

## am 11. Januar 1950

*affine.* (Vorgetr. von J. Reitstötter).

Während die Schmelzpunkte und Schmelzwärme enhomologer Reihen mit steigendem Molekulargewicht eine Abnahme ihres Alternierens aufweisen, zeigen die Gitterkonstanten homologer Fettsäuren das umgekehrte Verhalten. Da die Gitterkonstanten unmittelbar mit den Aktivierungsenergien zusammenhängen, die die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmen, schien es interessant, das Grenzfächenverhalten der homologen Reihen zu studieren, um auf diesem Wege Hinweise für die selektive Oxydation der Paraffine zu Fettsäuren zu erhalten.

Da reine Paraffine nicht zur Verfügung standen, wurden an homologen Fettsäuren Oberflächenspannungsmessungen ausgeführt. Durch Umrechnung über die Parachorwerte konnten so die Oberflächenspannungen der korrespondierenden Paraffine bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, daß auch bei den Oberflächenspannungen die Alternation mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Mit Hilfe der Oberflächenspannungen konnten die Eigenfrequenzen der Paraffine und die Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden, unter denen die Luft-

## Rundschau

**Die Empfindlichkeit von Nachweis-Reaktionen** wird durch die Begriffe der Erfassungsgrenze und der Grenz-Konzentration, die Größe einer Störung durch das Grenz-Verhältnis exakt ausgedrückt. Ist  $X$  die kleinste nachweisbare Menge in  $\mu\text{g}$ ,  $S$  die Arbeits-Methode (Tüpfeln usw.) und  $Y$  das Volumen in  $\text{ml}$ , so wurden diese Angaben von der Internationalen Kommission für Chemie folgendermaßen standardisiert  $X[S]Y$ . Günstiger wäre es wahrscheinlich, sich auf  $mV$  statt Gewichtseinheiten festzulegen. *H. Flaschka* regt nun an, sich nach Festlegung eines Einheits-Volumens zur Angabe der Grenz-Konzentration  $D$  auf deren negativen Logarithmus zu einigen, also  $p_D = d = -\log D$ . Dabei geht allerdings die Anschaulichkeit der früheren Angaben verloren. Um diese zu wahren, könnte man  $D$  durch zwei Zahlen angeben, etwa in der Art  $D = a/b$ . Das bedeutet: Man schreibe  $1/a$  und hänge an  $a$  so viele Nullen, wie  $b$  angibt, z. B.  $D = 24/2 = 1/2400$ . Diese rein formalistische Schreibweise hätte die Vorteile geringer Setz-Arbeit und wenigstens mittelbarer Anschaulichkeit. (Anal. Chim. Acta 3, 629/31 [1949]). — J. (813)

**Zum Studium eines Emissions-Typs gibt es zwei Methoden:**

1) Die Bestimmung der Strahlung in Abhängigkeit von der Schichtdicke, die der Formel  $I = I_0 e^{-\mu d}$  zugrunde liegt, und

2) die Messung der Selbstabsorption nach Verdünnung des Radioisotopen durch ein Trägermaterial].

Eine solche Kurve wird aufgenommen durch Vermessen einer Reihe von Proben, die jeweils die gleiche Isotopen-Menge, aber verschieden viel Trägersubstanz besitzen. Sie läßt sich wiedergeben durch die Formel  $I = I_0 \frac{1 - e^{-\alpha d}}{\alpha d}$  mit dem Selbstabsorptions-Koeffizienten  $\alpha$ , der Schicht-Dicke  $d$  [mg/cm<sup>2</sup>] und der Aktivität ohne Träger  $I_0$ . I ist die beobachtete Aktivität. Für <sup>38</sup>S in Bariumsulfat wurde die Methode von F. C. Larson, A. R. Maass, Ch. V. Robinson und E. S. Gordon untersucht. Sie fällten aliquote Teile einer Na<sub>2</sub><sup>35</sup>S O<sub>4</sub>-Lösung nach Zusatz wechselnder Quantitäten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub> in Zentrifugengläsern mit abschraubbaren flachen Böden. Der Niederschlag von BaSO<sub>4</sub> wurde getrocknet und nach Entfernen des Bodens im Geiger-Müller-Zähler gemessen. Die oben angegebene Formel wurde mit  $\alpha = 0.216$  sehr gut bestätigt. (Analyt. Chemistry 21, 1206/07 [1949]). — J. (793)

