

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 oxydirt 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.

berechtigten 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. cheni. A. P. G. Mijnlieff meinen 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 Schwefeldioxys. [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 Schwefeldioxys vergetäuscht worden.

Wir haben die seinerzeit verwendeten Röhrchen nunmehr neuerlich untersucht und uehmen 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 Klumpchen. 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./10. 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 besteht<sup>4)</sup>.

Bevor ich zu diesen verschiedenen Theorien Stellung nehme, sollen die tatsächlichen Beobachtungen besprochen werden, die mir Veranlassung geben, 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 abtrennen pflegt, so ist diese Erklärung unbefriedigend.

Es konnte nun nachgewiesen werden, daß in dem bei der Konensation 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>2</sub> · C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, das also zum Keten CH<sub>2</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 fauler 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 verhindert, 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 soda-alkalische 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.

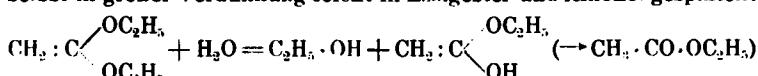
<sup>5)</sup> J. Wislicenus u. Conrad, A. 186, 210 [1877]; Gattermann, Die Praxis des organ. Chemikers, 17. Aufl., Leipzig [1922], S. 171.

<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].

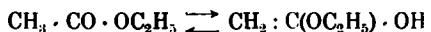
von Brom in Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff. Es ist gegenüber Alkalien auch in der Wärme ziemlich beständig in Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer Acetale. Mit Mineralsäuren wird es dagegen selbst in großer Verdünnung leicht in Essigester und Alkohol gespalten:



In dieser Eigenschaft gleicht das Ketenacetal viel mehr einem ungesättigten Äther, z. B. dem Vinyläthyläther  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , als einem eigentlichen Acetal. Denn auch dieser Äther erleidet durch verdünnte Schwefelsäure die entsprechende Spaltung in Acetaldehyd und Alkohol.

Die Bildung von Ketenacetal und Natriumacetat, die im normalen Verlauf der Acetessigester-Darstellung eine Nebenreaktion ist, kann zur Hauptreaktion werden, wenn man „fehlerhaft“ arbeitet im Hinblick auf eine möglichst große Ausbeute an Acetessigester. Erwähnt war schon das in dieser Richtung wirkende zu lange Erhitzen des Reaktionsgemisches, das man bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester erhält. Weiterhin bewirkt Wasser die Spaltung des Kondensationsproduktes in Ketenacetal und Natriumacetat. Gießt man nämlich das Reaktionsgemisch nicht in verdünnte Säure, sondern in Wasser ein, und läßt dann obendrein noch längere Zeit stehen, ehe man ansäuert und die Essigesterschicht von der wässrigen Lösung abtrennt, so findet man bei der Destillation nur noch geringe Mengen von Acetessigester auf. Bei genügender Konzentration der wässrigen Lösung kristallisiert nach einigen Stunden Natriumacetat aus, während das gleichzeitig abgespaltene Ketenacetal nach dem bereits beschriebenen Verfahren isoliert werden kann. Es wurde so eine brauchbare Darstellungsmethode für diese Verbindung ausgearbeitet, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. — In der Wärme findet bei längerer Einwirkung von Wasser auf das Kondensationsprodukt noch eine andere Spaltung statt, bei der Aceton, Alkohol und Natriumcarbonat gebildet werden (siehe unten).

Zur Erklärung der geschilderten Beobachtungen, die weiterhin zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes der Acetessigester-Synthese führten, will ich davon ausgehen, daß es mir gemeinsam mit J. Voss gelungen ist, nachzuweisen, daß bei der Einwirkung von Kalium auf die ätherische Lösung von Essigester eine ätherlösliche Metallverbindung, der „Kalium-Essigester“  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{OK}$ , entsteht, der sich also von der tautomeren Enolform des Essigesters:



