

braune, harzige Produkt entstanden sein. — Hoffentlich werden sich dem eingehenderen Studium dieser eigenthümlichen harzartigen Base nicht wirklich so grosse Schwierigkeiten entgegenstellen, wie es vor der Hand den Anschein hat.

Freiburg i/Br., April 1883.

188. B. Tollens: Ueber Rohformaldehyd und Oxymethylen.

(Eingegangen am 9. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen, über welche ich vor längerer Zeit vorläufig berichtete ¹⁾, habe ich fortgesetzt und möchte die bisher erhaltenen an einem anderen Orte ausführlich niederzulegenden Resultate hier kurz mittheilen.

Die Darstellung des Formaldehyds habe ich ungefähr so beibehalten, wie ich sie geschildert habe, nur habe ich in späterer Zeit zwischen das Rohr mit den Platinspiralen und den Kühler noch eine nicht gekühlte Vorlage eingeschaltet, in welcher sich stets nicht unbedeutende Mengen Flüssigkeit niederschlägt (im Durchschnitt 20—21 pCt. des angewandten Methylalkohols). Die Flüssigkeit dieser ersten Vorlage und jene der zweiten (früher einzigen) Vorlage habe ich in zahlreichen Fällen mit ammonalkalischer Silberlösung auf den Gehalt an Formaldehyd geprüft und meist 2—3 pCt. von dieser Substanz in dem Liquidum der ersten und 1—2 pCt. in jenem der zweiten Vorlage gefunden.

Da im Durchschnitt 75 pCt. des Methylalkohols an Destillat gewonnen werden, so wird die Ausbeute an Formaldehyd in den Destillaten $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. des Methylalkohols entsprechen.

Wie von Hrn. Hofmann angegeben und auch von mir schon erwähnt ist, kann man den Gehalt des Rohformaldehyds durch Abdestilliren eines Theiles im Rückstande concentriren, indem nur wenig Formaldehyd in das Destillat geht; so erhielt ich, als ich von 200—250ccm Rohformaldehyd $\frac{4}{5}$ abdestillirte, Rückstände mit 6—11.7 pCt. Formaldehyd.

Die Gewinnung des reinen Formaldehyds oder vielmehr des Oxymethylens durch Verdunsten des Rohformaldehyds muss bei möglichst niedriger Temperatur und mit möglichst vorher concentrirter Flüssigkeit ausgeführt werden, indem sonst zu viel Formaldehyd hierbei verdunstet und auch unter diesen Umständen von dem im verdünnten Rohformaldehyd enthaltenen Oxymethylen kaum $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$, von dem in concentrirteren Flüssigkeiten vorhandenen dagegen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629, 1635, 1828.

nahe $\frac{1}{3}$ fest hinterbleibt. Die oben genannten Destillationsrückstände liessen z. B. bei einem Gehalt

von	4.00 pCt.	0.6—1.2 pCt.
»	7.69 »	2.38 »
»	11.52 »	4.30 »

an Oxymethylen zurück.

Mit reinem sublimirtem Oxymethylen habe ich, wie ich mir vorgenommen hatte, die Bestimmung mit ammon-alkalischer Silberlösung¹⁾ studirt und meine Annahme, dass je 1 Molekül Formaldehyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, bestätigt gefunden.

Ich habe 35—50 ccm der Silberlösung auf 0.1 g Oxymethylen, welches in wenig Natronlauge gelöst war, und auf solche Quantitäten Rohformaldehyd, welche 0.05—0.1 g Formaldehyd enthielten, in Stöpselfläschchen wirken lassen, am folgenden Tage die Lösung durch ein Filter abgossen, das Silber mit wenig Ammoniak digerirt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, geglüht²⁾ und dann auf je 2 Atome Silber 1 Molekül Formaldehyd gerechnet oder das erhaltene Silber durch 7.2 dividirt.

Die beim Oxymethylen auf diese Weise berechneten Zahlen an Formaldehyd schwanken zwischen 93 und circa 120 pCt., und zwar erhielt ich besonders dann zu viel, wenn ich 50 ccm der obigen Lösung verwandte, und es ergab sich, dass ganz ähnlich wie bei Zuckerbestimmungen mit Fehling'scher Lösung auch hier ein grösserer Ueberschuss des Fällungsmittels das reducirte Metall vermehrt. Die besten Zahlen (nahe 100 pCt.) erhielt ich mit 35 ccm der Silberlösung, doch glaube ich, dass auch hier etwas zu viel Silber ausgefallen, der Ueberschuss aber dadurch compensirt ist, dass etwas Oxymethylen sich durch Einwirkung des zum Lösen verwandten Alkalis in nicht reducirende Stoffe umgewandelt hat.

Oxymethylen, welches durch längeres Erwärmen nur in Wasser gelöst war, gab mir mit möglichst wenig Silberüberschuss gefällt, zuweilen etwas mehr als 100 pCt., zuweilen auch zu wenig Silber.

