

Ueber die Isolirung der organischen Radicale; von Dr. *Edward Frankland*.

Gelesen vor der Chemical Society of London.

Erste Abhandlung.

Wenn man die Wichtigkeit in Betracht zieht, einen gewissen Beweis für die Existenz der bisher hypothetischen Radicale zu besitzen, welche einestheils einen Bestandtheil jener basischen Verbindungen, der Aetherarten und Alkohole ausmachen, andertheils mit Oxalsäure verbunden die mit der Formylsäure beginnende Reihe von Säuren bilden, so muß es einigermaßen befremden, daß bis jetzt so wenig Versuche angestellt worden sind, diese Körper zu isoliren, oder wenigstens die einfacheren Gruppen, in welche sie sich im Augenblick ihrer Abscheidung zerlegen, aufzufinden.

Durch die Methode, wonach es Bunsen *) gelang, das Kakodyl zu isoliren, war bereits ein Weg zur Abscheidung anderer Radicale vorgeschrieben; allein, einen erfolglosen Versuch von Löwig ausgenommen, durch die Einwirkung von Kalium auf Chloräthyl das Aethyl darzustellen, scheint die Sache nicht weiter beachtet worden zu seyn, bis es Kolbe **) gelang, auf einem ganz verschiedenen Wege, nämlich durch die Elektrolyse der Valeriansäure, Valyl zu erhalten.

Die Wirkung des Kaliums auf Cyanäthyl ***) liefs mich hoffen, daß durch die Anwendung eines weniger complicirten Körpers und eines weniger elektropositiven Metalls das Radical isolirt werden könne, ohne zugleich in die Gruppen ($C_2 H_2$) und ($C_2 H_3$) zerspalten zu werden.

*) Diese Annal. Bd. XLII, S. 45.

**) Ebendasselbst Bd. LXIX, S. 257.

***) Ebendas. Bd. LXV, S. 269.

Die schwache Verwandtschaft des Jods zu organischen Gruppen, seine starke Wirkung auf Metalle, und die verhältnißmäßig niedrige Temperatur, bei welcher sich seine organischen Verbindungen, unter Ausscheidung von freiem Jod, zersetzen, veranlaßten mich, die Verbindungen dieses Elements als besonders für derartige Versuche geeignet zu halten, und obgleich, aufser Kalium und Natrium, vielleicht kein Metall auf diese Körper wegen ihres niederen Kochpunktes einwirkt, so hielt ich es doch für wahrscheinlich, daß, wenn das Metall und das Jodid unter höherem Druck einer regelmäßigen zunehmenden Temperatur ausgesetzt werden, man einen Punkt erreichen würde, wo die Verwandtschaft des Metalls zum Jod die des Radicals zu demselben Elemente überwiegt und die Zersetzung der organischen Jodverbindung vor sich geht; übrigens war zu vermuthen, daß die Zusammensetzung der Producte sehr von der Temperatur, vielleicht auch in einem gewissen Grade von den Eigenschaften des angewandten Metalls abhängen würde.

Da mir die Kenntniß des Aethyls vor allen anderen Radicalem das meiste Interesse darzubieten schien, so habe ich dessen Isolirung aus dem Jodäthyl zunächst meine Aufmerksamkeit zugewandt. Zur Darstellung des letzteren diente folgendes Verfahren: In einem mit eiskaltem Wasser umgebenen Gefäß wurden 7 Theile Phosphor mit 35 Theilen absoluten Alkohol übergossen und der Mischung nach und nach in kleinen Quantitäten 23 Theile Jod zugesetzt. Die nach beendeter Zersetzung von dem gebliebenen festen Rückstande abgegossene Flüssigkeit wurde alsdann im Wasserbade destillirt, das Destillat wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf mit so viel Jod versetzt, bis es schwach davon gefärbt blieb und über Chlorcalcium getrocknet. Um es vom Wasser, freiem Jod und Jodwasserstoffsäure vollkommen zu befreien, war noch eine dreimal wiederholte Rectification über jedesmal erneutem Gemenge von Chlorcalcium, Quecksilber und reinem Bleioxyd erforderlich. Der

Siedepunkt des so gereinigten Jodäthyls betrug alsdann bei 746,5mm Druck, wenn das Thermometer unmittelbar über der Oberfläche stand, 71,6° C.; war hingegen die Kugel des Thermometers in die Flüssigkeit getaucht, so blieb die Temperatur constant bei 72,2° C. Sein specifisches Gewicht war 1,9464 bei 16° C.

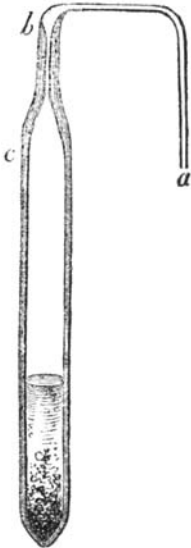
Mit Kupferoxyd verbrannt *) lieferten 0,5618 Grm. 0,3190 Grm. Kohlensäure und 0,1607 Grm. Wasser, woraus folgende procentische Zusammensetzung folgt :

		berechnet	gefunden
4 Aeq. Kohlenstoff	300,0	15,42	15,48
5 „ Wasserstoff	62,5	3,20	3,18
1 „ Jod	1585,5	81,38	„
	1948,0	100,00.	

Um das Jodäthyl in Berührung mit verschiedenen Metallen solchen Temperaturen auszusetzen, welche seinen Kochpunkt bedeutend übersteigen, und um zugleich alle sich entwickelnden Gase zu erhalten, wurde folgendes Verfahren beobachtet. Harte böhmische Glasröhren von ungefähr 1,3mm Dicke, 10mm Durchmesser und etwa 12 Zoll Länge wurden am einen Ende vor dem Löthrohr vorsichtig zugeschmolzen, so dafs das Glas möglichst gleiche Dicke behielt. Die Metalle wurden darauf im granulirten, oder sonst fein zertheilten Zustande durch das offene Ende der Röhre hineingebracht und dieses dann ebenfalls zur Dicke eines Strohhalmes ausgezogen. Es ist nothwendig, den hinteren Theil (b) der ausgezogenen Röhre Fig. I auf's Neue bis zur Weite eines Haarröhrchens zu verengen. Diefs wird dadurch

*) Bei dieser Analyse wurde das vordere Ende der Verbrennungsröhre circa vier Zoll lang mit metallischem Kupfer angefüllt und während der ganzen Operation so genau wie möglich gerade unter einer bei Tageslicht sichtbaren Glühhitze erhalten. Nach der Verbrennung liefs sich in der im Kaliapparate befindlichen Flüssigkeit keine Spur von Jod nachweisen.

Fig. I.



erreicht, dafs man diesen Theil etwa einen Zoll lang in die heifseste Stelle der Flamme der Glasbläserlampe bringt und darin das Glas zusammenfallen läfst. Der vordere Theil der ausgezogenen Röhre ist, wie Fig. I zeigt *), dicht hinter der verengten Stelle zweimal rechtwinklich gebogen. Wird darauf das Ganze erwärmt, und das offene Ende der Röhre (a) in das Jodäthyl getaucht, bis durch die erfolgte Abkühlung eine abgemessene Menge, etwa 6 Gramme, eingesogen ist, so bedarf es nur noch einer Verbindung desselben durch eine Kautschukröhre mit der Luftpumpe, und so lange fortgesetzter Evacuierung, bis das eingeschlossene Jodäthyl zu sieden beginnt, um die Röhre nach dem Abschmelzen bei (b) vollkommen luftfrei zu erhalten. Sie wird darauf in ein Oelbad gelegt und erhitzt.

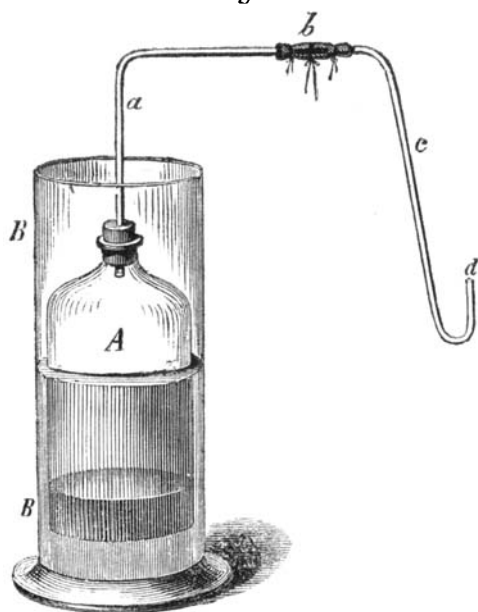
Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl.

Ein vorläufiger Versuch auf die eben beschriebene Weise angestellt, zeigte, dafs die Zersetzung des Jodäthyls durch Zink bei einer Temperatur von circa 150° C. ihren Anfang nimmt und mit ziemlicher Geschwindigkeit fortschreitet, wenn das Metall eine grofse Oberfläche darbietet; weifse Krystalle setzen sich allmählig an das Glas und das Zink an, während eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit zurückbleibt, im Volum etwa nur der Hälfte des angewandten Jodäthyls gleich, und dem Ansehen nach sehr davon verschieden. Das Aufhören des Kochens bald nach dem Anfange der Zersetzung zeigt an, dafs sich ein Gas

*) Bei meinen Versuchen ragten die Metallstücke etwa 2 Zoll über die Flüssigkeit heraus.

oder ein Dampf von hoher Tension entwickelt hat. Als der Apparat etwa zwei Stunden lang jener Temperatur ausgesetzt gewesen war, schien die Zersetzung beendet zu seyn. Die Röhre wurde sofort aus dem Oelbade entfernt und erkalten gelassen; beim Abbrechen der haarengen Spitze unter Wasser entströmte dem Rohre etwa sein 40faches Volumen Gas, während die ganze Menge der oben erwähnten leicht beweglichen Flüssigkeit verschwand. Das Gas hatte einen starken ätherartigen Geruch, brannte mit heller Flamme und wurde von frisch ausgekochtem absolutem Alkohol schnell und vollkommen absorhirt. Die in dem Rohr zurückbleibende weiße Krystallmasse löste sich in destillirtem Wasser unter starkem Aufbrausen auf, bewirkt durch die Entwicklung eines Gases, welches in seinen Eigenschaften dem obigen sehr nahe steht. Die so erhaltene Lösung der Krystalle hatte alle Eigenschaften einer Lösung von Jodzink, und schien, aufser einer Spur unzersetzten Jodäthyls, keine organische Substanz zu enthalten.