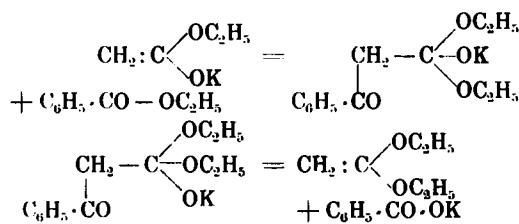
ableitet durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Kalium. Zwar konnte der Kaliummessigester nicht isoliert werden, da er nur in Anwesenheit von Äther bei Luftabschluß einige Zeit haltbar ist; in anderen Fällen wurden aber die Metallverbindungen von Carbonsäureestern in reinem Zustande erhalten, nämlich dann, wenn sie sich als in Äther schwer lösliche Pulver abscheiden<sup>9</sup>). — Die Anwesenheit von Kaliummessigester im Reaktionsgemisch konnte durch verschiedene Umsetzungsaktionen nachgewiesen werden<sup>10</sup>).

Die ätherische Lösung von Kaliummessigester wurde nun auch mit verschiedenen Carbonsäureestern in Reaktion gebracht, um so einen Einblick in den Verlauf der Esterkondensationen, insbesondere der Acetessigestersynthese zu gewinnen. Denn, wie oben erwähnt, hatte ja Michael angenommen, daß der hypothetische Natriummessigester  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{ONa}$  das erste Reaktionsprodukt bei dieser Synthese sei. Tatsächlich läßt sich nun auch die Darstellung von Acetessigester und von Benzoylessigester in der Weise durchführen, daß man ein weiteres Mol. Essigester oder Benzoesäureester auf die Lösung von 1 Mol. Kaliummessigester zur Einwirkung bringt. Dadurch wird die Synthese der  $\beta$ -Ketonsäureester in zwei einzelne Phasen zerlegt<sup>11</sup>). Nach vollendetem Umsetzen scheiden sich die  $\beta$ -Ketonsäureester auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch ab. Läßt man aber das Einwirkungsprodukt von Benzoesäureester auf die ätherische Lösung von Kaliummessigester einige Zeit stehen, so beobachtet man bald die Abscheidung eines kristallinischen Niederschlages, dessen Menge bei längerem Aufbewahren noch zunimmt. Er besteht aus einem filtrierbaren und nicht hygroskopischen Kaliumsalz, das sich bei der Untersuchung als reines Kaliumbenzoat erwies. Da die Bildung dieses Salzes ohne Hinzutritt von Wasser erfolgt, so kann sie nicht durch Verseifung des Benzoesäureesters bewirkt worden sein, sie muß vielmehr der Wechselwirkung von Kaliummessigester mit Benzoesäureester ihre Entstehung verdanken. Ferner konnte aus der ätherischen Lösung Ketenacetal isoliert werden. Es handelt sich also um ein völlig analoges Verhalten, wie es das bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester entstehende Kondensationsprodukt zeigt. Nur erfolgt hier die Spaltung bedeutend schneller, auch ist das eine der beiden Spaltprodukte, das Kaliumbenzoat, ohne weiteres isolierbar. Dem geschilderten Verhalten tragen folgende Reaktionsgleichungen Rechnung:

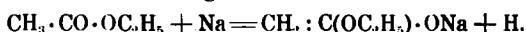
<sup>9</sup>) W. Wislicenus u. W. Mocke, B. 46, 2772 [1913]; H. Scheibler u. W. Bube, 48, 1457 [1915].

<sup>10</sup>) H. Scheibler u. J. Voss, B. 53, 396 [1920].

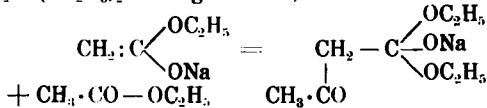
<sup>11</sup>) Vgl. die Bildung von Oxymethylencampher bei der Einwirkung von Ameisensäureester auf Natriumcampher; Bishop, Claisen u. Sinclair, A. 281, 314 [1894].



In entsprechender Weise kann nun auch der Reaktionsverlauf bei der Essigesterkondensation interpretiert werden. Hierach entsteht als erstes Einwirkungsprodukt „Natriummessigester“  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{ONa}$ , wie das bereits Michael angenommen hat.

