

303. G. Lösekann: Ueber die Bestimmung des Formaldehydes.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der Verarbeitung des Formaldehyds wurden höhere Ausbeuten erhalten, als nach der Titration nach Legler¹⁾ erwartet werden konnten. Letzterer berechnet nach der Gleichung $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{N} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, ohne auf das Hexamethylenamin Rücksicht zu nehmen, wie aus den auf p. 1334 angegebenen Zahlen hervorgeht. Um festzustellen, ob und wieviel Säure durch genannte Base gebunden wird, wurden folgende Versuche angestellt:

0.844 g Hexamethylenamin, welches einige Stunden bei 70° getrocknet war, erforderten, mit Methylorange versetzt, 1. bis zum schwach röthlichen Stich 5.4 ccm, 2. bis deutlich roth 5.9 ccm und 3. bis vollkommen roth 6.1 ccm einer Schwefelsäure, von der 24.9 ccm = 1.228 g reines Natriumcarbonat waren. Unter der Annahme, dass $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ einbasisch ist, ist 1 ccm obiger Säure = 0.1303 g Amin.

Hiernach berechnet sich aus 1. 0.7036 g, aus 2. 0.7688 g und aus 3. 0.7948 g $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Der Rest des Amins wurde $3\frac{1}{2}$ Stunden bei 90—96° weiter getrocknet, und nun erforderten 2.195 g desselben 16.7 ccm der Schwefelsäure bis zur völligen Röthung = 2.176 g $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Der letzte Theil wurde nun noch $\frac{3}{4}$ Stunden auf 120° erhitzt, so dass beim Herausnehmen aus dem Trockenschrank das Amin dampfte.

1.820 g gebrauchten 13.95 ccm der Schwefelsäure = 1.817 g $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Bei Anwendung von Cochenille als Indicator wurden zu 0.695 g 5.4 ccm einer Säure gebraucht, von der 1 ccm 0.12777 g Amin entsprach. Erhalten 0.6899 g.

Ausserdem wurde Hexamethylenamin anderer Darstellung, welches einige Zeit bei 100—110° getrocknet war und dann wochenlang über Schwefelsäure gestanden hatte, titirt.

Von 0.7467 g	wurden gefunden	0.7411 g
> 1.1103	>	> 1.1116
> 1.0615	>	> 1.0605
> 1.0643	>	> 1.0669

Aus Obigem erhellt, dass bei der Titration des Formaldehydes nach Legler unter Anwendung von Methylorange oder Cochenille als Indicator das einbasische Hexamethylenamin bei der Berechnung in Rücksicht gezogen werden muss. Wendet man Methylorange an, so muss die Säure bis zum vollkommenen Farbumschlag, der sehr gut

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1333.

zu erkennen ist, zugesetzt werden. Auf $6\text{CH}_2\text{O}$ müssen dann nicht $4\text{H}_3\text{N}$ als verbraucht gerechnet werden, sondern nur 3, da das $1\text{H}_3\text{N}$ als $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ titirt wird. Hieraus folgt, dass $4\text{CH}_2\text{O}$ bei der Berechnung $1\text{H}_2\text{SO}_4$ gleichzusetzen sind.

Seelze, Laboratorium der chem. Fabrik.

304. Ludwig Oelkers: Ueber Oxaminsäure.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

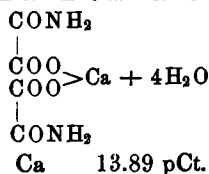
In der hiesigen medicinischen Klinik sind von den HH. Geheirath Prof. Ebstein und Dr. Nicolaier seit längerer Zeit Versuche zur künstlichen Erzeugung von Harnsteinen unternommen, die mir im Laufe des vorigen Sommers Gelegenheit gaben einige Beobachtungen über Oxaminsäure zu machen, welche ich mir im Folgenden mittheilen erlaube. Bei den erwähnten Versuchen, über die ein vorläufiger Bericht nebst Demonstrationen auf dem letzten Congress für innere Medicin in Wiesbaden erstattet ist und eine ausführlichere Mittheilung demnächst erscheinen wird, wurden verschiedene Substanzen Thieren verfüttert, insbesondere drei stickstoffhaltige Derivate der Oxalsäure: Oxaminsäure, Oxamäthan und Oxamid. Oxamäthan, der Aethylester der Oxaminsäure, veranlasste, Hunden eingegeben, eine stark saure Reaction des Harns, zugleich fanden sich in letzterem geringe Mengen eines Sedimentes, das abfiltrirt und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, sich als das Kalksalz einer stickstoffhaltigen Säure erwies.

Die Kalkbestimmung ergab aus:

I. 0.1992 g Sediment 0.0932 g Calciumsulfat = 13.76 pCt. Calcium.

II. 0.1429 g Sediment 0.0670 g Calciumsulfat = 13.79 pCt. Calcium.

Berechnet für oxaminsauren Kalk



Zur Abscheidung der freien Säure wurden 0.7 g des Sediments mit concentrirter Salzsäure in der Kälte zersetzt, nach dem Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser hinterblieb ein weisses, lockeres Pulver, das sich auf dem Platinblech fast ohne Rückstand verflüchtigte