

stattfindet, wie es den praktischen landwirtschaftlichen Verhältnissen entspricht<sup>10)</sup>.

Nachdem die Sporen getrocknet sind, entnimmt man am nächsten Tage einen kleinen Teil der Sporenmasse mit einer Platinnadel und bringt ihn in Petrischalen mit 25%iger Calciumnitratlösung. Die von Binz und Bausch eingeschlagene Methode, bei welcher die ganzen Filter in die Calciumnitratlösung gebracht werden, eignet sich wohl für den Gerstenhartbrand, nicht aber für den Weizenstinkbrand. Bei meinen Untersuchungen hat sich nämlich gezeigt, daß die Sporen dieses Pilzes nicht keimen, wenn man sie in großen Mengen zur Aussaat bringt; man verwendet zweckmäßig nur höchstens 5 mg Sporen auf eine Petrischale mit 15 ccm Calciumnitratlösung.

Während nun die Sporen des Gerstenhartbrandes schon nach 2 Tagen in voller Keimung sind, beginnt die Keimung der Stinkbrandsporen erst nach 3–4 Tagen, vorausgesetzt, daß die Sporen optimalen Keimungsbedingungen ausgesetzt werden. Man stellt hierzu die Petrischalen bei diffusem Tageslicht und bei einer Temperatur von 20° C auf. Direkte Besonnung oder absolute Dunkelheit verzögern die Keimung, und auch bei Temperaturen über oder unter 20° C verläuft die Keimung langsamer. Daß zum Vergleich auch Sporen statt mit der Beizlösung mit Wasser behandelt werden müssen, versteht sich von selbst.

Im allgemeinen ist das Auftreten von Schimmelpilzen in der Calciumnitratlösung nicht zu befürchten. Bei meinen seit mehreren Jahren ausgeführten Versuchen haben sich Verunreinigungen durch *Mucor*- oder *Penicillium*-arten nie gezeigt; gelegentlich nur trat eine *Acrostagmus*-art störend auf.

Die „dosis toxica“ oder „dosis tolerata“ ist von Binz und Bausch in der Weise ermittelt worden, daß Gerstenkörner der Beizlösung ausgesetzt, getrocknet und dann auf angefeuchtetem Filtrierpapier zur Keimung ausgelegt wurden. Über die Feststellung der Keimfähigkeit von Getreide liegen in der landwirtschaftlichen Literatur zahlreiche, sehr eingehende Arbeiten vor, die alle zu dem Ergebnis kommen, daß eine einwandfreie Feststellung der Keimfähigkeit von Getreide nur möglich ist, wenn man mindestens 200 Getreidekörner von jeder zu untersuchenden Probe zur Keimung auslegt. Nur auf diese Weise kann man auffällige Abweichungen in den Ergebnissen, die durch kleine Verletzungen, mangelhaftes Ausreifen oder andere Schädigungen einzelner Körner entstehen können, einigermaßen vermeiden.

Aber selbst wenn man die Vorschriften des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen für Keimproben beachtet<sup>11)</sup> und einwandfrei die Keimfähigkeit des ungebeizten und gebeizten Getreides feststellt, wird man noch kein genügendes Bild von der Einwirkung des Beizmittels auf das Getreide erhalten. Zahlreiche Versuche haben nämlich gezeigt, daß durch viele Beizmittel die Keimfähigkeit des Getreides zwar nicht im geringsten beeinträchtigt wird, daß aber das Saatgut auf dem Felde doch nur mangelhaft aufgeht und einen lückigen Feldbestand ergibt. Dies liegt daran, daß die „Triebkraft“ der Körner geschwächt ist; sie sind zwar imstande, unter optimalen Bedingungen ein Keimpflänzchen zu bilden, doch sind diese Pflänzchen so schwach, daß sie unter natürlichen Bedingungen auf dem Feld nicht zur Entwicklung kommen. Man hat deshalb versucht, neben der Keimfähigkeit auch die „Triebkraft“ im Laboratorium zu bestimmen, und nach dem Vorgange Hiltners das Getreide in besonderen Zinkkästen auf angefeuchtetem Ziegelgrus ausgelegt, mit einer 3–4 cm hohen Schicht feuchten Ziegelgrusses überdeckt und nach 14 Tagen festgestellt, wieviele Keimpflänzchen die Ziegelgrusschicht durchbrochen haben. Auch für die Triebkraftbestimmung muß man mindestens 200 Körner auslegen<sup>12)</sup>.

