

Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks und Trimethylamins.

Von

Koloman Budai (Bauer), königl. ungar. Staatschemiker.

(Aus der königl. ungar. Chemischen Reichsanstalt und Zentral-Versuchsstation in Budapest, Prof. Dr. Th. Kosutány.)

(Der Redaktion zugegangen am 29. Mai 1913.)

Wenn auf Ammoniak oder ein Salz desselben bei gewöhnlicher Temperatur Formalin einwirkt, so vollziehen sich in dem System bis zum Eintritt des chemischen Gleichgewichts dreierlei Reaktionen, und zwar entstehen:

1. Trimethylentriamin $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3\text{H}_3$,
2. Pentamethylentetramin $(\text{CH}_2)_5\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$ und
3. Hexamethylentetramin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

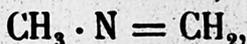
Unter Einhaltung gewisser Umstände geht diese Umgestaltung glatt und in quantitativem Sinn vor sich. Bei höherer Temperatur aber bildet sich Trimethylentriamin, welches mit dem überschüssigen Formalin in salzsäures Methylamin übergeht, wie aus folgender Gleichung ersichtlich:



Oder aber, wie Eschweiler²⁾ unlängst nachgewiesen hat, die Hydrogene des Ammoniaks werden allmählich methyliert.

Was die Alkylamine anbelangt, so geben dieselben bei kaltem Einwirken von Formalin gleich dem Ammoniak gut charakterisierbare Verbindungen und bilden unter Verlust der Wasserelemente anhydridartige Kondensationsverbindungen.

Aus Monomethylamin entsteht³⁾ Methylenmethylamin



aus Dimethylamin⁴⁾ Tetramethylmethylen-diamin $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

¹⁾ Cambier et Brochet, C. r. de l'Acad. des Sciences, Bd. 120, S. 557.

²⁾ Ber. d. d. Chem. Ges., Bd. 38, S. 880 und D. R. P. 80520.

³⁾ Henri, Bull. Acad. Belge, Bd. 8, S. 200 u. ff.

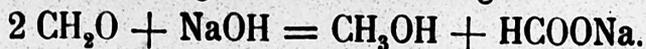
⁴⁾ Delépine, Bull. Soc. Chim. (3), Bd. 15, S. 701.

Auf das tertiäre Amin, das Trimethylamin, ist Formalin vollkommen wirkungslos, es geht mit ihm keine chemische Reaktion ein.

Wenn wir auf die wässrige Lösung, welche das Ammoniak und die Chloride der tertiären Basis enthält, Formalin einwirken lassen und danach mit Lauge destillieren, so steht demgemäß zu erwarten, daß das Ammoniak in der Form von Hexamethylentetramin in der Lösung verbleibt, welches durch die Lauge keine Veränderung erfährt¹⁾ und auf irgend eine Weise — etwa durch Zink reduziert — in der Form von Methylamin oder mit überschüssigem Formalin in der Form von Trimethylamin bestimmt werden kann, während das tertiäre Amin einfach in gewogene Säure abdestillierbar sein wird.

Bei der praktischen Ausführung dieser theoretisch erdachten analytischen Methode und bei der Kontrolle der Zuverlässigkeit derselben müssen mehrere wichtige Umstände in Betracht gezogen werden. In der Lösung muß nach dem Entstehen des Hexamethylentetramins das überschüssige Formalin beseitigt oder auf irgend eine Weise dessen chemische Struktur geändert werden, damit nicht später die bereits erwähnte sekundäre Umsetzung eintrete, da sonst das Ammoniak infolge der höheren Methylierung für die Bestimmung verloren geht und zusammen mit dem Trimethylamin überdestilliert.

Besondere Vorsichtsmaßregeln sind wahrscheinlich nicht notwendig, denn wenn wir die Konzentration des Reagens geeignet wählen, so wird durch die Lauge das Formalin quantitativ in Ameisensäure — welche in der Form von Natriumsalz in der Lösung verbleibt — und Methylalkohol zersetzt, der später im Wasserbad gänzlich verflüchtigt:



Die Bedingungen dieser Zersetzung des Formalins hat Loew²⁾ bestimmt, indem er feststellte, daß die Lösung in bezug auf das Formalin 2—4%ig, die Lauge aber $\frac{1}{10}$ -normal sein

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges., Bd. 16, S. 934, Bd. 18, S. 611 und Bd. 26, S. 779.