Fig. II.



Um das Gas aufzufangen, bediente ich mich des in Fig. II abgebildeten Apparats. A ist eine unten offene Glasglocke, welche sich leicht in den Cylinder BB schieben lässt und deren Hals durch einen guten Kork verschlossen ist, durch den die Glasröhre (a) in jene mündet. Letztere ist oberhalb des

Korks im rechten Winkel gebogen und durch das Kautschukröhrchen (*b*) mit der Gasentwickelungsröhre (*c*) verbunden. In der Kautschukverbindung (*b*) und zwischen den Röhren (*a*) und (*c*) befindet sich ein Glasstäbchen, einen halben Zoll lang und von etwas geringerem Durchmesser, als die biegsame Röhre, so dafs durch eine aufsen angebrachte Schnur der Raum zwischen dem Glasstäbchen und dem Kautschuk ohne Nachtheil für letzteres nach Belieben geöffnet oder geschlossen werden kann.

Es ist durchaus nothwendig, das Gas über Wasser aufzufangen und es wenigstens 24 Stunden lang stehen zu lassen, damit der Dampf des unzersetzten Jodäthyls vollständig absorbiert wird. Da während dieser Zeit eine Diffusion zwischen dem Gase und der atmosphärischen Luft nicht zu vermeiden seyn würde, und sogar auch durch eine Oelschicht nicht beseitigt werden kann, das Eindringen jeder Spur von Sauerstoff aber um so mehr vermieden werden mufs, als ich fand, dafs die Absorption desselben durch Phosphor in dieser Gasmenge nur bei einer Temperatur von Statten geht, die bedeutend höher ist, als der Schmelzpunkt des Phosphors, so bediente ich mich anstatt des reinen Wassers einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelkalium. Es wurde hiermit ein geräumiges Porcellangefäfs soweit angefüllt, dafs der Cylinder *BB* bequem darin untergetaucht werden konnte. Durch Oeffnen des Ventils (*b*), Eintauchen der Glocke *A* in jene Flüssigkeit und Saugen mit dem Munde bei (*d*) wurde auch dieser Apparat ganz damit gefüllt und alle Luft entfernt.

Nachdem das Ventil (*b*) wiederum geschlossen war, wurde eine der vorher beschriebenen, im Oelbade erhitzten Zersetzungsröhren, worin etwa 6 Gramme Jodäthyl der Einwirkung des Zinks unterlegen hatten, unter der Glocke an dem haarfeinen Theile mit einer Feile geöffnet. Das stark comprimirt Gas entwich dabei anfangs mit grofser Heftigkeit, hernach immer langsamer, so dafs die Ausströmung beinahe eine Viertelstunde

andauerte. Die so mit Gas gefüllte Glocke wurde alsdann unter jener alkalischen Flüssigkeit in den Cylinder *BB* gebracht und mit diesem aus dem Porcellangefäfs herausgehoben. Das auf diese Weise durch eine schmale Flüssigkeitsschicht abgesperrte Gas, welches ich durch α bezeichnen will, wurde dann 24 Stunden sich überlassen, ehe es zu weiteren Versuchen diene.

Nachdem die Röhre das darin comprimirte Gas ausgegeben hatte, wurde sie zwölf Stunden lang stehen gelassen und darauf bei (*c*), Fig. I, wo sie ihre ursprüngliche Weite noch besafs, abgesehritten, der darin enthaltene Salzrückstand mit Wasser übergossen und die Oeffnung rasch durch einen mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kork verschlossen. Erst nachdem durch die beim Eingiefsen von Wasser eintretende sehr lebhaft Gasentwicklung alle in die Röhre zuvor eingedrungene Luft ausgetrieben war, wurde jenes Gas, welches ich durch β bezeichnen will, in einem dem obigen ähnlichen Apparate und unter Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln aufgefangen.

Um die Natur des ersten Gases α zu ermitteln, versuchte ich zunächst sein specifisches Gewicht zu bestimmen. Hierzu diene ein leichter, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschließbarer Kolben von circa 200 Cbc. Inhalt, dessen Hals auswendig mit einer genauen Millimeterscale versehen war. Auf dem Boden des Kolbens befanden sich, um das einzulassende feuchte Gas zu trocknen, einige Stücke geschmolzenen Kali's, welche durch Befeuchtung mit ein wenig Wasser und Erwärmen an der Innenwand des Gefäfses befestigt waren. Der Ballon wurde darauf mit Quecksilber gefüllt und verkehrt in die Quecksilberwanne gestellt. Durch Niederdrücken der Glocke *A* in dem umschließenden Cylinder *BB* und Oeffnen des Kautschukventils (*b*) wurde zunächst das Wasser aus der unter Quecksilber mündenden Gasleitungsröhre (*c*) ausgetrieben und das Ende der letzteren erst dann in die Mündung des Kolbens eingeführt, nachdem einige Gasblasen frei in die Luft ausgetreten waren und die

Oberfläche des Quecksilbers vom aufschwimmenden Wasser sorgfältig gereinigt war. Um der unbequemen Nothwendigkeit zu entgehen, in *BB* einen starken Druck anzuwenden, ist das äußerste gebogene Ende (*d*) der Gasleitungsröhre so beschaffen, daß die Mündung derselben innerhalb des Halses vom Ballon etwas höher steht, als die Oberfläche des äußeren Quecksilbers reicht. Es bedarf dann in *BB* nur einer wenige Zoll hohen Wassersäule, um die Capillarität der engen Röhre zu überwinden.

Nachdem so viel Gas in den Glasballon eingetreten war, daß die innere Quecksilberfläche mit der äußeren im Niveau stand, wurde die weitere Zuleitung unterbrochen, die Gasleitungsröhre aus dem Halse des Kolbens entfernt und der Rest des Gases in einen anderen Behälter über Quecksilber übergefüllt, um es noch zu eudiometrischen Versuchen zu benutzen. Die verschiedenen Ablesungen wurden erst nach mehreren Stunden vorgenommen, wenn man annehmen konnte, daß das im Ballon eingeschlossene Gas die Temperatur der umgebenden Luft besaß und durch die Kalistücke vollständig entwässert war. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

Temperatur des Zimmers	6,2° C.
Barometerstand	760,9mm.
Höhe der inneren Quecksilbersäule . . .	19,4mm.
Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons	54,6213 Grm.
Temperatur in der Waage	7,8° C.
Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	54,4838 Grm.
Temperatur in der Waage	8,0° C.
Inhalt des Gefäßes	211,23 Cbc.

Hieraus ergibt sich das spezifische Gewicht des Gases zu 1,5250.

Zur ferneren Ermittlung der Zusammensetzung des Gases bediente ich mich der von Bunsen eingeführten eudiometrischen Methoden, wornach die Bestimmungen mit einer bisher

unerreichten Genauigkeit ausgeführt werden können. Ich ergreife hier zugleich freudig die Gelegenheit, dem Herrn Professor Bunsen, welcher mir während der ganzen Dauer dieser Untersuchung sein Laboratorium, so wie besonders seine ausgezeichneten Apparate zur Untersuchung von Gasen bereitwilligst zur Verfügung stellte, dafür meinen wärmsten Dank öffentlich auszusprechen.

Von dem zur eudiometrischen Untersuchung bestimmten Gase wurde ein Theil in ein kurzes Eudiometer übergefüllt, darin durch eine Kalikugel getrocknet und darauf sein Volum mit Beachtung aller nöthigen Vorsichtsmafsregeln abgelesen. Sodann wurde eine frisch ausgeglühte und mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte Coakkugel eingeführt und eine Zeit lang damit in Berührung gelassen. Zur Absorption der dabei sich entwickelnden schwefeligen Dämpfe und zum völligen Trocknen dienten nach einander eingebrachte Kugeln von feuchtem Mangansuperoxyd und geschmolzenem Kalihydrat. Nachdem das Volumen des rückständigen Gases auf's Neue abgelesen und ein Theil desselben zur Verbrennung mit Sauerstoff in ein größeres Eudiometer übergefüllt war, wurde der abermals genau gemessene Rest über Quecksilber mit einem ungefähr gleichen Volumen frisch ausgekochten, noch warmen absoluten Alkohols zusammengebracht, damit geschüttelt und dann einige Stunden stehen gelassen. Die dabei unabsorbirt gebliebene kleine Menge des Gases wurde mit Berücksichtigung der Correction für die Spannung des Alkoholdampfs als reiner Stickstoff in Rechnung gebracht. Der in das größere Eudiometer zuvor übergefüllte Theil des mit Schwefelsäure behandelten Gases wurde in diesem mit gemessenen Quantitäten Sauerstoff und atmosphärischer Luft *) durch den elektrischen Funken verbrannt, die erzeugte

*) Die Analyse dieses Gases bot einige Schwierigkeiten dar, da seine auf gewöhnliche Weise vorgenommene Verbrennung mit Sauerstoff

Kohlensäure durch eine Kalikugel absorbirt und der Rest mit einer bekannten Menge trocknen Wasserstoffs im Uebermaafs verbrannt, um zu prüfen, ob die erstere Verbrennung vollständig gewesen war.