Endlich ist noch zu beachten, daß die verschiedenen Weizensorten sehr verschieden empfindlich gegenüber der gleichen Konzentration einer chemischen Substanz sein können, ja, daß sogar dieselbe Weizensorte in den verschiedenen Jahrgängen verschieden empfindlich ist. Ein Vergleich zweier Beizmittel darf daher nur unter Verwendung derselben Weizensorte ausgeführt werden. Die erhaltenen Werte werden um so genauer sein, je mehr verschiedene Weizensorten man zu jedem Versuch verwendet.

Will man also den theoretischen Beizwert einer chemischen Substanz feststellen, so wäre folgendes Verfahren einschlagen: Man ermittelt, bei welcher Konzentration die Triebkraft des Getreides beeinträchtigt wird; als Beeinträchtigung ist eine Herabsetzung der Triebkraft um mehr als 10% aufzufassen. Dieser Versuch muß mit wenigstens fünf verschiedenen Weizensorten durchgeführt werden. Darauf stellt man fest, bei welcher Konzentration die Sporen von *Tilletia tritici* — dieser Brandpilz besitzt für die Landwirtschaft die größte Bedeutung — abgetötet werden. Dividiert man den Wert der triebkrafthemmenden Konzentration durch den der sporentötenden Konzentration, so erhält man den theoretischen Beizwert der untersuchten Substanz. Je größer dieser Quotient ist, um so größeren Erfolg versprechen Feldversuche mit dem betreffenden Beizmittel.

Substanzen von hohem theoretischen Beizwert müssen aber unbedingt auch im Feldversuch geprüft werden, damit festgestellt wird,

ob der praktische Beizwert dem theoretischen auch entspricht. Daß der Laboratoriumsversuch allein kein Urteil über den praktischen Wert eines Präparates als Beizmittel gestattet, zeigt ein einfaches Beispiel.

Bringt man Sporen von *Tilletia tritici* 30 Minuten lang in eine 0,1%ige Kupfervitriollösung und sät sie nachher in der üblichen Weise auf Calciumnitratlösung aus, so keimen die Sporen nicht mehr. Ja, selbst nach halbstündiger Einwirkung einer nur 0,01%igen Kupfervitriollösung keimen *Tilletiasporen* kaum noch. Nach diesem Laboratoriumsversuch müßte man annehmen, daß die Sporen durch 0,1%iges Kupfervitriol abgetötet werden. Das ist aber nicht der Fall. Hecke<sup>13)</sup> hat nämlich gezeigt, daß die Sporen wieder ihre normale Keimfähigkeit erhalten, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure (0,5%) auswäscht. Diese auffallende Erscheinung ist nach Heckes Untersuchungen so zu erklären, daß die Sporen ansehnliche Mengen von Kupfer absorbieren und als im Wasser unlösliche Verbindung festhalten. Das die Keimung verbindernde gebundene Kupfer kann durch Salzsäurelösung ausgewaschen werden. Vermutlich wird auch durch Humussäure im Boden unter Umständen das Kupfer aus den Brandsporen ausgewaschen, denn man hat beobachtet, daß trotz Kupfervitriolbeize Brandbeall auftritt, wenn unmittelbar nach der Aussaat starke Regenfälle eintreten.

Aber nicht nur bei der Anwendung kupferhaltiger Beizen geben die Laboratoriumsversuche ein den praktischen Verhältnissen nicht genügendes Bild; auch bei Versuchen mit anderen Substanzen haben jahrelange Erfahrungen gezeigt, daß Laboratoriumsversuche stets günstiger ausfallen als Feldversuche, daß also Konzentrationen, die im Laboratorium die Keimung der Sporen verhindern, im Feldversuch nicht zur völligen Unterdrückung des Brandbefalles genügen. Erst Feldversuche gestatten also ein endgültiges Urteil darüber, ob eine Substanz praktischen Beizwert besitzt. Die Feldversuche müssen unter verschiedenen Boden- und Witterungsverhältnissen ausgeführt werden, wenn man einigermaßen sichere Schlüsse aus ihnen ziehen will. Auf die erfolgreichen Arbeiten des Deutschen Pflanzenschutzdienstes in dieser Richtung habe ich an anderer Stelle hingewiesen<sup>14)</sup>. [A. 266.]

## Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffen mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Von Dr. F. FONTEIN.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Bataafsche Petroleum Maatschappij, Amsterdam (Eingeg. 12./11. 1922.)