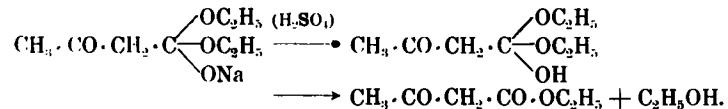


Durch Umsetzung mit einem weiteren Mol. Essigester wird alsdann ein salzartiges Kondensationsprodukt von der Zusammensetzung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{ONa}$  gebildet<sup>12</sup>).

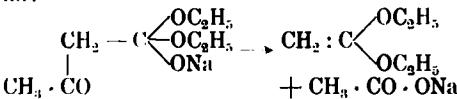


Dieser Körper erleidet nun je nach den Reaktionsbedingungen die folgenden, zu verschiedenen Produkten führenden Spaltungsreaktionen:

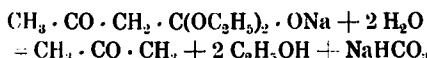
1. Mit verdünnter Säure wird in bekannter Weise Acetessigester und Alkohol gebildet:



2. Durch spontane Zersetzung des in Äther oder Essigester gelösten oder suspendierten Produktes oder bei der Einwirkung von Wasser unter gelinder Erwärmung erfolgt Aufspaltung in Natriumacetat und Ketenacetal:

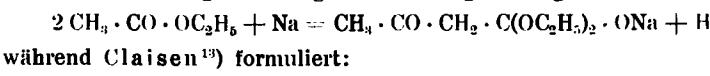


3. Bei längerer Einwirkung von Wasser in der Wärme findet Spaltung in Aceton, Alkohol und Natriumbicarbonat (oder Natriumcarbonat + Kohlendioxyd) statt:



Dem durch diese drei Reaktionsgleichungen ausgedrückten, experimentell nachgewiesenen Verhalten trägt die angenommene Konstitution des Kondensationsproduktes vollkommen Rechnung, dagegen können die bisher angenommenen Formeln  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{ONa}$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  nicht die Bildung von Ketenacetal und Natriumacetat erklären.

Es gilt also in Übereinstimmung mit Geuther, Baeyer und Michael für die bei der Einwirkung von Natrium erfolgende Kondensation des Essigesters folgende Gesamtgleichung:



d. h. es werden nach der zweiten Gleichung auf zwei Moleküle Essigester zwei Atome Natrium verbraucht, während nach der ersten Gleichung nur ein Atom Natrium erforderlich ist. Die Claisensche Gleichung erklärt die nachgewiesene Anwesenheit von Natriummäthylat im Kondensationsprodukt, ferner entspricht auch annähernd die Ausbeute an Acetessigester dem durch diese Gleichung ausgedrückten Reaktionsverlauf.

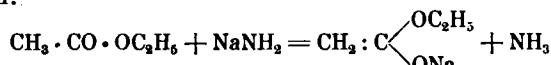
Es konnte nun aber nachgewiesen werden, daß bei Verwendung von Natriumamid an Stelle von metallischem Natrium keine Äthylatbildung stattfindet<sup>14</sup>). Der Unterschied in der Wirkungsweise des Natriumamids gegenüber dem Natriuminmetal besteht darin, daß nur in letzterem Falle eine Wasserstoffentwicklung im Laufe der Reaktion stattfindet, während bei Verwendung von Natriumamid das bewegliche

<sup>12</sup>) Bekannt sind hauptsächlich drei Erklärungen für den Reaktionsverlauf der Acetessigestersynthese, von denen zwei von Claisen und eine von Michael stammen. Meine Auffassung deckt sich in der ersten Phase mit der von Michael, weicht aber in der zweiten von ihr ab. Vgl. L. Claisen und Lowman, B. 20, 651 [1887]; L. Claisen, A. 297, 92 [1897]; A. Michael, B. 38, 1934 [1905]; L. Claisen, B. 38, 714 [1905]; vgl. ferner Fußnote 4.

