbchen gewogen. Man nimmt die Wägung am besten derart vor, daß man den Becher in ein Becherglas setzt und dieses mitwägt, da man beim Zurückwägen des feuchten Bechers später zur Schonung der Wage eines Untersatzes bedarf.

5 g des frisch gemischten Autans werden in den gewogenen Trinkbecher gegeben. Man läßt aus einer graduierten Pipette die berechnete Menge Wasser (in unserem Beispiel 3,6 ccm) hinzulaufen, mischt mit dem Holzstäbchen, das man auch während des Versuchs in dem Becher beläßt, gut um und setzt letzteren in den wie oben beschrieben mit dem Gummistopfen verbundenen Apparat aus Zinkblech.

Der mit 3 l Wasser (genau gemessen) beschickte Ballon wird sofort mit dem Gummistopfen verschlossen, und der durch letzteren führende Eisendraht so weit in den Ballon hineingeschoben, daß der Becher mit dem Autangemisch sich ungefähr 10 cm oberhalb der Wasseroberfläche befindet. Nach kurzer Zeit geht die Reaktion vor sich. Man überläßt nun das Ganze 5 Stunden sich selbst. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Draht so weit herausgezogen, daß der Trinkbecher sich dicht unter dem Stopfen befindet, und man schwenkt nun den Ballon einige Minuten um seine Vertikalachse, um etwa noch nicht vom Wasser absorbierte Formaldehyddämpfe in Lösung zu bringen²³⁾. Der Stopfen mit dem daranhängenden Apparat wird dann entfernt²⁴⁾ und sofort durch einen nicht durchbohrten Stopfen ersetzt. Man schüttelt nun den Inhalt des Ballons einige Minuten kräftig durch und bestimmt dann den Gehalt der in dem Ballon enthaltenen Formaldehydlösung nach der Jodmethode in folgender Weise:

„150 ccm der aus dem Ballon entnommenen (im ganzen 3 l betragenden) Formaldehydlösung werden in einer Glasstopfelflasche mit 30 ccm einer ca. $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge und 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung versetzt. Man läßt unter öfterem Umschütteln 5 Minuten stehen (die Flüssigkeit muß dann noch deutlich gelb gefärbt sein) und gibt

²¹⁾ Das ist die Summe von Paraformgemisch und Bariumsuperoxyd (720 + 1520).

²²⁾ Da die Becher, wie sie in den Handel kommen, für den vorliegenden Zweck etwas zu groß sind, verkleinert man sie, indem man einen ca. 2 cm breiten Streifen von dem oberen Rande abschneidet. Für jeden Versuch dient natürlich ein neuer Becher. (Preis pro Dutzend ca. 0,30 M.)

²³⁾ Es bedarf hierbei keiner großen Vorsicht, um zu verhindern, daß der Wasserinhalt des Ballons mit dem Becher in Berührung kommt.

²⁴⁾ Ein geringer Überdruck, der sich beim Öffnen des Ballons bemerkbar macht, ist auf die bei der Reaktion entwickelten Gase, Wasserstoff und Kohlensäure, zurückzuführen.

hierauf 40 ccm einer ca. $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure hinzu. Nach einer halben Stunde, während welcher man die gut verschlossene Flasche öfters schüttelt, wird der Jodüberschuß in üblicher Weise mit $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,0015 g Formaldehyd. Multipliziert man die so gefundene Formaldehydmenge mit 20, so erhält man die aus 5 g Autan entwickelte Menge Formaldehyd.“

Um die Menge des verdampften Wassers festzustellen, wägt man den Papierbecher zurück. Der Gewichtsverlust (d. i. die Summe der Gewichte des leeren Bechers + des 5 g Autan + des zugesetzten Wassers abzüglich des jetzigen Bechergewichtes kann ohne großen Fehler als die Summe des verdampften Wassers + Formaldehyd angenommen werden. Zieht man von dieser Summe die wie oben ermittelte Menge

des verdampften Formaldehyds ab, so erhält man die Menge des verdampften Wassers.

