

Reumuth, Melland Textilber. **23**, 1 [1942].
 Signer u. Tavel, Helv. chim. Acta **21**, 535 [1938].
 Schieber, 2. Forschungsheft des Z.K.R. S. 5; Schieber u. Böhringer: Gebrauchswertprüfung an Textilfasern, Schwarza 1939.
 E. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2037 [1934]; **68**, 542 [1935]; **69**, 366 [1936]; **70**, 2345 [1937].
 Schramek, Papierfabrikant **36**, 226 [1938]; Mschr. Text.-Ind. **1941**, 11; Mitt. dtsch. Forsch.-Inst. Text.-Ind. Dresden **1941**, 5; **1942**, 1.
 O. V. Schulz u. Husemann, Z. physik. Chem. B, **52**, 1 [1942]; O. V. Schulz, ebenda **B**, **52**, 50 [1942].
 Schwarz u. Wannow, Kolloid-Z. **97**, 193 [1941].
 Schwendner: Das mechanische Prinzip im anatomischen Bau der Monokotyledonen, Leipzig 1874.
 Staudinger: Die hochpolymeren organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Berlin 1932; Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1941; 3. Forschungsheft des Z.K.R., S. 1.
 H. Staudinger u. Signer, diese Ztschr. **42**, 71 [1929]; H. Staudinger u. Jurisch, Melland Textilber. **20**, 1, 693 [1939]; H. Staudinger u. Husemann, Naturwiss. **29**, 531 [1941]; H. Staudinger u. Reinecke, Melland Textilber. **20**, 109 [1939]; H. u. M. Staudinger u. Sauter, Z. physik. Chem. B, **37**, 403 [1937]; Melland Textilber. **18**, 849 [1937].
 M. Staudinger, J. prakt. Chem. **160**, 203 [1942].
 C. Steinbrink, s. z. B.: Technologie der Textilfasern, Bd. V, 1. Teil, 1930, Zur Physik der natürlichen Cellulose-Faser im Zusammenhang mit ihrem Feinbau.
 Wilhelm Troll: Gestalt und Urbild, Halle (Saale) 1942.
 O. H. Weber, J. prakt. Chem. **158**, 33 [1941].
 Welzien, 3. Forschungsheft des Z.K.R. S. 51.
 Wergin, Naturwiss. **26**, 613 [1938]; Kolloid-Z. **100**, 436 [1942]; Protoplasma **1939**, 116.
 C. Weygand: Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Leipzig 1941; „Morphologie der Kohlenstoffverbindungen“, diese Ztschr. **49**, 243 [1936].
 Wießner: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Leipzig 1928.
 Wöhlisch, Helv. chim. Acta **22**, 1358 [1939].
 L. Wolf: Einführung in die theoretische Chemie, Leipzig 1941/42.
 L. Wolf u. W. Troll: Goethes morphologischer Auftrag, Halle (Saale) 1942.

Eingeg. 18. Dezember 1942. [A. 6.]

Nachtrag.

Während der Durchsicht der Korrekturbogen erschienen zwei Arbeiten K. Lauers*). In diesen (S. 132) wird im Gegensatz zu den Ausführungen Eugen Dörers in dieser Zeitschrift**) festgestellt, daß unabhängig von der Herkunft der Cellulose (Einhjahrespflanzen, Buche, Fichte oder Kiefer), vom Alphacellulose-Gehalt sowie gleichgültig, ob vorhydrolysiert oder nachveredelt, Fasern mit gleichen textilen Eigenschaften gefunden werden. Eine Ausnahme wird lediglich bei Sulfat-Zellstoffen gemacht.

Gleichzeitig wird im Anschluß an Arbeiten der Schramekschen Schule gefunden, daß eine Veränderung des Polymerisationsgrades zwischen 250 und 500 ohne Einfluß auf Fasereigenschaften und Tragfähigkeit wäre (S. 123). Dies steht im Gegensatz zu Feststellungen von Staudinger, Eisenhut, Zart, Schieber sowie von unserer Seite. Aus neuerdings von dritter Seite durchgeführten Versuchsreihen für

*) Zellwolle, Kunstseide, Seide **48**, 123, 132 [1943].

