

sehen will. Die übrigen Argumente aber, welche in jüngster Zeit zu Gunsten beider Formeln geltend gemacht worden sind, besonders die physikalischen und thermochemischen Verhältnisse der Benzolderivate scheinen mir, wie ich in meinem Lehrbuche eingehend erörtert habe, für eine definitive Entscheidung bis jetzt nicht ausreichend.

Chur, 6. Juli 1882.

362. B. Tollens: Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Gleichzeitig mit meiner Mittheilung über ammon-alkalische Silberlösung¹⁾ ist von E. Salkowski²⁾ eine Bemerkung erschienen, in welcher dieser Gelehrte darauf hinweist, dass nach seinen früher publicirten Beobachtungen³⁾ der Rohrzucker in der Wärme in einer mit Ammoniak und Natron versetzten Silberlösung einen Spiegel hervorruft, und in welcher zugleich darauf hingewiesen wird, dass sich in den Versuchen des Autors zweimal Explosion, veranlasst durch die Bildung von Berthollet's Knallsilber, gezeigt hat, sowie dass es auch bei Aufbewahrung meiner ammon-alkalischen Silberlösung leicht zur Bildung von Knallsilber kommen möchte.

Hierzu beeile ich mich, zu bemerken, dass, wenn die Silberlösung so hergestellt und angewandt wird, wie ich angegeben habe, die Bildung von Knallsilber nicht stattfindet, oder (vorsichtiger ausgedrückt) dass ich dies bis jetzt nicht bemerkt habe, denn bei keiner einzigen Reaktion habe ich Explosion u. s. w. beobachtet. Vorschriftsmässig aufbewahrt, d. h. »in einer Stöpselflasche, im Dunkeln«, bildete die Lösung zwar, wie von mir angegeben, einen Absatz, dieser ist aber, wie ich mich davon überzeugt habe, so gut wie reines Silber und keineswegs explosiv gewesen, denn die grössere Menge des Absatzes in meiner Vorrathsflasche gab nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° beim Erhitzen völlig ruhig und ohne die mindeste Verpuffung folgende Zahlen:

0.3175 g gaben 0.3159 g oder 99.5 pCt. geglähtes Silber.

Lässt man jedoch die ammon-alkalische Silberlösung an der Luft in einer Schale verdunsten, so bildet sich eine schwärzliche Haut an der Oberfläche und ein dunkler Absatz am Boden, und in diesen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629.

²⁾ Diese Berichte XV, 1738.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 4, S. 133.

Produkten ist in der That Knallsilber enthalten, denn, wenn man etwas der Haut mit einem Spatel abnimmt, auf Fliesspapier bringt und einer Flamme nähert, oder wenn man Haut und Niederschlag vorsichtig abfiltrirt, auswäscht und trocknet, explodirt beim Erhitzen, beim Drücken mit einem Glasstabe auf Stein, oder auch bei blossem Herausnehmen des Filters die trockne und auch zuweilen die feuchte Masse mit Knacken oder geringem Knall, und es bleibt ein metallisch aussehender Rückstand auf dem durchschlagenen Papier.

Nach dem oben mitgetheilten ist also bei den Verhältnissen des Reagens, wie ich sie angegeben, und bei guter Aufbewahrung keine Gefahr, da jedoch bei fahrlässiger oder auch vielleicht bei sehr langer Aufbewahrung sich Knallsilber haltende Massen bilden können, so ist immerhin Vorsicht am Platze.

Jedenfalls muss entschieden darauf hingewiesen werden, dass man nicht Silberlösung, Ammoniak und Natron *ad libitum* anwenden darf, sondern dass man eine bestimmte Vorschrift befolgen muss und ferner thut man gut, nur geringe Mengen der Silberlösung zu bereiten und sie vor Verdunstung zu schützen¹⁾.

Völlig sicher stellt man sich, wenn man die Componenten der Lösung für sich bewahrt und sie erst von dem Gebrauch im betreffenden Verhältniss (s. u.) mischt, wie man ja auch Fehling'sche Lösung am besten in 2 getrennten Theilen bewahrt²⁾.

