A. Villiers und Fr. Borg¹⁾ schlagen, wie schon früher L. L. de Koninck²⁾, vor, das Kaliumplatinchlorid in siedendem Wasser zu lösen, dasselbe nach Zufügen von etwas Salzsäure mittelst Magnesiums zu reduciren und das sich abscheidende Platin zu bestimmen.

Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass das in Gegenwart von Bromiden abgeschiedene Kaliumplatinchlorid mehr oder weniger Brom enthalten kann, in welchem Falle allein die Bestimmung des in dem Niederschlage vorhandenen Platins zu genauen Resultaten führt.

M. Péligot³⁾ hat die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids und des Natriumplatinchlorids in Alkohol von verschiedenem Procentgehalt bei 20° C. ermittelt und die Ergebnisse in einer Tafel zusammengefasst.

Der Gedanke liegt nahe, bei den Kalibestimmungen die Menge des verwendeten Alkohols zu messen und dafür nach der vorliegenden Tafel eine Correctur anzubringen. Dies ist jedoch nicht möglich, da die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids durch die Gegenwart von Natriumplatinchlorid wesentlich beeinflusst wird.

Nach den Angaben Péligot's löst

1 l 85 procentigen Alkohols bei 20° C.	0,180 g	Kaliumplatinchlorid.			
1 l 90 " " " " " "	0,100 g		"	"	"
1 l 95 " " " " " "	0,030 g		"	"	"
1 l eines Gemisches von Alkohol und Aether, bestehend aus 800 cc 95 procentigem Alkohol und 200 cc Aether	0,027 g		"	"	"
1 l Methylalkohol (Siedepunkt 66° C.)	0,072 g		"	"	"

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Zur Trennung der drei Methylamine bedient sich M. Delépine⁴⁾ der von Henry angegebenen Reaction derselben gegen Formaldehyd. Monomethylamin liefert mit Formaldehyd nach der Gleichung

¹⁾ Comptes rendus **116**, 1526.

²⁾ Diese Zeitschrift **21**, 406 und **35**, 72.

³⁾ Moniteur scientifique [4. Série] **6**, 872.

⁴⁾ Comptes rendus **122**, 1064 u. 1272. Vergl. auch die ausführliche Abhandlung in Ann. de Chim. et de Phys. **8** [7. Série] 439.

eine Verbindung, die bei 166° siedet. Dimethylamin vereinigt sich mit Formaldehyd zu zwei Verbindungen

die bei etwa 80—85° siedend.¹⁾ Auf Trimethylamin dagegen reagirt Formaldehyd nicht. Da die Siedepunkte obiger Verbindungen bedeutend weiter auseinander liegen als die der Basen selbst (— 3°, 8° und 9°), so lässt sich deren Trennung leicht bewirken.

Der Verfasser verfährt in folgender Weise: Die concentrirte Lösung der salzsauren Salze der drei Basen wird, nachdem sie auf bekannte Weise von dem Chlorammonium und dem Tetramethylamoniumchlorid befreit ist, auf Aetznatron in Stücken gegossen. Die entwickelten Amine lässt man von einer Formaldehydlösung gewöhnlicher Concentration (etwa 40 procentig) absorbiren. Die Absorption vollzieht sich unter Wärmeentwicklung, die Absorptionsflüssigkeit nimmt an Volumen zu, dagegen vermindert sich ihr specifisches Gewicht erheblich.

Die Flüssigkeit, die nunmehr das Trimethylamin und die Methylenverbindungen des Mono- und Dimethylamins enthält, wird in einem Kolben mit Rückflusskühler, von dessen oberem Ende ein Rohr zu einem Wasser enthaltenden Absorptionsgefäss führt, auf ein gleiches Gewicht Aetzkali gegossen. Der grösste Theil des Trimethylamins wird frei und wird von der vorgelegten Absorptionslösung aufgenommen. Die alkalische Lösung erwärmt sich dabei etwas und trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere die methylenirten Basen und das gelöst gebliebene Trimethylamin enthält.

Diese obere Schicht wird zunächst wieder auf ihr gleiches Gewicht Aetzkali gegossen und nach der Entwässerung der fractionirten Destillation unterworfen. Anfangs destillirt man bei ca. 15—20° C. und erhält so den Rest des Trimethylamins. Man leitet die Dämpfe durch eine auf 5° C. abgekühlte Vorlage und von da in eine Wasser enthaltende Woulfe'sche Flasche. In letzterer findet sich reines, in ersterer fast reines Trimethylamin. Lässt man sich die anfangs gekühlte Vorlage auf gewöhnliche Temperatur erwärmen, so geht reines Trimethylamin über. Man steigert

¹⁾ Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen

alsdann die Temperatur des Destillationsgefäßes bis auf 170° und erhält nach zweimaliger Fractionirung eine bei 67—68° und eine bei 166° übergehende Fraction. Der bei 67—68° übergehende Antheil enthält die Methylenverbindung des Dimethylamins, welche mit dem im Formaldehyd vorhanden gewesenen Methylalkohol sich zu der Verbindung $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ vereinigt hat.