) Vgl. diese Ztschr. **53, 13, 292 [1940].

die Quellfestmachung sowie aus eigenen Bewertungen für die Erhöhung der Naßfestigkeit (hochnaßfeste Faser) kann man ebenfalls auf keine Erhöhung des Gebrauchswertes schließen. Man könnte danach vermuten, daß die Zellwolle-Qualität unabhängig von den verschiedensten Einflüssen über den jetzigen Normalstand nicht zu verbessern wäre, was zu äußerst pessimistischen Betrachtungen über die Aussichten weiterer Arbeit auf diesem Gebiet führen müßte.

Dem stehen die bisherigen Ergebnisse der umfangreichsten bisher durchgeführten Gebrauchswertprüfung entgegen, bei der 26 Provenienzen unter Einbeziehung ägyptischer und amerikanischer Baumwolle zu je 50 Hemden und Kitteln verarbeitet und bei einer Tragdauer von jeweilig 3 Tagen und anschließender kontrollierter Maschinenwäsche mit RIF-Seifenpulver bewertet werden. Nach bisher 50 (!) Wäschen weisen einige Handelsprovenienzen***) nicht die halbe Tragfähigkeit anderer trotz fast gleicher textiler Daten auf, es bestehen somit erhebliche Unterschiede. Einige Zellwoll-Provenienzen lassen nach ihrem jetzigen Zustand eine Tragdauer von etwa 100 Wäschen voraussagen. Überraschend ist die ganz andere Reihenfolge in der Bewertung bei Hemden gegenüber Kitteln. Im ersteren Fall kommt das Gewebe direkt mit dem Körper in Berührung, ist daher erheblichen chemischen Einwirkungen ausgesetzt im Gegensatz zu den über der Kleidung getragenen Kitteln. Besonders bemerkt sei, daß bei den Hemden die Baumwolle mit wachsender Anzahl der Wäschen stark abfällt und heute schon sich im unteren Drittel der Gesamtreihe befindet, während sie sich bei den Kitteln weitaus besser verhält. Diese Tatsachen stehen im Gegensatz zu mannigfachen Publikationen von anderer Seite über den Wert nativer Fasern, worauf wir in Kürze des näheren eingehen werden. Da noch die chemische Beanspruchung in der Wäsche dazukommt, treten außerordentlich mannigfaltige kombinierte chemische sowie mechanische Angriffe auf.

Dabei zeigt sich wieder, daß man endlich von dem primitiven Verfahren abgehen sollte, nur eine einzelne Eigenschaft hochzuzüchten und alles übrige, insbes. die Spinnbedingungen, vollkommen unverändert zu lassen. Für einen bestimmten Polymerisationsgrad sind ebenso wie für einen neuen Zellstoff oder für ein Quellfestverfahren die gesamten Verarbeitungsbedingungen spezifisch abzustimmen, in voller Berücksichtigung des außerordentlich feinen Zusammenspiels, das beim Aufbau hochpolymerer Fasern herrscht und das wir heute in seinen Einzelheiten noch keineswegs überschauen. Hierzu versucht die vorstehende Arbeit einen größeren Beitrag zu liefern.

***) Vgl. auch E. Franz, Beiheft 47 z. Ztschr. d. V.D.Ch., auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. **55**, 987 [1942].

Analytisch-technische Untersuchungen

Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Alkylaminen

Von Dr.-Ing. JULIUS HIERNEIS

Aus dem Laboratorium der Dr. Alexander Wacker G. m. b. H., Werk Burghausen

Bei der Herstellung von Alkylaminen auf einem der üblichen Wege entsteht meist ein Gemisch von primärem, sekundärem und tertiärem Amin.

Es ist eine Anzahl von Methoden bekannt¹⁾, die drei Amine zu trennen, sie dadurch nebeneinander nachzuweisen und so die Zusammensetzung des Gemisches zu erkennen. Alle diese Methoden haben den Nachteil, daß sie mehr Zeit beanspruchen, als für eine während des laufenden Versuches durchzuführende Analyse zur Verfügung steht, da durch die Analyse der Verlauf der Reaktion bei den gewählten Arbeitsbedingungen schnell und einwandfrei erkennbar sein soll. Bei den bisher bekannt gewordenen Methoden müssen die Bestandteile des Gemisches quantitativ isoliert werden, was mit einer Hauptursache der langen Dauer der Analyse ist.

