Über die Einwirkung von Calcium auf alkoholisches Ammoniak.

Von
G. DOBY.

Unter den Untersuchungen, welche mit metallischem Calcium neuestens angestellt wurden, zeichneten sich besonders diejenigen aus, mit Hilfe deren LENGYEL das Hydrid und Nitrid,¹ MOISSAN aber das Amid² darstellte. Diese drei Verbindungen sollen hauptsächlich erwähnt sein, denn ihre chemische Untersuchung, welche bisher zwar noch kaum in Angriff genommen wurde, kann viel zur Kenntniss des chemischen Charakters des Ca beitragen.

Letzterer Umstand, sowie die Experimente KÖHLERS,³ mit welchen er das Entstehen geringer Mengen von Äthylamin beim Durchleiten von Ammoniak durch entstehendes Na-Äthylat nachwies, bewogen Herrn Prof. LENGYEL, mir vorzuschlagen, daß ich mich mit der Reaktion befasse, welche beim Durchleiten von Ammoniak über in absolutem Alkohol befindliches Calcium entsteht.

Das metallische Calcium, dessen ich mich bei meinen Experimenten bediente, stellte ich nach der Methode von LENGYEL dar.⁴

Leitet man nun einen Strom von trockenem Ammoniakgas über metallisches Calcium, welches sich in absolutem Alkohol befindet, so beginnt nach einiger Zeit sich langsam ein Gas zu entwickeln, die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und wird immer mehr grau, bis sie in beiläufig 2 Tagen einen lichtgrauen Brei bildet.

¹ *Magy. chem. folyóirat* (Ung. chem. Zeitschrift) **4**, 99 und *Chem. Centrbl.* **1898** II, 262.

² *Compt. rend.* **127**, 4. 685.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 2093.

⁴ Wie Nr. 1.

Die Reaktion, welche hierbei erfolgte, könnte ihren Verlauf, den theoretischen Erwägungen gemäß, auf zweierlei Arten nehmen:

1. entweder bildete sich Äthylamin neben Calciumoxyd nach folgender Gleichung:

2. oder Ammoniak wirkt direkt auf Calcium ein, mit dem es das von MOISSAN dargestellte Calciumammonium oder Calciumamid bildete, auf welches dann Alkohol allenfalls unter Bildung eines Alkoholats einwirkte.

Nachdem KÖHLER bei der Einwirkung von Ammoniak auf entstehendes Natriumäthylat Äthylamin nachwies, war erstere Annahme möglich und mußte mein Trachten dahin gerichtet sein, das sich entwickelnde Äthylamin jedenfalls zu sammeln. Dabei bemühte ich mich aber auch einesteils, den Verlauf der Reaktion durch erhöhte oder herabgesetzte Temperatur zu beschleunigen, andernteils das sich bei der Reaktion entwickelnde Gas zu bestimmen.

Nach einigen Versuchen, welche ich der zum Experiment geeigneten Temperatur wegen anstellte, zeigte es sich, daß die Reaktion am schnellsten verläuft, wenn die die Reaktionsmasse enthaltende geräumige Eprouvette unter 0° gehalten wird.

Um das Äthylamin zu sammeln, wurde die Eprouvette (in der die Reaktion verlief und die fortan kurzweg Reaktionsgefäß genannt werden soll) mit einer Kapillare verbunden, die in einem langen, am unteren Ende zugeschmolzenen Glasrohre endete; letzteres wurde mit einem Gemenge von Salz und Eis auf beiläufig -20° gekühlt. Nach Verlauf der Reaktion wurde die Masse auf dem Wasserbade auf 30—35° erwärmt, um das sich darin befindende Äthylamin (Siedep. 18.7°) in die Vorlage zu jagen. In dieser zeigten sich in kurzer Zeit einige ccm einer Flüssigkeit, die natürlich auch mit Ammoniak gesättigten Äthylalkohol enthielt. Sie wurde mit Schwefelsäure genau gesättigt, mit Alkohol ausgezogen, um das schwefelsaure Äthylamin in Lösung zu bringen. Diese alkoholische Lösung wurde dann im Vakuum verdampft, es blieb aber ein kaum bemerkbarer Rückstand, welcher mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform zwar auf primäre Amine reagierte, aber in so geringer Menge vorhanden war, daß sich eine nähere Untersuchung als unmöglich erwies.

