das Gewicht des sich bildenden Tropfens den Zusammenhang der flüssigen Theile überwiegt. Durch das vermöge der Capillarität bewirkte Zurückspringen der, im Augenblicke, da sich der Tropfen abreißt, zu einem dünnen Faden ausgezogenen Flüssigkeit gegen ihren nach oben dickeren Stamm wird dann die oben erwähnte wellenartige Anschwellung am unteren Ende des klaren Theils und eben dadurch die Bildung und Ablösung eines zweiten Tropfens u. s. f. herbeigeführt.

Bemerkungen über die Constitution der Alkohol- Radicale und die Bildung des Aethyls; von *B. C. Brodie*.

(Gelesen vor der Chemical Society zu London.)

Bei Gelegenheit der Bemerkungen Hofmann's zu Frankland's zweiter Abhandlung über die organischen Radicale theilte ich der Gesellschaft Einiges mit über die theoretische Constitution dieser Körper. Neue Thatsachen sind seitdem bekannt geworden, welche der damals von mir geäußerten Ansicht wesentlich zur Bestätigung gereichen; und da die Schlussbemerkungen in Frankland's letzter Abhandlung den fraglichen Gegenstand wiederum vor die Gesellschaft gebracht haben, benutze ich die Gelegenheit zu folgenden Erinnerungen.

Frankland wies nach, daß verschiedenartige und, meiner Meinung nach, unbestreitbare Analogien zwischen jenen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff bestehen; indem er den Chlorwasserstoff durch H Cl , das Chloräthyl durch $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{Cl}$ und das isolirte Element Wasserstoff durch H repräsentirte, gab er damit zusammenhängend dem isolirten Aethyl die Formel $\text{C}_4 \text{H}_5$. Letztere Formel involvirte aber die sonderbare Anomalie, daß das

durch sie ausgedrückte Atomgewicht des gasförmigen Aethyls einen nur halb so großen Raum erfüllt, als Ein Atomgewicht aller andern Kohlenwasserstoffe.

Gerhardt *), mit dessen Ideen diese Anomalie unvereinbar war, stellte eine Ansicht über die Körper dieser Art auf, nach welcher die Formeln derselben zu verdoppeln wären. Nach dieser Ansicht wäre das Methyl eine mit Sumpfgas homologe Verbindung, und die Constitution beider Körper folgendermaßen darzustellen :

Diese Ansicht liefs indefs nicht allein die Formeln der Körper dieser Art verdoppeln, sondern sie setzte auch die ganze Wichtigkeit derselben bei Seite, welche nach Frankland's Ansicht ihnen als Radicalen zukommt. Gerhardt glaubte sich hierzu berechtigt, sofern diesen Körpern alle besonderen chemischen Eigenschaften fehlen, durch welche dieselben von andern Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden seyen.

Hofmann **) bestätigte in einer ausgearbeiteten und in der That sehr überzeugenden Beweisführung die Nothwendigkeit, die Formeln dieser Körper zu verdoppeln; aber zugleich bemerkte er, daß die Art der Bildung dieser Körper gewifs zu Gunsten der einfacheren Formeln zu sprechen scheine. „Jodwasserstoff und Zink“, sagt er, „geben Jodzink und Wasserstoff; in derselben Weise scheint die Jodverbindung eines Alkoholradicals zur Bildung von Jodzink und dem Alkoholradical Anlaß zu geben.“

Ich gebe die vollständige Analogie dieser Zersetzungen zu, aber ich läugne die Schlufsfolgerung, soweit sie die Formel betrifft. Stellen wir die Bildung des freien Wasserstoffs durch

*) Compt. rend. des trav. chim. 1849, 19 und 1850, 12.