Noch ist zu bemerken, dafs die Gase bei jeder Ablesung entweder vollkommen trocken oder ganz mit Dampf gesättigt waren. Die Correctionen für die Temperatur wurden nach

so starke Explosionen verursacht, dafs kein gewöhnlicher Eudiometer ihrer Heftigkeit widerstehen konnte. Sie wurde daher in einem 0,8^m langen Eudiometer ausgeführt und das Gas darin vor seiner Verbrennung mit circa seinem 26fachen Volum atmosphärischer Luft und dem 3fachen Volum Sauerstoff gemengt; auf diese Weise wurde die Heftigkeit der Explosion gemäfsigt und, wie Kolbe gezeigt hat (diese Annalen Bd. LIX, S. 208), die Oxydation des Stickstoffs zu Salpetersäure verhindert; reiner Sauerstoff kann zu diesem Zwecke nicht angewandt werden, weil der nach der Verbrennung bleibende Ueberschufs zu groß seyn würde, um sich durch Explosion mit Wasserstoff bestimmen zu lassen, wenn man nicht ein Eudiometer von unbequemer Länge anwenden will. Allein diese Verdünnung kann nicht über eine gewisse Gränze hinausgeführt werden, ohne die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen, indem bei zu starker Verdünnung und dadurch verursachter Erniedrigung der Verbrennungstemperatur ein Theil des Kohlenstoffs statt zu Kohlensäure nur zu Kohlenoxyd oxydirt wird, wie folgende Versuche zeigen, in welchen das Gas mit verschiedenen Quantitäten atmosphärischer Luft und Sauerstoff explodirt wurde.

	Gasvolumen	Luft und Sauerstoffvol.	Verzehrt. O.	Gebildete CO ₂ .
I.	1	36,3	4,40	2,82
II.	1	32,4	5,28	3,17
III.	1	28,8	5,36	3,28
IV.	1	18,7	5,54	3,26.

Bei den Versuchen I. und II. war die Explosion sehr schwach und die spätere Verbrennung mit Wasserstoff zeigte eine größere Menge Stickstoff an, als im Gase und in der Luft enthalten war, welches Resultat nur von einer unvollkommenen Verbrennung herrühren konnte; im Versuch IV. war die durch die Explosion erzeugte Hitze so groß, dafs sich ein Theil des Quecksilbers verflüchtigte und die Innenseite der Röhre mit einer schwarzen Haut überzog, wovon nachher der größte Theil in weiße Krystalle von salpetersaurem Quecksilberoxydul verwandelt wurde.

Marchand's Tafeln berechnet, in welchen der Ausdehnungscoefficient für jeden Centesimalgrad zu 0,003665 angenommen ist; zur Reduction der mit Feuchtigkeit gesättigten Gase dienten Regnault's Tafeln, und für die Ausdehnung durch Alkoholdämpfe wurden die von Schmidt gegebenen Zahlen gebraucht.

Der Gehalt des in der angeführten Weise aus dem kleineren Eudiometer in das gröfsere übergefüllten Gasvolumens an brennbaren Gasen ergibt sich aus der ersten Ablesung des übergefüllten Volumens, wenn man davon die durch Absorption der gleichen Gasmischung vermittelt Alkohol im kleinen Eudiometer ermittelte Stickstoffmenge abzieht. Die dritte und fünfte Ablesung, nämlich die Bestimmung des Gasvolumens nach Zulassung von Sauerstoff und atmosphärischer Luft einerseits, und des nach Absorption der Kohlensäure zurückbleibenden Volumens anderseits, nebst jener ersten Ablesung genügen, um daraus die Quantität des verbrannten Sauerstoffs abzuleiten. Bezeichnen wir nämlich die aus der ersten Beobachtung nach Abzug des ermittelten geringen Stickstoffgehaltes sich ergebende Menge von brennbaren Gasen mit c , den Gehalt des durch die dritte Ablesung bestimmten Gasvolumens an Sauerstoff und Stickstoff mit $(N + O)$, ferner das gesammte beobachtete Gasvolumen der dritten Ablesung mit A , so folgt daraus die Gleichung :

$$c + (N + O) = A.$$

Bezeichnen wir ferner das nach Absorption der Kohlensäure bleibende Volumen der fünften Ablesung mit B , die fragliche verbrannte Sauerstoffmenge aber mit x , so ist, da B allen Stickstoff von $(N + O)$, aber um so viel weniger Sauerstoff enthält, als durch die Verbrennung verzehrt ist,

$$(N + O) = B + x.$$

Setzen wir daher für $(N + O)$ den Werth $B + x$ in obige Gleichung, so erhalten wir den Ausdruck :

$$c + B + x = A$$

und hieraus für x den Werth :

$$x = A - c - B.$$

Durch diese Berechnung ist man der Nothwendigkeit überhoben, die Zusammensetzung der in's Eudiometer eingelassenen atmosphärischen Luft zu berücksichtigen, wodurch man einigen nicht unbedeutenden Fehlern entgeht.

Die Quantität der gebildeten Kohlensäure wird leicht durch die Differenz der vierten und fünften Ablesung gefunden.

Endlich zeigt die Verpuffung des nach Absorption der Kohlensäure gebliebenen Rückstandes mit einem Ueberschufs von Wasserstoff an, ob zuvor eine vollständige Verbrennung der brennbaren Gase stattgefunden hat. In diesem Falle muß nämlich der aus den drei letzten Ablesungen sich ergebende Stickstoffgehalt sehr nahe mit dem in dem brennbaren Gase und der atmosphärischen Luft eingeführten Stickstoff übereinstimmen.

Bei allen folgenden Versuchen war die durch Verbrennung mit überschüssigem Sauerstoff entwickelte Wärme nie so stark, daß sich Quecksilber verflüchtigte, oder daß sich dabei auf Kosten des Stickstoffs Salpetersäure bildete.

I.

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C.u. 1 _m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	116,2	7,9°	14,9mm	738,8mm	81,75
Nach Absorption durch SO ₃ (trocken) . .	93,6	8,2°	30,5	735,1	64,03
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbren- nung (trocken) . .	82,3	9,0°	42,3	735,3	55,21
Nach Absorption durch Alkohol	2,7	9,2°	42,8	732,9	1,76

II.

Angewandtes Gas (trocken)	123,1	8,3°	6,1	741,3	87,83
--------------------------------------	-------	------	-----	-------	-------

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Nach Absorption durch SO ₃ (trocken)	98,8	7,7°	24,0mm	739,4mm	68,74
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbren- nung (trocken)	87,8	8,2°	37,3	733,1	59,31
Nach Absorption durch Alkohol	2,9	8,1°	56,5	734,8	1,86

III.

Angewandtes Gas (feucht)	102,3	8,4°	618,8	735,7	10,79
Nach Zulassung von atm. Luft (trocken)	543,7	8,6°	160,8	735,6	298,60
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	569,1	8,7°	137,8	735,6	325,07
Nach der Verbrennung (feucht)	537,5	8,7°	166,7	735,6	291,96
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	498,0	8,6°	202,7	735,8	257,37
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	626,9	9,0°	87,2	735,6	393,51
Nach der Verbrennung (feucht)	549,6	9,0°	155,4	735,3	303,96

IV.

Angewandtes Gas (feucht)	104,0	8,3°	617,5	737,0	11,23
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht)	538,3	8,3°	166,0	736,8	293,91
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	577,0	8,0°	131,6	736,1	334,38
Nach der Verbrennung (feucht)	544,3	7,9°	160,8	736,1	300,09
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	505,2	7,6°	196,4	733,5	263,99
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	636,5	8,3°	79,1	733,1	403,98
Nach der Verbrennung (feucht)	532,0	8,3°	171,8	732,2	285,10

Den Versuchen I und II zufolge enthält die ursprüngliche Gasmischung in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Durch Schwefelsäure absorbirbares Gas	21,68	21,73	21,70
Brennbares, nicht durch Schwefelsäure absorbirbares Gas	75,82	75,82	75,82
Stickstoff	2,50	2,45	2,48
	100,00	100,00	100,00.

Aus den Analysen III. und IV. ergeben sich für die von 1 Vol. des brennbaren Gases verzehrte Sauerstoffmenge und die dadurch gebildete Kohlensäure folgende Werthe :

	III.	IV.
Verzehrter Sauerstoff	5,48	5,47
Gebildete Kohlensäure	3,31	3,32.

Wenn man in Erwägung zieht, daß die gasförmigen Körper sich immer nur in den einfachsten Verhältnissen mit einander verbinden, so kann man nicht im Zweifel darüber seyn, daß man es hier nicht mit einem einzelnen Gase, sondern vielmehr mit einem Gasgemenge zu thun hat. Zugleich ist es sehr unwahrscheinlich, daß ein Gas von der allgemeinen Formel $C_n H_n$ nach der Einwirkung rauchender Schwefelsäure vorhanden sey, da alle Gase dieser Reihe, so weit bis jetzt bekannt ist, von jener Säure schnell absorbirt werden. Da außerdem die Abwesenheit von Wasserstoff und Grubengas durch die Löslichkeit jenes Gases in Alkohol erwiesen ist, so gewinnt die Vermuthung einigen Raum, daß die Mischung aus Methyl und dem bisher nicht isolirten Radicale Aethyl bestehe. Inwieweit die erhaltenen Resultate der eudiometrischen Analyse und der Bestimmung des specifischen Gewichts mit dieser Vermuthung übereinstimmen, wird sich aus den nachfolgenden Betrachtungen ergeben. Bei der Bestimmung der relativen Mengen des Methyls und Aethylgases ist in Betracht zu ziehen, daß Aethyl sein $6\frac{1}{2}$ faches Volum Sauerstoff zur Verbrennung bedarf, und damit sein 4faches Volum Kohlensäure erzeugt, während Methyl $3\frac{1}{2}$ Volumina

Sauerstoff erfordert und 2 Volumina Kohlensäure liefert; da das Volum der gemischten Gase bekannt ist, so bedarf es zur Bildung zweier Gleichungen nur noch einer bekannten Gröfse, um daraus die relativen Mengen der beiden Gase abzuleiten; ich habe dazu die durch die Verbrennung mit Sauerstoff verursachte Volumverminderung benutzt, welche durch Subtraction der vierten Ablesung von der dritten (Versuch III. und IV.) erhalten wird, ein Werth, in welchem zugleich der verzehrte Sauerstoff und die gebildete Kohlensäure zusammengefaßt sind; da diese Volumverminderung durch den verschwundenen Sauerstoff und das Volumen des zu Kohlensäure und Wasser verbrannten brennbaren Gases, weniger das Volumen der gebildeten Kohlensäure ausgemacht wird, so erhellt, dafs das Aethyl für sich eine seinem $3\frac{1}{2}$ fachen Volum, und Methyl seinerseits eine seinem $2\frac{1}{2}$ fachen Volum gleiche Zusammenziehung bewirkt. Wenn wir daher das Volum des brennbaren Gases (erhalten durch Subtraction der bekannten Menge Stickstoff vom beobachteten Volum) durch A bezeichnen, die durch die Verbrennung erfolgte Contraction B, und die unbekanntenen Mengen des Aethyls und Methyls beziehungsweise x und y nennen, so haben wir folgende Gleichungen :

$$\begin{aligned} x + y &= A \\ \frac{7}{2} x + \frac{5}{2} y &= B, \end{aligned}$$

woraus sich für x und y folgende Werthe ergeben :

$$\begin{aligned} x &= \frac{2 B - 5 A}{2} \\ y &= \frac{7 A - 2 B}{2}. \end{aligned}$$