Bei diesem Verfahren war es aber doch möglich, daß sich Äthylamin mit dem fortwährenden Ammoniakstrom verflüchtigte.

Um dem vorzubeugen und zugleich das sich bei der Reaktion entwickelnde Gas zu bestimmen, fügte ich an Stelle der Kapillare mit dem als Vorlage dienenden Rohr eine Absorptionsschlange mit verdünnter Schwefelsäure, damit sich das etwa verflüchtigende Äthylamin mit der Säure sofort verbinde; dabei konnte das sich entwickelnde Gas von Ammoniakgas befreit aufgefangen werden. Die Bildung von Äthylalkohol konnte ich aber auch auf diese Weise nicht nachweisen, wonach mit Bestimmtheit anzunehmen war, daß sich Äthylamin bei der Reaktion höchstens in Spuren entwickelt und daß die Reaktion dennoch nicht nach der ersten Annahme verläuft.

Das Gas, welches aus der Absorptionsschlange austrat, war den qualitativen Reaktionen zufolge reiner Wasserstoff.

Nach den bisherigen Experimenten hatte es den Anschein, daß das eigentliche Produkt der Reaktion im Reaktionsgefäß zurückblieb. Die qualitative Analyse bewies diese Annahme; der Rückstand enthielt nämlich Calcium, Kohlenstoff, Wasserstoff und allenfalls Stickstoff, somit eine oder mehrere organische Verbindungen.

Eine Reihe von Versuchen, welche ich auf verschiedene Arten anstellte, um aus der Masse eine einheitliche Verbindung darzustellen, waren vergebens und scheiterten an der außerordentlichen Zersetzlichkeit der Substanz. Als schon alle Versuche zur Isolierung des Reaktionsproduktes mißlangen, versuchte ich zuletzt, die reine Flüssigkeit der bei der Reaktion entstehenden Masse durch die Centrifuge von dem kompakten Teil zu trennen, was auch gelang. Die Flüssigkeit wurde, da sie sich schon durch die geringste Berührung mit der Luft trübte und bräunte, in kleinen, mit eingeschliffenen Glaspfropfen verschlossenen Zylindern aufbewahrt, wo sich (bei einem Verhältnis von 1 Gewichtsteil zu 20 Volumina Alkohol) schon nach einem Tage in großer Menge farblose Nadeln ausschieden, welche sich strahlenförmig nebeneinander lagerten (Produkt *a*).

Außerdem schieden sich besonders bei Experimenten mit mehr Alkohol — meistens auf der Oberfläche der Flüssigkeit — sechseckige Krystalle oder Säulen aus (Produkt *b*).

Beide Substanzen wurden isoliert, bei gewöhnlicher Temperatur in sorgfältig (hauptsächlich von Sauerstoff) gereinigtem und getrocknetem Stickstoffstrom¹ getrocknet und in kleinen, mit Kautschukpfropfen verschlossenen Röhren aufbewahrt.

¹ Der Stickstoff wurde zu diesem Zweck aus $\text{KNO}_3 + \text{H}_4\text{NCl}$ dargestellt und mittels Passieren von KOH , Natronkalk, CaCl_2 , P_2O_5 und rotglühendem Kupfer gereinigt, bezw. getrocknet.

Die Bestimmung des Stickstoffs.