In der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ 35 [1922] findet sich auf Seite 253–256 ein Artikel, betitelt: „Über die gegenseitige Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen, Fetten und flüssiger schwefeliger Säure“ von E. Zerner, H. Weiß und H. Opalski. Dieser Artikel gibt mir Veranlassung zu den folgenden Erörterungen:

Der Artikel beginnt mit einer kurzen Besprechung früherer über den nämlichen Gegenstand publizierter Arbeiten. Dabei wird einem Artikel von Moore, Morrell und Egloff<sup>1)</sup> besondere Aufmerksamkeit geschenkt und an ihm mit vollem Recht scharfe Kritik geübt. Letztere Publikation behandelt unter anderem die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit von Naphthenen und flüssigem Schwefeldioxyd. Die Art und Weise, wie diese Untersuchung geschah, zeigt, daß Moore, Morrell und Egloff nicht den mindesten Begriff hatten von den einfachsten Grundbegriffen der Phasenlehre. Die Regel, daß, wenn in einem System aus zwei Komponenten bei bestimmter Temperatur zwei flüssige Phasen auftreten, die Zusammensetzung der beiden Phasen konstant und unabhängig von ihrer relativen Menge ist, kannten Moore und seine Mitarbeiter offenbar nicht.

Zerner, Weiß und Opalski machen darauf aufmerksam, daß Moore und Mitarbeiter sich zur Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten der sogenannten analytischen Methode bedienten, während doch die synthetische Methode soviel bequemer gewesen wäre. Sie selbst verwenden denn auch die synthetische Methode, wobei sie jedoch in der Wertschätzung derselben zu weit gehen und dabei eine Gefahr unterschätzen, die mit der Anwendung der synthetischen Methode verknüpft ist und darin besteht, daß geringe Mengen von Verunreinigungen einen großen Einfluß auf das Resultat haben können. Infolgedessen sind ihnen einige Irrtümer unterlaufen, worauf ich hier speziell die Aufmerksamkeit lenken möchte.

Sie teilen nämlich mit, daß Toluol und flüssiges Schwefeldioxyd, sowie auch Tetralin und flüssiges Schwefeldioxyd nur in beschränktem Maße gegenseitig mischbar seien, und daß unterhalb 21°, resp. unterhalb 22,5° bei diesen beiden Systemen Entmischung eintreten könne.

Schon im Jahre 1917 wurde im Laboratorium der Bataafsche Petroleum Maatschappij in Amsterdam festgestellt, daß Toluolbenzin mit einem Gehalt von reichlich 50% an Toluol mit flüssigem Schwefeldioxyd bei – 10° in jedem Verhältnis mischbar ist, während die Nicht-Aromaten dieses Toluolbenzins nur beschränkte Mischbarkeit mit Schwefeldioxyd besitzen.

Obschon es nun theoretisch nicht unmöglich wäre, daß reines Toluol und flüssiges Schwefeldioxyd wiederum nur beschränkt mischbar wären — das Diagramm würde dann schematisch Fig. 1 entsprechen —,

<sup>13)</sup> Ztschr. f. das landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich, 5, 945 [1902].

<sup>14)</sup> Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst, 2, 50 [1922].

<sup>15)</sup> Metallurgical and Chemical Engineering 18, 396 [1918].

<sup>10)</sup> Um die Nachwirkung der Beizlösung auszuschalten, hat Bonrath vorgeschlagen, die Sporen mit Hilfe einer Nutsche von der Flüssigkeit zu trennen und mit 10 Liter Leitungswasser nachzuwaschen. (Nachrichten aus der Landwirtschaft der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., 1922, S. 38).

<sup>11)</sup> Die landwirtschaftl. Versuchsstationen, 89, 364 [1917].

<sup>12)</sup> Näheres über diese Methode ist in den „Landwirtschaftlichen Versuchsstationen“, 89, 381 [1917] angegeben.

erschien mir diese beschränkte Mischbarkeit von Toluol und flüssigem Schwefeldioxyd doch einigermaßen unwahrscheinlich. Darum wurde ein qualitativer Versuch gemacht und in zwei zugeschmolzenen Röhrchen flüssiges Schwefeldioxyd mit Toluol, resp. Tetralin zusammengebracht, wobei ein schätzungsweise Mengenverhältnis innegehalten wurde, das nach Zerner und Mitarbeitern unterhalb etwa 20° zur Entmischung führen mußte. Zu meiner Verwunderung zeigten die beiden bei Zimmertemperatur homogenen Mischungen beim Abkühlen in der Tat eine Trübung. Also doch nur beschränkte Mischbarkeit zwischen Toluol und flüssigem Schwefeldioxyd, resp. Tetralin und flüssigem Schwefeldioxyd? Ich wünschte nun die beiden Flüssigkeitsschichten auch wirklich getrennt voneinander zu sehen. Zu diesem Zwecke wurden die beiden Röhrchen in Eis-Kochsalzmischung längere Zeit sich selbst überlassen. Es zeigte sich dann folgendes: In dem Toluol-SO<sub>2</sub>-Gemisch befand sich eine homogene Flüssigkeitsschicht, während am Boden des Glases sich einige weiße Kristalle abgesetzt hatten. In der Tetralin-SO<sub>2</sub>-Mischung war dasselbe zu beobachten, nur hatten sich hier die Kristalle hauptsächlich an der Flüssigkeitsoberfläche angesammelt. Die Vermutung lag nun auf der Hand, daß wir es hier mit einer Abscheidung von Eis resp. von dem Hydrat SO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O zu tun hatten. Die beim Abkühlen beobachteten Trübungen wären dann der Abscheidung einer wässerigen Flüssigkeitsschicht zuzuschreiben. In dem Lehrbuch von Bakhuis-Roozeboom: „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre“, 1. Heft, 2. Teil, finden wir bei der Beschreibung des Systems SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O S. 193 f. die Angabe, daß unterhalb 12,1° das Hydrat SO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O auftreten kann; doch (S. 197) „das Hydrat bleibt leicht aus“. Ob wir es in unserem