Die nach meiner Vorschrift bereitete Silberlösung leistet das wünschenswerthe in Betreff des qualitativen Nachweises der reducirenden Stoffe; in Betreff der Anwendung zu quantitativer Bestimmung von Aldehyden (respektive Zucker u. s. w.) möchte ich folgende zwar noch nicht definitive, aber doch im allgemeinen befriedigende Resultate, welche ich mit Trimethylenoxyd erhielt, geben.

Ich habe gesehen, dass die Reaktion auf die von mir vermuthete Weise vor sich geht, d. h. dass auf 1 Molekül Formaldehyd 2 Atome Silber (und also auf 1 Molekül Trimethylenoxyd 6 Atome Silber) abgeschieden werden, dass jedoch noch zuweilen Unregelmässigkeiten

¹⁾ Eine Flüssigkeit, welche nach den allerdings dürftigen Angaben der Litteratur über Knallsilber geneigt sein könnte, Knallsilber beim Verdunsten zu geben, ist die Liebig'sche ammon-alkalische Glasversilberungsflüssigkeit, welche durch Milchzucker oder Invertzucker reducirt wird (Ann. Chem. Pharm. 98, 132. Suppl. 5, 257), doch erwähnt Liebig nichts darauf sich beziehendes, ebensowenig ist in dem Collectivartikel über Silberspiegel von E. Kopp (Répert. de Chimie appl. I (1858), S. 317 eine derartige Angabe.

²⁾ S. z. B. Rodewald und Tollens, diese Berichte XI, 2077.

eintreten, welche, wie ich hoffe, zu vermeiden sein werden. Zuerst erhielt ich wenig stimmende Zahlen, denn die früher beschriebene Lösung gab Silbermengen, welche nach obiger Rechnung respektive 22.54 bis im besten Falle 88.57 pCt. Formaldehyd entsprechen, und zwar am wenigsten, wenn das verwandte Trimethylenoxyd¹⁾ in Ammoniak gelöst und dann mit Silberreagens versetzt worden war.

Diese mangelhaften Zahlen führten mich dazu, den Ammoniakzusatz auf das geringste Maass zu reduciren, indem ich von Lösungen von 1 Theil Silbernitrat in 10 Theilen Wasser und 1 Theil Aetznatron in 10 Theilen Wasser gleiche Gewichte mischte und Ammoniak tropfenweise zusetzte, bis das Silberoxyd gelöst war²⁾.

Die eben genannte Lösung habe ich zum Theil fertig bewahrt, zum Theil dagegen nur die Componenten bewahrt und also unmittelbar vor dem Gebrauch Silberlösung, Natron und Ammoniak gemischt (s. o.).

Mit dieser Silberlösung erhielt ich Silbermengen, welche zum Theil gut auf das angewandte Trimethylenoxyd passen, denn sie entsprachen resp. 101.54, 101.46, 100.65, 87.16, 100.10 pCt. Formaldehyd.

Das reducirte Silber ist in sämmtlichen bis jetzt von mir überhaupt ausgeführten quantitativen Versuchen, ohne die leiseste Spur von Verpuffung oder Bewegung zu zeigen, beim Glühen ganz ruhig gesintert, indem es seine Farbe aus grau in weiss umwandelte.

¹⁾ Das zu diesen Bestimmungen angewandte Trimethylenoxyd habe ich aus dem früher u. A. zur Dampfdichtebestimmung benutzten Produkte durch Sublimation in zugeschmolzenen Röhren besonderer Form erhalten. Hierbei packt man die Röhren mittelst Asbest so in die eisernen Röhren des Erhitzungsapparates, dass der Inhalt (je 1 g Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das leere Ende der Röhre dagegen ausserhalb befindet, und erhitzt den Apparat langsam auf 180—185°. Die Röhren zeigen nach dem Erkalten keinen Druck, und das sublimirte Trimethylenoxyd löst sich ziemlich leicht vom Glase, wenn man die erkalteten Röhren einmal durch eine Flamme gezogen hat. Als Sublimationsrückstand blieben 1—2 pCt. einer weiss-grauen Masse.

Zu den Analysen wurde das sublimirte Oxymethylen vorher über Schwefelsäure getrocknet, wobei es sein Gewicht, wenn auch recht langsam, doch stetig vermindert.

²⁾ Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, bei quantitativen Aldehydbestimmungen das Ammoniak ganz zu vermeiden, möchte jedoch noch nichts näheres darüber mittheilen.