Die qualitative Analyse der beiden Substanzen ergab, daß dieselben Calcium, Kohlenstoff, Wasserstoff und allenfalls Stickstoff enthalten. Letzterer konnte nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden; es war aber anzunehmen, daß, nachdem an der Reaktion Ammoniak beteiligt ist, die Produkte Stickstoff enthalten dürften; außerdem erhielt ich (mittels Zusammenschmelzen der Substanz mit Kalium) zwar eine sehr schwache, aber doch wahrnehmbare Berlinerblaureaktion. Es war demnach unumgänglich nötig, mich zu überzeugen, ob Stickstoff quantitativ nachweisbar sei.

Ich schlug den gewöhnlichen Weg ein, indem ich mich der SIMPSON - v. MEYERSchen Stickstoffbestimmungsmethode bediente, mußte aber bald einsehen, mit derselben kein Resultat erreichen zu können. Die Kohlensäure nämlich, deren man sich zum Verjagen der Luft aus dem Apparat zu bedienen pflegt, griff beide Produkte unter starkem Erwärmen schon bei gewöhnlicher Temperatur an und da war es nicht unmöglich, daß sich bei der Wirkung der Kohlensäure ein stickstoffhaltiges Gas entwickle. Um jedoch dasselbe ohne Verlust sammeln und seinen Gehalt an Stickstoff genau bestimmen zu können, mußte ich mich eines eigenen Apparates bedienen, welcher zwischen dem Kohlensäure-Entwicklungsapparat und dem zur SIMPSON - v. MEYERSchen Stickstoffbestimmung nötigen Verbrennungsrohre eingeschaltet wurde.

Dieser Apparat bestand aus einem Eudiometer, welches am oberen Ende mit einem rechtwinkelig durchbohrten Hahn versehen war (*A*). Das Eudiometer korrespondierte an beiden Enden mittels des Doppelhahnes *B* mit dem Kohlensäureapparat, während das Ableitungsrohr des Hahnes *A* mit dem Verbrennungsrohr verbunden war. Auf diese Weise konnte der ganze Apparat und die Verbrennungsrohre so durch *A* wie durch *C* mit trockener Kohlensäure gefüllt werden.

Um nun das zu analysierende Produkt der Wirkung der Kohlensäure auszusetzen, wurde das Eudiometer bei geschlossenem Hahn (*A*) mit Quecksilber gefüllt, die abgewogene Substanz in ein kleines, mit eingeriebenem Pfropfen versehenes Wägeröhrchen hineingelassen und das normale Volum der mit dem Wägeröhrchen hineingebrachten Luft bezw. der darin enthaltene Stickstoff bestimmt; dann wurde das Eudiometer bei *C* mit so viel trockener Kohlensäure gefüllt, daß der innere Druck um ein Weniges kleiner war, als der äußere.

So stand der Apparat 12 Stunden hindurch, wonach durch geeignete Stellung des Hahnes *B* und *A* ein langsamer Kohlensäurestrom bei *C* durch den Eudiometer und die Verbrennungsröhre geleitet wurde, wodurch die in dem Eudiometer enthaltene Luft, sowie das sich allenfalls entwickelnde stickstoffhaltige Gas das Verbrennungsrohr passieren mußte und der reine Stickstoff in dem nachgeschalteten Azometer aufgefangen werden konnte.

Die auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen ergaben, daß keine der beiden Substanzen mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur einen Stickstoffverlust erlitt. Die gewöhnliche Stickstoffbestimmung nach SIMPSON-v. MEYER, welche ich darnach mit beiden der Wirkung der Kohlensäure schon ausgesetzten Substanzen ausführte, bewiesen dann, daß beide Substanzen überhaupt keinen Stickstoff enthielten.

Die Analyse der Substanz *a*.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mittels Verbrennung im Sauerstoffstrome, das Calcium als Calciumoxyd durch Wägen des bei Rotglut erhaltenen Rückstandes bestimmt; der Rest der prozentuellen Werte ergab den Gehalt an Sauerstoff.