SO<sub>2</sub>-liq. Tetralin-SO<sub>2</sub>-liq. auf unrichtiger Interpretation der beobachteten Erscheinungen beruhen muß und ausschließlich der Verwendung von wasserhaltigem flüssigem Schwefeldioxyd zuzuschreiben ist.

Tatsächlich geben sie auch an, daß das von ihnen verwendete Schwefeldioxyd 0,56% Wasser und 0,67% ölgigen Rückstand enthielt. Infolgedessen waren ihre Systeme nicht mehr binär, sie erhielten vielmehr die ternären Systeme Kohlenwasserstoff-SO<sub>2</sub>-liq.-Wasser.

Daß hierbei innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes bei bestimmter Temperatur Entmischung eintreten kann, ergibt sich beispielsweise aus der Betrachtung der schematischen Fig. 2. Die sich abscheidende Schicht ist dann aber stets eine wässrige von sehr kleinem Volumen resp. entsteht bei tieferer Temperatur eine Eis- oder Hydratphase.

In Fig. 2, die für eine Temperatur gilt, wo das Hydrat SO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O noch nicht auftreten kann, stellt der Punkt T die Zusammensetzung des verwendeten technischen flüssigen Schwefeldioxyds dar. Bei Mischung derselben mit Toluol liegt die Zusammensetzung des Komplexes stets auf der Linie T-Toluol. Diese Linie nun schneidet die Löslichkeitskurve PG in den beiden Punkten A und B. Bei Konzentrationen, die zwischen A und B liegen, tritt Entmischung ein. Die Zusammensetzung der sich abscheidenden Phase liegt auf einem Punkt des Stückes RS. Die Menge der sich abscheidenden Phase kann nur gering sein.

Hätte man es wirklich mit beschränkter Mischbarkeit von Toluol und flüssigem Schwefeldioxyd resp. Tetralin und flüssigem Schwefeldioxyd zu tun entsprechend den Diagrammen, wie sie Zerner und Mitarbeiter in ihren Fig. 2 und 5 angeben, so müßten in beiden Fällen, wenn Mischungen aus ungefähr gleichen Gewichtsmengen Kohlen-

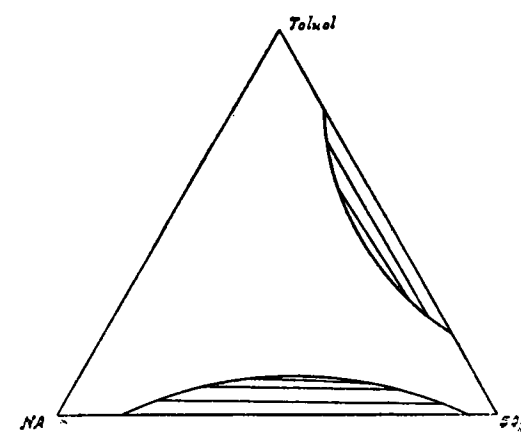


Fig. 1.

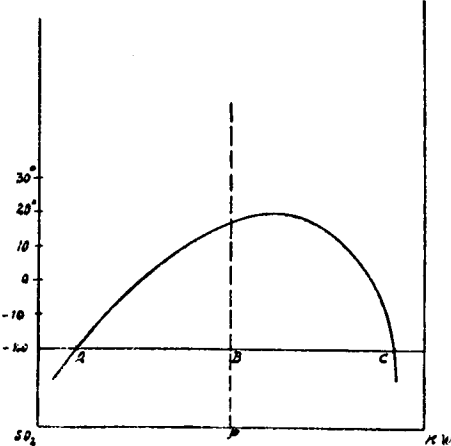


Fig. 3.