²⁾ Ber. d. d. Chem. Ges., Bd. 21, S. 272, Bd. 22, S. 470, und Delépine, Bull. Soc. Chim., Bd. 17.

soll, weil sonst der Verlauf der Reaktion nicht glatt vor sich geht; es entstehen zuckerartige Kondensationsprodukte.

Betrachten wir nun die Untersuchungsergebnisse:

1. 1 g Hexamethylentetramin + 250 ccm 4%ige NaOH (1-normal) im Kjeldahl-Kolben mit Rückfluß-Kugelaufsatz destilliert:

- a) beim Zurücktitrieren wurden 26,00 ccm KOH verbraucht,
 b) bei der Kontrollösung » 26,10 » » »

1 g Hexamethylentetramin + 250 ccm 0,16%ige ($1/25$ -normal) NaOH:

- a) = 26,05 ccm KOH,
 b) = 26,15 » »

1 g Hexamethylentetramin liefert also sowohl mit $1/1$ - wie mit $1/25$ -Normallauge destilliert eine mit 0,1 ccm $1/10$ -Normal-schwefelsäure äquivalente Base, welche Tatsache darauf hinweist, daß dieselbe sich nicht aus dem Tetramin abspaltete, sondern das Präparat enthielt wahrscheinlich präformiert etwas Ammoniumsalz. Oder es ist als Versuchsfehler zu betrachten.

1. 10 ccm $1/10$ -Normalbase entspricht, auf Ammoniak umgerechnet nebst 1 g Tetramin 0,017%, welche Menge getrost vernachlässigt werden kann, und so kam ich durch diesen Versuch zu dem Ergebnis, daß das Hexamethylentetramin durch das Kochen mit Normallauge keinerlei Veränderung erleidet.

2. 20 ccm 40%iges Formalin mit so viel Lauge, daß die Lösung 4%ig sei, destilliert, verbraucht das Destillat keine Säure. Die aus dem Formalin abgespaltene Ameisensäure oder die infolge Seitenkondensierung eventuell auftretenden Stoffe saurer Natur werden durch die überschüssige Lauge neutralisiert.

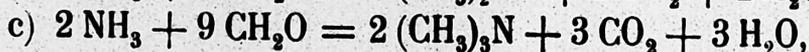
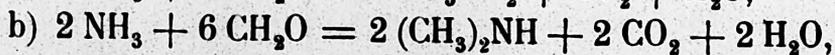
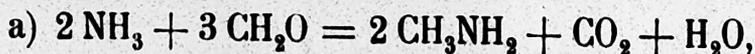
3. Hinsichtlich der Lösung der wichtigen Frage, ob bei der Destillation von Ammoniumchlorid mit Formalin und Lauge das Hexamethylentetramin beständig ist und ob es seine durch Wasserdampf austreibbare, methylierte Basis liefert, habe ich folgende Erfahrungen gemacht: a) 0,2850 g chemisch reines Ammoniumchlorid (H_4N)Cl + 20 ccm 40%iges Formalin habe ich in 4%igem alkalischen Medium in gewogene Säure destilliert. Vor der Destillation wirkte das Formalin eine halbe

Stunde lang auf das Ammoniumchlorid ein. Auf Ammoniumchlorid berechnet, verwandelten sich zusammen 67,76% der gewogenen Base in Tetramin, in der Lösung verblieben 32,24%.
 b) 0,4556 g $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ + 20 ccm 4%iges Formalin. Dauer der Einwirkung 20 Stunden. In diesem Fall wurden 76,52% Chlorammonium verwandelt, 23,48% waren destillierbar.

Diese Daten widersprechen den durch Legler¹⁾ und andere veröffentlichten Erfahrungen: «Die Umsetzung war fast sofort und schon nach kurzer Zeit der Ammoniakwirkung vollständig beendet».

Worin ist also dieses nicht erwartete Resultat zu suchen? Unter den gewählten Umständen interessierte mich nun, ob bei der Destillation von Hexamethylentetramin mit Alkali im Beisein von Formalin eine säurekonsumierende Base entsteht, ob also unter gewöhnlichem Druck bei der Siedehitze des Wassers eine Abspaltung von Trimethylentriamin bezw. Methylamin zu erwarten ist? Es ist dies nicht wahrscheinlich.

$3 (\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{HCl})_3 + 3 \text{CH}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{CO}_2 + 6 \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$,
 oder aber:



welche Reaktionen auch schon beim einfachen Anwärmen langsam einsetzen. Das Hexamethylen gibt bei Anwesenheit von Formol endlich ebenfalls Trimethylamin. Dies erklärt den Geruch der bei der Darstellung von Hexamethylentetramin auftretenden Aminbasen.