**) Diese Annalen LXXVII, 161.

die Gleichung $\text{Zn} + \text{J H} = \text{Zn J} + \text{H}$ dar, so müssen wir allerdings consequenterweise die Bildung des Radicals Aethyl in einer ähnlichen Weise, durch die Gleichung $\text{Zn} + \text{C}_4 \text{H}_5 \text{J} = \text{Zn J} + \text{C}_4 \text{H}_5$, darstellen. Aber die Bildung des Wasserstoffs läßt sich auch so darstellen :

in welchem Falle die analoge Bildung des Aethyls gegeben ist durch das Schema :

Diesen oder einen ähnlichen Ausdruck, welcher gleicherweise die Bildung eines Elements im freien Zustand einer chemischen Verbindung der Partikeln des in Verbindungen enthaltenen Elements zuschreibt, als den einzigwahren für die Zersetzung zu betrachten, ist nicht eine willkürliche Annahme für den vorliegenden Fall, sondern ist durch eine große Anzahl verschiedener Erscheinungen bewiesen. Ich habe an einem andern Orte *) dieses allgemeine Gesetz chemischer Thätigkeit besprochen, von welchem dieser Fall, wie ich glaube, nur ein einzelnes Beispiel ist, und ich werde meine Bemerkungen jetzt auf diesen Fall beschränken.

Wenn Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser einwirkt, geht die Zersetzung nach Frankland in folgender Weise vor sich :

*) Philosophical Transactions for 1850, Part II, 759. Brodie sucht hier u. a. zu zeigen, daß die kleinsten Theilchen eines und desselben Elements sich in einem einander polar-entgegengesetzten Zustande befinden können, und das Freiwerden des Elements auf einer chemischen Verbindung dieser in entgegengesetztem Zustand befindlichen Partikeln beruhe. d. R.

und dieß mag als der Typus für die andern Zersetzungen dienen; ist Jodäthyl an der Stelle von Wasser, so haben wir die Bildung von Aethyl :

Oder wenn Wasser an der Stelle von Jodäthyl ist, so haben wir die Bildung von Wasserstoff :

eine Zersetzung, welche wirklich bei hoher Temperatur eintritt.

Die Ansicht, welche ich aufgestellt habe, zeigt den Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen, und daß sie alle Ausdrücke eines und desselben Gesetzes chemischer Thätigkeit sind, wogegen nach der andern Ansicht mindestens zwei Hypothesen und zwei verschiedene Formen für die Zersetzungen zur Erklärung derselben erforderlich sind. Es ist mir sehr auffallend, daß Frankland, welcher so bestimmt die Analogien zwischen Jodäthyl und Wasser und zwischen Aethyl und Wasserstoff behauptet, doch die Möglichkeit läugnet, daß diese Körper sich gegenseitig in dieser Reihe chemischer Zersetzungen vertreten können.

Es giebt einen bemerkenswerthen Fall von Bildung des Wasserstoffs, auf welchen ich in der oben angeführten Abhandlung*) hingewiesen habe, und der, wie ich glaube, nur als eine Stütze der von mir aufgestellten Ansicht betrachtet werden kann. Dieses ist die Zersetzung des Kupferwasserstoffs $\text{Cu}_2 \text{H}$ durch Salzsäure. Die Verbindung selbst und die Zersetzung wurden durch Wurtz entdeckt. Salzsäure, welche auf Kupfer nicht einwirkt, zersetzt diese Verbindung in folgender Weise :

Ich betrachte dieß als einen Fall von Zersetzung durch doppelte Wahlverwandschaft, die Bildung des Wasserstoffs als

*) Philos. Transactions for 1850, Part II, 768.

der Bildung des Kupferchlorürs ganz analog. Die Oxydation der Alkohole durch Kalihydrat ist gleichfalls ein Fall dieser Art; der Wasserstoff stammt hierbei theilweise aus dem Alkohol und theilweise aus dem Kalihydrat, in folgender Weise :

Ich betrachte die Bildung des Wasserstoffs ebensowohl als auf chemischer Synthese beruhend, als die der Essigsäure. Die Zersetzung des Wassers durch Zinkmethyl ist vollkommen analog der Bildung von Wasserstoff bei der Zersetzung des Kupferwasserstoffs :

Bei der Oxydation der Essigsäure durch Kalihydrat und der Bildung von Sumpfgas oder Methylwasserstoff verbindet sich das Methyl mit dem Wasserstoff des Kalihydrats in derselben Weise, wie der Wasserstoff des Alkohols bei der vorerwähnten Zersetzung des Alkohols :

Wir können also mit einem dieser Körper dieselbe Art chemischer Zersetzungen bewirken, wie mit dem andern.

