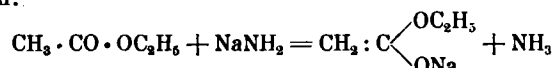
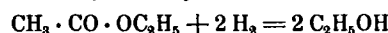


Wasserstoffatom der Enolgruppe dafür verbraucht wird, um Ammoniak zu bilden:



Die Entstehung von Natriumäthylat bei Verwendung von Natriummetall steht also in ursächlichem Zusammenhang mit der Wasserstoffentwicklung. Wie mehrfach beobachtet worden ist, verläßt bei der Acetessigester Darstellung nach der Geutherschen Methode nur ein Teil des Wasserstoffs — etwa ein Drittel der berechneten Menge — gasförmig das Reaktionsgefäß¹⁵⁾. Der Rest muß also für Reduktionsprozesse verbraucht worden sein. Eine Bildung von β -Oxybuttersäure findet allerdings statt, aber nur in untergeordneter Menge, wie in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen¹⁶⁾ 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 reduzieren¹⁷⁾:



in gleicher Weise wie die Reduktion von Carbonsäureestern zu den zugehörigen Alkoholen nach der Methode von Bouveault u. Blanc¹⁸⁾ 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 Ketencetalspaltung völlig zurückzudrängen, nie die Ausbeute an Acetessigester 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 Acetessigester-Synthese üblich sind, ist mit einer Abspaltung von Natriumäthylat verbunden. Diese steht gleichfalls in ursächlichem Zusammenhang mit der Entwicklung von Wasserstoff und dadurch bedingter Reduktionsprozesse¹⁹⁾. [A. 260.]

Die Anwendung von Zirkoniumdioxid zur Herstellung weißer Emails.

Von Prof. P. P. BUDNIKOFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorg.-chem. Technologie an dem Polytechn. 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 zinnfreier 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 (As_2O_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 $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, den man auch durch ein Gemisch von Kaolin oder Feldspat mit Flußpat ersetzen kann. Die Grundsubstanz bei Kryolithemails 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 gefrittet und dann gemahlen. Eine leicht opaleszierende Schmelze erhält man auch aus einem Gemisch von Mennige mit Flußpat oder Blei-Kalk-Borsilikaten mit hohem Borsäuregehalt. Verlässlichere Resultate bekommt man bei Einführung von Zirkoniumverbindungen in den Bestand der Glasur in Form des Oxyds ZrO_2 , des Hydrats oder einer basischen Verbindung. Schon 5% Zirkoniumdioxid geben ein völlig weißes, opakes Email. Ein Gemisch von Zinnoxid 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:

¹⁵⁾ E. v. Meyer, J. pr. [2] 65, 528 [1902].

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

¹⁷⁾ A. Oppenheim u. H. Precht, B. 9, 319 [1876].

¹⁸⁾ Bouveault u. Blanc, C. r. 136, 1676 [1903].

¹⁹⁾ 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:

| 5 Gewichtsteile | ZrO ₂ |
|-----------------|---|
| 34 | Pb ₃ O ₄ |
| 10 | Kaolin |
| 14 | Na ₂ CO ₃ geglüht |
| 1 | CaCO ₃ |
| 1 | ZnO |
| 35 | SiO ₂ |
| 100 | |

Beispiel 2:

| 7 Gewichtsteile | SnO ₂ |
|-----------------|---|
| 3 | ZrO ₂ |
| 32 | Pb ₃ O ₄ |
| 35 | SiO ₂ |
| 10 | Kaolin |
| 12 | Na ₂ CO ₃ geglüht |
| 1 | ZnO |
| 100 | |

Man schmilzt, gießt die geschmolzene Masse in Wasser und vermahlt 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 Fixalmethode.

(Eingeg. 18./10. 1922.)

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

Hierzu wird bemerkt, daß die Heeresverwaltung auf Anregung von Herrn Oberstabsapotheker 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 Korpsstabsapotheker 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 Gebaren 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 verhetzenden Veröffentlichungen machten, 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 Anschauungen 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 weni e Wochen nach dem Erscheinen seiner Artikel die ganze Welt widerhallt von dem Rufe 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 unnütz vertanen Kosten der Europareise und den Tadel erspart, daß er zur objektiven Feststellung der wirklichen Lage Europas einen Bindestrich-Amerikaner deutschfeindlicher 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.