Meine Versuche beruhigten mich aber auch in dieser Hinsicht, indem unter den gewählten Umständen das in Wasser gelöste Hexamethylentetramin in Gegenwart von Formalin bei der Destillation mit Lauge keine Zersetzung erleidet, keine durch Wasserdampf austreibbaren, säureverbrauchenden Basen daraus entstehen.

a) 1 g Hexamethylentetramin + 20 ccm 40%iges Formalin mit Lauge destilliert, lieferte 0,62 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges., Bd. 16, I, S. 1333, 1883.

äquivalente basische Verbindung, welche auf Monomethylamin berechnet 0,0019 g. bzw. 0,19% beträgt.

b) 0,2918 g $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ + 20 ccm Formalin mit Lauge destilliert, verbraucht 0,15 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure, was auf die Verunreinigung des Tetramins zurückzuführen ist.

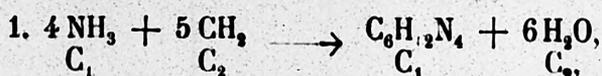
Lassen wir die Komponenten des Hexamethyltetramins, also Ammoniumchlorid und Formalin aufeinander einwirken, so erhalten wir bei der Destillation ein anderes Ergebnis, als wenn wir das Tetramin unmittelbar gelöst verwenden. Zu dem gleichen Resultat kommen wir auch, wenn wir die Menge des Formalins erhöhen.

0,1777 g über Schwefelsäure getrocknetes, reinstes Ammoniumchlorid mit 50 ccm 40%igem Formalin in Gegenwart von Lauge destilliert, fand ich bei der Rückwägung der Säure 0,07511 g $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$, was 42,21% (!) entspricht. Es destillierte tatsächlich Ammoniak über, das Destillat ergab mit Nesslerischem Reagens eine kräftige Ammoniakreaktion. Den Geruch von Trimethylamin bemerkte ich auch dann nicht, wenn ich die Lösung auf nur einige Kubikzentimeter eingedampft mit Lauge übersättigte. Diese «Geruchs-Reaktion» aber ist außerordentlich empfindlich, indem — wie wir aus den Untersuchungen Kaufmanns¹⁾ wissen — die tertiäre Base noch in der Verdünnung 1 : 2 000 000 positiv ist. In Verbindung hiermit erwähne ich, daß auch das bei der Destillation von Hexamethyltetramin mit Formalin und Lauge gewonnene Destillat mit Nesslerischer Lösung eine schwache Ammoniakreaktion aufweist, was übrigens übereinstimmt mit der vorerwähnten Tatsache, daß das Tetramin wirklich Ammoniak enthält.

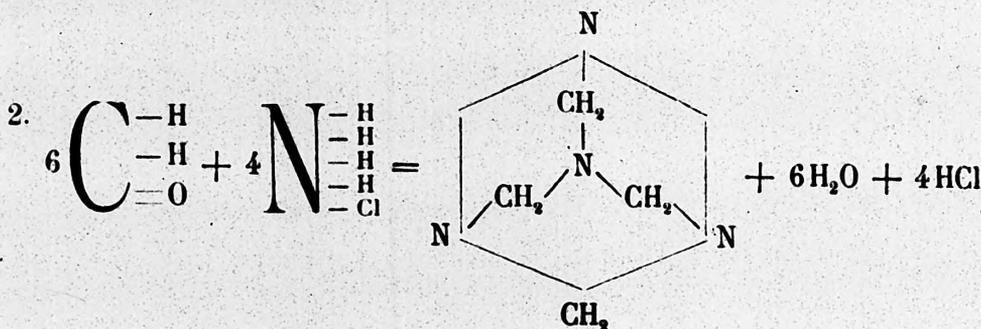
| $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ g | CH_2O ccm | NaOH ccm | Umgesetzt % | Destillierbar % |
|--------------------------------------|------------------------------|-------------|----------------|--------------------|
| 0,0910 | 20 | 25 | 40,88 | 59,12 |
| 0,1777 | 20 | 25 | 57,79 | 42,21 |
| 0,2850 | 20 | 25 | 67,76 | 32,24 |
| 0,4556 | 20 | 25 | 76,52 | 23,48 |

¹⁾ Neurol. Zentralbl., 1908, Nr. 6.