Der Analyse III. zufolge bedurften 10,79 Vol., aus 0,34 Vol. Stickstoff und 10,45 Vol. brennbarer Gase bestehend, 57,25 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und bildeten 34,59 Vol. Kohlensäure; die Volumverminderung betrug daher 33,11 Vol. Durch

Substitution der Zahlen 10,45 und 33,11 für A und B in obige Gleichungen erhält man :

$$x = 6,98$$

$$y = 3,47.$$

In der Analyse IV. nahmen 11,23 Vol., zusammengesetzt aus 0,35 Vol. Stickstoff und 10,88 Vol. brennbarer Gase, 59,51 Vol. Sauerstoff auf und lieferten 36,10 Vol. Kohlensäure. Die Volumverminderung betrug daher 34,29 Vol. Daraus ergeben sich für x und y die Werthe :

$$x = 7,09$$

$$y = 3,79.$$

Demnach würden die 75,82 pC. der durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbirten Gase bestehen aus

	III.	IV.	Mittel
Aethyl	50,64	49,41	50,03
Methyl	25,18	26,41	25,79
	<u>75,82</u>	<u>75,82</u>	<u>75,82.</u>

Um die Zusammensetzung und das Condensationsverhältniß des durch rauchende Schwefelsäure absorbirten Gases zu ermitteln, wurde das ursprüngliche dieses Gas enthaltende Gemenge, unter Berücksichtigung aller der zuvor beobachteten Vorsichtsmaßregeln, mit atmosphärischer Luft und Sauerstoff verpufft. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

V.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer. ter.	Corr. Vol. bei 0° C. und 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	99,6	7,4°	621,5mm	735,9mm	10,35
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht) .	508,9	7,2°	192,4	735,8	265,66
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	559,5	7,2°	146,0	735,8	317,37
Nach d. Verbrennung (feucht)	530,8	7,1°	172,0	736,1	287,95

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Nach Absorption der Kohlensäure(trocken)	494,3	7,3°	206,8mm	741,3mm	257,32
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	701,3	7,3°	24,1	741,2	489,80
Nach der Verbrennung (feucht)	563,3	7,3°	142,8	741,5	324,29

VI.

Angewandtes Gas (feucht)	108,1	9,2°	610,3	734,9	12,12
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht) .	533,7	9,2°	167,5	734,9	288,45
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	589,9	9,0°	117,1	734,2	347,49
Nach der Verbrennung (feucht)	557,6	8,9°	146,6	734,3	312,76
Nach Absorption von Kohlensäure (trocken)	518,7	9,0°	181,2	733,1	277,13
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	706,3	9,0°	18,2	732,6	488,47
Nach der Verbrennung (feucht)	558,0	8,8°	146,4	732,4	312,18

Nach der Analyse V. verzehrten 10,35 Volumina, 10,10 Vol. brennbare Gase enthaltend, 49,95 Vol. Sauerstoff und bildeten 30,63 Vol. Kohlensäure; 10,35 Vol. des ursprünglichen Gases enthalten aber dem arithmetischen Mittel der Analysen I. und II. zufolge 7,85 Volumina brennbares, durch Schwefelsäure nicht absorbiertes Gas, welches (vid. Analysen III. und IV.) zu seiner Verbrennung 43,02 Vol. Sauerstoff verlangt und 26,06 Vol. Kohlensäure bildet; es bleiben daher für die 2,25 Vol. des durch Schwefelsäure absorbirten Gases 6,93 Vol. vom verzehrten Sauerstoff und 4,57 Vol. von der gebildeten Kohlensäure übrig.

Die Analyse VI. führt zu einem ähnlichen Resultat; 12,12 Volumina, aus 11,82 Volumina brennbarer Gase bestehend, nahmen 58,54 Vol. Sauerstoff auf und gaben 35,63 Vol. Kohlen-

säure; und da die Gasmenge, unserer Annahme gemäß, 9,19 Vol. der Mischung von Aethyl und Methyl, welche 50,36 Vol. Sauerstoff brauchen und 30,51 Vol. Kohlensäure bilden, enthält, so kommen auf die übrigbleibenden, durch Schwefelsäure absorbirten 2,63 Gasvolumina 8,29 Vol. Sauerstoff und 5,00 Vol. Kohlensäure.

Ein Volumen des durch Schwefelsäure absorbirbaren Gases steht daher zu dem bei seiner Verbrennung consumirten Sauerstoff und zur erzeugten Kohlensäure in folgendem Verhältnisse:

	V.	VI.	Mittel
Verzehrter Sauerstoff	3,08	3,11	3,09
Gebildete Kohlensäure	2,03	1,95	1,99.

Das fragliche Gas scheint somit ganz die Zusammensetzung und das Condensationsverhältnifs des Elayls zu besitzen, von welchem 1 Vol. zur Verbrennung 3 Vol. Sauerstoff bedarf und 2 Vol. Kohlensäure erzeugt: Zahlen, welche mit den gefundenen hinreichend übereinstimmen, wenn man bedenkt, dafs etwaige Fehler in den Beobachtungen sich auf einen kleinen Theil des brennbaren Gases concentriren.

Zur Controle dieser Analysen wurde das mit Chlorcalcium vollständig getrocknete Gas α durch einen, mit Antimonsuperchlorid gefüllten Kaliapparat geleitet, wodurch das von Schwefelsäure absorbirbare Gas vollständig und schnell verschluckt wird, während Aethyl, wie ich später zeigen werde, und Methyl keine Veränderung erleiden. Eine unbestimmte Menge dieser so erhaltenen bräunlichen krystallisirbaren Flüssigkeit wurde mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer langsam verbrannt. Nach der Verbrennung hatte sich das Gewicht des Kaliapparates um 0,1164 Grm. und das des Chlorcalciumrohrs um 0,0473 Grm. vermehrt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Verhältnifs der Kohlenstoffäquivalente zu den Wasserstoffäquivalenten wie folgt:

$$C : H = 0,0053 : 0,0053$$

$$\text{oder } C : H = 2 : 2$$

ein Resultat, welches über die Zusammensetzung des durch Schwefelsäure absorbirbaren Gases keinen Zweifel läßt. Ob dieser Körper wirklich mit Elayl identisch ist, ist durch weitere Untersuchungen zu ermitteln.

Die procentische Zusammensetzung des Gases α kann, den mittleren Resultaten der angeführten Analysen nach, folgendermaßen ausgedrückt werden :

Aethyl	50,03
Methyl	25,79
Elayl	21,70
Stickstoff	2,48
	100,00.

Das spezifische Gewicht einer so zusammengesetzten Mischung stimmt mit dem durch den Versuch (S. 178) gefundenen 1,5250 nahe überein, wie man aus nachstehender einfacher Berechnung ersieht :

$$\begin{array}{r}
 C_4 H_5 = 50,03 \times 2,00390 = 100,2551 \\
 C_2 H_3 = 25,79 \times 1,03652 = 26,7319 \\
 C_2 H_4 = 21,70 \times 0,96742 = 20,9930 \\
 N = 2,48 \times 0,96740 = 2,3992 \\
 \hline
 100,00 \qquad \qquad \qquad 150,3792 \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \hline
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 100 = 1,503792.
 \end{array}$$

Untersuchung des Gases β .

Dieses Gas, dessen Volumen etwa nur $\frac{1}{8}$ vom Volumen des vorigen betrug, wurde auf dieselbe Weise wie jenes untersucht; die eudiometrische Analyse gab folgende Zahlen :

	Beobach- tetes Vol.	Tem. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas					
(trocken)	160,6	13,2°	4,3mm	737,8mm	112,37
Nach Absorption durch					
SO ₂ (trocken) . . .	156,2	12,6°	8,7	741,7	109,44

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbrennung (trocken)	128,8	13,9°	37,8mm	742,1mm	86,32
Nach Absorption durch Alkohol	8,2	14,0°	42,3	742,0	5,26
Das untersuchte Gas enthielt daher in 100 Theilen :					
Durch Schwefelsäure absorbirbares Gas					2,61
Brennbares, nicht durch SO ₃ absorbirbares Gas					91,46
Stickstoff					5,93
					100,00.

Bei der Verbrennung des, nach beendeter Absorption durch Schwefelsäure, in's gröfseren Eudiometer zuvor übergelassenen Theils des Gases mit Sauerstoff wurden folgende Zahlen erhalten. :

II.

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	116,9	13,5°	598,9mm	741,8mm	14,64
Nach Zulassung von Luft (feucht)	454,3	13,4°	240,8	741,8	211,97
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	540,2	13,5°	160,5	741,7	293,25
Nach der Verbrennung (feucht)	502,0	13,4°	195,9	741,8	255,71
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	463,8	13,3°	236,6	738,5	221,96
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	716,8	13,3°	13,7	738,4	495,33
Nach der Verbrennung (feucht)	551,8	13,5°	154,9	738,8	300,96

III.

