

Vergleiches halber wurde der Schmelzpunkt des reinen aus cyansaurem Kali dargestellten Harnstoffs bestimmt, welcher 132° ergab.

92. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Essigäther.

(Eingegangen am 28. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die englische Correspondenz in der letzten Nummer (4) der „Berichte“ veranlasst mich, der chemischen Gesellschaft eine kurze Mittheilung über eine Reihe von Versuchen zu machen, welche ich vor ungefähr einem Jahre ausführte, aber nicht publicirte, weil die in Angriff genommene Frage keine vollständige Lösung erhalten hatte. Wenn ich mich jetzt zu einer Veröffentlichung entschliesse, so geschieht es in der Hoffnung, dadurch eine Diskussion zum Abschluss zu bringen, welche die Frage behandelt, ob bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther Wasserstoff entwickelt werde oder nicht.

Ich war zu den folgenden Versuchen durch meine Arbeiten über Silicium geführt worden und zwar durch die Beobachtung, dass Chlorsilicium auf sogenannten reinen Essigäther in der Kälte unter lebhafter HCl -Entwicklung einwirkt. Ein genaueres Studium der Reaction ergab, dass sie einer Verunreinigung des Aethers zugeschrieben werden muss; denn wenn grössere Mengen von Essigäther mit SiCl_4 behandelt werden, so hört die Einwirkung sehr bald auf und die beiden Verbindungen können dann in zugeschmolzenen Kolben auf 120° erwärmt werden, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Die Richtigkeit meines Schlusses, dass sogenannter reiner Essigäther noch kleine Mengen von Wasser und vielleicht Alkohol enthält, geht auch aus folgendem Versuch hervor. Wird Essigäther, der nach der gewöhnlichen Methode dargestellt war, wochenlang über Chlorcalcium gestanden hatte und über frisch geschmolzenem Chlorcalcium destillirt worden war, wo er zwischen 72 und 74° überging, im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, dann von Neuem destillirt, so bleibt noch bei 80° ein Rückstand im Destillationsgefäss, der sauer reagirt, mit kohlensaurem Natron stark braust und einen deutlichen Essiggeruch besitzt.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, kam mir Wanklyn's Abhandlung zu, wonach Natrium mit reinem Essigäther keinen Wasserstoff entwickeln soll. Ich beschloss, diese Angabe zu controliren, indem ich glaubte, in dem Chlorsilicium ein gutes Reinigungsmittel für den Essigäther zu besitzen.

So habe ich mich überzeugt, dass Essigäther, der auf SiCl_4 keine Einwirkung mehr ausübt, auch von Natrium in der Kälte nicht angegriffen wird und dass letzteres, wenn es, wie bei diesen Versuchen nothwendig ist, um jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen, metallglänzend war, auch beim Siedepunkt des Essigäthers nicht

verändert wird. Erst nach mehrstündigem Kochen bemerkt man Spuren von weissen Flecken.

Um eine lebhaftere Einwirkung des Natriums zu erzielen, wurde der Essigäther mit Natrium in einen Kolben eingeschmolzen und auf 100° erhitzt, nachdem vorher der grösste Theil des noch vorhandenen Chlorsiliciums durch Destillation getrennt worden war. Die Zersetzung des Essigäthers geht unter diesen Umständen nur sehr langsam vor sich; oft muss stundenlang erhitzt werden, ehe dieselbe beginnt. Ich habe den Versuch mehrmals wiederholt und nur einmal in dem *matras* eine sehr geringe Menge eines brennbaren Gases gefunden, während die dem Natrium entsprechende Menge von Wasserstoff mehrere 100 C. C. hätte betragen müssen, bei allen andern Versuchen öffnete sich das *matras* nicht vor der Lampe.

Durch die Zersetzung geht das Natrium in ein Pulver über, das neben einer organischen Natriumverbindung aus NaCl besteht. Ich erkläre mir dies durch die Annahme, das Natrium zersetze den Essigäther unter Bildung von Natriumäthylat, welches seinerseits das noch beigemengte SiCl_4 in NaCl und Kieselsäureäther zerlegt, denn nach früheren gemeinschaftlich mit Friedel ausgeführten Versuchen wirkt Na auf SiCl_4 selbst bei hohen Temperaturen nicht ein.

Ich habe die mitgetheilten Beobachtungen noch dadurch controlirt, dass ich Essigäther durch POCl_3 von Wasser und Alkohol befreite und dann mit Natrium zusammenbrachte; auch hier habe ich ähnliche Wahrnehmungen gemacht: beim Zusammenbringen des Chlorids mit dem Aether entsteht eine Salzsäure-Entwickelung, die durch Erwärmung verstärkt wird, dann aber aufhört und so gereinigter Essigäther wird durch Natrium auch erst gegen 100° angegriffen, wobei wieder kein Gas gebildet wird.

Ich glaube aus diesen Thatsachen schliessen zu dürfen, dass die Einwirkung von Natrium auf Essigäther erst bei einer viel höheren Temperatur vor sich geht, als gewöhnlich angegeben wird und dass sie ohne Wasserstoffentwickelung erfolgt. Für die positive Seite der Frage, welches die directen Reactionsproducte sind, reichen diese Thatsachen nicht aus und dies ist der Grund, wesshalb ich sie der Oeffentlichkeit nicht schon früher übergeben habe. Sehr wahrscheinlich findet sich unter diesen Producten NaOC_2H_5 , dafür sprechen namentlich die ausführlichen und interessanten Untersuchungen Geuther's, ferner Friedel's Angabe über die Zersetzung des Amyläthers durch Natrium. Die vollständige Lösung dieses Problems scheint mir aber neuer sorgfältiger Versuche zu bedürfen.