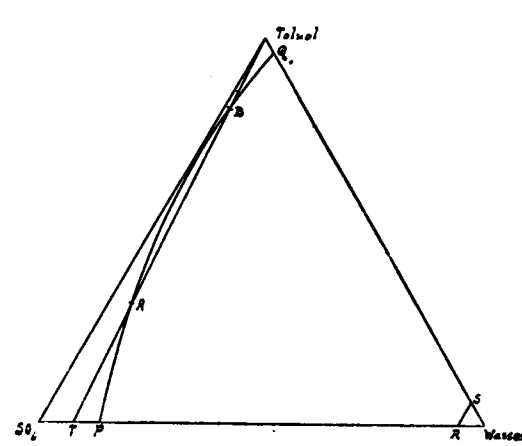


Fig. 2.

Fälle mit Hydrat oder aber mit Eis zu tun hatten, wurde aus äußeren Gründen nicht näher untersucht. Die Tatsache, daß die Kristalle in einer Mischung von Toluol (spez. Gew. 0,88) und flüssigem Schwefeldioxyd (spez. Gew. 1,5) untersanken, während das spezifische Gewicht von Eis nur etwa 0,9 beträgt, läßt vermuten, daß es sich um Hydrat handelt.

Einige Wochen später wollte ich den Versuch wiederholen, und zwar diesmal mit abgewogenen Flüssigkeitsmengen, um dabei folgende Punkte näher zu verfolgen:

1. Die Temperatur, bei welcher beim Abkühlen die erste Trübung auftritt. Dies zum Vergleich mit den von Zerner und Mitarbeiter angegebenen Resultaten.

2. Das spezifische Gewicht der erhaltenen Mischungen; zu berechnen unter der Annahme, daß keine Volumenänderung eintritt. Daraus sollten sich Anhaltspunkte ergeben für das spezifische Gewicht der sich abscheidenden Kristalle.

3. Der genaue Schmelzpunkt der Kristalle sollte ermittelt werden zwecks Unterscheidung von Eis und Hydrat.

Ich stellte mir dazu folgende Mischungen dar:

I. 51 Gew.-% Toluol, 49 Gew.-% flüssiges Schwefeldioxyd.

II. 46 „ „ Tetralin, 54 „ „

Das Gemisch aus Toluol und flüssigem Schwefeldioxyd blieb nunmehr selbst bei Abkühlung auf -20° C vollkommen klar. Auch das Gemisch aus Tetralin und flüssigem Schwefeldioxyd blieb beim Abkühlen auf die nämliche Temperatur vollkommen klar. Auch in anderen Verhältnissen gemischt, erwiesen sich beide Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen bis -20° C mit flüssigem Schwefeldioxyd völlig mischbar.

Jetzt war demnach das verwendete flüssige Schwefeldioxyd weniger wasserhaltig als das vorige Mal, oder besser, es hatte sich während der Manipulationen weniger Wasserdampf aus der Luft in dem angewandten Schwefeldioxyd kondensiert. Es ist nämlich schwierig, besonders im Sommer, die Kondensation vom Wasserdampf aus der Luft auf flüssigem Schwefeldioxyd völlig zu vermeiden. Wenn flüssiges Schwefeldioxyd nur kurze Zeit mit Luft in Berührung ist, kann man bereits die Bildung von Eiskristallen bemerken.

Mit diesen Angaben glaube ich bereits zur Genüge dargetan zu haben, daß die Mitteilung Zerners und seiner Mitarbeiter betreffend das Bestehen eines Entmischungsgebietes in den Systemen Toluol-

wasserstoff und flüssigem Schwefeldioxyd auf -20° abgekühlt werden, zwei Flüssigkeitsschichten auftreten, deren Mengen umgekehrt proportional der Länge der Strecken wären, in die die Verbindungslinie durch die Löslichkeitskurve geteilt wird (Fig. 3).

Der Komplex von der Zusammensetzung P zerfällt bei -20° in zwei Schichten, deren Mengen sich dann folgendermaßen verhalten: Menge der oberen Schicht : Menge der unteren Schicht = AB : BC.

Konstatiert man hingegen kein derartiges Verhältnis, sondern nur eine äußerst geringe zweite Schicht, so folgt daraus mit Sicherheit, daß das beobachtete System kein binäres war, sondern ein mindestens ternäres, so daß die beobachteten Entmischungen den Verunreinigungen, im vorliegenden Falle dem Wasser zugeschrieben werden müssen.

Um schließlich alle noch möglichen Zweifel zu beheben, habe ich die Versuche nochmals wiederholt mit wasserhaltigem flüssigem Schwefeldioxyd. Dazu untersuchte ich erst das verfügbare flüssige Schwefeldioxyd. Es ergab sich, daß es 0,04% Wasser und 0,015% Rückstand enthielt. Zu einer gewogenen Menge der Flüssigkeit wurde 0,5% Wasser zugefügt, so daß also eine Flüssigkeit erhalten wurde, deren Wassergehalt ungefähr übereinstimmt mit dem des flüssigen Schwefeldioxyds, das Zerner und Mitarbeiter verwendet hatten.

