

326. B. Tollens: Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über einige Aldehyd-Reaktionen berichtet und mitgeteilt, dass die Empfindlichkeit der Reaktion des Aldehyds gegen Silberlösung gesteigert wird, wenn letztere nicht nur Ammoniak enthält, sondern auch noch fixes Alkali.

Ich habe diese Reaktionen weiter verfolgt und möchte als das Resultat zahlreicher an diesem Orte zu viel Raum einnehmender Versuche als für die Nachweisung der Gegenwart von Aldehyden sehr geeignet eine Lösung folgender Zusammensetzung angeben:

Man löse 3 g salpetersaures Silber in 30 g Ammoniak von 0.923 spezifischem Gewicht,

ferner 3 g Aetznatron-Stangen in 30 g Wasser,
mische die beiden Lösungen und benutze sie nach einigen Tagen.

Das so bereitete Reagens bleibt in einer Stöpselflasche im Dunkeln bewahrt monatelang bis auf einen geringen krystallinischen Silberabsatz klar, beim Erwärmen trübt es sich jedoch.

Setzt man zu mässig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen dieses Reagens, so entsteht je nach der Natur der Aldehydlösungen eine schwarze oder graue Abscheidung, welche mehr oder weniger spiegelt oder aber ein sehr schön glänzender Silberspiegel; in verdünnter Lösung tritt die Reduktion nicht sofort, wohl aber nach einiger Zeit ein.

Grad der Verdünnung	Zeit bis zum Beginn der Reaktion	Reaktion nach Aufbewahrung im Dunkeln
1 : 10 ²⁾	} fast augenblicklich	Spiegel
1 : 100		
1 : 1000	$\frac{1}{2} - \frac{1}{3}$ Minute	Spiegel
1 : 10000	5 Minuten	grau, gelbbrauner Spiegel, bräunlicher Niederschlag
1 : 100000	folgenden Tag beobachtet	brauner Niederschlag, Andeutung von Spiegel
1 : 250000	» » »	Graue Abscheidung
1 : 500000	» » »	Gelbgraue Abscheidung
1 : 750000	» » »	Gelbe Trübung
1 : 1000000	» » »	wenig trübe

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1950.

²⁾ Die Zahlen bedeuten cem, das Aldehyd war kurz zuvor destillirt worden.

Reines Wasser, mit der genannten Silberlösung versetzt, hatte sich am folgenden Tage kaum gelblich gefärbt.

Als von 250 ccm der zuletzt genannten Lösung (1 ccm Aldehyd in 1000 L Wasser) 5 ccm abdestillirt waren, begann in diesem Destillat 10 Minuten nach Zusatz der Silberlösung Reduktion, welche nach 30—40 Minuten stark und anscheinend vollendet war.

Durch gelindes Erwärmen werden die Reaktionen schneller hervorgerufen, doch läuft man beim Erwärmen Gefahr, eine durch Zersetzung der Lösung etwa entstandene Trübung als Reaktion aufzufassen. Darum habe ich mich auf das Reagiren bei gewöhnlicher Temperatur beschränkt.

Eine nach Liebig mit möglichst wenig Ammoniak hergestellte ammoniakalische Silberlösung gab mit einer Aldehydlösung 1:1000 einen ausserordentlich schönen weissen Spiegel, mit Aldehyd 1:10000 am folgenden Tage einen Spiegel, mit einer Lösung 1:100000 dagegen keine Reaktion mehr, war der neutralen Lösung noch 1 Tropfen Ammoniak zugesetzt, so entstand selbst in nur 1000fach verdünntem Aldehyd sogar beim Erwärmen keine Silberabscheidung mehr, jedoch sofort auf Zusatz von 1 Tropfen Natronlauge. Man sieht also, wie schädlich ein Ueberschuss an Ammoniak wirkt, und dass dieser durch den Zusatz von Natron corrigirt wird.

Wie zu erwarten, wird die beschriebene ammon-alkalische Silberlösung nicht nur durch Aldehyd, sondern auch durch andere mit reducirenden Eigenschaften begabte Körper gefällt, unter anderen von den Glycosearten.

So veranlasst Dextrose starke Reduktion.

1:1000	$\frac{1}{4}$ Stunde	Starke Reduktion. Spiegel.
1:5000	1 — 2 Stunden	Spiegel.
1:10000	do.	do.
1:50000	folgenden Morgen	schwacher Spiegel.
1:100000	1 — 2 Tage	schwache Reduktion.
1:250000	—	nach 2 Tagen keine Reduktion.