Aus den so gefundenen Werten läßt sich leicht berechnen, welche Mengen Formaldehyd- und Wasserdampf von dem Inhalt der betreffenden Autanpackung für 1 cbm Raum entwickelt werden. Auf jeder Packung ist der Rauminhalt angegeben, für welchen dieselbe bestimmt ist. Dividiert man die in der Büchse enthaltene Autanmenge (Summe von Páraformgemisch und Bariumsuperoxyd) durch die angegebene Anzahl Kubikzentimeter, so erhält man die für 1 ccm bestimmte Menge Autan. Da die von 5 g Autan entwickelten Mengen Formaldehyd und Wasserdampf bekannt sind, so ergibt sich die weitere Berechnung von selbst.

Es seien nun zunächst einmal in der Tabelle V die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate wiedergegeben.

Tabelle V.

Nr.	Die Packung ist bestimmt für cbm Raum	Die Packung enthält:		Die vorgeschriebene Wassermenge beträgt ccm	Die Menge des entwickelten Formaldehyds beträgt:		Die verdampfte Wassermenge beträgt:	
		Paraform-gemisch	Barium-superoxyd		in Prozenten des Autans	in g für 1 cbm Raum	in Prozenten des verwendeten Wassers:	in g für 1 cbm Raum
I	20	290	588	700	4,77	4,68	2,10	2,06
					4,74	4,80	2,08	2,11
					4,74	4,77	2,08	2,10
					Mittel 4,75	Mittel 2,09		
							44,6	15,6
II	20	275	593	675	4,86	4,86	2,11	2,11
					Mittel 4,86	Mittel 2,11	44,0	45,0
III	40	497	1048	1220	5,59	5,47	2,16	2,11
					5,59		2,16	
					Mittel 5,55	Mittel 2,14	45,1	44,3
IV	60	720	1520	1600	4,50	4,58	1,68	1,71
					4,55		1,70	
V	20	276	591	668	4,61	4,81	2,00	2,08
					4,65		2,01	
					Mittel 4,69	Mittel 2,03	44,7	15,2
VI	40	494	1050	1215	5,50	5,50	2,12	2,12
					Mittel 5,50	Mittel 2,12	46,5	14,1

Wie aus der Tabelle V ersichtlich ist, zeigen die Kontrollbestimmungen bei den einzelnen Autanpackungen so gute Übereinstimmung für den entwickelten Formaldehyd, daß die Methode als eine exakte bezeichnet werden darf. Es fragt sich nun, ob die ermittelten Werte den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, oder ob sie nur als Vergleichswerte aufgefaßt werden dürfen. Wenn wir auch die Versuchsbedingungen in allen Punkten den praktischen Verhältnissen nachgebildet haben, so bleibt doch immerhin der Einwand bestehen, daß möglicherweise bei der Anwendung größerer

Autanmengen, wie sie in der Praxis stattfindet, eine verhältnismäßig größere Wärmekonzentration eintritt, welche vielleicht eine reichlichere Formaldehydausbeute zur Folge hat. Wir halten das für unwahrscheinlich; denn der Wärmeverlust kann bei der Art der von uns verwendeten Entwicklungsgefäße (Papierbecher) nur minimal sein. Bei der praktischen Desinfektion wendet man naturgemäß auch entsprechend größere Gefäße an und schüttelt das Autan nicht auf einen Haufen, sondern verteilt es so, daß die Wärmeverteilung wohl so ziemlich dieselbe sein wird, wie bei den Versuchen im Kleinen.