Angewandtes Gas (feucht)	121,2	13,6°	594,3	738,7	15,33
---------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

	Beobach- tetes Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	448,0	13,7°	247,7mm	738,6mm	204,43
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	529,4	14,0°	171,2	739,3	280,08
Nach der Verbrennung (feucht)	488,0	14,3°	209,4	739,8	240,34
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	440,9	13,5°	254,7	742,0	204,72
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	662,7	13,9°	52,2	742,1	435,04
Nach der Verbrennung (feucht)	520,6	14,0°	178,0	742,2	273,49

Der Analyse II. zufolge erforderten 14,64 Volumina, welche (nach Analyse I.) 13,75 Vol. brennbares Gas enthalten, 57,54 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und erzeugten damit 33,75 Vol. Kohlensäure. Die durch die Verbrennung hervorgebrachte Volumverminderung betrug 37,54 Vol. Nach der Analyse III. verbrannten 15,33 Vol. (14,40 Vol. brennbares Gas enthaltend) mit 60,96 Vol. Sauerstoff zu 35,62 Vol. Kohlensäure. Die eintretende Volumverminderung war gleich 39,74 Vol. Diesen Zahlen entsprechen folgende Verhältnisse :

	Vol. des brennb. Gases	Verbr. Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure
Analyse II.	1	: 4,18	: 2,46
„ III.	1	: 4,23	: 2,47.

Diese Zahlenwerthe in Verbindung mit der beobachteten Absorbirbarkeit eines Theils des Gases durch rauchende Schwefelsäure lassen es unzweifelhaft erscheinen, dafs das Gas β dieselben Bestandtheile enthält, wie das Gas α ; nur in einem andern Verhältnisse. Bei Anwendung der obigen Formeln auf die Resultate der Analysen II. und III. ergeben sich für x und y folgende Werthe :

II.

$$x = 3,17$$

$$x = 10,58.$$

III.

$$x = 3,74$$

$$y = 10,66.$$

Der procentischen Zusammensetzung jenes Gasgemenges entsprechen demnach folgende Zahlen, wenn man den Stickstoffgehalt desselben unberücksichtigt läßt :

	II.	III.
Elayl	2,78	„
Aethyl	74,81	71,97
Methyl	22,41	25,25
	100,00.	

Wenn man den in der Glasröhre enthaltenen krystallinischen Körper, unmittelbar nachdem die Entwicklung des Gases α aufgehört hat, mit Wasser übergießt, anstatt ihn, wie es oben geschehen ist, vorher 12 Stunden lang sich selbst zu überlassen, so erhält man ein Gasgemenge, dessen Zusammensetzung durch das Verhältniß seines Gehalts an Aethyl und Methyl von der des anderen sehr abweicht, wie sich aus der nachfolgenden eudiometrischen Verbrennung des Gases ergibt, welches, so bereitet und unmittelbar über Quecksilber aufgefangen, zuvor durch eine mit rauchender Schwefelsäure getränkte Koakkugel vom Elayl und den beigemengten Dämpfen von Jodäthyl und von der hierbei entwickelten schwefligen Säure durch eine Kalikugel befreit war. Das Gas wurde von Alkohol vollständig absorhirt und war daher stickstofffrei :

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	139,0	8,3°	577,5mm	732,2mm	19,76
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	487,9	8,3°	213,2	731,5	241,53

	Beobach- tetes Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr.Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	558,6	8,4°	142,8mm	731,2mm	314,42
Nach der Verbrennung (feucht)	502,9	8,3°	199,2	731,0	255,55
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	435,8	8,2°	260,5	733,1	199,95

Die Zahlen führen zu dem Verhältnifs von :

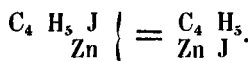
$$x : y = 9,47 : 10,29$$

oder zu folgender procentischen Zusammensetzung :

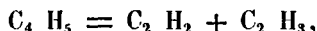
Aethyl	47,93
Methyl	52,07
	<hr/>
	100,00.

Hiernach gewinnt die Vorstellung Wahrscheinlichkeit , dafs das so leicht condensirbare Aethyl nur als mechanisch beige- mengte Flüssigkeit vorhanden ist, und bei gewöhnlichem Atmo- sphärendruck nach und nach von den Krystallen abdunstet, das Methyl aber, dessen Menge unter denselben Verhältnissen nicht abnimmt, sich in chemischer Verbindung mit den Krystallen befindet. Letztere würden daher ein sehr geeignetes Mittel darbieten, um andere Körper auf Methyl im Status nascens ein- wirken zu lassen.

Die Zerlegung des Jodäthyls durch Zink läfst sich, den obigen Thatsachen zufolge , durch folgende einfache Gleichung ausdrücken :



Von dem in Freiheit gesetzten Aethyl wird aber gleich- zeitig ein Theil in gleiche Volumina Elayl und Methyl zersetzt :



wobei ein Theil des letzteren sich wahrscheinlich mit dem Jodzink in einem ganz bestimmten Atomverhältnifs zu der obigen krystallinischen Verbindung vereinigt. Die Analysen des

Gases α weisen darin einen kleinen Ueberschufs an Methyl über den Gehalt an Elayl nach, welcher noch etwas gröfser ausgefallen seyn würde, wenn man die Gase α und β in demselben Behälter aufgefangen hätte: dieser Ueberschufs rührt wahrscheinlich von einer Spur von Feuchtigkeit her, welche entweder dem Jodäthyl oder dem Zink anhing, da, wie wir weiter unten sehen werden, das Jodäthyl mit Zink bei Gegenwart von Wasser in Zinkoxyjodid und zwei Volumina Methylgas zerlegt wird.

Wenn man erwägt, dafs das Methyl und Elayl aller Wahrscheinlichkeit nach einen niederern Kochpunkt haben, als das Aethyl, so mufs die Vermuthung Raum gewinnen, dafs beim Oeffnen des Zersetzungsrohres zuerst die beiden ersteren entweichen, und dafs dasjenige Gas, welches man beim Verdampfen der letzten Antheile der condensirten Flüssigkeit erhält, reines Aethyl sey. Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, wurden zwei Röhren auf die oben beschriebene Weise mit Jodäthyl und Zink gefüllt, sodann hermetisch verschlossen und im Oelbade erhitzt. Das nach dem Abbrechen des äufsersten Endes ihrer capillaren Spitzen unter Quecksilber entströmende Gas wurde, nachdem der gröfste Theil ausgetreten war, erst dann in einer Glocke über Quecksilber aufgefangen, als dasselbe anfang, in einem langsamen regelmäfsigen Strome zu entweichen. Beide Röhren lieferten etwa 180 Cbc. Es wurde alsdann von dem etwa beigemengten Elayl und den Dämpfen von Jodäthyl durch rauchende Schwefelsäure befreit und die dabei entbundene Schwefelsäure nachträglich durch eine Kalikugel absorbirt.

Zwei von dem so dargestellten und gereinigten Gase angestellte Analysen gaben folgende Daten:

I.

	Beobach- tetes Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	90,0	12,6°	626,0mm	751,1mm	9,82
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	475,9	12,6°	216,4	751,2	238,32
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	520,7	12,6°	174,9	751,7	281,66
Nach der Verbrennung (feucht)	484,8	12,5°	208,0	752,0	247,17
Nach Absorption von Kohlensäure (trocken)	436,1	11,7°	255,0	753,3	208,37
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	617,7	12,4°	88,2	753,2	392,92
Nach der Verbrennung (feucht)	548,2	12,6°	148,4	752,8	311,00

II.

Angewandtes Gas (feucht)	91,8	12,8°	623,1	752,7	10,40
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	471,2	13,0°	219,9	752,6	234,56
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	535,1	12,9°	160,6	751,7	296,35
Nach der Verbrennung (feucht)	498,8	12,8°	194,0	751,1	260,19
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	454,3	13,0°	237,2	741,5	218,69
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	644,7	13,1°	63,9	740,8	416,41
Nach der Verbrennung (feucht)	532,7	13,0°	151,8	740,0	293,39

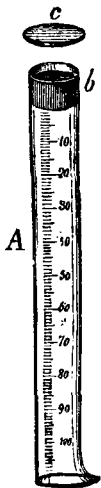
Hieraus wird folgendes Verhältnifs des untersuchten brenn-
baren Gases zu dem verzehrten Sauerstoff und der erzeugten
Kohlensäure berechnet :

	Vol. des angewandten Gases	Verbrauchter Sauerst.	Gebildete CO ₂
Analyse I	9,82	63,47	38,80
"	= 1	: 6,46	: 3,95
„ III	10,40	67,26	41,50
"	= 1	: 6,47	: 3,99

Das Gas besteht daher aus reinem Aethyl, welches der Theorie gemäß das 6,5fache seines Volumens an Sauerstoff zur Verbrennung bedarf und sein 4faches Volumen Kohlensäure liefert, mit welchen Zahlen die durch die Analyse gefundenen nahe übereinstimmen.

Obschon obige Resultate der Analyse die Identität jenes Gases mit dem Aethyl kaum bezweifeln lassen, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, mich noch durch einen besondern Versuch davon zu überzeugen, daß es nicht etwa ein Gemenge, sondern ein wirklich einfaches Gas sey. Ich unterwarf es zu diesem Zwecke in der nachstehend beschriebenen Weise der Diffusion; die erhaltenen Daten gewährten zugleich eine Controlle für die früher gemachte Bestimmung seines specifischen Gewichtes. Eine 10 Zoll lange und $\frac{3}{4}$ Zoll weite Glasröhre A, Fig. III, welche mit auf die Glaswand eingetzter Millimeterscale versehen war, wurde mit einem 5^{mm} dicken Gypspfropfen (b)

Fig. III. verschlossen. Sie war an diesem Ende außerdem eben geschliffen, so daß sie durch eine mit Fett bestrichene Glasplatte (c) luftdicht verschlossen werden konnte, welche, wenn sie auflag, die äußere Fläche des Gypspfropfens beinahe berührte. Das Instrument war zuvor auf die gewöhnliche Weise genau calibrirt und der Gypspfropfen möglichst vollkommen getrocknet. Um die Röhre mit Quecksilber und dann mit Gas zu füllen, wurde sie oben durch die Glasplatte fest verschlossen, darauf ein Arm eines dünnen Hebers in das untere Ende derselben bis dicht unter die Gypsfläche gebracht und so in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß eingetaucht, bis das Metall, die durch den Heber ausströmende Luft langsam verdrängend, eben den Gypspfropfen berührte.