Im folgenden wird ein Verfahren angegeben, durch das es möglich ist, nach Kenntnis des Gehaltes an einer der Komponenten des Amin-Gemisches, u. zw. des primären Amins, das am einfachsten und schnellsten zu bestimmen ist, auf graphischem oder rechnerischem Weg bzw. nach einem graphisch-rechnerischen Kombinationsverfahren die Zusammensetzung des Gemisches rasch und hinreichend genau zu ermitteln.

Hierzu müssen zunächst von der Synthese stammende unveränderte Ausgangssubstanzen abgetrennt werden. Dies geschieht auf folgendem Wege:

Die zu untersuchende Lösung, die aus Ammoniak, Alkohol, Wasser und den entstandenen Aminen besteht, wird mit gasförmiger oder reiner konz. Salzsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion versetzt. Dabei werden alle Basen in die nicht wasserdampf-flüchtigen Chlorhydrate übergeführt. Anschließend wird die Lösung durch Destillation vom Alkohol und Wasser befreit und der Rückstand schließlich im Vakuum im siedenden Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Destillat kann der Alkohol quantitativ bestimmt und so der Umsatz des Alkohols zu Aminen hinreichend genau festgestellt werden.

Die Trennung des unveränderten Ammoniaks von den Aminen wird durch Extrahieren des trockenen feingepulverten Salzgemisches mit Chloroform im Soxhlet-Apparat erreicht. Die Chlorhydrate der Amine lösen sich im siedenden Chloroform, das Monoäthylaminchlorhydrat ziemlich schwer, das Chlorhydrat des Di- und Triäthylamins wesentlich leichter; Ammoniumchlorid ist vollkommen unlöslich in Chloroform. Nach ~ 2stündiger Extraktion sind die Aminchlorhydrate restlos aus dem Ammoniumchlorid, das in der Extraktionshülle hinterbleibt, herausgelöst, was durch eine Chlor-Bestimmung des im Vakuum vom Chloroform befreiten Rückstandes erkennbar ist.

Durch diese Trennung des Ammoniaks von den Aminen ist gleichzeitig das Verhältnis des umgesetzten Ammoniaks zu nicht umgesetztem festgestellt. Es folgt jetzt die Analyse des Gemisches der vom Ammoniumchlorid befreiten Aminchlorhydrate.

Die Chloroform-Lösung der Aminchlorhydrate wird zur Trockne verdampft (die letzten Chloroform-Reste im Vakuum im siedenden Wasserbad vertrieben) und das zurückbleibende Aminchlorhydrat-Gemisch fein gepulvert und gut durchgemischt. Nun

¹⁾ C. C. Erdmann, J. biol. Chemistry **8**, 41 [1910]. François, C. r. heb. Séances Acad. Sci. **144**, 567 [1907]. Lea, Jber. Fortsch. Chemie **1861**, 493. Duvalier u. Buisine Ann. chimie (5) **23**, 346 [1881]. P. Leone, Gazz. chim. ital. **55**, 246 [1925]. Weber u. Wilson, J. biol. Chemistry **35**, 385 [1918]. Van Slyke, ebenda **10**, 121 [1913]. Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3170 [1910]. Briner u. Gandillon, Helv. chim. Acta **14**, 1283 [1931]. Beilstein 4. Aufl. Bd. 4, S. 88.

wird das Durchschnittsäquivalentgewicht M der Mischung wie üblich mit $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung ermittelt:

$$M = \frac{g \text{ Einwaage} \cdot 10000}{\text{cm}^3 \frac{1}{10} \text{ AgNO}_3\text{-Lösung}}$$

Eine indirekte Analyse von einem System mit mehr als zwei unbekannten Komponenten ist aber nur durchführbar, wenn es möglich ist, eine der Komponenten zu entfernen bzw. zu bestimmen und damit zu einem binären Gemisch zu gelangen²⁾.

Um den Gehalt an einem der drei Amine zu bestimmen, ist es am einfachsten, die Mischung auf die Komponente „primäres Amin“ nach der Methode von *van Slyke* in dem von *D. Klein*³⁾ angegebenen Apparat zu prüfen. Nach Kenntnis dieser beiden Größen kann ihre Auswertung sowohl rechnerisch als auch graphisch vorgenommen werden.