Ich stellte nun folgende Mischungen her:

I. 51% Toluol, 49% feuchtes flüssiges Schwefeldioxyd

II. 50% Tetralin, 50% „ „

Mischung I trübte sich beim Abkühlen, und zwar bei ungefähr 7° C. Ebenso wurde Mischung II bei ungefähr 21° C stark trübe. Die beobachteten Temperaturen, die indessen infolge des sehr unscharfen Überganges nur als grobe Annäherungen gelten können, stimmen ziemlich gut überein mit den Zahlen, die sich aus den durch Zerner und Mitarbeiter über die beiden (quasi) binären Systeme gemachten Angaben ableiten lassen.

Beide Mischungen gaben in Eis-Kochsalz starke kristallinische Abscheidungen. Die Kristalle waren in beiden Fällen schwerer als die Flüssigkeit, so daß das spezifische Gewicht der Kristalle größer gewesen sein muß als dasjenige der schwereren Mischung. Dies ist diejenige von Tetralin und Schwefeldioxyd, deren spezifisches Gewicht sich für den Fall, daß beim Mischen keinerlei Volumenveränderung eintritt, sich zu etwa 1,2 berechnet. Die kristallinen Niederschläge schmolzen unterhalb 10° C in der Flüssigkeit, und müssen also aus Hydrat bestanden haben.

Damit ist mit Sicherheit bewiesen, daß die durch Zerner und Mitarbeiter in den Systemen Toluol-SO<sub>2</sub> liq. und Tetralin-SO<sub>2</sub> liq. beobachteten Entmischungen dem Einfluß des Wassers zuzuschreiben sind.

Nicht unbemerkt möchte ich lassen, daß sich bei den Versuchen mit Tetralin die Notwendigkeit ergeben hat, diesen Stoff vor Gebrauch zu destillieren, und nur die Fraktion mit genauem Siedepunkt für die Bestimmungen zu gebrauchen. Tetralin oxydiert sich nämlich teilweise an der Luft, und gibt dann mit flüssigem Schwefeldioxyd keine vollkommen klaren Lösungen mehr, sondern trübe Mischungen, aus denen sich beim Stehen eine geringe, schwerere Flüssigkeitsschicht absetzt.

Im Lichte der obenstehenden Erörterungen scheint mir ferner die von Zerner und seinen Mitarbeitern angegebene beschränkte Mischbarkeit bei den Systemen:

Naphthalin - SO<sub>2</sub> liq.  
Rizinusöl - SO<sub>2</sub> liq.  
Leinöl - SO<sub>2</sub> liq.

berechtigtem Zweifel unterworfen, und es wird auch für diese Systeme eine kritische Nachprüfung erforderlich sein. Ich möchte eine solche gegebenenfalls gerne den Herren Zerner, Weiß und Opalski überlassen.

Schließlich spreche ich an dieser Stelle Herrn ing. chem. A. P. G. Mijnlief dank aus für seine Mithilfe bei dem vorläufigen Versuche.

**Zusammenfassung:** Es wird gezeigt, daß die von Zerner, Weiß und Opalski angegebene beschränkte Mischbarkeit von Toluol und flüssigem Schwefeldioxyd, resp. von Tetralin und flüssigem Schwefeldioxyd nicht besteht, und daß die von ihnen beobachteten Entmischungen verursacht sind durch den Wassergehalt des von ihnen verwendeten Schwefeldioxyds. [A. 268.]

## Bemerkung zu vorstehender Mitteilung.

Von E. ZERNER, H. WEISZ und H. OPALSKI, Wien.

(Eingeg. 22./12. 1922.)

In der vorstehenden Mitteilung beanstandet Herr Fontein einige Punkte unseres in der Ztschr. f. angew. Chemie 35, 253 publizierten Artikels. Fontein behauptet, daß Toluol und flüssiges Schwefeldioxyd, ebenso wie Tetralin und flüssiges Schwefeldioxyd ein System völlig mischbarer Flüssigkeiten bilden, während wir sie nur für teilweise mischbar gehalten haben. Die teilweise Mischbarkeit sei durch den Wassergehalt des verwendeten Schwefeldioxyds vorgetäuscht worden.

Wir haben die seinerzeit verwendeten Röhrchen nunmehr neuerlich untersucht und nehmen keinen Anstand zu erklären, daß Fontein ganz recht hat. Toluol und Tetralin sind tatsächlich mit Schwefeldioxyd völlig mischbar.