Bei diesem Verfahren bleiben die Poren des Gypses offen, was nicht der Fall seyn würde, wenn das Quecksilber auf die gewöhnliche Weise in die Röhre eingefüllt wäre. Der Heber wurde darauf entfernt, sodann das zuvor von aller Feuchtigkeit vollkommen befreite Gas durch die untere offene Mündung eingefüllt und sein Volumen mit Beobachtung aller nöthigen Vorichtsmaafsregeln durch Ablesung an der Millimeterscale bestimmt. Nachdem alsdann die Röhre vermittelt eines in verticaler Richtung beweglichen Halters so gestellt war, dafs das Quecksilber inwendig und auswendig gleich hoch stand, wurde die aufliegende Glasplatte entfernt, worauf die Diffusion der äufseren atmosphärischen Luft und des eingeschlossenen Gases begann. Das Volumen des Gases nahm dabei allmählig zu, in demselben Maafse wurde die Röhre, um das eingeschlossene Gas unter einem gleichen Druck der Atmosphäre zu erhalten, durch den Halter hinaufgeschoben, so dafs der äufere und innere Quecksilberspiegel möglichst genau im Niveau blieben. Der Versuch wurde nach zehn Minuten lang stattgehabter Diffusion, durch Auflegen der Glasplatte wie vorher, unterbrochen, das Gas darauf durch eine Kalikugel sorgfältig getrocknet und sein Volumen wiederum gemessen. Es wurde dann in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte in ein kurzes Eudiometer gebracht, um darin durch Absorption vermittelt Alkohols den Gehalt an atmosphärischer Luft zu bestimmen, und die andere Hälfte in einem gröfseren Eudiometer mit Luft und Sauerstoff verbrannt. Die zur richtigen Verbrennung erforderliche Menge der beiden letzteren Gase läfst sich leicht berechnen, nachdem man den Gehalt der Mischung an brennbarem Gas und atmosphärischer Luft durch Behandlung derselben im kleinen Eudiometer mit Alkohol ermittelt hat.

Beim Diffusionsversuch wurden folgende Zahlen abgelesen :

I.

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	138,2	14,2°	13,4mm	741,9mm	95,70
Nach Beendigung der Diffusion (trocken) .	158,3	14,1°	3,0	741,9	111,22

Die Behandlung der nach der Diffusion zurückbleibenden Mischung mit Alkohol gab folgende Zahlen :

II.

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	115,1	14,0°	57,2mm	745,8mm	74,09
Nach Absorption durch Alkohol	56,4	14,0°	81,1	745,8	34,32

Das Gasgemenge enthält demnach in 100 Theilen :

Brennbares Gas	53,68
Atmosphärische Luft	46,32
	<hr/>
	100,00.

Fasst man dieses Resultat mit den an der Diffusionsröhre abgelesenen Zahlen (vid. I.) zusammen, so ergibt sich das Volumen der während der Diffusion eingedrungenen Luft und das des zu gleicher Zeit ausgetretenen Gases, wie folgt :

Eingedrungene Luft	51,52
Ausgetretenes Gas	36,00.

Die Verbrennung der gleichen Mischung im grossen Eudiometer lieferte folgende Zahlen :

III.

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	134,6	14,2°	583,2mm	741,3mm	18,68

	Beobach- tetes Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	483,7	14,1°	217,9mm	741,6mm	235,35
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	578,5	14,1°	131,2	741,6	329,17
Nach der Verbrennung (feucht)	543,8	13,7°	162,2	742,0	294,16
Nach Absorption der CO ₂ (trocken) . . .	495,5	13,6°	207,4	744,8	253,64

Aus obigen Daten wird berechnet, dafs 18,68 Vol. der Mischung, welche nach (II.) 10,03 Vol. brennbares Gas enthalten, mit 65,50 Vol. Sauerstoff zu 40,52 Vol. Kohlensäure verbrennen. Dem entspricht folgendes Verhältnifs :

Vol. des brennbaren Gases	Verzehrter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure
1	: 6,53	: 4,04.

Das Gas hat demnach in seinem Condensationsverhältnifs und dem relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt keine Veränderung erlitten, und ist daher für ein einfaches Gas zu halten, wenn man nicht annehmen will, dafs darin zwei oder mehrere Gase gerade in solchen Verhältnissen gemengt enthalten sind, die ihren Diffusionscoefficienten entsprechen, ein Fall, der hier unmöglich eingetreten seyn kann. Die obige Methode möchte überhaupt fast in allen Fällen, wo es sich darum handelt, zu wissen, ob man es mit einem einfachen Gase oder mit einem Gemenge zu thun hat, mit Erfolg anwendbar seyn.

Aus jenen Daten läfst sich das specifische Gewicht des Aethylgases nach dem bekannten Graham'schen Gesetze ableiten : dafs die Geschwindigkeit, womit Gase diffundiren, in geradem Verhältnifs zu deren Volumen steht und sich umgekehrt verhält, wie die Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeit. Ist daher das Volumen der Luft bekannt, welche in den Diffusionsapparat eingedrungen ist, ferner das ausgetretene Gasvolumen,

und bezeichnen wir ersteres mit a, letzteres mit b, und das unbekannte specifische Gewicht desselben mit x, so erhält man folgende Gleichung :

$$a : b = 1 : \frac{1}{\sqrt{x}}$$

Hieraus ergibt sich :

$$x = \frac{a^2}{b^2}$$

Setzt man die obigen Werthe für a und b in diese Gleichung, so erhält man :

$$x = \frac{51,52^2}{36^2} = 2,0481.$$

Letztere Zahl stimmt mit dem aus der Wägung [2,0462 (S. 178)] und der Berechnung (S. 189) sich ergebenden specifischen Gewicht so nahe überein, als man nur erwarten kann, wenn man erwägt, wie schwierig es ist, das Gas während der Diffusion unter constantem Atmosphärendruck zu erhalten, und dafs die Hartnäckigkeit, womit der Gyps Wasser zurückhält, es fast unmöglich macht, das Gas vor der Ablesung seines Volumens vollkommen zu trocknen. Es ist kaum zu bezweifeln, dafs die Bestimmungen der specifischen Gewichte von Gasen mit Hülfe eines langen Diffusionseudiometers, welches mit einer zweckmäßigen Vorrichtung zur Regulirung des Druckes versehen ist, und bei Anwendung einer vollkommen trocknen porösen Substanz anstatt des Gypses sich mit gröfster Schärfe ausführen lassen werden.

Fassen wir die obigen Resultate zusammen, so ergibt sich daraus die unzweifelhafte Thatsache, dafs das Radical Aethyl einen Bestandtheil der Zersetzungsproducte des Jodäthyls ausmacht, in welche letzteres durch Einwirkung von Zink in erhöhter Temperatur zerfällt, und dafs es daraus im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden kann.

Das Aethyl ist ein farbloses, schwach ätherartig riechendes *) und mit stark leuchtender, weifser Flamme verbrennendes

*) Dieser Geruch ist anfangs sehr stark und rührt wahrscheinlich von

Gas von 2,00394 specifischem Gewicht. Es enthält in Uebereinstimmung mit den obigen Bestimmungen seines specifischen Gewichts und den eudiometrischen Verbrennungen 2 Volumina Kohlendampf und 5 Vol. Wasserstoff zu 1 Volumen condensirt:

	2 Vol. Kohlendampf	1,65844	
	5 „ Wasserstoff	0,34550	
	1 „ Aethylgas	2,00394	
Gefunden	}	durch Wägung	2,0462
		„ Diffusion	2,0481.

Bei einer Temperatur von -18° C. wird es noch nicht condensirt, wenn man es mit dem ihm beigemengten Methyl durch eine, mit einer Kältemischung von jener Temperatur umgebene, gewundene Glasröhre langsam streichen läßt; aber bei Anwendung eines Oerstedt'schen hydrostatischen Condensationsapparates (dessen Benutzung Herr Professor Gerling mir freundlichst gestattete) läßt es sich leicht bei $+3^{\circ}$ C. schon unter einem Drucke von $2\frac{1}{4}$ Atmosphären in eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit verwandeln, welche nach Aufhebung des Drucks ihren früheren gasförmigen Zustand augenblicklich wieder annimmt. Sein Kochpunkt mag daher bei gewöhnlichem Druck der Luft etwa bei -23° C. liegen. Das Aethylgas ist im Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Ueber Quecksilber mit einer geringen Menge frisch ausgekochten Alkohols zusammengebracht und geschüttelt, verschwand es rasch und vollständig (bis auf ein kleines Luftbläschen, welches kaum $\frac{1}{10}$ Procent vom Ganzen betrug). 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei $14,2^{\circ}$ C. und 744,8mm Druck 18,13 Volumina des-

einer in geringer Menge beigemengten fremdartigen Substanz her; nach längerem Stehen über Wasser und nachheriger Behandlung des Gases mit rauchender Schwefelsäure verschwindet er beinahe vollständig. Reines Aethyl ist daher gleich dem Methyl wahrscheinlich geruchlos.

selben. Einige Tropfen Wasser dieser Auflösung hinzugefügt, bewirken im ersten Augenblick eine milchige Trübung derselben, gleich darauf fängt das Gas an, daraus zu entweichen und nach wenigen Secunden hat es fast ganz sein anfängliches Volumen wieder eingenommen. Rauchende Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf Aethyl, auch wird es von concentrirter Salpetersäure und Chrmsäure nicht merklich verändert, noch verbindet es sich mit Jod oder Schwefel, selbst wenn man diese Körper in dem Gase erhitzt. Der Schwefel bewirkt hierbei eine andere Veränderung des Aethyls, indem sich Schwefelwasserstoff in Menge bildet und Kohle absetzt, sobald die Temperatur die der Rothglühhitze erreicht hat. Mit einem halben Volumen Sauerstoff vermischt und über Platinschwamm geleitet, bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; erst bei Anwendung einer schwachen Hitze fängt der Schwamm an zu glühen; dabei wird unter gleichzeitigem Absatz einer geringen Menge Kohle Wasser gebildet und ein Gas, wahrscheinlich Grubengas, tritt auf, welches in Alkohol unlöslich ist, mit schwach leuchtender Flamme brennt und dabei viel Kohlensäure erzeugt. Gleich dem Methyl wird das Aethylgas von Antimonsuperchlorid nicht absorhirt, auch wenn man es damit dem directen Sonnenlichte aussetzt. Chlor wirkt im Dunkeln nicht darauf ein. Wird aber eine trockene Mischung gleicher Volumina der beiden Gase dem zerstreuten Licht ausgesetzt, so findet augenblicklich eine Vereinigung Statt, zugleich tritt dabei unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit eine merkliche Volumveränderung ein. Brom übt ebenfalls eine Einwirkung auf das Aethyl aus, wenn beide dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und gelinde erhitzt werden. Ich habe die Untersuchung der hierbei auftretenden Producte für jetzt nicht weiter ausgedehnt, behalte mir aber noch eine ausführlichere Beschreibung dieser Zersetzungserscheinungen vor.

