

288. L. Vanino:

Ueber die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium d. Acad. d. W. München.]
 (Eingegangen am 28. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich eine quantitative Bestimmung des Wismuths mit alkalischer Formaldehydlösung im Verein mit Hrn. F. Treubert mitgetheilt¹⁾), welche sich auf die überaus kräftige Reductionswirkung des Formaldehyds bei Gegenwart von viel Alkali gründet. Es soll nun gezeigt werden, wie die gleiche Thatsache sich zu quantitativen Bestimmungen des Goldes und Silbers in vorzüglicher Weise eignet.

A. Quantitative Bestimmung des Goldes.

Gold mittels alkalischer Formaldehydlösung quantitativ zu bestimmen, ist bis jetzt von keiner Seite versucht worden. In allen gebräuchlichen Lehrbüchern finden wir die Bestimmungen mittels Ferrosulfat bzw. Oxalsäure angegeben. Krüss führte dieselben mit schwefliger Säure aus; J. Volhard benutzte hierzu geschlemmtes Quecksilberoxyd, Fresenius giebt uns in seinem Lehrbuch der quantitativen Analyse eine Methode mit Chloralhydrat an, und endlich empfehlen Cl. Winkler bzw. Lainer die salzaure Hydroxylaminlösung. Ueber die Brauchbarkeit und Genauigkeit dieser Methoden lauten die Angaben sehr verschieden. Krüss behauptet, dass das mit Eisen verunreinigte Gold sehr schwer auszuwaschen sei; gegen die Oxalsäuremethode spricht die lange Zeidauer der Ausführung, und endlich darf nach Winkler die Bestimmung mit schwefliger Säure keinen Anspruch auf unbedingte analytische Genauigkeit erheben. Nach zahlreichen Versuchen hat sich nun Formaldehyd in alkalischer Lösung als ein sehr zuverlässiges Reagens auf Gold gezeigt und kann der einwurffreien Volhard'schen Methode zur Seite gestellt werden.

Formaldehyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam auf Goldlösungen ein, bei Zusatz von Alkali scheidet sich dagegen das Gold in wenigen Secunden aus.

Zum Zwecke der quantitativen Analyse fügt man zu der Goldchloridlösung käufliches Formalin, einige Tropfen Natronlauge und erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbade. Das sich ausscheidende Gold wird nach dem Absitzen abfiltrirt, und das Filtrat zur Sicherheit nochmals mit einer neuen Menge von Formaldehydlösung und Alkali erwärmt. Wenn keine weitere Fällung mehr ein-

¹⁾ Hager's pharm. Centralhalle No. 11.

tritt, so wird das auf dem Filter gesammelte Gold nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Alkohol bei 180° getrocknet oder das Gold durch einfaches, vorsichtiges Glühen in einem Porcellantiegel in metallisches Gold verwandelt.

Die Bestimmungen, bei denen ich mit Absicht in verhältnissmässig verdünnten Lösungen arbeitete, um constatiren zu können, ob Gold sich auch in feinster Vertheilung nach dieser Methode bestimmen lässt, ergaben folgende Zahlen:

Angew. 0.1203 Goldchlorid = 0.0781 Gold = 64.92 pCt.

Gef.	0.0780	»	= 64.83	»
	0.0780	»	= 64.83	»
	0.0779	»	= 64.75	»

Angew. 0.28039 Goldchlorid = 0.181997 Gold = 64.92 pCt.

Gef.	0.1821	»	= 64.94	»
	0.1818	»	= 64.84	»

Angew. 0.89395 Goldchlorid = 0.58026 Gold = 64.92 pCt.

Gef.	0.5800	»	= 64.88	»
------	--------	---	---------	---

Aus diesen Zahlen ersieht man die Brauchbarkeit der Methode.

B. Bestimmung des Silbers mittels alkalischer Formaldehydlösung.

Auch der Gebalt einer Flüssigkeit an Silber lässt sich auf diese Weise in eleganter Weise ermitteln, und da ich auch in dieser Hinsicht keine Angaben finde, so gestatte ich mir kurz nachfolgende Mittheilung.