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
Ca	—	—	18.23	18.24	18.23
C	43.71	42.65	—	—	43.18
H	10.49	10.56	—	—	10.52
O	—	—	—	—	28.07

Diese Werte ergaben die Formel $\text{CaC}_8\text{H}_{23}\text{O}_4$. Nach der am Anfang meiner Abhandlung geäußerten zweiten Annahme war es leicht möglich, daß sich ein Äthylat des Calciums bildete; diese Vermutung wurde durch die mit den Äthylaten der Alkalimetalle analoge Krystallform und das Bräunen der Lösung der Substanz *a* nur noch bestätigt. Vergleicht man jetzt die Formel des Calciumäthylats, welches 2 Mol. Krystallalkohol enthält, mit jener der Substanz *a*, so ist der Unterschied nur der eines Wasserstoffatoms:

Daß die Substanz *a* einem Calciumäthylat dieser Konstitution entspricht, wird noch wahrscheinlicher, wenn man die gefundenen Werte mit denen der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ vergleicht:

Gefunden wurde:	Ca	18.23
	C	43.18
	H	10.52
	O	28.07

Nach $(C_2H_5O)_2Ca.2C_2H_6O$ berechnet:

Ca	18.01	Differenz:	+0.12
C	43.24		-0.06
H	9.9		+0.60
O	28.82		-0.75

Die geringe Differenz der gefundenen und berechneten Werte wird leicht verständlich, wenn man die außerordentliche Zersetzlichkeit in Betracht zieht, der die Substanz durch die geringste Berührung mit der Luft ausgesetzt ist.

Um mich jedoch zu überzeugen, ob die Substanz *a* tatsächlich das obengenannte Calciumäthylat sei, führte ich zwei Experimente aus. Mit dem ersten versuchte ich einestheils den Krystallalkohol zu verjagen und denselben zu identifizieren, anderenteils das Gewicht und die Bestandteile des Rückstandes zu bestimmen; der Zweck des zweiten Experimentes aber bestand darin, diesen alkoholfreien Rückstand mit Wasser zu behandeln; resultierte bei letzterem Äthylalkohol, so war das Vorhandensein des Äthylats unzweifelhaft.

Das Verhalten beim Erwärmen: Wäre die Formel der Substanz $(C_2H_5O)_2Ca.2C_2H_6O$, so müßte der Verlust an Krystallalkohol 41.44% betragen.

Es wurde die abgewogene Substanz in einem Wägerohr im trockenen Stickstoffstrom mittels eines Luftbades erwärmt und der Gewichtsverlust von Zeit zu Zeit kontrolliert. Um den verjagten Alkohol zu sammeln, wurde das Ableitungsrohr des Wägeröhrchens mit einer Kapillare verbunden, welche in einem als Vorlage dienenden Rohr endigte; letzteres hielt man unter 0°.

Das Erwärmen wurde zuerst bei 100°, dann bei 78° vorgenommen; nachdem aber in beiden Fällen ein größerer Gewichtsverlust als 41.4% entstand, versuchte ich eine Temperatur von 50% zu benützen. Als Verlust an Gewicht zeigten sich 41.47%, was mit dem theoretischen übereinstimmt.

Die Flüssigkeit, welche sich in dem Vorlagerohr sammelte, hatte einen Siedepunkt von 78° und zeigte dabei alle qualitativen Reaktionen des Äthylalkohols, war also tatsächlich Äthylalkohol.

Der Rückstand endlich, welcher im Wägerohr als weiße poröse Masse blieb, wurde analysiert:

Calcium	33.2%
Kohlenstoff	34.2%
Wasserstoff	7.4%
Sauerstoff	25.2%.

Diese Werte ergaben die Formel $\text{CaC}_4\text{H}_9\text{O}_2$; dieselbe stimmt mit der des alkoholfreien Calciumäthylats: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca} = \text{CaC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, abgesehen von der Differenz eines Wasserstoffatoms, ganz gut überein.