Wir haben, um zur Klärung dieser Frage beizutragen, mit dem Autan I zwei Versuche unter Anwendung der doppelten Menge Substanz, also mit 10 g ausgeführt und erhielten folgende Werte:

Formaldehyd für 1 cbm Raum

- a) 2,12 g
- b) 2,15 g

Im Mittel: 2,14 g

Wie aus Tabelle V ersichtlich, ergab dasselbe Autan bei Verwendung von 5 g Substanz einen mittleren Wert von 2,09 g. Dieser Unterschied ist so minimal, daß von einem Einfluß der größeren Substanzmenge auf das Resultat nicht gesprochen werden kann. Man darf also wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die nach unserem Verfahren erhaltenen Resultate den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

Wir haben für unsere Versuche die Einwirkungsduer des Wassers auf das Autan auf 5 Stunden bemessen, weil diese Zeit bei der Autandesinfektion im allgemeinen innegehalten wird. Es war jedoch auch von Interesse festzustellen, welche Formaldehydmengen sofort, d. h. bei der ersten heftigen Reaktion entwickelt wird, ferner, welche Formaldehydmenge bei verkürzter Desinfektsduer (3 Stunden) in den Raum gelangt, endlich, ob bei langerer Dauer als 5 Stunden noch wesentliche Mengen Formaldehyd nachentwickelt werden.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurde der Versuch schon nach einer Viertelstunde abgebrochen, und die entwickelte Formaldehydmenge in oben angegebener Weise bestimmt. Es wurden gefunden für:

Autan III.

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 5,48%
- b) 5,02%
- c) 4,97%

Im Mittel: 5,15%

und

Formaldehyd für 1 cbm Raum.

- a) 2,11 g
- b) 1,94 g
- c) 1,91 g

Im Mittel: 1,99 g

Autan V.

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 4,51%
- b) 4,15%
- c) 4,21%

Im Mittel: 4,29%

und

Formaldehyd für 1 cbm Raum

- a) 1,95 g
- b) 1,80 g
- c) 1,82 g

Im Mittel: 1,86 g

Die Kontrollbestimmungen zeigen in diesem Falle keine gute Übereinstimmung, was bei der kurzen Einwirkungsduer auch nicht anders zu erwarten war. Immerhin geht aus den Versuchen hervor, daß der allergrößte Teil des bei fünfstündiger Desinfektion in den Raum gelangenden Formaldehyds sich schon innerhalb der ersten Viertelstunde entwickelt, wie folgende Zusammenstellung, welche die Mittelzahlen enthält, zeigt:

Entwickelte Formaldehydmenge für 1 cbm Raum.

Autan III.

- | | |
|---------------|--------|
| nach 1/4 Std. | 1,99 g |
| „ 5 „ | 2,14 g |

Autan V.

- | | |
|---------------|--------|
| nach 1/4 Std. | 1,86 g |
| „ 5 „ | 2,01 g |

Bei dreistündiger Versuchsdauer wurden folgende Resultate erhalten:

Autan III.

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 5,51 g
- b) 5,54%

Im Mittel: 5,52%

oder:

Formaldehyd für 1 cbm Raum.

- a) 2,13 g
- b) 2,14 g

Im Mittel: 2,14 g

Autan V.

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 4,76%
- b) 4,66%
- c) 4,66%

Im Mittel: 4,69%

oder:

Formaldehyd für 1 cbm Raum.

- a) 2,06 g
- b) 2,02 g
- c) 2,02 g

Im Mittel: 2,03 g

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß bei einer dreistündigen Desinfektsduer dieselbe Formaldehydmenge zur Verdampfung gelangt, wie bei fünfstündiger Dauer (siehe zum Vergleich Tabelle V). Wenn sich auch infolge des verhältnismäßig geringen Zeitunterschiedes eine Differenz in der entwickelten Formaldehydmenge bei drei- und fünfstündiger Einwirkungsduer nicht feststellen läßt, so konnten wir doch durch Versuche von wesentlich langerer Dauer erweisen, daß eine langsame Nachentwicklung von Formaldehyd stattfindet:

Autan I		Formaldehyd in Prozenten des Autans	Formaldehyd für 1 cbm Raum
5stündige Versuchsdauer . . .	4,75	2,09 g	
12 „ „ „ . . .	5,49	2,41 g	
18 „ „ „ . . .	5,78	2,54 g	
48 „ „ „ . . .	6,38	2,80 g	

Autan III		Formaldehyd in Prozenten des Autans	Formaldehyd für 1 cbm Raum
5stündige Versuchsdauer . . .	5,55	2,14 g	
48 „ „ „ . . .	6,42	2,48 g	

Ferner wurde in zwei Fällen nach Beendigung des 5stündigen Versuchs der Autanbecher in eine 2 l fassende mit 200 ccm Wasser beschickte Flasche eingehängt. Das in der Flasche befindliche Wasser enthält nach 18 (24) Stunden 0,90 (0,95%) des Autans an Formaldehyd gelöst.