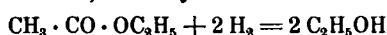
<sup>13</sup>) L. Claisen, B. 38, 718 [1905].

<sup>14</sup>) Der Nachweis wurde bei der Wechselwirkung von Essigester, Benzoesäureester unter Natriumamid erbracht: vgl. H. Scheibler u. H. Ziegner B. 55, 799 [1922].

Wasserstoffatom der Enolgruppe dafür verbraucht wird, um Ammoniak zu bilden:



Die Entstehung von Natriumäthylat bei Verwendung von Natriummethyl steht also in ursächlichem Zusammenhang mit der Wasserstoffentwicklung. Wie mehrfach beobachtet worden ist, verläßt bei der Acetessiger Darstellung nach der Geutherschen Methode nur ein Teil des Wasserstoffs — etwa ein Drittel der berechneten Menge — gasförmig das Reaktionsgefäß<sup>15)</sup>. Der Rest muß also für Reduktionsprozesse verbraucht werden sein. Eine Bildung von  $\beta$ -Oxybuttersäure findet allerdings statt, aber nur in untergeordneter Menge, wie in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>16)</sup> festgestellt werden konnte. Viel wahrscheinlicher ist es, daß der Wasserstoff dafür verwandt wird, einen Teil des Essigesters, der ja in großem Überschuß vorhanden ist, zu Äthylalkohol zu reduzieren<sup>17)</sup>:



in gleicher Weise wie die Reduktion von Carbonsäureestern zu den zugehörigen Alkoholen nach der Methode von Bouveault u. Blanc<sup>18)</sup> gelingt. Es müßte demnach ein Teil des Natriums dafür verbraucht werden, um den entstandenen Alkohol in Form von Natriumäthylat zu binden. Es wird daher auch, selbst wenn es möglich wäre, die Ketenacetalspaltung völlig zurückzudrängen, nie die Ausbeute an Acetessiger erreicht, die nach der Reaktionsgleichung zu erhalten ist.

Auch eine andere Nebenreaktion der Essigester-Kondensation, die Acyloinbildung, die allerdings unter anderen Reaktionsbedingungen erfolgt, als sie bei der Acetessiger-Synthese üblich sind, ist mit einer Abspaltung von Natriumäthylat verbunden. Diese steht gleichfalls in ursächlichem Zusammenhang mit der Entwicklung von Wasserstoff und dadurch bedingter Reduktionsprozesse<sup>19)</sup>. [A. 260.]

## Die Anwendung von Zirkoniumdioxyd zur Herstellung weißer Emails.

Von Prof. P. P. BUDNIKOFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorg.-chem. Technologie an dem Polytech. Institut zu Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingeg. 21./10. 1922.)

Der Mangel an Zinn und sein hoher Preis haben schon längst Anlaß gegeben, für die Glas- und keramische Industrie Methoden zur Herstellung weißer zinfreier Glasuren zu suchen.

In dieser Richtung werden Versuche gemacht, das Zinn durch Antimonoxyd zu ersetzen, welches als Bestandteil der Glasur dieser eine opake weiße Farbe von ziemlich reinem Ton und schönem Glanz verleiht. Das weiße Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), in den Bestand der durchsichtigen Glasur eingeführt, gibt zwar ein schönes opakes Email, ist aber wenig haltbar und verbrennt bei höherer Temperatur. Knochenasche gibt eine Schmelze, welche beim Brennen leicht Ruß aufnimmt und sehr hartnäckig festhält. Die besten Resultate in dieser Beziehung gibt Kryolith  $3 \text{NaAlF}_6$ , den man auch durch ein Gemisch von Kaolin oder Feldspat mit Flußspat ersetzen kann. Die Grundsubstanz bei Kryolithenails bildet 1 Teil Kryolith mit 2—3 Teilen Quarzsand. Um das Haftungs- und Ausdehnungsvermögen der Glasur mit dem des Scherbens in Einklang zu bringen oder diese stärker opak zu machen, fügt man Mennige, Zinkoxyd, Kalk usw. zu. Die ganze Masse wird geschmolzen oder stark gefritten und dann gemahlen. Eine leicht opaleszierende Schmelze erhält man auch aus einem Gemisch von Mennige mit Flußspat oder Blei-Kalk-Borsilikaten mit hohem Borsäuregehalt. Verlässlichere Resultate bekommt man bei Einführung von Zirkoniumverbindungen in den Bestand der Glasur in Form des Oxyds  $\text{ZrO}_3$ , des Hydrats oder einer basischen Verbindung. Schon 5% Zirkoniumdioxyd geben ein völlig weißes, opakes Email. Ein Gemisch von Zinnoxyd mit einem Zirkoniumpräparat gibt, wie unsere Versuche gezeigt haben, noch weit bessere Resultate.