Wie hieraus ersichtlich, ergibt sich aus meinen bisherigen Versuchen, daß ich bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen meinen Zweck nicht erreichen kann.



weil mit der Abnahme des Chlorammoniums die Reaktionsfähigkeit von links nach rechts abnimmt, also gerade in entgegengesetztem Sinn. Im Falle der Verwendung von Chlorammonium entsteht freie Salzsäure, und erst nach der Neutralisierung erhalten wir die wässrige Lösung des Tetramins.



Ich versuche deshalb jetzt in neutralem, bezw. alkalischem Medium, im Sinne der Massenwirkung $\frac{C_1 C_2}{C_1' C_2'} = x$, bei großem Aldehydüberschuß, die Verwendung von basischem freiem Ammoniak; das aus Chlorammonium durch Lauge freigemachte Ammoniak destilliere ich in viel neutrales Formalin, wo ich es auf irgend eine Art quantitativ bestimmen kann. Etwa durch Zerstören der überschüssigen Formalin enthaltenden Hexamethylentetramin-Lösung mittels Schwefelsäure und Destillieren des gebildeten Ammoniaks in gewogene Säure, oder auf einfachere Art durch Reduzierung der Tetraminlösung in alkalischem Medium mittels Zinkmetall (Roosesche Legierung) und Titrieren des überdestillierten primären Amins¹⁾ unter Verwendung des Methylorange-Indikators.

Behufs Feststellung der Vollständigkeit der Reaktion bereitete ich eine Ammoniaklösung, welche in 5 ccm 0,0943 NH₃ enthielt. Auf 20 ccm gesättigte Formalinlösung ließ ich 5, 10, 15 und 20 ccm dieses Ammoniakwassers einwirken. In Grammen ausgedrückt entspricht dies: 0,0943, 0,1886, 0,2829 und 0,3772 g.

¹⁾ Trillat, Compt. rend., Bd. 17, S. 128, 1893, D.R.P. 73812.

Nach einstündigem Stehenlassen destillierte ich die Lösungen mit Wasser verdünnt und mit Lauge übersättigt in gewogene Säure. Das entstandene Tetramin ist, wie wir vorhin gesehen, laugenbeständig, es bildet sich daraus keine säureverbrauchende Base, das überschüssige Formalin aber zerfällt größtenteils in Ameisensäure, welche an Natrium gebunden in der Lösung verbleibt. Auch das Formalin ist ohne Wirkung auf das Tetramin, was meine Versuchsergebnisse schon früher bewiesen haben. Das überdestillierte Ammoniak kann demnach als Maßstab für die Vollständigkeit der in Rede stehenden Reaktion aufgestellt werden.

| H ₃ N g | CH ₂ O ccm | Umgesetztes NH ₃ % | Destillierbares NH ₃ % | NaOH ccm |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------------------|---|-------------|
| 0,0943 | 20 | 86,18 | 13,82 | 20 |
| 0,1886 | 20 | 91,78 | 8,22 | 20 |
| 0,2829 | 20 | 94,49 | 5,51 | 20 |
| 0,3772 | 20 | 95,88 | 4,12 | 20 |

Wie aus diesen Daten ersichtlich, ist es tatsächlich gelungen, das Ammoniak-Formalin-System in derartige Umstände zu versetzen, daß die Reaktion von links nach rechts eine vollständige ist. Bei quantitativen Bestimmungen müssen wir also trachten, viel Formalin zu nehmen und ferner, daß das Ammoniak als solches in der Lösung zur Verwendung komme.

4. Betrachten wir nun, wie sich das Trimethylamin in formalinhaltigem Medium bei der Destillation mit Alkali verhält. Vorher müssen wir uns jedoch überzeugen, ob die Flüchtigkeit der tertiären Base eine derartige ist, daß dieselbe einfach in quantitativ gewogene Säure abdestilliert werden kann? Die Frage ist eine berechtigte, weil auch meine früheren Erfahrungen zeigten, daß die primären und sekundären Amine, nicht so wie das Ammoniak, im geschlossenen Raum über Normalschwefelsäure quantitativ nicht absorbiert werden können, oder vielleicht nur nach längerer Zeit, während das Trimethylamin, ähnlich dem Ammoniak, vielleicht auf diese Weise bestimmbar ist.