Bemerkungen zur Apparatur.

Bei der praktischen Durchführung erwies es sich als zweckmäßig, über dem Gasentwicklungsraum noch eine kleine u. U. mit Glasperlen gefüllte Kugel anzubringen, durch die das Eindringen von Schaum in die zur Gasbürette führende Capillare verhindert wird. Das ~2 cm lange Verbindungsrohr zwischen Gasentwicklungsraum und Kugel ist mit 5–6 mm weit genug, um bei nicht zu heftiger Gasentwicklung ein Zurückfließen der Flüssigkeit zu ermöglichen. Das Eindringen von NaNO₂-Eisessig-Lösung in die Gasbürette muß unbedingt vermieden werden, da sonst die lang andauernde Entwicklung kleiner Gasblasen kein konstantes Volumen erreichen läßt.

Ferner zeigte sich, daß die Stickoxyd-Entwicklung aus der NaNO₂-Eisessig-Mischung bei Zimmertemperatur sehr langsam vor sich geht und dadurch sowohl die Verdrängung der Luft als auch die restlose Überspülung des aus dem primären Amin entwickelten Stickstoffs in die Gasbürette nicht immer mit Sicherheit und genügender Geschwindigkeit erreicht wird. Ein Anwärmen der Lösung auf 40–45° durch Befächeln des Gasentwicklungsraumes mit leuchtender Flamme hilft diesem Übelstand sehr wirksam ab.

Im folgenden wird die rechnerische und graphische Auswertung der Methode für Äthylamine im einzelnen gezeigt.

Rechnerische Auswertung.

Ableitung der Berechnungsformel: Ausgegangen wird von den drei gegebenen Tatsachen:

$$1. \quad x + y + z = 1.$$

x , y und z = Molanteile an Mono-, Di- und Tri-äthylaminchlorhydrat des Gemisches. Die Molanteile x , y und z sind $\frac{1}{100}$ der Mol-%. Die Mol-% werden entsprechend mit X , Y und Z bezeichnet.

$$2. \quad xa + yb + zc = \text{Durchschnittsäquivalentgewicht } M$$

$a = 81,51$, $b = 109,54$, $c = 137,57$ Äquivalentgewicht von Mono-, Di- und Tri-äthylaminchlorhydrat.

$$3. \quad (b - a) = (c - b) = 28,03.$$

Die Formel 2 wird nach z aufgelöst:

$$\begin{aligned} M &= zc + xa + [1 - (x + z)]b = zc + xa + b - xb - zb \\ M - b &= z(c - b) - x(b - a) = 28,03 z - 28,03 x \\ M - b + 28,03 x &= 28,03 z \\ z &= \frac{M - b + 28,03 x}{28,03} = \frac{M - b}{28,03} + x \end{aligned}$$

Der Mol-%-Gehalt an Triäthylaminchlorhydrat im Gemisch errechnet sich dann nach der Formel:

$$100 z = Z = \frac{100(M - b)}{28,03} + 100 x$$

Aus Gründen der Zweckmäßigkeit setzt man: $100 M = R$ und $100 b = B$, dann ist:

$$Z = \frac{R - B}{28,03} + X$$

Beispiel: Analyse einer Mischung bekannter Zusammensetzung. Die Mischung der drei Äthylaminchlorhydrate bestand aus:

0,1630 g Mono-äthylaminchlorhydrat = 2,00 mMol = 53,3 Mol-% = 44,2 Gew.-%
0,1369 g Di-äthylaminchlorhydrat = 1,25 mMol = 33,4 Mol-% = 37,1 Gew.-%
0,0638 g Tri-äthylaminchlorhydrat = 0,50 mMol = 13,3 Mol-% = 18,7 Gew.-%
0,3687 g Aminchlorhydratgemisch = 3,75 mMol = 100,0 Mol-% = 100,0 Gew.-%

1. Titration zur Bestimmung des Durchschnittsäquivalentgewichtes M :

$$\begin{aligned} 0,3687 \text{ g Mischung verbrauchen } 37,5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{-AgNO}_3\text{-Lösung} \\ M = \frac{3687}{37,5} = 98,32 \quad R = 9832 \end{aligned}$$

2. Bestimmung des Gehaltes an Monoäthylaminchlorhydrat nach *van Slyke*:

0,3687 g Mischung entwickeln 44,82 cm³ Stickstoff (0°, 760 mm Hg), entsprechend 0,1630 g Monoäthylaminchlorhydrat,

d. s. 2,0 mMol und 53,3 Mol-%.