Einige weitere Versuche mögen beweisen, daß, wie oben bereits ausgeführt wurde, eine genaue Anpassung an die praktischen Verhältnisse notwendig ist, um bei einer analytischen Wertbestimmung des Autans brauchbare Resultate zu erhalten. Ganz besonders Wert ist darauf zu legen, daß nicht nur bei der Wertbestimmung des Autans, sondern auch bei der praktischen Desinfektion geeignete Gefäße von sehr schlechtem Wärmeleitungsvermögen und geringer Masse verwendet werden. Man darf bei der Analyse nur die von uns vorgeschlagenen Papierbecher, bei der Desinfektion nur Holzgefäß oder dgl., nicht etwa Metallgefäß, Steingutgefäß oder dgl. verwenden. Einen wie großen Einfluß die Art des Entwicklungsgefäßes auf die entwickelte Autanmenge ausübt, geht aus folgendem hervor:

In zwei Fällen wurden bei sonst gleicher, wie oben beschriebener Versuchsanordnung an Stelle der Papierbecher Glasgefäß verwendet. Es wurden so bei fünfstündiger Einwirkungsdauer gefunden (Autan I):

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 3,72%
- b) 3,84%

Demgegenüber betrug die Ausbeute bei Verwendung von Papierbeuteln 4,75%.

Eine ebenso wichtige Rolle spielt bei der analytischen Wertbestimmung die Größe des den zu desinfizierenden Raum darstellenden Gefäßes. In möglichster Anpassung an praktische Verhältnisse wählten wir einen Ballon von ca. 75 l Inhalt. Versuche, die wir anstellten, indem wir diesen Ballon durch eine mit 200 ccm Wasser beschickte Flasche von 2 l Fassungsvermögen ersetzten, ergaben wesentlich niedrigere Resultate. Wir verfahren derart, daß wir, um für Ableitung des bei der Reaktion in dem kleinen Gefäß entstehenden starken Druckes zu sorgen, ein System von Absorptionsgefäßen vorschalteten und nach dem Eintritt der Reaktion teils längere, teils kürzere Zeit Luft durchsaugten. Nach 5 Stunden wurde dann der in der 2 l-Flasche und in den Absorptionsgefäßen enthaltene Formaldehyd bestimmt (Autan I).

Es wurden gefunden:

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 3,98%
- b) 3,99%
- c) 3,81%

Also auch in diesem Falle war die gefundene Formaldehydmenge bedeutend geringer als bei geeigneter Versuchsanordnung (4,75%). Wurde bei diesen Versuchen in der 2 l-Flasche der Papierbecher auch noch durch ein Glasgefäß ersetzt, so ging die entwickelte Formaldehydmenge auf 3,27% (3,15%) herunter.

Es bedarf wohl auf Grund dieser Belege kaum noch des Hinweises, daß zur Erzielung richtiger Resultate die von uns oben genau beschriebenen Versuchsbedingungen gewissenhaft einzuhalten sind.