Die Reduktion von Fehling'scher Lösung tritt bei einer Lösung 1:10000 sehr deutlich beim Kochen ein, weniger deutlich und sicher bei einer Verdünnung von 1:100000, doch habe ich die Versuche nicht weiter fortgesetzt und verweise auf die bezüglichlichen Angaben von Worm-Müller und Hagen ¹⁾.

Wie sich aus dem Umstehenden ergibt, ist die ammon-alkalische Silberlösung ein wenigstens ebenso empfindliches Reagens auf Dextrose

¹⁾ Pflüger's Archiv für Physiologie B. 22, 386 (1880).

wie Fehling'sche Lösung und möchte in manchen Fällen Anwendung finden können. Freilich muss man (wie übrigens ebenfalls bei der Benutzung von Fehling'scher Lösung) stets bedenken, dass auch andere Stoffe vorhanden sein können, welche die so ausserordentlich leicht reducibare Silberlösung selbst in der Kälte beeinflussen können.

Zu diesen Stoffen gehört nicht die Ameisensäure, denn sie reducirt kein Silber in alkalischer Lösung¹⁾, ebenso wenig gehört der Rohrzucker hierher, denn reiner Rohrzucker, welchen ich von früheren Polarisationsversuchen her bewahrt hatte, veranlasste in 1 procentiger Lösung mit etwas des Reagens versetzt in der Kälte keine Reduktion von Silber, mit der Silberlösung erwärmt dagegen starke Reduktion. Milchzucker reducirt auch in der Kälte die ammon-alkalische Silberlösung stark.

Von Loew²⁾ und Bokorny ist in Bezug auf meine erste kurze Notiz über Aldehydreaktionen behauptet worden, meine Beobachtung, dass bei Gegenwart von fixem Alkali die ammoniakalische Silberlösung empfindlicher gegen Aldehyd wird als ohne einen solchen Zusatz, sei eine sehr alte, denn schon Liebig habe dieselbe in seinen Vorlesungen erwähnt.

Hierzu muss ich erstens bemerken, dass ich nicht das Glück gehabt habe, Liebig's Vorlesungen zu hören, und also wie wohl die grosse Mehrzahl der jetzt lebenden Chemiker nicht wissen kann, was in jenen Vorlesungen mitgetheilt ist, ferner aber, dass nicht nur in allen mir zugänglichen Hand- und Lehrbüchern³⁾ u. s. w. nur von ammoniakalischer Silberlösung die Rede ist, sondern auch in Abhandlungen — sogar in den von Liebig selbst publicirten und in den aus dem Liebig'schen Laboratorium hervorgegangenen — wenn Aldehydreaktionen besprochen werden, neben der Harzbildung mit Kalilauge nur ammoniakalische Silberlösung oder Silberlösung mit einem Tropfen Ammoniak erwähnt wird⁴⁾; so findet sich in Liebig's Abhandlung folgende Stelle: »Aldehyd, dem man einen Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt

¹⁾ Tollens und Weber, Zeitschrift f. Chemie N. F. IV, 443 (1868).

²⁾ Diese Berichte XIV, 2509.

³⁾ Siehe z. B. Handwörterbuch der Chemie I, S. 184. — Neues Handwörterbuch der Chemie I, S. 221. — Gmelin-Kraut, organische Chemie I, S. 614. — Wurtz, Dictionnaire de Chimie I, S. 41. — Liebig, Handbuch der organ. Chemie S. 143. — Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. I, S. 550. — Dragendorff, Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen S. 27.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 14, 141. 113, 16. — Fehling, ebendas. 27, 320. — Chancel, ebendas. 52, 299. — Guckelberger, ebendas. 64, 44, 47, 52. — Weidenbusch, ebendas. 66, 152.

und erwärmt, und die hierbei stattfindende charakteristische Reduktion des Silberoxyds giebt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd nachzuweisen.«

Der ammoniakalischen Lösung wird sogar zuweilen als ein besseres Reagens auf Aldehyd das Kali (ohne Silberlösung), welches Aldehydharz und Gelbfärbung auftreten lässt, gegenübergestellt, so sagt Weidenbusch in seiner Arbeit, welche »in dem Laboratorium des Herrn Prof. Liebig und mit dessen gütiger Beihülfe« angestellt worden ist: »da Kali als Reagens auf Aldehyd allgemein angewandt wird und dem Silberoxydsalz darum vorzuziehen sein möchte, weil letzteres nur nach Uebung und einem richtigen Verhältniss zwischen Silbersalz, Aldehyd und Ammoniak ein befriedigendes Resultat giebt.« In der Abhandlung über Glasversilberung lässt Liebig¹⁾ zwar der ammoniakalischen Silberlösung, welche durch Weinsäure reducirt wird, Natron zusetzen, benutzt jedoch diese Lösung nicht als Reagens, geschweige denn als Reagens auf Aldehyd, ebensowenig ist die Beobachtung, dass bei Gegenwart von Baryt²⁾ mehr Silber reducirt wird, als ohne solchen Zusatz zu Reaktionszwecken verwandt.