Fontein bezweifelt auch die von uns angegebene beschränkte Mischbarkeit der Systeme Naphthalin-Schwefeldioxyd, Rizinusöl-Schwefeldioxyd und Leinöl-Schwefeldioxyd. Leider sind wir aus äußeren Gründen auf absehbare Zeit nicht in der Lage, uns eingehend neuerlich mit dem Gegenstand zu befassen, insbesondere Versuche mit völlig wasserfreiem Schwefeldioxyd auszuführen. Wir haben uns daher darauf beschränkt, einige unserer alten Röhrchen nachzuprüfen und fanden hierbei:

1. Naphthalin 34,3%, Schwefeldioxyd 65,7%: bei Zimmertemperatur klare Lösung, beim Abkühlen reichliche Kristallisation, unverkennbar Naphthalin.

2. Rizinusöl a) 7,2%, 92,8% Schwefeldioxyd, b) 63%, 37% Schwefeldioxyd. a) und b) bei Zimmertemperatur klar. Beim Abkühlen auf -20° gibt a) nach längerer Zeit feste nach oben schwimmende Ausscheidung, b) schwache Trübung.

3. Leinöl 7,8%, 92,2% Schwefeldioxyd. Im Röhrchen, das nunmehr etwa anderthalb Jahre steht, schwimmt ein kleines Klümpchen. Beim Abkühlen auf -20° starke Trübung. Läßt man längere Zeit in der Kältemischung stehen, so tritt Trennung in zwei Schichten ein, untere Schicht (etwa ein Drittel) klar, obere trüb, Aussehen wie eine Emulsion.

Daraus glauben wir schließen zu dürfen, daß wohl Rizinusöl mit flüssigem Schwefeldioxyd völlig mischbar ist, nicht aber Naphthalin oder Leinöl. [A. 289.]

## Über den Reaktionsverlauf bei der Synthese des Acetessigesters.

Von Prof. Dr. H. SCHEIBLER, Charlottenburg.

Vorgetragen auf der Hamburger Hauptversammlung am 9./6. in der Fachgruppe für organische Chemie.

(Eingeg. am 3./11. 1922.)

Seit der Entdeckung der Acetessigester-Synthese durch Geuther im Jahre 1863 haben sich eine Reihe von Forschern, vor allem Baeyer, Claisen, Nef und Michael damit befaßt, sowohl die experimentellen Bedingungen für das Zustandekommen der Synthese festzulegen, als auch sich von dem Verlauf der hierbei stattfindenden Reaktionen in

ihren einzelnen Phasen Rechenschaft zu geben. Es sind mehrere Theorien aufgestellt worden, bei denen vor allem eine verschiedene Auffassung über das primäre Einwirkungsprodukt von Natrium auf Essigester zum Ausdruck kommt; so nach Baeyer<sup>1)</sup> eine Natriumverbindung des Essigesters mit an Kohlenstoff gebundenem Natriumatom („C Natrium-Essigester“) CH<sub>2</sub>Na · CO · OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, nach Claisen<sup>2)</sup> ein Additionsprodukt von Natriumäthylat und Essigester CH<sub>3</sub> · C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ONa, nach Michael<sup>3)</sup> „O-Natrium-Essigester“, der sich von der tautomeren Enolform des Essigesters ableitet, mit an Sauerstoff gebundenem Natriumatom CH<sub>2</sub> · C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · ONa. Dagegen wird allgemein angenommen, daß das Endprodukt der Reaktion aus Natrium-Acetessigester CH<sub>3</sub> · C(ONa) · CH · CO · OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder aus dem Körper CH<sub>3</sub> · C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(ONa) · CH<sub>2</sub> · CO · OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, der sich leicht in Natrium-Acetessigester und Alkohol spaltet, besteht<sup>4)</sup>.

Bevor ich zu diesen verschiedenen Theorien Stellung nehme, sollen die tatsächlichen Beobachtungen besprochen werden, die mir Veranlassung gaben, mich erneut mit dem Problem des Reaktionsverlaufes der Acetessigester-Synthese zu befassen.