Daraus errechnet sich der Mol-%-Gehalt an Triäthylaminchlorhydrat:

$$Z = \frac{R - B}{28,03} + X = \frac{9832 - 10954}{28,03} + X = \frac{-1122}{28,03} + 53,3 = -40,0 + 53,3 = 13,3 \text{ Mol-\% Triäthylaminchlorhydrat.}$$

Der Gehalt an Diäthylaminchlorhydrat ergibt sich daraus zu: $X = 100 - (X + Z) = 33,4 \text{ Mol-\%}$.

Bei der Umrechnung von Molprozent auf Gewichtsprozent werden die oben angegebenen Werte erhalten.

Graphische Auswertung.

In einem Dreieckskoordinatensystem ist an der linken Begrenzungslinie der Mol-%-Gehalt an Monoäthyl-, an der rechten der von Diäthyl- und an der unteren der von Triäthylaminchlorhydrat angegeben (Abb. 1). Über und unter dem Dreieckssystem befindet sich je eine Hilfslinie, durch

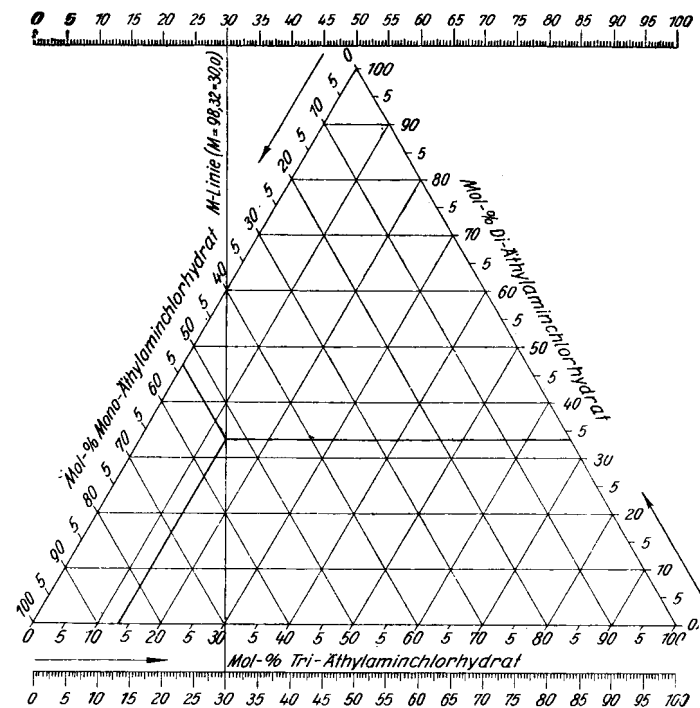


Abb. 1.

welche die Durchschnittsäquivalentgewichtslinie (M -Linie) in das System eingetragen werden kann. Der zu einem durch Titration gefundenen Durchschnittsäquivalentgewicht gehörige Punkt auf der Hilfslinie wird durch die folgende Hilfstabelle ermittelt, die für jedes Durchschnittsäquivalentgewicht einen bestimmten Punkt auf der Hilfslinie angibt.

Tabelle.