Somit ist der Zusatz von Alkali zu dem Aldehydreagens jedenfalls nicht in der Litteratur verzeichnet und höchstens einigen Wenigen bekannt gewesen.

Loew und Bokorny haben³⁾, um Aldehydkörper in Pflanzenzellen nachzuweisen, äusserst verdünnte Silberlösungen ($\frac{1}{175000}$ Silbergehalt) mit Zusatz von Kali und Kalk hergestellt, und dies war mir allerdings entgangen; wenn ich die betreffende, etwas vor der meinigen erschienene, Abhandlung aber auch gelesen hätte, würde ich doch mit meiner Publikation hervorgetreten sein (freilich auch L. und B. citirt haben), denn die Lösung, deren Zusammensetzung von mir angegeben ist, ist für den Nachweis von Aldehyd in gewöhnlichen Flüssigkeiten viel brauchbarer als die von L. und B. benutzten, sehr verdünnten Lösungen, da sie viel empfindlicher und besser die Gegenwart von Aldehyd anzeigt als jene.

Die Lösung von L. und B. giebt nämlich nur mit in Substanz eingetröpfelem Aldehyd oder mit concentrirten Aldehydlösungen Färbung und schwachen Niederschlag, schon eine Aldehydlösung 1:1000 zeigt nicht mehr bald eintretende Gelbfärbung geschweige denn einen Niederschlag oder gar einen Spiegel wie mit meiner Lösung. Im Gegensatz hierzu kann man mit meiner Lösung 1 Aldehyd in 250000 Wasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, S. 257.

²⁾ l. c. S. 140, 145.

³⁾ Die chemische Ursache des Lebens, München 1881. — Pflügers Archiv für Physiologie XXV, 154. — Diese Berichte XIV, 2589.

noch durch Spiegelbildung nachweisen, und mit concentrirterer Lösung (z. B. 1:1000) gehört die Reaktion zu den schönsten überhaupt zu zeigenden.

Somit möchten die verdünnten Lösungen von L und B., so gut sie zum Zwecke der Aufsuchung reducirender Stoffe in der Pflanzenzelle, welche durch die verdünnte Lösung nicht zerstört wird, und in welcher sich das wenige überhaupt vorhandene reducirte Silber auf sehr kleinem Raume lokalisiert, auch sein mögen, doch für die meisten übrigen chemischen Untersuchungen viel weniger geeignet sein, als die von mir angegebene ammon-alkalische Silberlösung.

327. Otto Strecker: Beiträge zur Kenntniss der isomeren Säuren, Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Untersuchungen Petri's¹⁾ über die Baryumsalze, die Aethylester, über die Chlorid- und Anhydridbildung von Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure, habe ich die Amide und Anilide der 3 Säuren dargestellt, über welche bereits Gottlieb²⁾ einige Angaben machte.

Die Bildung der Amide erfolgt ohne Anwendung von Wärme aus den Methyl- und Aethylester der drei Isomeren und Ammoniak in wässriger Lösung (bei 0° gesättigt). Alkoholisches und ätherisches Ammoniak scheinen sehr langsam einzuwirken. Durch Einträufeln einer ätherischen Lösung von Chlorid in ätherisches Ammoniak oder trockenes Ammoniumcarbonat erhielt ich kein Amid. Die Ester, die zur Darstellung der Amide verwendet wurden, sind sämmtlich mit Alkohol und Salzsäure aus den Säuren dargestellt worden.

Der Ansicht von Swarts,³⁾ dass bei dieser Art der Aetherbildung aus Citraconsäure Mесаconsäureäther entstehe, kann ich nicht beipflichten.

Quantitativ durchgeführte Verseifungen mit Barythydrat haben mir gezeigt, dass der Citraconsäureäther, der vermittelt Alkohol und Salzsäure aus der Säure erhalten wurde, keine Beimengung von Mесаconsäureäther enthalte.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1634. ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 265. ff.

³⁾ Bull. de l'Académie royale de Belgique (1873) 36, 34.