Neben diesen Bestimmungen mit Silberlösung habe ich sowohl in Rohformaldehyd als auch im Oxymethylen den Aldehydgehalt mittelst

¹⁾ Ich habe meist die in diesen Berichten XV, 1830 angegebene Lösungsverwand, d. h.

50 ccm einer Lösung von 1 Th. AgNO_3 in 10 Th. Wasser,

50 ccm » » » 1 Th. NaOH in 10 Th. Wasser,

und nahe 30 ccm Ammoniak von 0.96 spec. Gew. d. h. so viel, dass sich das ausgefallene Silberoxyd eben wieder bei längerem Schütteln löst.

²⁾ Bei keiner einzigen der sehr zahlreichen Operationen hat das Silber irgendwie Neigung zum Verpuffen oder Explodiren gezeigt (siehe diese Berichte XV, 1738, 1828).

Schwefelwasserstoff und Salzsäure als Sulfoformaldehyd bestimmt und bei ersterem nicht unbedeutenden Mindergehalt gegenüber den Silberbestimmungen, bei letzterem einen Gehalt von 93—94 pCt. gefunden.

Es sind somit die analytischen Bestimmungen des Formaldehydes bis jetzt leider keineswegs fehlerfrei, doch reduciren sich die Differenzen bei Bestimmungen des Gehaltes der Rohformaldehyde von gegen 2 pCt. auf höchstens $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ pCt.

Den Schmelzpunkt des rohen Oxymethylens fand ich bei gegen 152° , denjenigen des durch Sublimation gereinigten bei 171 — 172° . Oxymethylen mit Wasser in Berührung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur weder für sich noch nach Zusatz von Alkali Sauerstoff auf.

Das Oxymethylen wandelt sich, wie Butlerow zuerst gefunden, leicht mit Alkalien um, und ebenso empfindlich ist der Rohformaldehyd. Ich habe das Oxymethylen mit Kali, Natron, Baryt in der Kälte, mit Baryt, Magnesia und kohlensaurem Calcium in der Hitze behandelt, stets Umwandlung bemerkt und meist Ameisensäure analytisch bestimmt.

Genau habe ich die Einwirkung der Magnesia studirt, indem ich je 1—2 g Oxymethylen, $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ desselben an Magnesia und 10—15 ccm Wasser auf 130 — 220° erhitzte, wobei mehr oder weniger Färbung eintrat. Aus den so erhaltenen Reaktionsprodukten von 8 g Oxymethylen konnte ich circa $2\frac{1}{2}$ g Methylalkohol abscheiden, ihn in das Jodür umwandeln und letzteres durch den Siedepunkt (41 — 43°) und den Jodgehalt (88.6—89.4 pCt.) bestimmt als Methyljodür erkennen.

Im Rückstande blieb ein Magnesiumsalz, dessen Säure abdestillirt ein Baryumsalz von 59.9 pCt. und 60.5 pCt. Ba lieferte, also Ameisensäure war.

Folglich liefert Oxymethylen mit Magnesia und wohl ebenso mit den Alkalien Ameisensäure und Methylalkohol; die besonders für die aromatischen und einige Fettaldehyde, Furfurol u. s. w. charakteristische Umwandlung in Säure und Alkohol von gleichem Kohlenstoffgehalt findet somit auch beim Formaldehyd statt und wird eine allgemeine sein.

Das neben diesen beiden Producten unter Braunfärbung entstehende Methylenitan habe ich nicht mit reinem Oxymethylen, sondern durch Erwärmen des Rohformaldehydes mit Baryt auf 55 — 60° dargestellt. Es ist, wie ich früher schon angab, ein zum Gummi austrocknender gelber Syrup, der in absolutem Alkohol und zum Theil in Aether löslich ist, sich weder destilliren lässt noch Spuren von Krystallisation zeigt.

Lange über Schwefelsäure und dann 3 Stunden bei 100° getrocknet, gab dieses Gummi Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Kohlenhydrates, $C_6H_{10}O_5$, stimmen.

	Berechnet		Gefunden	
C ₆	44.44	44.10	44.48	44.80 ¹⁾
H ₁₀	6.17	6.63	6.75	6.05
O ₅	49.38	—	—	—

Die Eigenschaften dieses Produktes sind jedoch nicht diejenigen eines der gewöhnlichen Kohlenhydrate, C₆H₁₀O₅,²⁾ denn dasselbe ist optisch inaktiv, gährungsunfähig und löslich in absolutem Alkohol, ferner ist die Reduktionskraft gegen Fehling'sche Lösung, wie ich von neuem constatirte, nur circa 1/4 derjenigen der Glycose, und die Reduktionskraft wird durch Erhitzen mit Säure nicht vermehrt, sondern bleibt unverändert oder aber sie vermindert sich.