**Lufttrockenes Kupferhydrid ( $\text{CuH}$ )** versetzt Benzoylchlorid zu Benzoesäure unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung sowohl in Hexan oder Äther — auch unter Stickstoff — als auch ohne Lösungsmittel im Autoklaven, wie A. E. Braude berichtet.  $\text{CuH}$  wird durch Reduktion von  $\text{CuSO}_4$  mit Natriumhypophosphit bei  $50^\circ$  in verdünnter Schwefelsäure erhalten; die in ihm vorhandenen Wassermengen genügen, um die Verseifung ablaufen zu lassen, statt der zu erwartenden Benzaldehyd-Bildung. Der anorganische Reaktionsrückstand besteht vorwiegend aus Cuprochlorid. (J. Chem. Soc. 1949, 1940). — Bo. (812)

**Reines Titan-tetrajodid**, das zur Herstellung reinsten Titanmetalls durch thermische Spaltung dienen kann, wurde von *W. B. Blumenthal* und *H. Smith* hergestellt. Als Ausgangsmaterial dient eine handelsübliche Titan-Aluminium-Legierung (Altham 70%) mit 70% Titan. Sie wird fein gepulvert und mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß und Feuchtigkeits-Ausschluß gekocht. Dabei bilden sich  $TiJ_4$  und  $AlJ_3$ , die sich einfach dadurch trennen lassen, daß das  $AlJ_3$  mit  $KJ$  zu dem nicht flüchtigen komplexen  $KAlJ_4$  zusammentritt, während das  $TiJ_4$ , das diese Reaktion nicht gibt, abdestilliert werden kann. Es werden 95% des Titans umgesetzt und als reines redestilliertes  $TiJ_4$  erhalten. Aus dem  $KAlJ_4$  läßt sich durch Luft-Oxydation der Schmelze Jod und Kaliumjodid wiedergewinnen:  $4KAlJ_4 + 3O_2 \rightarrow 4KJ + 2Al_2O_3 + 6J_2$ . 98% des Schwefelkohlenstoffs werden in den Prozeß zurückgeführt. (Ind. Engng. Chem., 42, 249/51 [1950]). — J. (817)

Nickel-dimethylglyoxim, das fast ausschließlich zur quantitativen Bestimmung des Metalls verwendet wird, besteht nach M. Hooreman aus zwei verschiedenen Komplexen des NiO<sub>2</sub> mit Diacetyl-dioxim. Komplex I mit der Zusammensetzung D<sub>2</sub>NiO bildet sich rasch in einer übersättigten Nickel enthaltenden Lösung.

$$\left( D = \text{HON} = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{NOH} \right)$$

blasen, die zur Oxydation der Paraffine eingeleitet werden, stehen.

Da die Blasendurchmesser von der Oberflächenspannung abhängig sind, errechnen sich für die Paraffin-Oxydation für jeden Paraffin-Kohlenwasserstoff charakteristische Blasengrößen. Die Selektivität der Alternation steigt mit sinkender Temperatur und mit steigendem Molekulargewicht. Ginge man also von reinen Ausgangsprodukten aus, in denen beispielsweise nur noch die Individuen  $C_{31}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{33}$  sind, dann müßte durch Wahl günstiger Reaktionsbedingungen (Temperatur und Blasengröße) die Reaktion vorwiegend auf die Spaltung von  $C_{32}$  bzw. auf die Bildung von Oxydationsprodukten von  $C_{12}$  hingelenkt werden.