Dieses Experiment zeigte aber zugleich, wie sehr zersetzlich das reine Calciumäthylat sei, denn schon durch anhaltendes Erwärmen auf 50% zersetzte es sich. Es lag jedoch der Beweis vor, daß sich aus der Substanz durch Erwärmen die den 2 Mol. Äthylalkohol entsprechenden 41.4% Äthylalkohol verflüchtigten und reines Calciumäthylat zurückblieb. Es mußte jetzt nunmehr letzteres experimentell nachgewiesen werden, was durch die Wirkung des Wassers auf die Substanz geschah.

Zu diesem Zweck wurde die alkoholfreie Substanz in einem kleinen Fraktionierkölbchen mit Wasser übergossen, wobei sie sich stark erwärmte. Das Kölbchen wurde am Wasserbade erhitzt und die Dämpfe in eine unter 0° gekühlte Vorlage geleitet. Nachdem beiläufig die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war, wurde die Flüssigkeit, die sich in der Vorlage ansammelte, durch den Siedepunkt (78°) und durch qualitative Reaktionen als Äthylalkohol identifiziert, während die im Kölbchen gebliebene Flüssigkeit, in welcher sich ein starker weißer Niederschlag befand, ihren qualitativen Reaktionen gemäß Calciumhydroxyd sein mußte.

Die Produkte der Reaktion mit Wasser waren also tatsächlich Äthylalkohol und Calciumhydroxyd, was nunmehr den Beweis lieferte, daß die Substanz *a* Calciumäthylat sei mit 2 Mol. Kristallalkohol.

Bisher waren die Äthylate der Erdalkalimetalle noch unbekannt. BERTHELOT¹ befaßte sich mit ihnen zuerst eingehender; er stellte das Baryumäthylat dar, indem er Baryumoxyd mit absolutem Alkohol kochte und den so entstandenen weißen Niederschlag im Wasserstoffstrom trocknete. Auf dieselbe Art stellte DESTREM²

¹ *Bull. Soc. Chim.*, Serie 2, 8 (1867), 389.

² *Am. Chim. Phys.* [5] 27, 8.

das Calcium- und Baryumäthylat dar, fand aber schon, daß sein Produkt kein reines Äthylat sei, sondern ein Gemenge von Äthylat und Hydroxyd in molekularen Verhältnissen, also $(C_2H_5O)_2Ca \cdot Ca(OH)_2$ bzw. $(C_2H_5O)_2Ba \cdot Ba(OH)_2$.

FORCRANDS thermochemische Untersuchungen, in denen er sich auch mit den Äthylaten der Erdalkalimetalle befaßt, warfen neues Licht auf diese Verbindungen. Er gelangte zu dem Schluß,¹ daß die so dargestellten Verbindungen gar nicht Äthylate seien, indem er sagt: „BERTHELOT stellte nur das Baryumäthylat her, mit welchem auch ich thermochemische Untersuchungen anstellte; meine neueren Versuche zeigten aber, daß die Konstitution dieser Körper derjenigen eines Äthylats nicht entspricht.“

FORCRAND versuchte übrigens, das Calciumäthylat auf andere Art darzustellen; er erhitzte Calciumcarbid mit überschüssigem Äthylalkohol in zugeschmolzenen Röhren bei 180° , erlangte aber kein Calciumäthylat, sondern ein Additionsprodukt nach der Formel $3CaO \cdot 4C_2H_5O$, welches sich nach längerem Stehen in die Substanz $CaO \cdot C_2H_5O$ verwandelte.

Nach den Angaben der verschiedenen Forscher und nach meinen Erfahrungen gelangte ich zu der Überzeugung, daß das Calciumäthylat nur durch Wechselwirkung des Äthylalkohols auf eine sehr reaktionsfähige Calciumverbindung bei nicht zu hoher Temperatur entstehe und daß diese reaktionsfähige Calciumverbindung in meinem Fall das Calciumamid sei. Um mich hiervon zu überzeugen, versuchte ich, das Calciumamid bei der Darstellung des Äthylats aus der Masse zu isolieren, indem ich sie trocknete, bevor die Reaktion beendet war.