Ferner besitzen diese Substanzen nicht die Fähigkeit, mit Salz- oder Schwefelsäure beim Kochen Laevulinsäure zu geben, welche aus Kohlenhydraten bekanntlich auf diese Weise entsteht, denn, als ich das aus 1500 g Rohformaldehyd und 60 g Baryt erhaltene Gummi mit verdünnter Schwefelsäure einige Tage erhitzt hatte, gewann ich aus der von Schwefelsäure befreiten Masse durch Ausschütteln mit Aether und Sättigen des so erhaltenen Syrups mit Zinkoxyd eine freilich recht geringe Menge milchsaures Zink.

	Berechnet	Gefunden
Zn	21.89	22.16 pCt.
H ₂ O	18.18	17.04 »

Eine andere Portion Methylenitangummi gab mit Salzsäure erhitzt, durch Aetherausschüttelung u. s. w. kein krystallisirtes Zinksalz, sondern ein Gummi, in welchem 17.75 pCt. Zink waren, was ebenfalls nicht auf laevulinsaures, aber auch nicht auf milchsaures Zink stimmt. wohl aber auf das Zinksalz einer Dimilchsäure gedeutet werden kann.

Wenn sich die Bildung der Milchsäure weiter bestätigt, ist letztere also aus Formaldehyd durch Synthese (oder aus Oxymethylen durch Umlagerung) gewonnen werden.

Von den früher beschriebenen Krystallen, C₈H₁₈O₆, oder C₈H₁₆O₆³⁾, habe ich trotz aller Bemühungen in zahlreichen Operationen erst in der allerletzten Zeit geringe Mengen wieder erhalten. Ich vermuthete, dass sie aus dem Kautschuk des Apparates stammen und habe deshalb den damals verwandten Kautschuk sowie auch mir von Dr. Trauu

¹⁾ Andere Bereitung.

²⁾ Ein Produkt, welches am Anfange meiner Arbeit und wahrscheinlich in der Kälte aus Rohformaldehyd mit Baryt gewonnen worden war, gab Zahlen, welche nicht auf C₆H₁₀O₅, sondern auf C₈H₁₄O₈ stimmen, nämlich

	Berechnet	Gefunden
C ₈	50.53	49.99
H ₁₄	7.37	7.41
		50.15
		7.36

³⁾ Einen Körper C₈H₁₆O₆ kann man aus 4CH₂O + C₂H₄O componiren.

(Harburger Gummi-Kamm-Compagnie) mit grosser Freundlichkeit gesandten Rohkautschuk untersucht, jedoch leider kein nennenswerthes Resultat bis jetzt erhalten, dagegen habe ich in der allerletzten Zeit, wie oben erwähnt, geringe Mengen der Krystalle aus Rohformaldehyd, welchem ich etwas Acetaldehyd zugesetzt hatte, erhalten und bin beschäftigt, das näher zu prüfen, es deutet diese Bildung darauf, dass in dem Methylalkohol, welchen ich zu den ersten Darstellungen verwandt hatte, noch etwas Aethylalkohol oder ein Stoff, welcher beim Passiren durch den Apparat Aldehyd giebt, enthalten gewesen ist.

Schliesslich möchte ich darauf aufmerksam machen, dass eines der aus Rohformaldehyd enthaltenen Gummis in naher Beziehung zu diesen Krystallen steht, indem seine Zusammensetzung als $C_8H_{14}O_3$ gefunden ist.

189. B. Tollens: Ueber das Verhalten der Dextrose zu ammon-alkalischer Silberlösung.

(Eingegangen am 9. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche habe ich geprüft, wie viel Silber aus ammon-alkalischer Silberlösung durch Dextrose gefällt wird, und gefunden, dass 1 Molekül Dextrose nicht, wie nach dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung (aus welcher sie ca. $2\frac{1}{2}$ Moleküle Kupferoxydul niederschlägt und somit $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff aufnimmt) zu schliessen, 5 oder 6 Atome Silber fällt, sondern wenigstens die doppelte Menge, nämlich 12 oder 13 Atome und somit 6 Atome Sauerstoff aufnimmt, und zwar etwas verschiedene Mengen je nach dem geringeren oder grösseren Ueberschuss der Silberlösung. Bezeichnet man mit 100 die nach dem Verhältniss $C_6H_{12}O_6 : 12 \text{ Ag}$ berechnete Silbermenge, so erhält man aus meinen Versuchen folgende Daten:

Angewandte Menge Silber	Erhaltenes Silber	Verhältniss von 1 Molekül Dextrose : Atomen Silber
104.3	102.44	12.29
111.2	104.55	12.58
119.8	106.75	12.81
115.6	108.00	12.96
134.0	133.25	15.99
176.8	147.39	17.69

*) In diesen Versuchen war noch etwas Natron zugefügt worden.