*R.* [VB 173]

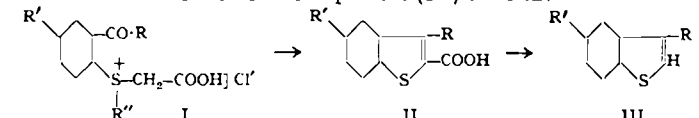
## Berichtigung

Zum Vortragsreferat Schmidt, Holzminden, diese Ztschr. 62, 41 [1950], wird ergänzend mitgeteilt: Der deutschen Riechstoffindustrie standen nach Kriegen nur unbefriedigende Rohstoffe zur Verfügung, aus denen es aber gelang hochwertige Parfümöle herzustellen. Jetzt sind wieder vorzügliche Ausgangsprodukte vorhanden. Bevorzugt werden im allgem. Phantasieparfüms. In der Seifenindustrie sind weiterhin Blumen-düfte beliebt. Geeignete Fixateure sind wichtig und bilden zweckmäßig die Fundamente der Kompositionen. Die Kopfgerüche müssen selbst-verständlich mit ihnen harmonisieren.

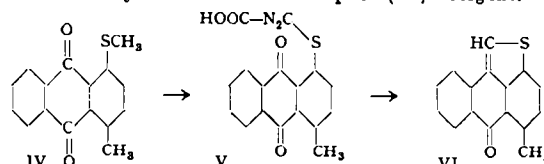
Er ist rot-orange und zersetzt sich binnen 24 h vollständig. Der rot-violette Komplex II entspricht der Formel  $D_4Ni$ . Er entsteht bei D-Überschuß langsamer und ist weniger zersetzlich. Nach 24 h sind erst 20% zerfallen. I wandelt sich in II beim Stehen um, wie sich sehr schön kolorimetrisch verfolgen läßt. Bisher war nur Komplex I bekannt. Die Untersuchungen sind praktisch bedeutungsvoll, da sie erklären, weshalb bei dieser wichtigen Bestimmungsmethode nach einer präzisen Arbeits-Vorschrift gearbeitet und mit einem empirischen Faktor gerechnet werden muß. (Anal. Chim. Acta 3, 635/41 [1949]). — J. (814)

„Elektrolytisch induzierte Reaktionen“ wurden von *W. M. MacNevin* beobachtet. Die erste ist die elektrolytisch induzierte Luft-Oxydation des 3-wertigen Arsens in alkalischer Lösung, bei der 50% mehr Ausbeute erzielt wird, als dem angewandten Strom entspricht. Bei Luft-Ausschluss folgt die Reaktion dem *Faradayschen* Gesetz. Die zweite ist die elektrolytisch induzierte Fällung von Iridium mit Rhodium. Ir lässt sich aus Ammonchlorid-haltiger Lösung durch Kathoden-Potentiale unter  $-1.0$  Volt nicht abscheiden. Bei Zugabe von Rh wird bei  $-0.3$  Volt nicht nur alles Rh, sondern auch der größte Teil des Ir kathodisch abgeschieden. (*Science* 110, 681 [1949]). — J. (815)

Thiophenoläther geben bei Umsetzung mit Monochlor-essigsäure direkt Aryl-thioglykolsäuren, wie F. Krollpfeiffer, K. L. Schneider und A. Wißner fanden. Intermediär bildet sich ein Sulfonium-Salz. Diese allgemein anwendbare Reaktion wird auf (o-Acyl-aryl)methylsulfide (I) übertragen und aus den dabei entstehenden Thionaphthen-2-carbonsäuren (II) durch Erhitzen mit Alkali Thionaphthene (III) erhalten:

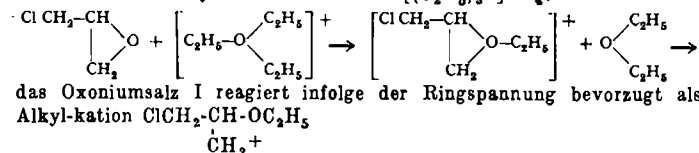


In der Anthrazen-Reihe wurde aus 1-Methyl-mercapto-4-methyl-anthra-  
chinson (IV) mit Monochlor-essigsäure nur 4 Methyl-anthrachinoyl-1-  
thioglykolsäure (V) erhalten, die jedoch beim Kochen mit Essigsäure-  
anhydrid in 4-Methyl-anthrachinson-1-thiophen (VI) übergeht.