Um aus den beiden Fractionen die Basen zu erhalten, destillirt man diese unter Zusatz von Aethylalkohol und Salzsäure.

Es bilden sich dann die reinen salzsauren Basen und Acetal.

Durch den Zusatz des Alkohols wird die weiter gehende Einwirkung des Formaldehyds auf die salzsauren Amine vermieden.¹⁾

Nachdem so der Verfasser das Trimethylamin und die beiden andern Basen in Form ihrer salzsauren Salze rein erhalten konnte, hat er auch das Verhalten dieser Amine einer erneuten Prüfung unterzogen.

Von den salzsauren Salzen zeigt das des Monomethylamins die schon früher angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 210° C. Das salzsaure Dimethylamin krystallisirt in langen Prismen; es schmilzt bei 171° C. (nicht corr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die erst bei viel höherer Temperatur siedet. Das salzsaure Trimethylamin schmilzt bei circa 271—275° C. (nicht corr.) und siedet auch bald darauf unter theilweiser Zersetzung.

Die salzsauren Salze der drei Basen sind leicht löslich und an der Luft in Folge von Wasseranziehung leicht zerfließlich. Zur Identificirung der Basen eignen sich die Salze wenig.

Die Pikrate der drei Basen sind dagegen schwer löslich, an der Luft beständig und besitzen ziemlich constante Schmelzpunkte.

Das pikrinsaure Monomethylamin scheidet sich in grossen rhombischen Krystallen ab; bei 11° C. ist es in 75 Theilen Wasser löslich. Es schmilzt bei 207° C. zu einer rothen Flüssigkeit.

Das Pikrat des Dimethylamins bildet schöne, flache, rhombische Krystalle. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 155—156° C. und ist in 56 Theilen Wasser löslich.

Das pikrinsaure Trimethylamin krystallisirt in kleinen Nadelchen, die bei 216° C. schmelzen, es ist bei 11° C. in 77 Theilen Wasser löslich.

¹⁾ Vergl. Brochet und Combier, Comptes rendus 120, 559.

Alle drei Salze haben normale Zusammensetzung, 1 Molecül Amin auf 1 Molecül Säure. Die Salze sind verschieden gefärbt. Das des Monoamins ist orangegelb, das des Trimethylamins citronengelb, während die Farbe des Dimethylaminsalzes zwischen beiden schwankt.

Durch die Einwirkung des Jod-Jodkaliums auf Mono- und Dimethylamin erhält man bekanntlich die Verbindungen NCH_3J_2 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Mit dem Trimethylamin erhielt der Verfasser ein Additionsproduct $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2$, das als gelbliches Pulver ausfällt und bei 66°C . zu einer schwarzen, glanzlosen Flüssigkeit schmilzt. Erhitzt man diese Verbindung mit Wasser oder Alkohol, so löst sie sich; beim Concentriren scheiden sich Krystalle des jodwasserstoffsäuren Trimethylamins aus; dieselben schmelzen bei 260°C . zu einer rothen Flüssigkeit.

Bei Anwendung der Salze der Amine an Stelle der Basen selbst erhält man mit Jod-Jodkalium nur beim Trimethylamin einen Niederschlag. Derselbe ist grün, krystallinisch und ist schon von J. Weiss¹⁾ erhalten und als $(\text{CH}_3)_3\text{NJHJ}_4$ charakterisirt worden. Der Schmelzpunkt liegt bei 65°C . Das salzsaure Dimethylamin bildet in concentrirter Lösung eine ähnliche Verbindung, die aber weit löslicher ist.

Wichtig ist das Verhalten der Basen gegen Nessler'sches Reagens. Dimethyl- und Trimethylamin liefern mit demselben weisse Niederschläge, welche bei Zusatz von Wasser leicht löslich sind. Das Monomethylamin gibt mit dem Reagens sofort einen hellgelben Niederschlag, der sich weder in Wasser noch im Ueberschuss des Fällungsmittels löst.

Warme Schwefelsäure löst die Verbindung; beim Verdünnen scheidet sie sich wieder aus, wenn das Erhitzen nur kurze Zeit gewährt hat. Am Lichte schwärzt sich der Niederschlag; derselbe hat die Zusammensetzung:

Das Monomethylamin nähert sich also in seinem Verhalten zu Nessler'schem Reagens dem Ammoniak. Die Farbe der Fällung gestattet aber eine Unterscheidung.

Neue Condensationsproducte von Phenylhydrazin mit Aldehyden beschreibt H. Causse²⁾. Während nach Fischer bekanntlich bei der

1) Liebig's Annalen **267**, 257.

2) Comptes rendus **122**, 1274.