Werfen wir nun wieder einen Blick auf die Tabelle V, so sehen wir, daß bei den Autanpackungen I, II, III, V, VI die für 1 cbm Raum entwickelten Formaldehydmengen keine wesentlichen Abweichungen zeigen. Sie schwanken zwischen 2,03 und 2,14 g, was höchstens eine Differenz von ca. 5% bedeutet. Es beruht dies auf einer nicht ganz gleichmäßigen Beschaffenheit der Autanpackungen, z. T. auch darauf, daß das Maß für die zu verwendenden Wassermengen etwas differiert. Daß die Zusammensetzung nicht ganz gleichmäßig ist, geht schon aus dem Umstände hervor, daß die in Prozenten des Autans berechneten verdampften Formaldehydmengen z. T. wesentliche Abweichungen zeigen (4,75 — 4,86 — 5,55 — 4,65 — 5,50); diese Unterschiede werden jedoch dadurch ziemlich ausgeglichen, daß diejenigen Büchsen, deren Autangemisch geringwertiger ist, mehr Autan enthalten. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der praktischen Beurteilung nur die für 1 cbm entwickelte Formaldehydmenge in Betracht zu ziehen, nicht aber die prozentischen Zahlen.

Auffällig ist dagegen die geringe Formaldehydausbeute bei Autan Nr. IV, welches nur 1,70 g für 1 cbm entwickelt. Hier spielt vielleicht der Umstand eine Rolle, daß die auf der Packung vorgeschriebene Wassermenge zu gering bemessen, d. h. daß die Marke nicht richtig angebracht ist. Es entfallen bei dieser Packung auf 100 g Autan 71 ccm Wasser, dagegen bei den übrigen 79—80 ccm.

Um festzustellen, ob an der wechselnden Formaldehydausbeute vielleicht Unterschiede in der Zusammensetzung der Autankomponenten die Schuld tragen, bestimmten wir sowohl den Gehalt des Bariumsuperoxydes an BaO_2 als auch den Gehalt des Paraformgemisches an Formaldehyd und Asche, sowie an Natriumcarbonat²⁵⁾. Die Resultate finden sich in Tabelle VI.

Aus der Tabelle VI geht hervor, daß wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Komponenten nicht bestehen.

Es hat somit eine Analyse der Komponenten keinen Wert für die Beurteilung des Autans. Allein maßgebend ist vielmehr die Bestimmung der tatsächlich entwickelten Formaldehydmengen.

²⁵⁾ Wie schon oben erwähnt, setzen die Fabrikanten dem Paraform Alkalicarbonat, vielleicht ein Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat zu, um den Eintritt der stürmischen Reaktion etwas hinauszögern.

Tabelle VI²⁶⁾

Autan Nr.	Das Barium-superoxyd enthält BaO ₂	Das Paraform-gemisch enthält Formaldehyd	Das Paraform-gemisch enthält Asche	Das Paraform-gemisch enthält Alkalicarbonat, berechnet als Natrium-carbonat
	%	%	%	%
I	84,82	80,06	9,46	8,81
II	85,84	81,62	8,12	7,63
III	84,90	81,10	8,86	8,22
IV	84,53	83,25	7,94	7,69
V	84,82	80,79	9,12	8,80
VI	84,82	81,95	7,65	7,42

Von Interesse dürfte es sein, daß trotz der wenig abweichenden Zusammensetzung bei den verschiedenen Autanpackungen der Eintritt der stürmischen Reaktion nach dem Übergießen mit Wasser nicht gleichmäßig schnell eintritt. Wir stellten vergleichende Untersuchungen in der Weise an, daß wir je 5 g Autan im Papiertrinkbecher mit der vorgeschriebenen Menge Wasser durchmischten und die Zeitdauer bis zum Eintritt der Reaktion ermittelten.

Es waren erforderlich bei:

Autan I	3 Min.	00 Sek.	bis	3 Min.	20 Sek.
" II	3 " 05 "	3 "	30 "		
" III	1 " 50 "	2 "	00 "		
" IV	3 " 10 "	3 "	20 "		
" V	5 " 00 "	7 "	00 "		
" VI	2 " 00 "	2 "	00 "		

Zum Schluß sei das Ergebnis der Untersuchung einer derjenigen Autanpackungen mitgeteilt, wie sie früher von den Fabrikanten abgegeben wurden, und die jetzt aus dem Verkehr gezogen sind.