Das Einführen von Zirkoniumverbindungen in den Bestand der Glasur beim Mahlen gibt zwar befriedigende Resultate, aber der Schmelzpunkt der Glasur wird dadurch erhöht.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß, wenn man in den Bestand der Glasur Zinn oder Zirkonium als Hydrat oder basische Verbindung einführt, ein solches Email sich durch seine besser deckende Fähigkeit auszeichnet. Die in die Glasur als Deckfarben eingeführten Substanzen befinden sich wahrscheinlich in ihr als hochdisperses Sol und verteilen sich als kolloidale Lösung sehr fein in der Glasur. Wir führen einige Resultate unserer Arbeiten an:

<sup>15)</sup> E. v. Meyer, J. pr. [2] 65, 528 [1902].

<sup>16)</sup> O. Wohlbrück, B. 20, 2332 [1887]; vgl. auch W. Wislicenus, A. 246, 369 [1888].

<sup>17)</sup> A. Oppenheim u. H. Precht, B. 9, 319 [1876].

<sup>18)</sup> Bouveault u. Blanc, C. r. 136, 1676 [1903].

<sup>19)</sup> H. Scheibler, „Über die Einwirkung von Sauerstoff auf die Metallverbindungen von Carbonsäureestern“, Vortrag auf der Hundertjahrfeier der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig, referiert in der Zeitschr. f. angew. Chem., 35, 575 [1922].

Beispiel 1:		Beispiel 2:	
Gewichtsteile	$\text{ZrO}_3$	Gewichtsteile	$\text{SnO}_3$
34	" $\text{Pb}_3\text{O}_4$	3	" $\text{ZrO}_3$
10	" Kaolin	32	" $\text{Pb}_3\text{O}_4$
14	" $\text{Na}_2\text{CO}_3$ geglüht	35	" $\text{SiO}_3$
1	" $\text{CaCO}_3$	10	" Kaolin
1	" $\text{ZnO}$	12	" $\text{Na}_2\text{CO}_3$ geglüht
35	" $\text{SiO}_2$	1	" $\text{ZnO}$
100		100	

Man schmilzt, gießt die geschmolzene Masse in Wasser und vermählt fein. Um den Ausdehnungskoeffizienten der Glasur und des Scherbens in Einklang zu bringen, muß man die Zusammensetzung der Glasur entsprechend variieren.

Meinem Assistenten, Herrn A. Ja. Sworykin, der mir bei der Arbeit half, spreche ich meinen Dank aus. [A. 246.]

## Die Fixanalmethode.

(Eingeg. 18./10. 1922.)

In Nr. 73 vom 12. September 1922, Seite 497 dieser Zeitschrift, schreibt Herr Prof. Dr. W. Böttiger, Leipzig, daß der geistige Vater der „Fixanal“ bezeichneten Herstellungweise von Normallösungen Herr Dr. Horst ist.

Hierzu wird bemerkt, daß die Heeresverwaltung auf Anregung von Herrn Oberstabsapotheke Budde bereits längere Zeit vor dem Kriege zugeschmolzene Glasröhren mit Stoffen zur schnellen Bereitung von Normallösungen in die planmäßige Sanitätsausrüstung, und zwar in den großen Reagentienkästen der Korpsstabsapotheke eingeführt hat. Die zugeschmolzenen Glasröhren enthielten  $\frac{1}{10}$  Äquivalent der betreffenden Stoffe, sie wurden während des Krieges im Felde verwendet.