(Liebigs Ann. Chem. 566, 139/150 [1950]). —J. (854)

Äther werden an Epichlorhydrin unter der katalytischen Mitwirkung von tertiären Oxoniumsalzen addiert, wie H. Meerwein, U. Eisenmenger und H. Matthiae zeigen. Katalysator der sehr kompliziert verlaufenden Reaktion ist Triäthylxoniumbor-fluorid  $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ .


$$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array} \right]^+ + \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} + \left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]^+$$

Neben diesen Äthern entstehen durch Addition von I an Epichlorhydrin höhermolekulare Produkte der allgem. Formel  $(C_2H_5OCl)_n \cdot R_2O$ . Die Konstitution der ersten beiden Glieder der polymer-homologen Reihe wurde durch Synthese bewiesen. Die Anlagerung von Äther an Äthylenoxyd führte nicht zum Glykoldiäthyläther, sondern lediglich zu Dioxan, was vielleicht auf der größeren Basisizität des Äthylenoxyds beruht, das die Alkyl-Kationen sofort anlagert. (Liebigs Ann. Chem. 566, 150/162 [1950]). —J. (855)

**Zur Darstellung von reinem Pyridin aus Pyridinbasengemischen** wird von F. Arndt und T. Severge<sup>1)</sup> die Zerlegung von Pyridin-perchlorat mit Natronlauge empfohlen, da die Methode nach Arndt-Nachwey über das Ammonium-perchlorat zu schweren Explosionen führen kann. Die Ursache solcher Explosionen, die von R. Kuhn und W. Otting<sup>2)</sup> untersucht wurden, liegt wahrscheinlich in einer Überhitzung des Reaktionsgemisches bis zur Selbstentzündung des noch vorhandenen Pyridinperchlorates, welches weiter als Initialzündung auf das Ammoniumperchlorat wirkt. Nach der neuen Methode wird das mit NaOH getrocknete und bis 130° destillierte Pyridinbasengemisch (ca. 3 Mol) unter Eiskühlung und Schütteln erst mit 32proz. HCl versetzt (320–330 ml), dann mit 6 n-Natriumperchlorat-Lsg. bis keine Fällung mehr entsteht. Nach dem Absaugen des Pyridin-perchlorates (Fp. 288°) wird zu dem Salz (1,5 Mol) 6 n-NaOH (250 ml) bis zum Phenolphthalein-Umschlag zugegeben, und die Lösung durch eine Kolonne destilliert. Bei 94–95° geht ein azeotropes Pyridin-Wasser-Gemisch über (220 ml). Die im Kolben verbliebene Natriumperchlorat-Lsg. kann, mit Wasser verdünnt, als 6n-Lsg. wieder zur Ausfällung von Pyridin dienen. Das azeotrope Pyridin wird in einem zylindrischen Scheidetrichter, in dessen oberer Hälfte eine mit festem NaOH gefüllte Drahtnetztüte befestigt ist, getrocknet. Man gibt die Natronlauge in drei Anteilen (20, 20, 22 g) zu und läßt die sich am Boden ansammelnde Lauge von Zeit zu Zeit ab. Das so entwässerte Pyridin siedet konstant bei 115,2°/760 mm. Ausbeute: (106–109 g) 90–92%. Die abgetropfte Lauge kann als 6 n-Lsg. ebenfalls wieder in den Reaktionsgang zurückgeführt werden. —J. (856)

