

Vom Werdegang der Formalinindustrie.

Von OSCAR LOEW, München.

(Eingeg. 27./7. 1924.)

Da der Formaldehyd in technischer Hinsicht, in Hygiene und in der Landwirtschaft heutzutage eine große Bedeutung erlangt hat, dürfte sich vielleicht mancher Leser dieser Zeitschrift für die grundlegenden Anfänge dieser Entwicklung etwas interessieren.

Wie bei den Röntgenstrahlen und der Zymase waren auch hier die Anfänge auf einen günstigen Zufall zurückzuführen. Ich hatte im Winter 1885 in der Nähe eines rotglühenden eisernen Ofens eine bedeutende Niederschlagsmenge mit Alkohol ausgewaschen und bemerkte nach kurzer Zeit einen intensiven Aldehydgeruch, den ich natürlich auf die Berührung des abgedunsteten Alkohols mit der glühenden Oberfläche zurückführte. Da ich seit langem gewünscht hatte, in den Besitz größerer Mengen von Formaldehyd zu gelangen, und dieser bisher nach Hofmanns Methode mittels Platin nur in geringer Menge beschafft werden konnte, begann ich Methylalkohol mit Luft gemischt über erhitztes Eisenoxyd zu leiten und erhielt auch weit konzentriertere Lösungen als es nach der Platinmethode möglich war. Bald darauf fand ich jedoch, daß oberflächlich oxydierter Kupferdraht ein noch viel günstigeres Resultat ergab, das allerdings noch etwas verbessert wurde, als Tollens die über den Kupferdraht passierende Luft noch mehr mit Methylalkohol anreicherte, als ich es aus Furcht vor Explosionen zu tun gewagt hatte. Es konnte so der Gehalt des Destillats bis etwas über 40 % an Formaldehyd hinaufgetrieben werden.

Ich konnte nun mit meinen schon früher beabsichtigten Versuchen beginnen und zunächst Formaldehyd als einzigen organischen Nahrungsstoff Bakterien und Schimmelpilzen darbieten, beobachtete aber zu meiner Überraschung, daß er selbst bei einer Verdünnung von 1:10 000 noch als starkes Gift auf diese Organismen wirkte. Weitere Versuche ergaben dann, daß Formaldehydverbindungen, nämlich das sogenannte Hexamethylentetramin und das formaldehydschweflige Natron als einzige organische Nahrung von anspruchsloseren Arten Bakterien und Fadenpilzen wohl als Nahrungsstoff verwendet werden können.

Damals schlug ich auch dem Bakteriologen H. Buchner vor, die Verwendung von Formaldehyd als Desinfektionsmittel bei pathogenen Bakterienarten zu versuchen, und dieser Forscher kam dann zum Resultat, daß Formaldehyd hier ganz vortreffliche Dienste leisten kann. Das war der Anfang der Desinfektion mit Formaldehyd, und bald darauf veröffentlichte auch Trillat eine Reihe von Versuchen, welche die vortreffliche Wirkung des Formaldehyds für antiseptische Zwecke beschrieben.

Was die Kondensation des Formaldehyds zu einer Zuckerart betrifft, so ergaben schon die ersten Versuche, daß bei Anwendung starker Basen nur bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet werden müsse, wegen der großen Zersetzlichkeit des entstandenen Produkts durch selbst sehr verdünnte Lösungen der Basen bei höherer Temperatur. Es ergab sich ferner, daß von den stärkeren Basen der Kalk das günstigste Resultat liefert, und durch andere Basen die Bildung von Methylalkohol und Ameisensäure weit mehr begünstigt wird, wogegen der Kon-

densationsvorgang mehr zurücktritt. — Was die schwächeren Basen betrifft, so ist ein Kondensationsvorgang nicht zu beobachten, mit Ausnahme des Bleioxys, das zwar nur bei höherer Temperatur, aber da in sehr bedeutender Verdünnung noch wirksam ist, so daß schon Kochen mit metallischem Blei, welches ja meist oberflächlich schwach oxydiert ist, hinreicht. Um die Wiederersetzung des Kondensationsprodukts durch das Bleioxyd zu vermeiden, fügte ich schwefelsaure Magnesia bei, wobei das gelöste Bleioxyd keineswegs als Sulfat ausgefällt wurde, sondern eine alkalische Flüssigkeit resultierte¹⁾. Bei dieser Anordnung war die Beimengung einer gährungsfähigen Zuckerart bedeutend größer als bei der Kondensation durch Kalk. Auch sehr langes Kochen mit metallischem Zinn am Rückflußkühler kondensierte hochverdünnte Formaldehydlösung zu einer Zuckerart. Da ich aber später fand, daß das angewandte Zinn bleihaltig war, folgerte ich, daß dieses Blei die Kondensation bedingt hatte.