Hilfslinie	M	Hilfslinie	M	Hilfslinie	M	Hilfslinie	M
0	81,5	26	96,1	51	110,1	76	124,1
1	82,1	27	96,6	52	110,6	77	124,6
2	82,6	28	97,2	53	111,2	78	125,2
3	83,2	29	97,7	54	111,7	79	125,7
4	83,7	30	98,3	55	112,3	80	126,3
5	84,3	31	98,9	56	112,9	81	126,9
6	84,9	32	99,4	57	113,4	82	127,4
7	85,4	33	100,0	58	114,0	83	128,0
8	86,0	34	100,5	59	114,5	84	128,5
9	86,5	35	101,1	60	115,1	85	129,1
10	87,1	36	101,7	61	115,7	86	129,7
11	87,7	37	102,2	62	116,2	87	130,2
12	88,2	38	102,8	63	116,8	88	130,8
13	88,8	39	103,3	64	117,3	89	131,3
14	89,3	40	103,9	65	117,9	90	131,9
15	89,9	41	104,5	66	118,5	91	132,5
16	90,5	42	105,0	67	119,0	92	133,0
17	91,0	43	105,6	68	119,6	93	133,6
18	91,6	44	106,1	69	120,1	94	134,1
19	92,1	45	106,7	70	120,7	95	134,7
20	92,7	46	107,3	71	121,3	96	135,3
21	93,3	47	107,8	72	121,8	97	135,8
22	93,8	48	108,4	73	122,4	98	136,4
23	94,4	49	108,9	74	122,9	99	137,0
24	94,9	50	109,5	75	123,5	100	137,6
25	95,5						

(Die Hilfslinien können an sich weggelassen werden, die M -Linie muß dann auf der unteren Begrenzungslinie des Dreieckssystems in dem entsprechenden Punkt als Senkrechte errichtet werden.)

Der durch die Bestimmung mit salpetriger Säure gefundene Mol-%-Gehalt an primärem Aminchlorhydrat ergibt bei der Projektion des zugehörigen Punktes auf der Monoäthylchlorhydrat-Linie auf die M -Linie mit dieser einen Schnittpunkt. Die Projektion dieses Schnittpunktes auf die Diäthyl- und Triäthylaminchlorhydrat-Linie zeigt sofort den Gehalt des Gemisches an Di- und Triäthylaminchlorhydrat in Mol-% mit ausreichender Genauigkeit an.

Beispiel: Punkt auf den Hilfslinien, entnommen der Tabelle:

Einem Durchschnittsäquivalentgewicht $M = 98,32$ entspricht der Punkt 30 auf den Hilfslinien. Der Schnittpunkt der M -Linie

²⁾ E. Rink, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 1465 [1931].

³⁾ J. biol. Chemistry 10, 287 [1911]; Houben: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Band 4, S. 465.

mit der Projektionslinie des primären Aminchlorhydrats gibt, auf die Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Linie projiziert, sofort an:

Einem Aminchlorhydrat-Gemisch von einem Durchschnitts-äquivalentgewicht von 98,32 und einem Gehalt von 53,3 Mol-% primären Aminchlorhydrat entspricht ein Gehalt von 33,4 Mol-% Di- und 13,3 Mol-% Triäthylaminchlorhydrat⁴⁾.

Eine weitere und einfachere Auswertung der bekannten Werte von M und x ist durch eine **kombinierte rechnerisch-graphische Methode** möglich, wobei statt des Dreiecks-koordinatensystems ein einfaches rechtwinkeliges Koordinatensystem zur Anwendung kommt.

Entsprechend dem obigen Beispiel enthalten 3,75 mMol Aminchlorhydrat-Gemisch 0,1630 g = 2,0 mMol Monoäthylaminchlorhydrat. Diese verbrauchen bei der Titration 20,0 cm³ $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung.

Für die restlichen 0,2057 g Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Gemisch verbleibt somit ein Verbrauch von 17,5 cm³ $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung. Daraus errechnet sich für dieses Gemisch ein M von 117,5.

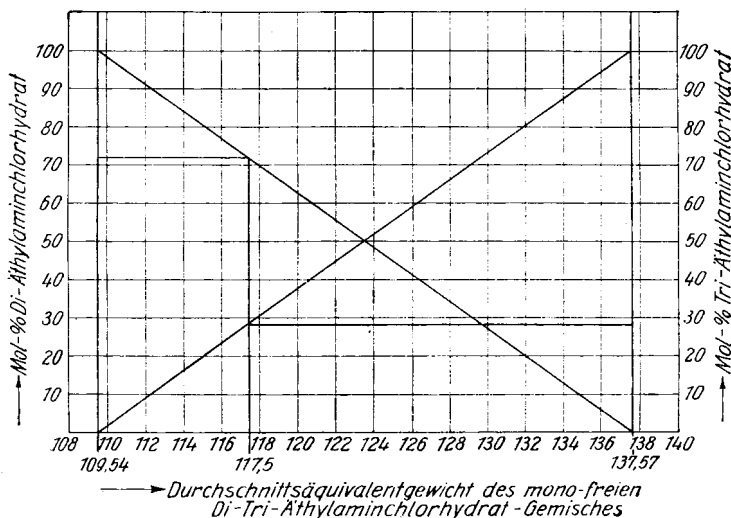


Abb. 2.