**Die Isolierung eines kristallisierten toxischen Faktors aus Weizenmehl** das, wie in manchen Ländern üblich, mit  $\text{NCl}_3$  behandelt war, beschreiben E. Mellanby und Mitarb. Aus der Gluten-Fraktion wurde nach peptischer und tryptischer Verdauung, Dialyse und Hydrolyse mit HCl, sowie Adsorption an Kohle und Austauschharz eine kristallisierte Substanz isoliert, die bei Tieren, z. B. beim Fretchen mit 100  $\gamma$ /Tag 5 Tage lang, epileptiforme Anfälle hervorrief. Nach Säurehydrolyse wurden papierchromatographisch Homocysteinsäure,  $\alpha$ -Aminobuttersäure, Methioninsulfoxid und -sulfon und Homoserin festgestellt, so daß der toxische Faktor (1 g in 33 kg Mehl) vielleicht ein Methionin-Derivat ist. Er konnte nicht aus Methionin oder einigen Methioninpeptiden durch  $\text{NCl}_3$ -Einwirkung erhalten werden. Nature [London] 165, 345 [1950]. —Ma. (840)

**Lösungen von  $\text{AlCl}_3$  in organischen Lösemitteln als Katalysator der Friedel-Crafts-Reaktion und zur Isomerisierung normaler Paraffine** schlägt A. W. Francis vor. Das molare Verhältnis von Solvens :  $\text{AlCl}_3$  soll 1:2 betragen. Als Lösemittel können Ketone, Ester, Äther und Nitrobenzol dienen.

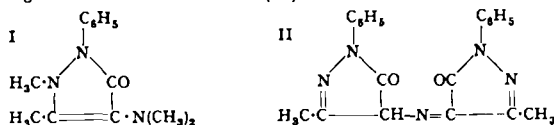
Lösemittel	Löslichkeit, Gew.-% $\text{AlCl}_3$ bei 25°
Aceton	70
Äthyläther	69
Essigester	71
Methyläther	76
Schwefeldioxyd	80

Bei Verwendung des gelösten Katalysators unterbleibt die sonst häufige Inkubations-Periode; Lösungen wirken deshalb kräftiger als festes  $\text{AlCl}_3$ . Die Ausbeuten steigen bei Alkylierungen auf über das Doppelte, bei Isomerisationen noch höher an. (Ind. Engng. Chem. 42, 342/44 [1950]). —J. (818)

**Terramycin** ist ein neues Antibiotikum, das zuerst im Forschungslaboratorium der Chas. Pfizer u. Co., Inc., Brooklyn, kristallin aus *Streptomyces rimosus* isoliert wurde und das jetzt klinisch geprüft wird. Es ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Propylenglycol, bildet ein Hydrochlorid und ein Natriumsalz. Bei  $\text{pH}$  2–5 ist Terramycin bei Raumtemp. in wäßriger Lösung lange Zeit beständig; Fp unter Zersetzung  $\sim 185^\circ$ . Die Giftigkeit ist gering. Orale Verabreichung ist möglich. (Chem. Engng. News 28, 402 [1950]). —Bo. (811)

**Die Behandlung einer Arsen-Vergiftung mit BAL (2,3-Dimercaptopropanol)** schildert H. Schwab. Versehenlich waren einer Patientin 11  $\text{cm}^3$  40% Natriumkalkodyl-Lösung i. V. injiziert worden und ihr Zustand war trotz üblicher Gegenmittel nach 12 h bedrohlich. Es wurden dann alle 4 h 4,5  $\text{cm}^3$  BAL injiziert; später sinkende Dosen. Die ersten Anzeichen von Besserung traten bereits 1 h später ein, nach 6 Tagen war die Vergiftung überstanden. BAL, ein farbloses Öl, bildet mit As und anderen Metallen stabile Komplexe und begünstigt die Ausscheidung. Es soll sich auch bei Au-, Hg-, Sb-, Bi- und anderen Schwermetallvergiftungen bewährt haben. Es ist in verschiedenen Formen im Handel. Die toxischen Nebenwirkungen sind vergleichsweise unerheblich. (Dtsch. med. Wschr. 75, 272 [1950]). —Bo. (844)