Das zu dem Versuch verwendete Trimethylaminchlorhydrat war ganz rein, ich hatte dasselbe lange Zeit über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, bei der Destillation von 0,5 g unter gewöhnlichem Druck mit Lauge, und nach Titrieren mit $\frac{1}{2}$ normaler Säure erhielt ich nahezu 98% der verwendeten Menge zurück; die fehlenden 2% schreibe ich dem Umstand zu, daß im Beginn der Destillation des Trimethylamins infolge der starken Blasenbildung der Säure ein geringer Verlust stattfand. Es ist auch geraten, die Lösung stark abzudampfen. Tatsächlich machte sich der Geruch des Trimethylamins in der Retorte entschieden bemerkbar. Es kann demgemäß das Trimethylamin aus dem alkalischen Medium quantitativ einfach abdestilliert werden; ein Austreiben mit Wasserdampf, wie es bei den primären und sekundären Basen angeraten ist, ist in unserem Falle überflüssig.

Das Formalin ist auf die tertiäre Base völlig wirkungslos, indem ich von 0,5174 g reinstem $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ in Gegenwart von 20 ccm 40%igem Formalin mit Lauge 0,5144 g zurückerhielt, was 99,43% entspricht.

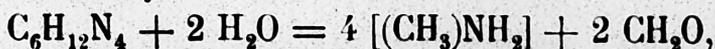
Nach Bekanntgebung der bisherigen Versuchsdaten kann nunmehr auch die Isolierung der beiden Basen, im Verein mit der quantitativen Bestimmung des tertiären Amins, in den Versuchsbereich gezogen werden. Was das letztere anbelangt, so kann dessen quantitative Messung keine besonderen Schwierigkeiten verursachen, da das in wässrigem Formalin gelöste Hexamethylentetramin nach dem Zersetzen durch englische Schwefelsäure wieder in Form von Ammoniak titriert werden kann.

0,1044 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ lieferte zersetzt (Kjeldahl) 40,46% Stickstoff statt der theoretischen 39,98%, was uns zeigt, daß der gesamte Stickstoff des Tetramins in Ammoniumsulfat überging. Der 0,4%ige Überschuß an Stickstoff wurde durch das Einwägen der kleinen Menge Untersuchungsmaterial verursacht.

Ich dachte auch an eine einfachere Bestimmungsweise des Hexamethylentetramins. Trillat¹⁾ machte die Erfahrung,

¹⁾ Compt. rend., Bd. 107, S. 128.

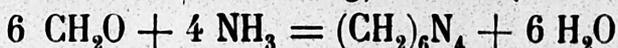
daß in einer wässerigen Lösung von Hexamethylen mit Salzsäure und Zink sich Methylamin entwickelt, welches durch Wasserdampf ausgetrieben werden kann. In meinem Fall wäre die alkalische Reduktion aus begreiflichen Gründen mehr geeignet und befaßte ich mich daher auch mit dieser Frage. Der in Rede stehende chemische Prozeß ist möglicherweise eine Reduktionshydratation:



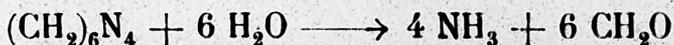
wobei nebst dem Methylamin durch Lauge in Ameisensäure und Methylalkohol zersetzbares Formaldehyd entsteht. Wenn ich also das basische Methylamin unter fortwährendem Ersetzen des Wassers destilliere, so wird dasselbe wahrscheinlich in gewogener Säure quantitativ bestimmbar sein. Hierdurch würde die Ausführung der Isolierung und Wägung des Ammoniaks und Trimethylamins eine einfache und mit nur zweimaligem Titrieren verbunden sein.

Die Reduktion mit Zink in Alkali ergab jedoch — wie meine Versuche wiederholt erwiesen — ein negatives Resultat. Eine 24 Stunden andauernde Reduktion und darauf folgendes Destillieren lieferte unter den obwaltenden Verhältnissen kein Methylamin. In saurem Reduktionsmedium geht die Umsetzung in Amin auch nicht glatt vonstatten, überdies ist das Verfahren langwierig und nicht praktisch.

Ich suchte also einen anderen Weg. Während meiner Versuche machte ich die Erfahrung, daß der durch die Formel:



ausgedrückte chemische Prozeß umgekehrt werden kann, und zwar nicht reversibel, sondern vollkommen und quantitativ; aus dem System tritt das Formalin aus



und kann so das Gesetz der Massenwirkung in seinem Ganzen zur Geltung kommen. Diese Reaktion ist übrigens bekannt. Hartung¹⁾ erwähnt sie und fügt noch hinzu, daß nebst Ammoniak sich auch etwas Monomethylamin bildet. Die Hydrolyse tritt dann ein, wenn wir die wässerige Lösung des Hexamethylentetramins mit verdünnter Säure kochen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie (2), Bd. 46, S. 16.