⁴⁾ Dr. phil. Herbert Buchheit bin ich für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet, den ich hiermit gern abstatte.

Auf der Abszisse des rechtwinkligen Koordinatensystems werden die Zahlen von 109,54 bis 137,57 aufgetragen, auf der linken Ordinate von unten nach oben der Mol-%-Gehalt von 0—100 an Diäthylaminchlorhydrat und auf der rechten Ordinate das gleiche für Triäthylaminchlorhydrat; außerdem zieht man die Diagonalen, wie es Abb. 2 zeigt (Di- und Tri-Linie). Errichtet man nun auf der Abszisse in dem Punkt, der dem Durchschnittsäquivalentgewicht für das monofreie Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Gemisch zukommt, eine Senkrechte, so erhält man mit dieser und der Di- und Tri-Linie je einen Schnittpunkt. Projiziert man diesen nach links und rechts auf die Ordinaten, so kann man sofort den Mol-%-Gehalt des monofreien Gemisches an Di- bzw. Triäthylaminchlorhydrat ablesen (Abb. 2).

Im vorliegenden Beispiel ergibt sich: 0,2057 g Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Gemisch bestehen aus rd. 72 Mol-% Di- und 28 Mol-% Triäthylaminchlorhydrat. Da die 0,2057 g 46,7 Mol-% der analysierten 0,3687 g Gesamtmischung enthalten, ergibt sich für die Zusammensetzung des Gemisches aller drei Komponenten: 53,3 Mol-% Mono-, 33,6 Mol-% Diäthyl- und 13,1 Mol-% Triäthylaminchlorhydrat.

Die rechnerische Auswertung ist bezüglich Genauigkeit der graphischen natürlich überlegen, aber auch die graphische Auswertung ist für die Erkennung der Zusammensetzung des Aminchlorhydrat-Gemisches, vor allem unter Berücksichtigung der Analysengenauigkeit für primäres Amin nach van Slyke hinreichend genau.

Die angegebene Analysenmethode ist auf alle aliphatischen Amin-Gemische, die auf dem beschriebenen oder einem anderen Weg von ihren Ausgangsmaterialien und u. U. anderen störenden Verunreinigungen befreit sind, sinngemäß anwendbar. Sie bedarf zur graphischen Auswertung lediglich einer entsprechenden Änderung der Durchschnittsäquivalentgewichte bei der Eintragung in die Tabelle bzw. auf die Abszisse und bei der rechnerischen Auswertung der Einsetzung der Äquivalentgewichte der zu untersuchenden Aminchlorhydrate. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren kann die Analyse mit analytischen Mengen durchgeführt werden.

Für Gemische von Alkylaminen, deren Alkyl-Reste verschieden sind, z. B. Äthyl-Butylamin-Gemische, ist das beschriebene Analysenverfahren natürlich nicht anwendbar.

Das Verfahren wurde bei vielen Analysen angewendet und hat sich gut bewährt.

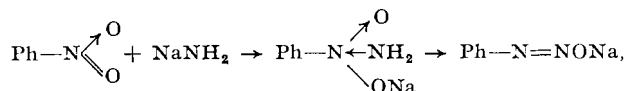
Eingeg. 21. November 1942. [A. 2.]

