

hoffe einige derselben mit einer grösseren Menge eines höher siedenden Thieröls, das mir von der Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurde, ausfüllen zu können.

Der erwähnten Firma spreche ich für ihre mir vielfach erwiesene Freundlichkeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus.

---

### 366. W. Eschweiler: Zur Bestimmung des Formaldehydes durch Titriren mit Ammoniak.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> hat G. Lösekann darauf aufmerksam gemacht, dass man beim Titriren von Formaldehyd mit Ammoniak dem Umstande Rechnung tragen müsse, dass das sich bildende Hexamethylenamin eine einsäurige Base ist und daher einen Theil der Säure in Anspruch nimmt, durch deren Verbrauch die Menge des überschüssigen Ammoniaks ermittelt wird. Das verschwundene Ammoniak betrage für 6 Moleküle Formaldehyd scheinbar nicht 4 sondern 3 Moleküle, da ein Molekül der zum Zurücktitriren dienenden Säure durch das entstandene Hexamethylenamin neutralisirt werde.

Diese Angabe ist richtig, falls man, wie es Lösekann that, Methylorange oder Cochenille als Anzeiger benutzt, wendet man dagegen Lackmus als Indicator an, so muss man wie Legler rechnen<sup>2)</sup>, darf also für die Basicität des Hexamethylenamins keine Säure in Rechnung bringen.

1 g Hexamethylenamin wurde in Wasser gelöst und mit Lackmus gefärbt. Der erste Tropfen einer viertel normalen Schwefelsäure (20 g SO<sub>3</sub> im Liter haltend) färbte die Lösung deutlich roth. Wie Lackmus verhält sich Phenolphthaleïn, während Congoroth und Tropaeolin wie Methylorange wirken.

Nach Legler erfolgt die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Ammoniak sofort und ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Ich fand, dass bei Anwendung eines etwa einprocentigen Ammoniakwassers ein ein- bis zweitägiges Stehen der Mischung oder kurzes Erwärmen auf 100° zur Vollendung der Reaction erforderlich war, wie nachstehende Versuche zeigen.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1565.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1333.

1 ccm Formaldehyd von 17.4 pCt. wurde mit 10 ccm Ammoniakwasser (11.3 g Ammoniak im Liter) zusammengestellt. Durch Färben mit Lackmus und Titriren mit obiger Schwefelsäure ergab sich der Gehalt an Formaldehyd:

a) bei Zimmerwärme:					
nach	2	6	14 Stunden	1—2 Tagen	5 Tagen
zu	14.91	15.72	15.99	17.69	17.41 pCt.
b) nach einstündigem Erwärmen auf 35—40°			dagegen nach einstündigem Erwärmen auf 100°		
	16.31	16.68	16.39	17.20 pCt.	

Hannover. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.  
Abtheilung des Prof. Kraut.

### 367. Emil Fischer: Ueber einige Reactionen des Phenylhydrazins und Hydroxylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Auf die grosse Aehnlichkeit des Hydroxylamins mit den Hydrazinen habe ich früher wiederholt hingewiesen. Ich erinnere an die leichte Oxydirbarkeit, an das ähnliche Verhalten gegen Aldehyde und Ketone, salpetrige Säure und Diazoverbindungen.

Man darf daher erwarten, dass die meisten Reactionen, welche bei den Hydrazinen beobachtet sind, auf das Hydroxylamin übertragen werden können, und dass dasselbe auch im umgekehrten Sinne möglich sein wird.

Die nachfolgenden Versuche liefern dafür einige Beispiele.

Das Hydroxylamin ist ausgezeichnet durch seine leichte Verbindbarkeit mit Blausäure<sup>1)</sup>. Ein ähnliches Product entsteht unter den richtigen Bedingungen aus Blausäure und Phenylhydrazin.

Umgekehrt ist längst eine Verbindung des Phenylhydrazins mit Cyan<sup>2)</sup> bekannt. Der Versuch hat gezeigt, dass das letztere sich unter den gleichen Bedingungen mit dem Hydroxylamin verbindet.

<sup>1)</sup> Lossen u. Schifferdecker, Ann. Chem. Pharm. 166, 295.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 138.