Ich wog 0,3270 g reines Hexamethylentetramin, welches ich, in Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure auf beiläufig das halbe Volumen eindampfte. Beim Beginn des Kochens verspürte ich starken Formalingeruch, welcher anzeigte, daß die erwähnte Reaktion eingetreten ist. Nachdem ich die Lösung alkalisch gemacht hatte, destillierte ich sie in gewogene Säure. Aus der Menge der verbrauchten Schwefelsäure (18,6 cc $\frac{1}{2}$ normal) das Ammoniak berechnet, ergab sich

$$18,6 \times 0,0085 = 0,1581 \text{ g NH}_3.$$

Das verwendete Formmethylentetramin aber kann

$$\frac{0,3270 \times 4(\text{NH}_3) 68}{140(\text{CH}_2)_6\text{N}_4} = 0,1588 \text{ g Ammoniak liefern.}$$

In Prozenten ausgedrückt erhielt ich 99,56% des Tetramins, bezw. des verwendeten Ammoniaks zurück, mit welchem Ergebnis wir befriedigt sein können.

Es entfällt also die Zersetzung durch Schwefelsäure, wie auch die langwierige Destillation des primären Amins.

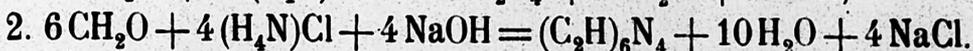
Die quantitative Isolierung und Wägung einer geringen Menge von Ammoniak und Trimethylamin kann demgemäß nach meinem Verfahren keine besondere Schwierigkeit bereiten, dasselbe übertrifft sogar in bezug auf Einfachheit die bisherigen umständlichen, minder zuverlässigen, zur Bestimmung kleiner Mengen überhaupt nicht verwendbaren Methoden.

Ich muß noch erwähnen, daß eine Erhöhung der Formaldehydmenge nur dann mit Erfolg durchgeführt werden kann, wenn die das Aldehyd enthaltende wässrige Chlorhydratlösung vor der Destillation gerade noch ein wenig alkalisch gemacht wird. Ein Überschuß an Lauge ist unbedingt zu vermeiden, sonst gelangt ein guter Teil des Ammoniaks mitsamt dem Trimethylamin in die gewogene Säure. H. und A. Euler¹⁾ haben nämlich konstatiert, daß das Formaldehyd sich nach Art einer schwachen Säure verhält, indem es mit kräftigen Alkalien Salze bildet. Auch die kryoskopischen Untersuchungen zeigten, daß in der normalen Lösung des Formaldehydmononatriumsalzes nur die Hälfte desselben als solches vorhanden

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges., Bd. 31, S. 36, 1898 und 38, S. 2551, 1905.

ist, während die andere Hälfte als freie Base und freies Formalddehyd dissoziierte.

Beim praktischen Ausprobieren des Verfahrens, wobei ich genau eingewogene reine Präparate verwendete, war ich indessen mit den Resultaten nicht ganz befriedigt; im Destillat kommt nämlich immer auch Ammoniak vor, das die Trimethylaminmenge erhöht. Während ich so mit der Ausarbeitung meiner Methode beschäftigt war, fiel mir bei, daß Malfatti¹⁾ das Ammoniak im Beisein von Formol direkt titriert.



Auf Grund dessen kam ich auf den Gedanken, dieses Verfahren auch bei der Ausscheidung des Trimethylamins anzuwenden. Dasselbe ist viel einfacher und auch kürzer. Man läßt auf das auf Phenolphthalein neutralisierte Formalin das Salz der beiden Basen einwirken und wägt unmittelbar darauf mit Lauge das Ammoniak. Die Lösung wird dann etwas alkalisiert und das Trimethylamin in gewogene Säure abdestilliert. Bei der technischen Ausführung muß darauf geachtet werden, daß kein freie Kohlensäure enthaltendes Waschwasser in größerer Menge zur Verwendung kommt.

Ich bereitete zwei Lösungen: Ammoniumchlorid und Trimethylaminchlorhydrat.

$\frac{1}{10}$ ccm $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ verbrauchten formoltitriert 44,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Lauge, was

$$44,4 \times 0,00535 \text{ g} = 0,2377 \text{ g } (\text{H}_4\text{N})\text{Cl} \text{ entspricht, bzw.}$$

$$44,4 \times 0,0017 = 0,0755 \text{ g } \text{H}_3\text{N}.$$

Den Ammoniakgehalt der Lösung kontrollierte ich durch Destillieren mit Lauge, wobei ich zu dem Ergebnis gelangte, daß das Formoltitrieren des Ammoniums, wie weiter unten zu sehen, vollkommen verläßlich ist.