Diese Art führte aber zu keinem Resultat; es scheint, daß die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Calciumamid in statu nascendi des letzteren vor sich gehe. Ich mußte also einen anderen Weg einschlagen, indem ich das Calciumamid darstellte und den Äthylalkohol nachträglich darauf einwirken liefs.

Wirkung des Äthylalkohols auf Calciumamid.

Das Calcium wurde nach der Methode MOISSANS² bei -10 — 20° in einem Strom von trockenem Ammoniakgas in das bronzefarbene Calciumammonium $(Ca(H_3N)_4)$ übergeführt, welches sich bei gewöhn-

¹ *Compt. rend.* [4] 119, 1266.

² *Compt. rend.* [4] 127, 685.

licher Temperatur, auch in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, in das weisse, blätterartig auseinanderwachsende Calciumamid, Ammoniakgas und Wasserstoff zersetzte. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde das Ammoniakgas durch trockenen Stickstoff aus dem Gefäß verdrängt und auf das Amid tropfenweise Äthylalkohol gelassen. Unter starkem Erwärmen und heftigem Aufbrausen entwickelte sich Ammoniakgas und es entstand der charakteristische, weifsgraue Brei. Die Reaktion war so heftig, dafs das Reaktionsgefäß mit einem Gemenge von Eis und Salz fortwährend gekühlt werden mußte. Das weitere Verfahren war dasselbe wie bei der gewöhnlichen Darstellung, indem die Masse nach Erwärmung auf 30—35° zentrifugiert und die reine Flüssigkeit krystallisiert wurde. Schon das Bräunen der Lösung verriet die Gegenwart des Äthylats, was der Calciumgehalt (18.4%) der im Stickstoffstrom getrockneten Krystalle bestätigte.

Die Darstellung dieser Art bot aber eine viel geringere Ausbeute, indem der größte Teil des Äthylats amorph und ungelöst auf dem Grund des Centrifugenröhrchens zurückblieb. Dagegen bestätigte das Experiment die Annahme, dafs das Calciumäthylat auf Wirkung des Ammoniakgases, Äthylalkohols und Calciums nach folgenden Gleichungen entstehe:

1. $\text{Ca} + 2\text{H}_3\text{N} = \text{Ca}(\text{H}_2\text{N})_2 + \text{H}_2$
2. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{N})_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{H}_3\text{N}.$

Am interessantesten ist dabei die Tatsache, dafs das H_3N in diesem Fall eine analoge Wirkung hat wie das Stickstoffmonoxyd in der Schwefelsäurefabrikation: es überführt das Calcium zum Alkyl und wird dabei regeneriert.

Die Wirkung des Äthylalkohols auf Calciumhydrid.

Nachdem das Calciumamid vom Äthylalkohol unter Bildung des Calciumäthylats zersetzt wurde, war es interessant, die Wirkung des Äthylalkohols auf Calciumhydrid zu untersuchen, auf welche Reaktion schon Prof. LENGYEL die Aufmerksamkeit lenkte,¹ indem er konstatierte, dafs Äthylalkohol unter Entwicklung von

¹ Ung. chem. Zeitschr. 4, 100 und Chem. Centrbl. 1898 II, 262.

Wasserstoff auf das Calciumhydrid einwirke und sich dabei wahrscheinlich Calciumäthylat bilde nach folgendem Gleichnisse:

Um diese Wirkung näher zu untersuchen, stellte ich das CaH_2 nach der Methode Prof. LÉNGYELS¹ dar und übergoss es in einem kleinen Kolben mit absolutem Alkohol. Nachdem die Wirkung ziemlich langsam eintrat, erwärmte ich die Masse am Wasserbad auf beiläufig 40°; es trat starke Wasserstoffentwicklung auf. Nach einigen Stunden wurde der mit einem BUNSENSchen Ventil versehene Kolben aufbewahrt; es schied sich eine große Menge der für das Calciumäthylat charakteristischen Nadeln aus, welche jedoch sehr klein waren. Ihr Calciumgehalt (17.5%) entspricht der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ und bestätigt somit die oben erwähnte Gleichung.

