

Verbrennung der wasserfreien Säure.

0.1891 g Sbst.: 0.4640 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

0.1810 g Sbst.: 0.4467 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 66.92, 67.31, » 5.50, 5.54.

Die zweite Verbrennung ist mit einem im Sonnenlichte zerflossenen Präparate ausgeführt worden.

Zum Schlusse spreche ich Hrn. Albert Veit meinen Dank für seine Unterstützung bei diesen Versuchen aus.

524. L. Vanino: Ueber die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die in einer früheren Mittheilung¹⁾ angedeutete Reaction der Anwendung alkalischer Formaldehydlösung zur Abscheidung des Silbers aus Chlor-, Brom- und Jod-Silber habe ich inzwischen auf ihre quantitative Anwendung geprüft, und theile im Nachstehenden die Resultate meiner Untersuchungen mit. Ueberraschend prompt wirkt bekanntlich Formaldehyd bei Gegenwart von starken Basen oder alkalisch reagirenden Salzen, wie Soda, Pottasche u. s. w., auf lösliche Gold-, Silber- und Kupfer-Salze. Nicht minder leicht wird unlösliches Chlorsilber von alkalischem Formalin angegriffen, langsam dagegen Brom- und Jod-Silber. Die Ausführung der Reaction ist einfach. Die Abscheidung des Silbers aus Chlorsilber z. B. geschieht durch Versetzen einer abgewogenen Menge des Letzteren mit concentrirter Aetznatron- oder Aetzkali-Lösung und durch nachherigen Zusatz von Formaldehyd. Die Reaction vollzieht sich in wenigen Minuten, das Silber scheidet sich in schwammiger Form ab und kann mit Leichtigkeit von anhaftendem Alkali durch Waschen mit Wasser und Alkohol befreit werden. Selbstverständlich muss diese Reaction wie alle Fällungen, die durch starke Laugen bewerkstelligt oder eingeleitet werden, in einer Porzellanschale, nicht in einem Becherglas vorgenommen werden. Bei Anwendung von Soda bezw. Pottasche ist ein schwaches Anwärmern ratsam, bei Bromsilber gelingt die Reaction bei verdünnten Lösungen nur in der

¹⁾ Diese Berichte 31, 1763.

Wärme, bei Jodsilber, welches eine noch geringere Neigung besitzt, Silber abzugeben als das Bromsilber, ist Kochen unerlässlich.

Die im Folgenden angegebenen Zahlen sind meine analytischen Belege.

I. Chlorsilber (nicht geschmolzen.)
(Mit Natronlauge und Formaldehyd.)

Angew. 0.6327 g AgCl = 0.4762 g Ag = 75.27 pCt.

Gef. 0.4769 » » = 75.37 »

Angew. 0.5415 » » = 0.4075 » » = 75.27 »

Gef. 0.4085 • » = 75.45 »

(In der Kälte ausgeführt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, im Tiegel geglüht.)

II. Chlorsilber mit Calciumhydroxyd und Formaldehyd.

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.

Gef. 0.5319 » » = 75.10 »

(Wird in der Kälte rasch und vollständig reducirt, das überschüssige Calciumhydroxyd kann mit Essigsäure leicht entfernt werden.)

III. Chlorsilber mit Pottasche und Formaldehyd.

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.

Gef. 0.5329 » » = 75.24 »

IV. Chlorsilber mit Soda und Formaldehyd.

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.

Gef. 0.5326 » » = 75.20 •

» 0.5324 » » = 75.17 »

Das Chlorsilber wurde mit der Sodalösung schwach erwärmt.

V. Geschmolzenes Chlorsilber.

(Mit Natronlauge.)

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.

Gef. 0.5328 » » = 75.23 »

VI. Geschmolzenes Chlorsilber.

(Mit Pottasche.)

Angew. 0.9165 g AgCl = 0.6898 g Ag = 75.27 pCt.

Gef. 0.6905 • » = 75.34 »

Bei Anwendung von Pottasche musste das Chlorsilber in gepulverter Form vorliegen und dasselbe mit der Pottaschelösung unter Zusatz von Formaldehyd gekocht werden.

Bromsilber.

Mit Natronlauge.

Angew. 0.92804 g AgBr = 0.5331 g Ag = 57.44 pCt.

Gef. 0.5323 » » = 57.36 »

Die Reaction gelingt bei verdünnten Lösungen nur in der Wärme, bei concentrirten Lösungen lässt sich dieselbe auch in der Kälte zur Ausführung bringen.

Jodsilber.

Mit Natronlauge.

Angew. 1.5007 g AgJ = 0.6898 g Ag = 45.97 pCt.

Gef. 0.6885 » » = 45.88 *

In der Kälte bleibt das Jodsilber unverändert, erst bei wiederholtem Kochen und erneutem Zusatz von Formaldehyd verläuft die Reaction quantitativ.

II. Bestimmung des Silbers im Rhodansilber.

Ist das Silber an Rhodanwasserstoffsäure gebunden, so kann man sich zur Abscheidung desselben in gleicher Weise einer alkalischen Formalinlösung bedienen, indem man ebenfalls eine abgewogene Menge mit viel Natronlauge und Formaldehyd versetzt. Die Reduction erfolgt in kurzer Zeit. Ein Erwärmern ist nicht nöthig.