Verbraucht wurde auf 10 ccm 44,15 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Säure, welche 0,2362 g $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ entspricht, bzw. 0,0750 g H_3N .

2. In 10 ccm Trimethylaminchlorhydratlösung fand ich beim Destillieren mit Lauge

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 47, S. 273, 1908.

0,0950 g $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, also
 0,0587 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

Das Chlorid der beiden Basen ist bei Vorhandensein von Formol mit Lauge ohne Schwierigkeit titrierbar, da durch das Phenolphthalein nur die Ammoniakmenge indiziert wird, das tertiäre Amin aber an der Reaktion nicht beteiligt ist.

10 ccm Ammoniumchlorid + 10 ccm Trimethylaminchlorhydrat + 20 ccm Formalin beanspruchte 44,56 ccm $1/10$ -n-Lauge, welche 0,2383 g $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ entspricht. Die Differenz von 0,16 ccm bzw. 0,0008 g kommt daher, daß die wässrige Lösung des Trimethylaminchlorhydrats nicht ganz neutral ist und 1—2 Zehntel Säure verbraucht.

Was folgt nun hieraus?

Die Bewahrheitung des Ausspruchs Leglers, daß das Formalinammoniaksystem ein vollkommenes Verwandlungsgleichgewicht vertritt, die Reaktion eine vollständige ist und nicht, wie ich aus meinen vorherbeschriebenen Versuchen folgerte, eine reversible. Der erwähnte Verlust von einigen Prozenten Ammoniak entsteht, wie es scheint, aus einem andern Grund. Genügen doch schon 10 ccm 40%iges Formalin auf 10 ccm (0,2377 g) $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$, auf daß die Bildung von Tetramin einen quantitativen Verlauf nehme und dennoch erhielt ich bei der Destillation mit Lauge in Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ im Destillat auch Ammoniak, trotzdem — wie wir gesehen haben — das Tetramin beim Kochen mit Lauge vollständig resistent ist, die Reaktion aber eine vollkommene war. Woher und auf welche Weise kam dieses Ammoniak unter die tertiäre Base? Ich fand die Erklärung darin, daß unter den gewählten Umständen gelegentlich des Kochens mit Formalin und Lauge mit größter Wahrscheinlichkeit in geringem Maße dennoch eine hydrolytische Wirkung sich geltend macht, die für das Hexamethylentetramin nicht neutral ist, und sich Ammoniak aus diesem abspaltet. Von der Menge der Lauge hängt dann auch die abgespaltene Ammoniakmenge ab.

0,2377 g $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ + 0,095 g $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ + 20 (10) ccm neutrales Formalin + 44,4 ccm $1/10$ -n-NaOH ergab in quantitativer Menge $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Die alkalisierte Lösung in gewogene

Säure destilliert, wurden auf die tertiäre Base 12,75 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Säure verbraucht, welche $12,75 \times 0,00955 = 0,1217$ g entspricht. Infolgedessen ist das Mehr von

$$\begin{array}{r} 0,1217 \text{ g} \\ - 0,0950 \text{ ,} \\ \hline 0,0267 \text{ g} \end{array}$$

der abgespaltenen Ammoniakmenge zuzuschreiben bzw. ist $12,75 - 9,95 = 2,8 \times 0,0017 = 0,0047$ mg NH_3 , das sind 6,22% des gesamten Ammoniaks.

Demzufolge erwies sich am geeignetsten, nach Formol- titrieren des Ammoniaks eine saure Hydrolyse des $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ vorzunehmen und danach mit Lauge zu destillieren und die beiden Basen mit gewogener Säure zu titrieren.

$$\begin{aligned} \text{Ammoniakstickstoff} &= 0,0014 \times \frac{1}{10}\text{-n-H}_2\text{SO}_4 \text{ ccm } (\text{CH}_2\text{O}) \\ &= x \text{ (ccm)}, \end{aligned}$$

Trimethylaminstickstoff = $(y-x) \times 0,0014 \frac{1}{10}\text{-n-H}_2\text{SO}_4$, wobei y die Alkalität der beiden Basen in Kubikzentimetern ist.