Der Autanbeutel enthielt 664 g gemischtes Autan, bestimmt für 20 cbm Raum. Mit der vorgeschriebenen Menge Wasser übergossen, reagierte das Autan sofort heftig, so daß sich der entwickelte Formaldehyd nicht ohne weiteres nach unserem Verfahren bestimmen ließ. Es wurde daher für den Versuch ein Gemisch von 5 g Autan mit je 0,25 g Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat verwendet. Dieses Gemisch reagierte erst nach 2 Minuten.

Es wurden gefunden:

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 3,12%
- d) 3,21%

und

Formaldehyd für 1 cbm Raum.

- a) 1,03 g
- b) 1,06 g

²⁶⁾ Das Bariumsuperoxyd wurde nach der Kaliumpermanganatmethode bestimmt (diese Z. 21, 591 [1908]). Für die Bestimmung des Formaldehydgehalts im Paraform mußte die von Ernst Rüst (diese Z. 19, 138 [1906]) angegebene Methode wegen der Anwesenheit von Alkalicarbonat modifiziert werden. Die von uns für diesen Zweck modifizierte Methode ist am Schluß dieser Arbeit beschrieben.

Demnach sind die neuen Packungen ganz beträchtlich hochwertiger als die alten.

Anhang.

Methode zur Bestimmung des Formaldehyds in Gemischen mit Alkalicarbonaten (z. B. im Paraformgemisch des Autans²⁷⁾).

1,8—2 g des Paraformgemisches werden in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit 70 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Kalilauge (genau gemessen) in Lösung gebracht. Man fügt dann bei aufgesetztem Trichter im Laufe einer Stunde ganz allmählich 10 ccm reines säurefreies 30%iges Perhydrol „Merk“ hinzu. Nach weiterem zweistündigen Stehen erhitzt man zum Kochen und erhält einige Zeit bis zur Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds im Sieden. Die abgekühlte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure (ca. 10 ccm Überschuß) unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator übersättigt. Man verbindet dann den Kolben mit einem gut wirkenden Rückflußkühlrohr und erhitzt zur Entfernung der Kohlensäure ungefähr 10 Minuten zu sehr schwachem Sieden²⁸⁾. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit spült man den Kühlrohr mit 20—30 ccm Wasser nach, entfernt ihn und titriert mit $\frac{1}{1}$ -n. Lauge zurück.

Das Verfahren beruht auf der Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure. Es entspricht mithin 1 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Lauge 0,03 g Formaldehyd. Zu berücksichtigen ist der Alkaligehalt des Paraformgemisches. Man ermittelt ihn durch Titration der Asche von etwa 5 g Paraformgemisch. Diesen in ccm $\frac{1}{1}$ -n. Lauge auf die bei der Formaldehydbestimmung angewandte Substanzmenge berechneten Wert zählt man zu dem Gesamtverbrauch an $\frac{1}{1}$ -n. Lauge (70 ccm + der zurücktitrierten Menge) hinzu, und zieht von dieser Summe die Menge der zugesetzten Schwefelsäure ab. Die Differenz, mit 0,03 multipliziert, ergibt die Formaldehydmenge in der angewandten Substanz.

Beziehungen zwischen Fluorescenz und organischer Chemie.

Von H. LEY-Leipzig.

(Eingeg. d. 1./6. 1908.)

Die Erscheinungen der Fluorescenz haben erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit die Aufmerksamkeit rein chemischer Kreise auf sich gezogen. Daran mag der Umstand schuld sein, daß die hier auftretenden Effekte sich häufig weit weniger dem Auge aufdrängen als die Farbe, vielleicht bestand auch die Meinung, die Eigenschaft lasse sich weit weniger exakt beobachten.

Erst neuerdings hat man festgestellt, daß die Fluorescenz ohne Zweifel bestimmten Stoffklassen

²⁷⁾ Modifizierte Rüst'sche Methode.

²⁸⁾ Starkes Sieden ist zu vermeiden, damit nicht trotz der Rückflußkühlung Ameisensäure verloren geht.