Verhalten des Calciumäthylats.

Was das übrige Verhalten des reinen krystallisierten Calciumäthylats anbelangt, ist es im folgenden zusammenzufassen:

Das Calciumäthylat krystallisiert in feinen, weissen Nadeln, welche denen des Natriumäthylats durchaus ähnlich sind. Ihren Krystallalkohol verlieren sie schon bei 50°, bei welcher Temperatur sich nach längerer Zeit auch das alkoholfreie Äthylat zersetzt. Das Calciumäthylat löst sich in warmem Alkohol, aus dem es sich bei nicht zu großer Konzentration wieder krystallinisch ausscheidet. Die alkoholische Lösung bräunt sich bei dem geringsten Einfluß der Luft durch Oxydation; in offenem Gefäß verwandelt sie sich in kurzer Zeit in eine gelbliche, gelatinöse Masse. Die trockenen Krystalle können in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff (in letzterem viel besser) längere Zeit hindurch erhalten werden, an der Luft zersetzen sie sich jedoch schnell und verwandeln sich in Calciumkarbonat. Wasser wirkt auf das alkoholfreie Äthylat unter Bildung von Äthylalkohol und Calciumhydroxyd; von Säuren wird es leicht gelöst.

Kohlensäure wirkt unter Erwärmen auf das Äthylat ein und dasselbe verwandelt sich in eine weisse, amorphe Masse. Leitet man die Kohlensäure in eine alkoholische Lösung des Calciumäthylats, so entsteht ein reicher, weisser Niederschlag, der sich im Laufe von 1—2 Wochen in eine rein durchsichtige, lichtgelbe gelatinöse Masse verwandelt.

¹ *Magy. chem. folyóirat* 4, 100 und *Chem. Centrbl.* 1898 II, 262.

Nach den Experimenten DESTREMS,¹ die er mit der alkoholischen Lösung seines Baryumäthylats² anstellte, sollte durch einfache Addition Calciumäthylkarbonat entstehen, welches mit Wasser in Kohlensäure, Calciumkarbonat und Äthylalkohol zerfällt. Meine vorläufigen Experimente diesbezüglich zeigten aber, daß sich Calciumäthylkarbonat $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3)_2]$ wohl auch bilde, dasselbe sich aber sehr schnell zersetze; außerdem scheint es, daß bei dieser Reaktion auch Calciumkarbonat und allenfalls eine organische Verbindung gebildet werde. Übrigens habe ich vor, die Reaktion ihres interessanten Wesens wegen noch eingehender zu untersuchen.

Die Analyse und das Verhalten der Substanz *b*.

Die Analyse wurde derjenigen der Substanz *a* ähnlich ausgeführt. Die Werte waren wie folgt:

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
Calcium	20.7	20.42	—	—	20.56
Kohlenstoff	—	—	37.81	37.87	37.84
Wasserstoff	—	—	9.31	9.32	9.31
Sauerstoff	—	—	—	—	32.29

Die daraus berechnete atomistische Formel ergibt sich als $\text{CaC}_6\text{H}_{18}\text{O}_4$; diese Formel entspricht einem Additionsprodukt von der Konstitution $\text{CaO} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, was auch aus dem Vergleich der obigen und derjenigen Werte hervorgeht, welche man aus letzterer Formel berechnet:

Gefunden wurde:	Calcium	20.56
	Kohlenstoff	37.84
	Wasserstoff	9.31
	Sauerstoff	32.29

Aus der Formel $\text{CaO} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ berechnet:

Calcium	20.62	Differenz:	-0.06
Kohlenstoff	37.11		+0.73
Wasserstoff	9.28		+0.03
Sauerstoff	32.99		-0.7

Daß die Konstitution der Substanz *b* der Formel $\text{CaO} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ entspreche, war besonders nach FORCRANDS schon erwähnten Experi-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5] 27, 8.