**Von den Stoffwechselprodukten des Pyrimidons (I) waren aus dem Harn lange nur die Rubazonsäure (II) und ihre Vorstufen bekannt sowie**



das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-ureido-pyrazolon (Jaffe). J. Halberkann und Fr. Fretwurst fanden nun auch 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-pyrazolon (= 4-Amino-antipyrin) (22,8% d.Th.) sowie 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-acetyl-amino-pyrazolon (28,9% d.Th.) darin. Die Hauptmengen werden am ersten Tag ausgeschieden, der Rest innerhalb der folgenden 3–4 Tage. Unverändertes Pyrimidon wird normalerweise nicht ausgeschieden. Beim Novalgin und Melubrin sind die Verhältnisse ähn-

<sup>1)</sup> Chemiker-Z. 74, 140/141 [1950].  
<sup>2)</sup> Ebenda 74, 139/140 [1950].

lich. Primäres Stoffwechselprodukt scheint das 4-Amino-antipyrin zu sein, aus dem die Acetyl-Verbindung entsteht. Außer den genannten Verbindungen werden vom Menschen nach Pyrimidon-Gaben geringe 4-Oxy-antipyrin-Mengen als Glucuronid, vielleicht auch z. Tl. mit Schwefelsäure gepaart, abgeschieden. Das 4-Acetyl-amino-antipyrin scheint zum Nachweis von Pyrimidon-, Novalgin- oder Melubrin-Einnahme besonders geeignet zu sein. (Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem. 285, 97 [1950]). —Bo. (864)

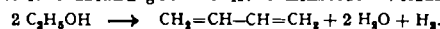
**Chromsäure-Bäder** werden zum Verchromen, zum Beizen von Metallen, beim Eloxal-Verfahren und zu vielen anderen Zwecken in der Metallverarbeitenden Industrie verwandt. Es war bisher zu kostspielig, die mit Metallen stark verunreinigten Chromsäure-Bäder zu regenerieren. Durch Anwendung von Kationen-Austauscher-Harzen konnte R. L. Costa die Chromsäure-Lösungen weitgehend reinigen und damit erneut verwenden. Das Austauscher-Harz muß allerdings gegen Oxydation weitgehend beständig sein. Gut eignet sich Amberlite IR-120 oder Dowex 50. Die Reinigung kann entweder periodisch oder kontinuierlich erfolgen. Das in den Harzen angereicherte Kupfer läßt sich nach Auswaschen elektrolytisch wiedergewinnen. (Ind. Engng. Chem. 42, 308/11 [1950]). —J. (827)

**Das bekannte Feuerlöschmittel Chlorbrommethan<sup>1)</sup> (Kp 67°, Fp -87°)** wird jetzt auch von der Michigan Chemical Corp. und der Dow Chemical Co. für Autos, Flugzeuge und den Hausgebrauch hergestellt. Chlorbrommethan wurde bereits vor über 10 Jahren durch die IG-Farbenindustrie Höchst entwickelt und hergestellt und in Deutschland insbes. von der Marine und der Luftwaffe erprobt. Erst im Frühjahr 1945 wurde es in USA bekannt. Die Flüssigkeit ist chemisch sehr stabil, wirkt weniger korrodierend auf Metalle als andere Feuerlöschmittel und kann auch bei Bränden von stromführenden Anlagen benutzt werden. Die Zersetzungsprodukte sind nicht giftiger als die anderer chlorhaltiger Substanzen. Der Preis in USA ist zwar recht hoch gegenüber anderen Feuerlöschmitteln, doch wiegen die Vorteile dies wohl weitgehend auf. (Chem. Ind. 1949, 745)]. —Bo. (843)