Formaldehyd wirkt ebenso wie auf Gold äusserst langsam auf eine Silberlösung ein; bei Gegenwart von Alkali, Natronlauge oder Kalilauge erfolgt sofortige Abscheidung von metallischem Silber. Diese Beobachtung veranlasste mich zu prüfen, ob mit genanntem Reagens eine quantitative Bestimmung möglich ist.

Zur Ausführung der Analyse versetzte ich eine Silbernitratlösung mit Natronlauge und Formalin in der Kälte unter tüchtigem Rühren; ein zweiter Versuch wurde auf dem Wasserbade ausgeführt. In beiden Fällen ergab die Wägung befriedigende Resultate.

Eine Flüssigkeit, die 0.1520 Silber enthielt, ergab im ersteren Falle 0.1520, im zweiten Falle 0.1525; eine andere Lösung, die 0.40754 Silber enthielt, ergab in zwei Fällen die Zahl 0.40770.

Bei allen Bestimmungen wurde das Silber mit absolutem Alkohol nachgewaschen, um das hartnäckig anhaftende Wasser zu entfernen.

Mittels Formaldehyd und Natronlauge lässt sich nun auch unlösliches Chlorsilber in elementares Silber umwandeln, und wie meine Versuche, auf die ich später eingehender zurückkommen werde, zeigten, verläuft auch diese Reaction quantitativ.

Versetzt man nämlich Chlorsilber mit Natronlauge oder Kalkwasser und Formaldehyd, so scheidet sich in kürzester Zeit aus dem gebildeten, braunschwarzen Silberoxyd Silber als schwarzes lockeres Pulver ab, das beim Reiben metallischen Glanz annimmt.

Bromsilber und Jodsilber werden anscheinend weit schwerer und unvollständig abgeschieden. Zweifelschne lässt sich diese Methode zur bequemen Verarbeitung der Silberrückstände im Laboratorium verwerten, und ob genannte Methode nicht in der Technik zur Reindarstellung von Feinsilber aus dem gereinigten Chlorsilber Anwendung finden wird, lasse ich dahingestellt. Bis jetzt führt man diese Reaction sowohl auf trocknem wie nassem Wege aus. Im ersten Falle trägt man Silberchlorid unter Anderem in schmelzendes Alkali ein oder glüht mit Colophonium und Pottasche. Auf nassem Wege reducirt man Chlorsilber, indem man dasselbe mit Zink und Salzsäure zusammenbringt. Gutzkow stellt Feinsilber dar, indem er Silbersulfat in einer erwärmede Lösung von Eisenvitriol einträgt.

Diese Methoden bieten verschiedene Unregelmässigkeiten. So ist z. B. bei der Zinkmethode das gewonnene Silber stets zinkhaltig, ebenso soll man bei Anwendung von Eisensalz kein ganz reines Silber erhalten. Ich finde nun, dass diese Schwierigkeiten durch Formaldehyd vollkommen beseitigt werden. Die Untersuchungen über die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse, welche bis jetzt keine Anwendung gefunden, werden fortgesetzt und besonders auch auf Kupfersalze in verschiedenen Lösungen ausgedehnt.

289. L. Gattermann und W. Berchelmann: Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Im 8. Hefte dieser Berichte (31, 1149) hat der Eine von uns mitgetheilt, dass man durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in glatter Reaction zu Phenolätheraldehyden gelangen kann. In Verfolg dieser Untersuchung haben wir nun versucht, ob die Reaction nicht auch auf die freien Phenole anwendbar sei. Unsere Hoffnungen in dieser Richtung waren anfangs keine grossen, da die Friedel-Crafts'sche Reaction bei diesen bekanntlich entweder nur schlecht oder garnicht sich vollzieht. Zu unserer Ueberraschung gelang die Synthese von Oxyaldehyden jedoch wider Erwarten recht gut und zwar in manchen Fällen mit fast theoretischer Ausbeute. Im Nachfolgenden mögen einige der bislang untersuchten Fälle beschrieben werden.