Von meinen Bestimmungen erwähne ich bloß die folgenden:

| | | |
|--|------------|---------------------|
| Gewogenes $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ | = 0,2362 g | Gefunden = 0,2377 g |
| H_3N | = 0,0750 , | = 0,0755 , |
| Ammoniak-N | = 0,0618 , | = 0,0621 , |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ | = 0,0950 , | = 0,0976 , |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | = 0,0587 , | = 0,0546 , |
| Trimethylamin-N | = 0,0139 , | = 0,0143 , |

Die Differenz zwischen dem Ammoniak- und dem Trimethylaminstickstoff beträgt also:

$$\begin{array}{r} 0,0621 \text{ g} \\ - 0,0618 \text{ ,} \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{r} 0,0143 \text{ g} \\ - 0,0130 \text{ ,} \\ \hline \end{array}$$

+ 0,0003 g Ammoniak-N + 0,0004 g Trimethylamin-N.

Bei der Ausführung des Verfahrens empfehle ich, auf folgende Weise vorzugehen:

Man menge die wässerige Lösung der Hydrochloride mit überschüssigem Formalin (mit 10 ccm Phenolphthalein neutralisiert) und titriere im Beisein von einigen Tropfen Phenolphthaleinindikator mit genau bekannter Lauge bis zu schwach

Rosafärbung, unter Vermeidung von viel Waschwasser. Aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter berechne man den Ammoniakstickstoff. Nunmehr wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und über freier Flamme auf ein Drittel eingekocht. Nach Waschen der ausgekühlten Flüssigkeit im Kjeldahl-Kolben und Übersättigen mit Lauge destilliert man in gewogene Säure. Die Differenz der Zahlen der verbrauchten Kubikzentimeter, multipliziert mit dem Äquivalent des Stickstoffs

$$1,4 (y-x) \text{ mg}$$

ergibt unmittelbar die Stickstoffmenge des tertiären Amins in Milligrammen.

Ich schreibe dem Verfahren eine große Wichtigkeit zu beim Studium der autolytischen Prozesse des Glutens, bei der Kontrolle der enzymatischen Hydrolysen, wo es sich bekanntermaßen um die Messung kleiner Ammoniakmengen handelt. Aber auch bei der Lösung anderer biologischer Fragen wird es mit Erfolg in Anwendung gebracht werden können. Dies ist der Grund, warum ich die Sache etwas in die Länge zog, aber auch deshalb, weil die Einzelheiten interessant und teilweise neu sind.

In bezug auf die destillierbaren Ammoniak- und Trimethylaminmengen des getrockneten Klebers habe ich folgendes Verfahren festgestellt: 25 g in Wasser suspendierten Kleber habe ich unter Beisein von Alkohol und MgO im Vakuum in verdünnte Salzsäure destilliert. Die Temperatur betrug bis zu 40° C., der Druck war 35 mm Hg. Auf ähnliche Weise isolierte Takeda¹⁾ das Trimethylamin aus dem Urin; er destillierte mit MgO, welches die Zersetzung der labilen, leicht zerfallenden Verbindungen hintanhalt.

Die verschluckende Salzsäure dampfte ich nach dem Destillieren im Wasserbad bis zur Trockenheit ein, löste den Rückstand in wenig Wasser, titrierte mit Formol und destillierte nach saurer Hydrolyse mit Lauge in gewogene Säure, worauf ich endlich den Stickstoff des tertiären Amins berechnete.

¹⁾ Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 129, S. 82, 1909.

Ich fand auf diese Weise in 25 g mehrere Monate alten, trockenen und feinzerriebenen Kleber 6,02 mg Ammoniakstickstoff, bzw. 7,31 mg Ammoniak (H_3N).

Auf 100 g berechnet:

$$0,02408 \text{ g Ammoniakstickstoff} = 0,024\%$$

$$0,02924 \text{ g Ammoniak } (\text{H}_3\text{N}) = 0,029\%$$

Das Trimethylamin erforderte 0,4 ccm $n/10$ -n-Säure, welche $1,4 \times 0,4 = 0,56 \text{ mg}$ entspricht.

Auf $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ berechnet $= 2,36 \text{ mg} \times 4 = 9,44 \text{ mg}$ (in 100 g).

In Grammen: Trimethylaminstickstoff $= 0,00056 \times 4 = 0,002\%$.

$$(\text{CH}_3)_3\text{N} = 0,00236 \times 4 = 0,009\%$$

Das Destillat aus der alkalischen Lösung wies einen starken Trimethylamingeruch auf.