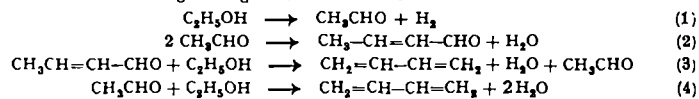
**Celluloseacetat aus Zellstoff herzustellen gelingt mit wechselndem Erfolg.** Grundsätzlich kommen nur hochveredelte Zellstoffe in Frage, die aber meist dunkelgefärbte und getrübbte Endlösungen liefern; diese Abwässer werden dem Gehalt an Hemicellulose zugeschrieben. G. Jayme und U. Schenck untersuchten Baumwoll-Linters und vorher sorgfältig veredelte Zellstoffe und stellten fest, daß hoher Gehalt an  $\alpha$ -Cellulose noch keine guten Acetate liefert. Auch die Furfuröl-Werte sind kein allgem. Kriterium, hoher Furfuröl-Gehalt gibt hohe Trübungswerte, sagt jedoch nichts über die Rückstände bei der Acetylierung selbst aus. Besonders große Rückstände geben Zellwollen aus Nadelhölzern, weil deren Zellen in den äußeren Schichten viel Hemicellulose enthalten, welche die vollständige Acetylierung der im Inneren eingebetteten Cellulose verhindert. (Mell. Textilber. 31, 153/56 [1950]). —W. (859)

**Färbegeschwindigkeit und Faserdichte** stehen nach E. Elöd und H. G. Fröhlich in engem Zusammenhang. Cellulosehydratfasern lassen sich „abschälen“, indem triacetylierte Mäntel der Fasern mit  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  abgelöst werden. Man erhält so Restfasern, deren Dichten ebenso wie die der Mäntel bestimmt wurden. Die Farbstoffaufnahme (substantiv) unbehandelter und mantelloser Fasern in Abhängigkeit von der Zeit wurden kolorimetrisch gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Färbegeschwindigkeit mit steigender Dichte abnimmt. Man kann den Befund deuten, wenn man annimmt, daß gequollene Fasern den Farbstoff adsorbieren, der dann durch die Poren ins Innere der Fasern diffundiert. Die Poren des Fasermantels sind um so größer, je geringer die Dichte ist. Entfernt man daher Mäntel mit hoher Dichte, so wird die Färbegeschwindigkeit der Restfaser verbessert. Für einwandfreie Färbung muß man die Faserdichte über den gesamten Querschnitt kennen. In dieser Hinsicht stark verschiedene Zellwollen lassen sich im Gemisch schwer färben. (Mell. Textilber. 31, 179/82 [1950]). —W. (860)

**Zur Darstellung von Butadien aus Äthylalkohol** existieren zwei Verfahren: 1) das in Rußland gebräuchliche Einstufen-Verfahren nach:



Diesem Prozeß liegen folgende Einzelschritte zu Grunde:



2) das Amerikanische zweistufige Verfahren, bei dem zunächst Äthylalkohol zu Acetaldehyd oxydiert und dieser dann nach der letzten Formelreihe (4) mit Alkohol weiter kondensiert wird. Die Reaktionsbedingungen beider Verfahren wurden von B. B. Corson und Mitarbeitern vergliegend untersucht. Die günstigsten Beschleuniger für das Einstufen-Verfahren sind  $\text{SiO}_2\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ - oder  $\text{SiO}_2\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren. Die Temperatur muß auf 400–450° gehalten werden, die Ausbeuten steigen nicht über 56% im kontinuierlichen Umlauf-Prozeß. Das zweistufige Verfahren gibt bei nur 350° 64% Ausbeute. Wirksam sind hierbei zwar Oxyde der gleichen Gruppen des Perioden-Systems, besonders der 2., 4. und 5. Gruppe, aber die spezifischen Katalysatoren für beide Arbeitsweisen können sich nicht gegenseitig vertreten. Die zweite Stufe des amerikanischen Verfahrens wird besonders von  $\text{SiO}_2$  in Gegenwart von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{HfO}_2$  beschleunigt. Die günstigste Trägersubstanz ist Kieselsäure als Silica-Gel oder in Form von Hydro-Gel-Pasten. (Ind. Engng. Chem. 42, 359/73 [1950]). —J. (819)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 84 [1948], 62, 33 [1950].