In der Hoffnung, die Bildung des Elays und Methyls bei der Darstellung des Aethyls verhindern zu können, prüfte ich,

welchen Einfluss zunächst die Gegenwart von Wasser, dann auch die von Alkohol und Aether bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Zink ausüben möchten. Obschon die Erwartung, der Zersetzung des Aethyls hierdurch vorzubeugen, nicht in Erfüllung gegangen ist, so dürften doch die Resultate, welche ich im Folgenden mittheilen werde, in anderer Beziehung nicht ohne Interesse seyn.

Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl und Wasser.

Gleiche Theile Wasser und Jodäthyl mit Zink in eine zuvor evacuirte Glasröhre auf die oben beschriebene Weise hermetisch eingeschlossen und darauf in einem Oelbade erhitzt, erleiden bei einer noch niederern Temperatur, als Zink und Jodäthyl für sich erfordern, eine rasch fortschreitende Zersetzung. Nach Verlauf von 2 Stunden schien die Einwirkung beendet zu seyn, der flüssige Inhalt der Röhre wurde dick und erstarrte während des Erkaltens zu einer weissen amorphen Masse.

Beim nachherigen Oeffnen der Spitze unter Schwefelkalium enthaltendem Wasser strömte eine große Menge Gas mit bedeutender Heftigkeit aus. Dasselbe wurde in dem früher beschriebenen Apparate mit den nöthigen Vorsichtsmaafsregeln aufgefangen. Durch Behandlung des in der Röhre bleibenden weissen Rückstandes mit Wasser liefs sich daraus nicht mehr, wie früher, ein Gas abscheiden.

Die Untersuchung des zuvor gesammelten Gases im kleinen Eudiometer gab folgende Zahlen :

I.

	Beobach- tetes Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	55,9	7,4°	74,9mm	741,3mm	36,27
Nach Absorption durch Schwefels. (trocken)	55,9	7,7°	73,3	739,8	36,24
				14 *	

Das Gas wurde so vollständig vom Alkohol absorbiert, daß der bleibende äußerst geringe Rückstand nicht mehr bestimmt werden konnte.

Die Verbrennung des Gases im großen Eudiometer lieferte nachstehende Resultate :

II.					
	Beobach- tetes Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	100,5	8,0°	621,3mm	739,6mm	10,77
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	514,1	8,0°	187,9	739,0	271,25
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	540,6	8,0°	162,7	738,5	298,21
Nach der Verbrennung (feucht)	513,9	7,8°	188,3	738,0	270,69
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	488,0	7,6°	212,0	738,1	249,78
Nach Zulassung von Wasserst. (trocken)	717,9	7,7°	10,2	737,9	508,08
Nach der Verbrennung (feucht)	612,0	8,0°	100,1	737,8	374,40
III.					
Angewandtes Gas (feucht)	155,0	8,2°	558,6	737,8	25,75
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	521,2	8,0°	182,1	737,3	277,08
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	573,0	8,0°	135,1	737,7	331,00
Nach der Verbrennung (feucht)	509,1	7,8°	193,1	738,0	265,79
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	449,6	7,9°	246,2	738,8	215,24
Nach Zulassung von Wasserst. (trocken)	665,1	8,1°	52,0	737,9	443,04
Nach der Verbrennung (feucht)	629,2	8,5°	82,7	736,9	394,12

Aus der Bestimmung I. ergibt sich, dafs das untersuchte Gas keine Spur von Elayl beigemengt enthält, und ferner aus II. und III., dafs es zur Verbrennung gerade $3\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff bedarf, um damit 2 Vol. Kohlensäure zu erzeugen :

	Gasvolum	Verbrannter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure
Analyse II	10,77	37,66	20,91
=	1	: 3,50	: 1,94
„ III	25,75	90,01	50,55
=	1	: 3,50	: 1,97.

Genau dieselben Resultate hat die Analyse des Methyls *) ergeben, mit dem es überhaupt in seinen Eigenschaften völlig übereinstimmt. Es ist farblos, fast ganz unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, welcher bei $8,8^{\circ}$ C. und 665,5mm Druck 1,22 Volumina davon aufnimmt; es besitzt anfangs einen schwachen ätherartigen Geruch, der nach Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure völlig verschwindet, und wird selbst bei einer Temperatur von -18° C. nicht flüssig. Chlor ist im Dunkeln ohne Wirkung darauf, wird aber die Mischung dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, so sieht man die Farbe des Chlors rasch verschwinden, ein Beweis, dafs eine Vereinigung stattgefunden hat. Es verbindet sich weder mit Jod noch mit Schwefel, selbst wenn diese Körper in dem Gase erhitzt werden.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs das durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser entstehende Gas reines Methyl und identisch ist mit demjenigen, welches durch Zersetzung des Cyanäthyls mittelst Kalium **) und durch Elektrolyse der Essigsäure ***) erhalten ist.

Ein Versuch, das Methyl durch Compression in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand überzuführen, hat nicht das ge-

*) Diese Annalen Bd. LXV, S. 275 und Bd. LXIX, S. 290.

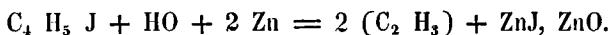
**) Ebendasselbst Bd. LXV, S. 269.

***) Ebendas. Bd. LXIX, S. 279.

wünschte Resultat gegeben, wenigstens war, bei einem Druck von 20 Atmosphären (dem höchsten, welchen das mir zu Gebote stehende Instrument anzuwenden gestattete) und gleichzeitiger Temperatur von $+ 3^{\circ}$ C., keine Spur von einer Condensation sichtbar.

Die weiße Salzmasse, welche in der Zersetzungsröhre zurückblieb, besaß einen starken Geruch nach Aether; sie enthielt indeß keinen organischen Körper in chemischer Verbindung, sondern bestand aus basischem Jodzink.

Die Bildung des Methyls durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Wasser läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :



Um darzuthun, daß die Zersetzung des Jodäthyls in keinem anderen Sinne erfolgt, und namentlich daß dabei das Aethyl, wie man vielleicht annehmen könnte, sich nicht in Methyl und Elayl spaltet, welches letztere dann in irgend einer chemischen Verbindung im Rückstande enthalten seyn müßte, habe ich folgenden Versuch angestellt :

Eine gewogene Menge Jodäthyl (2,268 Grm.) wurde wie vorhin in einer hermetisch verschlossenen Röhre mit Zink und Wasser möglichst vollständig zersetzt, die Röhre nach dem Erkalten geöffnet und der Rückstand, nachdem alles Gas ausgetreten war, rasch mit kaltem Kupferoxyd gemengt und darauf in einer Verbrennungsröhre wie bei der organischen Analyse erhitzt. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates betrug 0,132 Grm., einem Gehalt von 0,036 Grm. Kohlenstoff entsprechend. Die gefundene Kohlenstoffmenge beträgt aber nur $\frac{1}{3}$ von derjenigen, welche in dem Rückstande vorhanden seyn müßte, wenn eine Zerlegung des Jodäthyls in Jodzink, Methyl und Elayl stattgefunden hätte. Bei dieser Voraussetzung hätte nämlich der Rückstand von 2,268 Grm. Jodäthyl, welcher dann die entsprechende Menge Elayl in chemischer Verbindung enthalten

würde, statt der gefundenen 0,132 Grm. Kohlensäure, 0,641 Grm. (= 0,175 Grm. C.) geben müssen. Abgesehen hiervon, liefert schon die Anwesenheit der großen Menge von Zinkoxyjodid im Rückstande einen hinlänglichen Beweis, daß eine Wasserzersetzung stattgefunden hat und daß daher 1 Atom Jodäthyl, nach Abscheidung des Jods, durch Aufnahme von Wasserstoff geradeauf in 2 Atome Methyl verwandelt ist *).

Diese Thatsache erhält eine fernere Bestätigung durch die Zersetzung, welche Jodäthyl und Wasser erleiden, wenn man sie für sich in einer hermetisch verschlossenen Röhre derselben Temperatur aussetzt, welche zur Bildung des Methyls erforderlich ist. Man findet sie beim Oeffnen der erkalteten Röhre in Aether und eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure verwandelt. Diese Aetherbildung giebt zugleich Aufschluß über die Gegenwart desselben in der bei obiger Darstellung des Methyls zurückbleibenden Salzmasse, wie über die bei der Verbrennung derselben mit Kupferoxyd erhaltene geringe Menge von Kohlensäure.

Die beobachtete Zersetzung des Jodäthyls durch Zink bei Gegenwart von Wasser gewährt eine sehr einfache Methode, sich vollkommen reines Methylgas in großer Menge zu verschaffen, indem schon ein einziges Zersetzungsrohr von den oben angegebenen Dimensionen davon mehr als 300 Cbc. liefert.

Um sich vor den Folgen der beim Erhitzen der Röhren möglicher Weise eintretenden Explosionen zu schützen, ist es rathsam, den Apparat mit einem hölzernen Behälter zu umgeben, welcher hinten offen und vorn mit einem doppelten Glasfenster versehen ist, wodurch sich der fortschreitende Gang der Operation beobachten läßt. Die Quantität des in den Zersetzungsrohren von den obigen Dimensionen zu zerlegenden Jodäthyls

*) Ueber die Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser und Alkohol finden sich weitere Angaben in der nachstehenden Notiz „über eine neue Reihe organischer Verbindungen“ etc.

darf nicht 3,5 Grm. und die Temperatur des Oelbades nicht 180° übersteigen. Uebrigens ist mir im ganzen Verlaufe dieser Untersuchung keine einzige Glasröhre durch eine Explosion zertrümmert, obschon sie mitunter einen Druck von 80 bis 100 Atmosphären zu ertragen hatten.

Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl und Alkohol.

Wenn man die letzt beschriebenen Versuche dahin abändert, dafs man statt des Wassers absoluten Alkohol mit Zink und Jodäthyl in der verschlossenen Röhre erhitzt, so erhält man nach dem Oeffnen derselben fast genau dieselbe Menge Gas, wie vorhin. Auch liefs sich aus dem Rückstande, in welchem sich die Gegenwart von Aether durch den Geruch leicht zu erkennen gab, beim Uebergiefsen mit Wasser kein Gas mehr gewinnen.

Die eudiometrische Analyse führte zu folgenden Resultaten:

I.

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	122,7	8,8°	6,1mm	732,3mm	86,32
Nach Behandlung mit Schwefels. (trocken)	120,9	8,2°	8,2	740,0	85,89
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbren- nung (trocken) . .	84,3	9,0°	43,8	732,6	56,21
Nach Absorption durch Alkohol	3,1	8,6°	31,9	732,1	2,06

II.

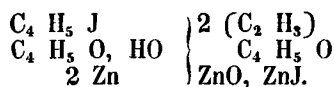
Angewandtes Gas (feucht)	136,7	8,0°	576,9	741,0	20,73
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht) .	504,0	8,3°	192,6	741,3	264,37

	Beobach- tetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C.u. 1 ^m Druck
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	574,6	8,4°	128,7 ^{mm}	741,1 ^{mm}	336,81
Nach der Verbrennung (feucht)	526,3	8,2°	172,3	740,9	286,39
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	482,3	7,9°	213,2	738,2	246,08
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	702,0	8,0°	23,7	737,7	486,95
Nach der Verbrennung (feucht)	566,1	8,1°	140,9	737,3	323,44

Aus dem Versuch I. ergibt sich die Abwesenheit von Elayl und ein Gehalt von 3,66 Procent Stickstoff. Nach Versuch II. ist das Verhältniß des brennbaren Gases zum verbrannten Sauerstoff und der erzeugten Kohlensäure wie folgt :

Angewandtes Gas	Verbrannter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure
19,97	70,76	40,31
= 1	: 3,54	: 2,02.

Das Gas hat daher dieselbe Zusammensetzung und Dichtigkeit, wie das durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Wasser erhaltene Methyl, mit dem es auch in seinen physikalischen Eigenschaften übereinstimmt. Die Gegenwart von basischem Jodzink und Aether im Rückstande machen es unzweifelhaft, dafs 1 Aeq. Jodäthyl sich mit 1 Aeq. Alkohol und 2 Aeq. Zink in 2 Aeq. Methyl, 1 Aeq. Aether und 1 Aeq. Zinkoxyjodid zerlegt :



Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl und Aether.

Gleiche Volumina Jodäthyl und Aether mit Zink in einer hermetisch verschlossenen Röhre bei ohngefähr 150° C. so lange erhitzt, bis die Zersetzung beendet schien, gaben nach dem

Erkalten eine dickflüssige, ölige, nicht erstarrende Masse. Beim Abbrechen der Spitze entwichen nur wenige Cubikzoll Gas; dagegen trat beim Uebergießen des Rückstandes mit Wasser eine desto lebhaftere starke Gasentwicklung ein. Beide Gase wurden in demselben Gefäß aufgefangen und der eudiometrischen Analyse unterworfen.

I.

	Beobach- tetes Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber- höhen	Barome- ter	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	185,2	12,9°	19,7mm	744,2mm	128,12
Nach Absorption durch SO ₂ (trocken) . .	175,1	13,0°	4,3	741,4	123,20
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbren- nung (trocken) . .	105,7	14,3°	65,8	745,9	68,31
Nach Absorption durch Alkohol	7,4	14,1°	71,2	746,4	4,58

II.

Angewandtes Gas (feucht)	48,3	13,0°	361,7	740,0	16,92
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	312,6	13,1°	92,2	739,8	189,83
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	355,5	12,7°	48,4	738,8	230,82
Nach der Verbrennung (feucht)	309,9	12,7°	98,1	739,4	186,67
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	260,5	12,9°	144,6	738,3	147,68
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	388,1	13,0°	14,8	737,9	267,87
Nach Zulassung von Sauerstoff (trocken)	427,2	13,3°	12,8	737,3	295,12
Nach der Verbrennung (feucht)	302,0	13,4°	102,4	737,1	179,40

Der Versuch I. führt zu folgender Zusammensetzung :

Durch SO ₃ absorbirbares Gas . . .	3,84
„ „ nicht absorbirbares Gas . . .	89,71
Stickstoff	6,45
	100,00.

Das Verhältnifs des nach Absorption durch Schwefelsäure zurückbleibenden Gases zu der für seine Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge und der erzeugten Kohlensäure ist nach Versuch II. wie folgt :

Vol. des brennbaren Gases	Verbrannter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure
15,83	67,31	38,99
= 1	: 4,25	: 2,46.

Aus jenem Zahlenverhältnifs geht hervor, dafs das von Schwefelsäure nicht absorbirbare Gas ein Gemenge ist und dafs der eine Bestandtheil ein höheres Atomgewicht als das Methyl besitzt. Die Auflöslichkeit dieses Gemenges in Alkohol, welcher nur eine geringe Menge Stickstoff ungelöst zurückläfst, schließt übrigens die Gegenwart von Wasserstoff und Grubengas aus. Wenn man die Gegenwart des Elayls in Betracht zieht, welches durch Schwefelsäure zuvor absorbirt wurde und zugleich das Verhalten des Jodäthyls gegen Zink sowohl für sich, wie bei Gegenwart von Wasser und Alkohol berücksichtigt, so kann man nicht zweifelhaft seyn, dafs das fragliche brennbare Gasgemenge aus Aethyl und Methyl besteht. Durch Anwendung der oben entwickelten Formeln findet man, dafs 15,83 Vol. desselben 4,57 Vol. Aethyl und 11,26 Vol. Methyl enthalten. Läßt man den zufälligen Gehalt an Stickstoff unberücksichtigt, so führen beide Analysen zu folgender procentischer Zusammensetzung der gesammten Mischung :

Aethyl	27,68
Methyl	68,22
Elayl	4,10
	100,00.

Ich behalte mir vor, die Zersetzung des Jodäthyls durch Zink bei Gegenwart von Aether genauer zu studiren und namentlich zu untersuchen, in welcher Verbindung diese Gase in dem Aether enthalten sind, welche sich beim Vermischen mit Wasser daraus entwickeln.

Ich will zum Schlusse mit ein paar Worten noch einiger Versuche erwähnen über das Verhalten des Jodäthyls zu anderen Metallen; es mag genügen, die beobachteten Erscheinungen kurz zu beschreiben.

Die Metalle: Eisen, Blei, Kupfer und Quecksilber bei einer von 150 bis 200° C. variirenden Temperatur mit Jodäthyl erhitzt, zersetzen kaum eine Spur davon. Dagegen wird es von Arsenik bei circa 160° C. rasch zerlegt, indem sich eine blutrothe Flüssigkeit erzeugt, welche beim Erkalten in prachtvollen Krystallen, wahrscheinlich Arsenjodid (As J_3), anschießt. Beim Oeffnen der capillaren Spitze der Röhre erwies sich dieselbe luftleer; auch entwickelte die krystallinische Masse in Contact mit Wasser, worin sie sehr wenig löslich ist, kein Gas. Das übrig gebliebene Arsenik besaß im auffallend hohen Grade einen starken, dem des Antimons sehr ähnlichen Metallglanz. Zinn bewirkt die Zerlegung des Jodäthyls beinahe bei derselben Temperatur, wie Arsenik, und das flüssige Jodid verwandelt sich dabei allmählig in ein gelbliches, öliges Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Eine Gasentwicklung fand weder beim Oeffnen der Röhre, noch bei nachheriger Behandlung des Rückstandes mit Wasser Statt, welches kaum eine Spur davon löste. Auch von Kalium wird das Jodäthyl bei einer Temperatur von ungefähr 130° C. mit Leichtigkeit zersetzt, die Zersetzungsproducte sind denen, welche man durch Zink erhält, entsprechend; da jedoch die Kaliumkugeln stets mit einer Schicht Kalihydroxyd bedeckt sind und es kaum möglich ist, sie ohne diese in die Zersetzungsröhre einzuführen, so enthalten die Gase stets mehr oder weniger freien Wasserstoff.

Ich enthalte mich, an die vorstehenden Beobachtungen, so sehr sie dazu Veranlassung geben, allgemeine Betrachtungen über die wahrscheinliche Constitution der Radicale der Reihe, welcher das Aethyl und Methyl angehören, anzuknüpfen, bis ich meine Versuche auf einige andere Glieder derselben und auf die elektronegativen Radicale, das Formyl, Acetyl etc. weiter ausgedehnt habe.

Notiz über eine neue Reihe organischer Körper,
welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten;
von Dr. E. Frankland.

Seit Beendigung der vorhergehenden Untersuchung über die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl, habe ich das Verhalten von Zink gegen die entsprechende Methylverbindung studirt; die Resultate, welche ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde, sind den andern nahezu analog: es entwickelt sich Methylgas und in der Zersetzungsröhre bleibt ein weißer, krystallinischer Rückstand. Das eigenthümliche Verhalten dieses Rückstandes gegen Wasser, durch welches er unter einer glänzenden Flammerscheinung, mit Entwicklung von reinem Sumpfgas zersetzt wird, veranlafte mich, diese Zersetzung genauer zu untersuchen. Unterwirft man den Rückstand in einem mit trockenem Wasserstoffgas gefüllten Apparate der trocknen Destillation, so geht eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von ausnehmend durchdringendem und äußerst widrigem Geruch, in die Vorlage über; diese Flüssigkeit entzündet sich von selbst, wenn sie mit Luft oder Sauerstoffgas in Berührung kommt, und verbrennt mit einer glänzenden, grünlich-blauen Flamme unter Bildung einer dichten Wolke von Zinkoxyd; der