² Welches ich jedoch nach den Experimenten FORCRANDS für ein Additionsprodukt von der Formel:

menten wahrscheinlich, welche er mit Calciumkarbid und Äthylalkohol anstellte. In der diesbezüglichen Abhandlung¹ sagt er unter anderm:

„Außerdem bemerkte ich, daß die Wandung der zugeschmolzenen Röhren vor dem Aufmachen mit farblosen Krystallen bedeckt war, welche auf den porösen Platten² in weißes Pulver zerfielen. Diese Krystalle sind unzweifelhaft Verbindungen von Calciumoxyd mit überschüssigem Äthylalkohol.“

Es scheint also, daß FORCRANDS Krystalle dieselben waren, welche ich als Substanz *b* neben Calciumäthylat in kleiner Menge gewann. Ihre Bildung war entweder durch die im absoluten Äthylalkohol enthaltene Nässe möglich, welche mit dem metallischen Calcium zuerst Calciumhydroxyd bildete, dieses aber mit dem Äthylat und überschüssigen Äthylalkohol die Substanz *b* resultierte, nach folgender Gleichung:

oder aber wirkte die Nässe der Luft beim Übergießen in die Krystallisationszylinder auf das Äthylat folgendermaßen:

Es ist anzunehmen, daß bei der Bildung dieses Additionsproduktes beide der genannten Reaktionen mitwirkten; der erste Fall kommt wahrscheinlich da vor, wo man zur Darstellung des Äthylats einen größeren Überschufs an Alkohol (statt dem Verhältnis 1 Gewichtsteil Calcium: 20 Volumenteile Alkohol, das Verhältnis 1 Gewichtsteil Calcium: 25 Volumenteile Alkohol) anwendet; dabei scheiden sich die Krystalle $\text{CaO} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ in etwas größerer Menge im Innern der Flüssigkeit aus. Der zweite Fall ist anzunehmen, wenn die Darstellung des Äthylats mit weniger Alkohol (1 Gewichtsteil Calcium: 20 Volumenteile Äthylalkohol) geschah, wobei sich die Substanz *b* hauptsächlich an der Oberfläche der Flüssigkeit in Form einer Kruste ausschied.

Die Krystalle, welche bei anhaltendem und ruhigem Krystallisieren einen Durchmesser von 5—10 mm erreichen, sind farblos, durchsichtig, glänzend, verlieren aber diese Eigenschaften — beson-

¹ *Compt. rend.* [4] 119, 1266.

² Verfasser trocknete seine Produkte auf Tonplatten.

ders in ungenügend getrocknetem Zustande — außerordentlich schnell und können sogar in Stickstoff nur einige Tage erhalten werden.

Das Verhalten der Substanz hatte ich ihrer außerordentlichen Zersetzbarkeit, der sehr geringen Ausbeute und endlich der untergeordneten Bedeutung wegen nur oberflächlich untersuchen können.

Das Ergebnis meiner Experimente ist — kurz zusammengefaßt — folgendes:

Das Calciumäthylat, welches bisher in reinem Zustande noch nicht dargestellt war, bildet sich bei der Gesamtwirkung von Ammoniakgas, Äthylalkohol und Calcium, indem der Äthylalkohol auf das als Zwischenprodukt entstandene Calciumamid unter Regenerierung des Ammoniakgases einwirkt. Es kann auch aus Calciumhydrid mit Äthylalkohol dargestellt werden.

Das krystallinische Calciumäthylat enthält 2 Mol. Krystallalkohol, welche es bei geringem Erwärmen verliert; im übrigen verhält es sich ganz ähnlich, wie die Äthylate der Alkalimetalle, besitzt aber eine viel größere Zersetzbarkeit als jene.

II. Chem. Institut der Universität Budapest (Direktor Prof. Dr. B. von Lengyel), August 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1903.