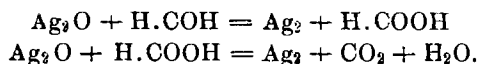


**561. L. Vanino: Ueber die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Silbernitrat bei Gegenwart starker Basen.**

[Mittheil. aus dem Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Formaldehyd scheidet bekanntlich aus Silberlösungen elementares Silber ab; setzt man Ammoniak oder Natronlauge hinzu, so erfolgt die Reaction in kürzester Zeit. Die Wechselwirkung soll sich bei Gegenwart von Ammoniak nach Bechard und Lea<sup>1)</sup> im Sinne folgender Gleichung vollziehen:



Ueber die Vorgänge, welche sich abspielen, wenn man eine mit Natronlauge alkalisch gemachte Formaldehydlösung mit Silbernitrat versetzt, ist bis jetzt nur constatirt worden, dass Silber, auch Gold, Wismuth und Kupfer quantitativ abgeschieden werden.

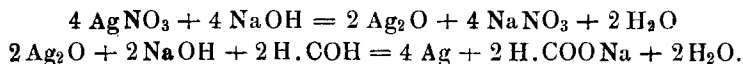
Ueber den Verbrauch des Aldehyds, sowie über den Einfluss von viel oder wenig Lauge bei niedriger oder höherer Temperatur wurden bis jetzt keine weiteren Untersuchungen angestellt.

Im Folgenden sollen einige Beobachtungen hierüber mitgetheilt werden.

Versetzt man eine Silberlösung im Verhältniss 4 Silbernitrat, 6 Natronlauge und 2 Formaldehyd mit den genannten Reagentien, so erfolgt die Abscheidung des Silbers quantitativ.

100 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung	ergaben	1.0800 Silber,	statt	1.0793
50 » » » » »		0.5387 » »		0.539
		» 0.5386 » »		0.539

Das Filtrat des Niederschlages reagirte neutral, gab mit Quecksilberchlorid Calomel, mit Silber bei Erwärmen elementares Silber und mit Mercuronitrat beim Reiben einen weissen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber unter Kohlensäureentwicklung zersetzte. Es lag daher im Filtrat unzweifelhaft Ameisensäure vor. Die Reaction vollzieht sich nach folgendem Formelbild:

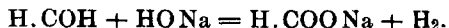


Anders ist nun der Verlauf derselben bei geringerem Zusatz von Natronlauge. Nimmt man nämlich genau so viel Alkalilauge als eben

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anal. Chem. 36, 719.

zum Ausfällen des vorhandenen Silbers nöthig ist, so wird die ursprünglich braun gefärbte Flüssigkeit tiefschwarz unter Bildung von elementarem Silber, jedoch ist die Abscheidung keine vollständige. Das Filtrat schied beim Stehen Silber ab. Das Filtrat, mit Salpetersäure angesäuert und mit Salzsäure gefällt, zeigte einen Silbergehalt von 0.079 mg. Verschiedene Versuche nach dieser Richtung hin führten zu ähnlichen Resultaten, womit constatirt ist, dass die Abscheidung von Silber nur bei einem Ueberschuss von Natronlauge vollständig ist. Zwecks Ermittlung, ob die Reaction eventuell in der Wärme quantitativ erfolgt, wurde nun die Mischung längere Zeit erhitzt; allein auch hier zeigte sich, dass das Silber nicht vollständig abgeschieden wird.

Sind nun endlich die Natronlauge und der Formaldehyd im grossen Ueberschuss vorhanden, so macht sich in kurzer Zeit beim Schütteln eine lebhaft Gasentwicklung bemerkbar. Das sich bildende Gas erwies sich als Wasserstoff<sup>1)</sup>. In Uebereinstimmung mit dieser Beobachtung steht, wie ich bei der Durchsicht der Literatur ersehen habe, die von Löw, welcher diese Erscheinung bei Zusatz von Kupferoxydul beobachtete. Er schreibt<sup>2)</sup>: Wenn man eine etwa 15-procentige Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Natronlauge mischt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine, beim Erhitzen nur eine ausserordentlich geringe Gasentwicklung statt. Wenn man aber zu einem Gemisch sofort etwas Kupferoxydul hinzusetzt, so tritt nach 1—2 Minuten eine äusserst heftige Wasserstoffentwicklung ein. Die Reaction findet ihren Ausdruck durch folgende Formel:



Der Vorgang ist katalytischer Natur. Arbeitet man beim Silber mit ganz concentrirter Lauge und ungefähr 40-proc. Formaldehydlösung, so ist die Reaction eine äusserst lebhaft.

1) Siehe auch Ph. Centralhalle No. 40, S. 53.

2) Diese Berichte 20, 144 [1887].