RUNDSCHAU

Eine neue Methode zur Herstellung von Thiol-carbonsäuren R—COSH beschreiben S. Sumner u. T. Nilson. Sie besteht darin, daß man in die „Lösung“ des betr. Carbonsäurechlorids R—COCl in wasserfreiem Pyridin Schwefelwasserstoff einleitet. Die Ausbeute an reiner Thiol-carbonsäure beträgt etwa 60—65%. Hergestellt wurden u. a. Thiol-essigsäure und -benzoesäure sowie Di-thiol-adipinsäure. — (Svensk kem. Tidskr. 54, 163 [1942].) (63)

Neuartige Lichtreaktionen von Ketonen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen und mit Jod beschreibt T. Iredale. Beim Bestrahlen eines Gemisches von Aceton mit n-Hexan bzw. Cyclohexan mit ultravioletem Licht in Abwesenheit von Sauerstoff erhält man Dimethyl-n-(bzw. -cyclo)-hexylcarbinol. Beim Belichten einer Lösung von Jod in Aceton unter den gleichen Bedingungen wird das Jod entfärbt. — (Nature [London] 150, 579 [1942].) (64)

Über eine Möglichkeit, aus aromatischen Nitroverbindungen direkt n-Diazotate bzw. deren weitere Umsetzungsprodukte zu erhalten, berichten F. W. Bergstrom u. J. S. Buehler. Gibt man Nitrobenzol zu einer Lösung von β-Naphthol in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von überschüssigem Natriumamid, so erhält man α-Benzolazo-β-naphthol. Es wird angenommen, daß sich dabei zunächst das n-Diazotat bildet:



das dann in üblicher Weise den Azofarbstoff bildet. o- und p-Nitro-toluol verhalten sich entsprechend, ebenso p-Nitro-diphenyl. Dagegen liefern p-Nitro-dimethylanilin, p-Nitro-anisol, α-Nitro-naphthalin und ω-Nitro-styrol keine entsprechenden Produkte bzw. nur geringe Mengen davon. In Abwesenheit von β-Naphthol erhält man keine definierten Produkte; der entstehende dunkle Niederschlag ist explosiv (stoßempfindlich). — (J. Amer. chem. Soc. 64, 19 [1942].) (65)

Phthalaldehyde erhält man nach J. C. Chandhuri in Analogie zur Synthese des Salicylaldehyds nach Reimer-Tiemann, wenn man Benzaldehyd mit Chloroform und Kalilauge umsetzt und dann die zunächst entstehenden Dichlormethyl-benzaldehyde alkalisch verkocht. Hauptsächlich wird Isophthalaldehyd, daneben etwas o-Phthalaldehyd gebildet. — (J. Amer. chem. Soc. 64, 315 [1942].) (66)

Antikörperbildung in vitro. Der Eiweißkörper, aus dem im Säugetierorganismus die Antikörper gebildet werden, ist wahrscheinlich hauptsächlich das γ-Globulin des Blutserums. Nach der Theorie von L. Pauling findet bei dieser Reaktion eine Auffaltung der gefalteten Eiweißmoleküle statt, welche sich dann unter der Wirkung des Antigens wieder in solcher Weise zusammenfalten, daß zum Antigen strukturell komplementäre Antikörpermoleküle entstehen. Nun gelang es demselben Autor durch mild denaturierende Bedingungen in Gegenwart verschiedener Antigene (Einstellen auf pH 11 und langsames Neutralisieren, Zugabe von Harnstoff und langsames Wegdialysieren oder längeres Aufbewahren bei 57°) aus Rinderglobulin Eiweißkörper zu erhalten, die mit den Antigenen spezifisch unter Fällung reagieren. Als Antigene wurden ein Triphenylmethan- und Azo-Farbstoff oder das Pneumococcalpolysaccharid vom Typ III verwendet. Dieser „synthetische“ Antikörper gab auch mit Pneumococcal vom Typ III, nicht aber mit solchen vom Typ I oder II, Agglutination. — (Science 95, 440 [1942].) (69)

Preisaufrage der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle (Dr.-Paul-Parey-Stiftung). Gesucht wird eine verbesserte Synthese des Cantharidins. Der Preis beträgt 200,— RM. Spätester Einlieferungstermin: 15. Februar 1944. Näheres durch das Rektorat der Universität Halle. (74)

Reichsforschungsanstalt Insel Riems ist der neue Name für die „Staatlichen Forschungsanstalten Insel Riems“, die am 1. April 1943 auf das Reich übergangen. Die Reichsforschungsanstalt Insel Riems hat u. a. die Aufgabe, die vom Reichsminister des Innern bestimmten Tierimpfstoffe herzustellen. (73)