Reichswehrministerium, Sanitäts-Inspektion. [A. 247.]

## Auslandsrundschau.

### „Amerikanische“ Berichterstattung.

In „Stahl und Eisen“ Nr. 47 vom 22. 11. 1922 erschien ein Aufsatz „Niedriger hängen“ von Dr. e. h. W. Beumer, worin das Geben eines Herrn Dipl.-Ing. J. S. Negru, Managing Editor der amerikanischen Zeitschrift „Chemical and Metallurgical Engineering“ gekennzeichnet wird. Negru hat sich unter dem Vorgeben, ein besseres Verständnis seitens des Leserkreises seiner Zeitschrift für die technisch-wirtschaftlichen Zustände Europas erzielen zu wollen, Zutritt zu führenden Persönlichkeiten der Industrie und den Geschäftsleitungen der technisch-wissenschaftlichen Vereine Deutschlands verschafft, so beim Verein deutscher Eisenhüttenleute, Verein deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker. Überall hat man ihn freundlich empfangen, obwohl oder vielleicht richtiger gerade weil sich seine Zeitschrift während des Krieges durch gehässige, völlig unbegründete Angriffe auf die deutsche Industrie ausgezeichnet hatte.

Negru, dem wir ebenso wie die Herren vom Verein deutscher Eisenhüttenleute Vorhaltungen wegen dieser entstellenden und verheilenden Veröffentlichungen machen, versicherte, daß diese in Zukunft unterbleiben sollten, da er ja ausdrücklich zu seiner besseren Information hergekommen sei. Wir mußten aber im Laufe der mehrstündigen Unterredung die Unmöglichkeit feststellen, ihn von seinen vorgefaßten durchaus abwegigen Ansichten abzubringen.

Wir wundern uns deshalb keineswegs, nunmehr in der von ihm jetzt in seiner Zeitschrift veröffentlichten Artikelserie alle seine falschen Anschaulichungen über Deutschland, dessen Industrie und die Reparationsfrage vorgetragen zu sehen, die die Wirklichkeit in einem belgisch-französischen Zerrspiegel wiedergeben (Negru ist nämlich geborener Belgier und befindet sich erst seit knapp 16 Jahren in Amerika).

Es lohnt nicht, auf seine Darlegungen im einzelnen einzugehen. Zur Kennzeichnung der wirtschaftspolitischen Einstellung Negrus sei nur seine Ansicht erwähnt, Deutschland würde leicht aus seiner elenden Lage emporkommen, wenn es nur den Versailler Vertrag strikt erfüllen wollte! Eine feine Ironie des Schicksals will es, daß just wenige Wochen nach dem Erscheinen seiner Artikel die ganze Welt widerholt von dem Ruf der hervorragendsten Wirtschaftler und Politiker Amerikas, Englands und Italiens nach einer Änderung des sogenannten Friedensvertrages, weil man erkannt hat, daß dieser die Wurzel alles Übels ist, unter dem ganz Europa, ja die ganze Welt leidet. Überlassen wir also Negru und seine Zeitschrift ruhig der splendid isolation, in der er sich bald mit den Herren Poincaré und Clémenceau befinden wird. Lieber Herr Negru, o hätten Sie geschwiegen, Sie hätten sich nicht nur den Ruf des Weisen bewahrt, Sie hätten auch Ihrem Verlag die völlig unnötig vertanen Kosten der Europareise und den Tadel erspart, daß er zur objektiven Feststellung der wirklichen Lage Europas einen Bindestrich-Amerikaner deutschfeindlichster Richtung entsandt hat, daß es ihm also gar nicht so sehr um die Ermittlung der Wahrheit, als vielmehr um die Weiterverfolgung seiner bisherigen deutschfeindlichen Tendenzen zu tun gewesen ist. — Scharf.