Diese Betrachtungen leiteten mich dazu, experimentell zu versuchen, ob nicht das Zinkäthyl das Jodäthyl zersetze, unter Bildung von Jodzink und Aethyl :

gleichwie der Kupferwasserstoff die Salzsäure unter Bildung von Kupferchlorür und Wasserstoff zersetzt. Dieser Versuch fehlte, um die Reihe von Analogien zu vervollständigen, denn, obgleich Frankland die Gegenwart von Zinkäthyl oder einer diesen Körper enthaltenden Verbindung unter den Producten der Ein-

wirkung von Zink auf Jodäthyl nachwies, zeigte er doch nicht, daß es an der Zersetzung Theil nimmt, und da es, ebenso wie ölbildendes Gas und Aethylwasserstoff, ein constantes Product der Zersetzung war, könnte es, wenn einmal gebildet, unzerlegt bleiben. Mit dieser Ansicht richtete ich eine Röhre nach Frankland's Angaben vor, welche Jodäthyl mit weit überschüssigem Zink enthielt, und erhielt sie während einiger Zeit bei einer Temperatur von 140 bis 150° C., bei welcher Temperatur, wie ich ermittelt hatte, eine bedeutende Menge von Zinkäthyl sich bildete. Ich brach das Ende der Röhre ab, liefs das gebildete Gas ausströmen, brachte eine neue Menge Jodäthyl in die Röhre und schmolz die capillare Oeffnung wieder zu. Das Zink war noch in Ueberschuß vorhanden. Die Röhre wurde nun während einiger Stunden in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 100° erhalten. Bei dem Wiedereröffnen der Röhre entwich eine, obgleich geringe, Menge Gas, als Zeichen, daß offenbar eine Zersetzung stattgefunden hatte. Diese konnte auf einer Einwirkung des Zinkäthyls auf das Jodäthyl beruhen, aber möglicherweise auch darauf, daß selbst bei 100° das überschüssige Zink auf das Jodäthyl eingewirkt hatte, denn der Rückstand enthielt noch eine große Menge Zinkäthyl, welches mit Wasser stark aufbrauste. Ich wiederholte nun den Versuch mit der einzigen Abänderung, daß ich die Röhre sogleich in das Wasserbad brachte. Nach einigen Stunden war das Jodäthyl verschwunden und das Zink mit einer krystallinischen Kruste überzogen; bei dem Oeffnen der Röhre unter Wasser entwich eine kleine Menge Gas, und der Rückstand enthielt eine große Menge Zinkäthyl. Hieraus geht hervor, daß selbst bei 100° Zink auf das Jodäthyl einwirkt. Die Frage war nun, ob das so gebildete Zinkäthyl durch Jodäthyl bei höherer Temperatur zersetzt werde. Meine ersten Versuche waren ohne Erfolg. Ich nahm eine kleine Menge Zink und eine sehr große Menge Jodäthyl und setzte die zugeschmolzene Röhre während