Es ist wohl jedem organischen Chemiker aus eigener Erfahrung bekannt, daß bei der Darstellung des Acetessigesters nur dann brauchbare Ausbeuten erhalten werden, wenn der Versuch ohne Unterbrechung im Laufe eines Tages zu Ende geführt wird<sup>5)</sup>. Schon die erste Phase des Prozesses, die Auflösung des Natriums im Essigester darf nicht zu lange Zeit in Anspruch nehmen; man soll vielmehr die Reaktion unterbrechen, sobald das Metall sich gelöst hat, dadurch, daß man das Umsetzungsprodukt in verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure einträgt. Verwendet man verdünnte Schwefelsäure<sup>6)</sup>, so erhält man bei der Destillation des Acetessigesters immer einen Vorlauf von Essigsäure, und zwar hiervon um so mehr, wenn fehlerhaft gearbeitet wurde, wenn also die Auflösung des Natriums im Essigester zu viel Zeit in Anspruch nahm oder wenn nachher noch das Reaktionsgemisch zu lange im Sieden erhalten wurde. Man hat bisher wohl allgemein angenommen, daß die im Vorlauf enthaltene Essigsäure der „Säurespaltung“ des Acetessigesters ihre Entstehung verdanke. Da man aber bei richtigem Arbeiten nur so viel verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, bis eben saure Reaktion eingetreten ist und da man sofort die wässrige Schicht im Scheidetrichter abzutrennen pflegt, so ist diese Erklärung unbefriedigend.

Es konnte nun nachgewiesen werden, daß in dem bei der Kondensation entstandenen Einwirkungsprodukt bereits wechselnde Mengen von Natriumacetat enthalten sind, die beim Ansäuern zur Bildung von Essigsäure Veranlassung geben. In der Technik benutzt man zur Abscheidung des Acetessigesters 50%ige Essigsäure<sup>7)</sup>, und daher ist das schon vor dem Ansäuern vorhandene Natriumacetat nicht beachtet worden.

Die Aufklärung des Reaktionsverlaufes, der zur Bildung von Natriumacetat führt, wurde dadurch ermöglicht, daß noch ein anderes Spaltprodukt aufgefunden wurde, das sich neben Natriumacetat bei der Zersetzung des Endproduktes der Essigesterkondensation bildet. Es handelt sich um eine bisher noch nicht beschriebene Verbindung, das Ketenacetal CH<sub>3</sub> · C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, das also zum Keten CH<sub>3</sub> · CO in derselben Beziehung steht wie das gewöhnliche Acetal zum Acetaldehyd. Das Ketenacetal findet sich in dem bei der Acetessigester-Darstellung zurückgewonnenen Essigester, von dem es getrennt werden kann durch Schütteln mit warmer wässriger Kalilauge bis zur völligen Verseifung des Esters. Durch Extrahieren mit Äther kann man das Ketenacetal der wässrigen Lösung entziehen neben viel Alkohol, der bei der Verseifung des Essigesters entstanden ist. Wird der Alkohol nun an Chlorcalcium gebunden und der Äther unter Verwendung einer gut wirkenden Fraktionierkolonne verdampft, so erhält man das Ketenacetal als eine unter 760 mm bei 77,5–78° siedende Flüssigkeit von schwachem, ätherartigem Geruch, der etwas an den faulen Apfel erinnert. Die physikalischen Eigenschaften des Ketenacetals, daß nämlich sein Siedepunkt mit dem des Alkohols und dem des Essigesters zusammenfällt, daß es einen so wenig ausgeprägten Geruch hat, der neben dem stark riechenden Essigester gar nicht wahrnehmbar ist, und daß es sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht und in Wasser auch in erheblicher Menge löst, haben es verschuldet, daß sich der Körper bisher der Beobachtung entzogen hat. Außer durch die Analyse wurde durch die Bestimmung des Brechungsvermögens der exakte Nachweis erbracht, daß tatsächlich ein Körper der angenommenen Konstitution vorliegt, denn die gefundenen refraktometrischen Daten stimmen mit den berechneten Werten recht gut überein<sup>8)</sup>.

Als ungesättigte Verbindung entfärbt das Ketenacetal sofort sodaalkalische Permanganatlösung und etwas weniger schnell eine Lösung

<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, B. 18, 3456 [1885].

<sup>2)</sup> L. Claisen u. Lowman, B. 20, 651 [1887].

<sup>3)</sup> A. Michael, J. pr. [2] 68, 492 [1903]; B. 38, 1933 [1905]. — Auch Claisen hat die Möglichkeit diskutiert, daß O-Natrium-Essigester als Zwischenprodukt auftritt. B. 38, 714 [1905].

<sup>4)</sup> Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. org. Chem., 2. Aufl., I, 2. S., 1108 ff. u. 1125 und Beilsteins Handbuch, 4. Aufl., III, S. 594 u. 633.

<sup>5)</sup> J. Wislicenus u. Conrad, A. 186, 210 [1877]; Gattermann, Die Praxis des organ. Chemikers, 17. Aufl., Leipzig [1922], S. 171.

<sup>6)</sup> E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organ. Präparate, 9. Aufl., S. 47.

<sup>7)</sup> Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem., Bd. I, S. 99 [1914].

<sup>8)</sup> H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 802 [1922].