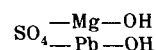
Natürlich prüfte ich sofort, ob Glucose im Kondensationsprodukt vorhanden sei, mußte aber leider deren Abwesenheit konstatieren. Ich hielt anfangs das Kondensationsprodukt für eine einheitliche Zuckerart und nannte sie Formose, aber E. Fischer fand bekanntlich, daß noch ein zweiter Zucker vorhanden sei, den er als i-Fruktose identifizierte, außerdem noch eine sehr geringe Menge einer Pentose. Die Menge jener Fruktose in dem mit Kalk erhaltenen Kondensationsprodukt betrug jedoch im höchsten Falle nur 20 % der Rohformose.

Nicht nur E. Fischer, sondern auch B. Tollens waren durch mein unerwartetes Dazwischenkommen bei ihren Arbeiten nicht angenehm berührt, und ich hatte mit B. Tollens eine Fehde auszufechten. Die Einwände desselben waren allerdings leicht zurückzuweisen. So hatte er unter anderem behauptet, die Formose sei gar kein Zucker, weil sie beim Kochen mit Salzsäure keine Lävulinsäure liefere.

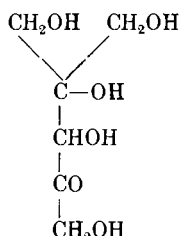
Bemerkenswert sind bei der Kondensation des Formaldehyds mehrere Punkte, nämlich 1., daß das Kali trotz seiner hohen physiologischen Rolle und Bedeutung die Kondensation keineswegs so begünstigt wie Kalk; 2. daß um so mehr Ameisensäure und Methylalkohol aus Formaldehyd entstehen, je mehr dessen Konzentration über 2 % der Lösung ansteigt; 3. daß es trotz vielfach variierten Versuche niemals gelungen ist, eine Aldose als Kondensationsprodukt zu erhalten.

Da das Phenylformosazon einen relativ niederen Schmelzpunkt hat, hat E. Fischer seinerzeit geschlossen, daß die Formose eine verzweigte Kohlenstoffkette besitze, womit meine Beobachtung, daß die Formose ebenso ausgiebig Furfurol liefert wie die Pentosen übereinstimmte. Aus mehreren Tatsachen schloß ich auf die Ketonnatur der Formose, einmal aus den bekannten Farbreaktionen, dann aus der Beobachtung, daß bei noch so vorsichtiger Oxydation niemals eine Säure mit 6 Kohlenstoffatomen erhalten werden kann, sondern eine Spaltung mit Bildung von Oxalsäure und einer Säure mit vier Kohlenstoffatomen stattfindet, ferner daraus, daß Brom (ungleich wie bei Aldosen)

¹⁾ Manches schien darauf hinzuweisen, daß ein basisches Doppelsalz entsteht, vielleicht von der Zusammensetzung:



ebenso langsam aufgenommen wird wie von anderen Ketosen. Aus diesen Beobachtungen folgerte ich, daß der Formose am wahrscheinlichsten folgende Strukturformel zukommt:



Hiernach entsteht die Formose aus zwei Molekülen primär gebildeten Dioxyacetons auf dem Wege der Aldolkondensation. [A. 174.]

Superoxybleiche der Baumwolle.

Vorläufige Mitteilung.

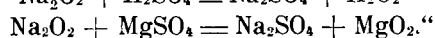
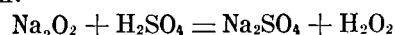
Von Dr.-Ing. E. h. und Dr. phil. nat. h. c.
JOHANNES PFLEGER, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 20./9. 1924.)

In der Literatur ist die moderne, fabrikmäßige Sauerstoffbleiche nicht in der Weise berücksichtigt, wie es deren heutige Bedeutung verlangt. Meist erfolgt die Erwähnung der Natriumsuperoxyd- und Wasserstoffsuperoxydbleiche nur anhangsweise, wie z. B. in den Veröffentlichungen der Farbenfabriken oder nur in ganz gedrängter Form, wie in dem vorzüglichen „Handbuch der Färberei“ von R. Löwenthal, 3. Aufl., 1921. In diesem groß angelegten Werke nimmt die Baumwollbleiche insgesamt 84 Seiten ein, davon die Superoxydbleiche nicht ganz zwei Seiten! In dem ausgezeichneten Spezialwerk von W. Kind, „Das Bleichen der Pflanzenfasern“, wird zwar die Superoxydbleiche ausführlicher behandelt, aber auch dieses, im Jahre 1922 erschienene Buch wird der heutigen Bedeutung der Sauerstoffbleiche nicht mehr in vollem Umfang gerecht, vor allem in bezug auf die ständig an Bedeutung zunehmende Buntbleiche. Diese Feststellung soll natürlich kein Vorwurf gegen das zitierte Buch sein, sondern die Tatsache ist eben eine Folge der rasch fortschreitenden Technik, die sich den Forderungen der Zeit anpassen muß.

Die stiefmütterliche literarische Behandlung der Sauerstoffbleiche wird recht drastisch dadurch illustriert, daß selbst in neuen Publikationen immer wieder solche Bleichvorschriften aufgetischt werden, welche entweder niemals in Benutzung waren oder längst verlassen sind. Einen dauernden Platz in der Literatur haben sich z. B. jene Rezepte gesichert, nach denen Natriumsuperoxydbäder mittels Magnesiumsulfat neutralisiert werden sollen, obwohl in der Praxis kein Mensch mehr an ein solches Verfahren denkt.

In Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. II aus dem Jahre 1915, heißt es S. 663: „Natriumsuperoxyd ist ein sehr beliebtes Bleichmittel für Seide, Wolle, Halbwole, Halbseide, Chappe, Tussah, Stroh, Federn, Haare, Holz, Horn, Knochen, Elfenbein, Borsten, Schwämme u. a. Es läßt sich nicht unmittelbar verwenden, sondern dient immer erst zur Bereitung von Wasserstoffsuperoxyd oder Magnesiumsuperoxyd nach den folgenden Gleichungen:



Unter den aufgezählten 15 Bleichobjekten fehlt Baumwolle, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die Bleiche gebleichter Baumwolle, mit Bleichflotten nach Gleichung I oder II hergestellt, zu teuer käme.

Diese Tatsache wird im Löwenthal „Handbuch der Färberei“, 3. Aufl., Bd. 1, S. 298, mit folgenden Worten zum Ausdruck gebracht: „Diese beiden Bleichmittel liefern schöneres Weiß als Chlorkalk und greifen die Faser weniger leicht durch Bildung von Oxycellulose an, stellen sich aber wesentlich teurer, weshalb sie nur in besonderen Fällen anwendbar sind.“ Diese Sachlage änderte sich gänzlich, als das durch D. R. P. 284 761 der „Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler“ geschützte Verfahren bekannt wurde. Nach diesem Verfahren ist es möglich geworden, Natriumsuperoxyd unmittelbar zu verwenden, und man konnte jetzt dazu übergehen, ungebleichte Rohbaumwolle direkt auf Vollweiß zu bleichen. Das Verfahren hat sich in einem Jahrzehnt in immer steigendem Maße in der Fabrikpraxis eingeführt, und es hat seine volle Konkurrenzfähigkeit erwiesen. Trotz dieser feststehenden Tatsache wird die Superoxydbleiche in der Literatur von Zeit zu Zeit immer wieder einmal abgelehnt. Zuletzt ist das erfolgt in einer Abhandlung von Ristenpart in der Leipziger Monatschrift für Textilindustrie 1924, S. 10 und 11. Dieser Artikel kommt zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Die Superoxydbleiche ist nicht so harmlos für die Baumwolle wie gemeinhin angenommen wird.
2. Die Faserschwächung bleibt nicht bei der Bildung von Oxycellulose stehen.
3. Alkalische und saure heiße Superoxydbäder greifen stärker an als neutrale.
4. Die beste Superoxydbleiche ist die mit Bittersalz.

Im Gegensatz zu diesen Schlußfolgerungen stehen die Ergebnisse staatlicher Prüfungsstellen und die vielfachen Erfahrungen der Fabrikpraxis. Die Ursache für die divergierenden Ergebnisse ist einzig und allein in den verschiedenen Arbeitsweisen zu suchen: mit dem anerkannt guten Bleichmittel kann man je nach dem angewendeten Bleichverfahren gute oder schlechte Bleichresultate erzielen. Hier interessiert lediglich das aktivste Bleichverfahren, nämlich die alkalische heiße Superoxydbleiche. Bei der Arbeitsweise von Ristenpart ist in erster Linie zu bemängeln die übermäßige Flottenmenge und das Fehlen des Stabilisators, beides äußerst wichtige, bei der fabrikmäßigen Bleiche aus ökonomischen und sicherheitstechnischen Gründen genau zu beachtende Faktoren.

In Melliands Textilberichten 1924, S. 181, stellt Heermann die Forderung auf, solche Bleichmittel zu bevorzugen, die sich möglichst ausschließlich auf die Schmutzstoffe und bleichbaren Bestandteile der Faser stützen, ohne letztere selbst dabei anzugreifen. Dieser Forderung ist unbedingt zuzustimmen, es wird jedoch aus den nachfolgenden Erörterungen hervorgehen, daß dieselbe etwas anders formuliert werden muß. In dem zitierten Artikel werden in origineller und zutreffender Weise die Wirkungen der Arzneimittel mit denen der Bleichmittel in Parallele gestellt.

Für die Brauchbarkeit eines Arzneimittels ist ausschlaggebend der sogenannte chemotherapeutische Index, das heißt der Quotient aus $\frac{\text{Dosis curativa}}{\text{dosis toxica}}$, also ein zur

Heilung einer bestimmten Krankheit dienendes Mittel ist um so besser, je kleiner dieser echte Bruch wird, d. h. je kleiner die zur Heilung ausreichende Dosis, und je größer die giftigwirkende Dosis ist. Nun ist aber der chemotherapeutische Index je nach der Anwendungsweise des Pharmakons keine feststehende Größe. Das soll an einem bestimmten Beispiel erläutert werden. Salvarsan — richtig hergestellt — ist bekanntlich ein äußerst wirksames Heilmittel gegen den Erreger der Syphilis, aber die