0.2142 g Rhodansilber ergaben 0.1388 g Silber statt 0.1392 g.

0.2940 » » » 0.1914 » » » 0.1911 »

Diese Methode lässt sich zur directen Verarbeitung der bei der Volhard'schen Silberprobe entfallenden Rückstände, welche im Wesentlichen aus Rhodansilber und geringen Mengen von Eisenrhodanid bestehen, verwenden. Schucht wendet zu diesem Zwecke den galvanischen Strom an, indem er das Salz in einer geräumigen Platinenschale mit Schwefelsäure versetzt und als positive Elektrode ein engmaschiges Platindrahtnetz benutzt. Nach seiner Angabe fällt zunächst etwas Schwefelsilber nieder, welches aber bei weiterer Einwirkung des Stromes bald reducirt wird. Diese Art von Gewinnung lässt sich meiner Ansicht nach nur dann anwenden, wenn das Silberrhodanid frei von Eisen ist, da sonst das Silber bei der elektrolytischen Abscheidung durch das Eisen verunreinigt wird. Dieser Auforderung entsprechen genannte Rückstände nicht, da dieselben doch meist von den Bestimmungen des Silbers durch Schwefelcyanammonium herühren, bei welcher Methode Eisenrhodanid, wenn auch in geringer Menge, vorhanden ist.

S. v. Jüptner¹⁾ hat nach verschiedenen Versuchen zum Verarbeiten genannter Rückstände gefunden, dass man dieselben am besten in Chlorsilber überführt und dieses dann reducirt. Die Umwandlung in Chlorsilber bewirkt er durch Kochen der von der Hauptmasse der Flüssigkeit getrennten Rückstände mit dem dreifachen Volumen Salzsäure und tropfenweises Zufügen von Salpetersäure, bis die anfänglich durch Eisenrhodanid roth gefärbte Flüssigkeit grün wird.

Knies²⁾ arbeitet im Grossen und Ganzen nach demselben Princip. Zur Reduction des Chlorsilbers empfiehlt v. Jüptner am

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 270.

²⁾ Dieselbe Zeitschrift.

meisten den elektrolytischen Weg. Zweifelsohne gestaltet sich die directe Verarbeitung der Silberrückstände nach meiner Methode weit einfacher. Dieselbe beruht auf dem Principe, dass Natronlauge aus Eisenrhodanid bei Gegenwart von Formaldehyd in der Kälte kein Eisen ausscheidet, während Silber quantitativ ausgefällt wird.

Zwecks der Verarbeitung zerreibt man das Silberrhodanid, da grössere Stücke schwer angegriffen werden, versetzt mit Formaldehyd und Natronlauge, lässt einige Zeit stehen, filtrirt das erhaltene Silber ab, wäscht bis zur neutralen Reaction aus und trocknet es. Ein auf diese Weise verarbeitetes Silberrhodanid vom Gewichte 0.1599 g mit etwas Eisenrhodanid versetzt, ergab 0.104 g Silber statt 0.1039 g. Das Filtrat enthielt die gesammte Menge des Eisens, das Silber war vollkommen eisenfrei. Noch bemerken möchte ich, dass Kupferrhodanür mit Kalilauge und Formaldehyd versetzt, Cuprohydroxyd abscheidet, welches sich in auffallender Weise gegen einen erneuten Zusatz von Formaldehyd beständig zeigt. Ueber die Einwirkung alkalischer Formalinlösung auf Kupfersalze werde ich später eingehend berichten und bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

525. O. F. Wiede: Ueber weitere Salze der Ueberchromsäure.
(Eingeg. am 6. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Im Verlaufe der in diesen Heften an früherer Stelle¹⁾ mitgetheilten Untersuchungen über Verbindungen der Ueberchromsäure hatte sich gezeigt, dass es vorwiegend Basen des Stickstoffes, wie Pyridin, Anilin und Ammonium, sind, welche schön krystallisierte und verhältnissmässig beständige Verbindungen mit Ueberchromsäure einzugehen im Stande sind, während die Salze derselben mit fixen Alkalien, wie das Kaliumsalz, eine sehr viel grössere Zersetzungshärigkeit hatten erkennen lassen. Es war deshalb zu erwarten, dass noch weitere Stickstoffsalze der Ueberchromsäure existenzfähig seien, die zur genaueren Charakterisirung der Ueberchromsäure dienen könnten. Diese Annahme hat sich bestätigt und konnten diesmal Salze von Tetramethylammonium, von Trimethylamin, Chinolin und Piperidin hergestellt werden. Das Trimethylammoniumsalz ist nicht analysirt worden; alle anderen dagegen stimmen in ihrer Zusammensetzung mit dem früher beschriebenen Pyridin- und Anilin-Salz überein und ergaben die Formeln $\text{CrO}_5\text{N}(\text{CH}_3)_4$, $\text{CrO}_5\text{H}\cdot\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ und $\text{CrO}_5\text{H}\cdot\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2178 und 31, 516.