mehrerer Stunden einer Temperatur von 100° aus, dann, ohne die Röhre zu öffnen, während mehrerer Stunden in einem Oelbad einer Temperatur von etwa 160° . Es entwich jetzt eine viel grössere Menge Gas, als nach dem Erwärmen auf 100° , aber der Rückstand brauste noch stark mit Wasser, und ich konnte auch in keiner Weise, selbst bei Anwendung sehr kleiner Mengen Zink, das Zinkäthyl ganz wegschaffen. Die Substanz, welche der höheren Temperatur ausgesetzt gewesen war, hatte indeß eine bedeutende Veränderung ihres Ansehens erlitten, da die Röhre voll von weissen Krystallen war. Auch das Zinkäthyl hatte, nach der Menge des entweichenden Gases zu schliessen, unzweifelhaft eine Einwirkung erlitten, obgleich nur theilweise. Es kam mir der Gedanke, die Ursache des Aufhörens der Einwirkung möge die seyn, dafs das Zinkäthyl, oder eine andere bei dem Versuche gebildete Substanz, in der umgebenden Flüssigkeit nicht hinlänglich löslich sey, und dafs die Einwirkung bei Anwendung einer andern Flüssigkeit eine andere seyn möge. Frankland hatte bereits gefunden, dafs Zinkäthyl in Aether löslich ist; Aether schien somit hier ein passendes Lösungsmittel zu seyn. Ich wiederholte also diese Versuche abermals mit einem grofsen Ueberschuß von Jodäthyl, aber mit Zusatz von etwa dem zweifachen Volum desselben an Aether. Der Versuch gelang vollkommen. Bei 100° verschwindet das Zink, unter Bildung von nur einer Spur von Gas und einer grofsen Menge von Zinkäthyl; eine kleine Menge fester Substanz, aber kein Zink, bleibt in der Röhre. Eine während mehrerer Stunden auf 100° erhitzte Röhre wurde nun in einem Oelbad auf 170° erhitzt; eine grofse Menge weifser Krystalle wurde abgeschieden und bei Oeffnung der Röhre unter Wasser wurde eine beträchtliche Menge Gas entwickelt; der Rückstand enthielt keine Spur von Zinkäthyl, da weder die Flüssigkeit, noch die feste Substanz mit Wasser brausten. Auf Aether für sich hat bei dieser Temperatur das Zink nicht die geringste Einwirkung.

Es geht hieraus hervor, daß nur eine sehr kleine Menge des Jodäthyls in dieser andern Weise zersetzt wurde. In Frankland's Versuch (ohne Aether) war das Verhältniß des durch Alkohl absorbirten Gases zu dem Elayl wie 100 zu 28,6; in diesem Versuche war es wie 100 zu 21,5. Umstände haben mich bis jetzt verhindert, die Analyse dieses Gases zu vollenden; aber dieser Versuch, zusammen mit denen von Frankland, betrachte ich als entscheidend für die Art der Zersetzung.

Der nächste Schritt bei diesen Versuchen sollte die Zersetzung des Jodmethyls oder Jodamyls durch Zinkäthyl seyn, in welchem Falle die Bildung eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_2 H_3$, $C_4 H_5$ oder $C_{10} H_{11}$, $C_4 H_5$, Aethyl-Methyl oder Aethyl-Amyl, voraus zu vermuthen wäre *). Aethyl steht zu Aethylwasserstoff in derselben Beziehung, wie Aether zu Alkohl, und würde zu den oben genannten Kohlenwasserstoffen in derselben Beziehung stehen, wie gewöhnlicher Aether zu den von Williamson **) entdeckten Aetherarten. Die parallelen Reihen würden vollständig seyn :

H H	Wasserstoff	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$	$\left\{ \begin{matrix} O_2 \text{ Wasser} \end{matrix} \right.$
$C_4 H_5 H$	Aethylwasserstoff . .	$\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix}$	$\left\{ \begin{matrix} O_2 \text{ Alkohl} \end{matrix} \right.$
$C_4 H_5 C_4 H_5$	Aethyl	$\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}$	$\left\{ \begin{matrix} O_2 \text{ Aether} \end{matrix} \right.$
$C_4 H_5 C_2 H_3$	Aethyl-Methyl (unbek.)	$\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_2 H_3 \end{matrix}$	$\left\{ \begin{matrix} O_2 \text{ Aethyl-Methylat} \end{matrix} \right.$
$C_4 H_5 C_{10} H_{11}$	Aethyl-Amyl (unbek.)	$\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}$	$\left\{ \begin{matrix} O_2 \text{ Aethyl-Amylat.} \end{matrix} \right.$

*) Hofmann hat mir mitgetheilt, daß er wirklich diesen Versuch mit Jodamyl angestellt hat, aber ohne Erfolg. Dieselben Ursachen indeß, welche die Zersetzung bei Anwendung von Jodäthyl verhindern, mögen hier ohne Zweifel noch stärker einwirken, da Jodamyl durch Zink nur sehr schwierig zersetzt wird. Wahrscheinlich wird das Jodamyl mit Aether gemischt viel leichter zersetzt werden. Ich kann kaum zweifeln, daß sich die Methylverbindung leicht wird erhalten lassen.

**) Diese Annalen LXXVII, 37.