

immer allgemeiner würde und dass unsere Landwirthe das Beispiel der Engländer und Belgier befolgten, welche dem Boden Frankreichs jährlich eine ungeheure Quantität dieser Substanzen entziehen.

XXXVIII.

Ueber die Aetherbildung.

Von

Alexander Williamson.

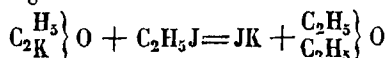
(*Phil. Magaz. XXXVII. p. 350.*)

Wenn Schwefelsäure unter gewissen Umständen mit Alkohol zusammengebracht wird, so erleidet der letztere eine Veränderung in der Gruppierung seiner Atome und es bilden sich Aether und Wasser. Der Process, durch welchen diese Spaltung des Alkohols bewirkt wird, lässt sich bekanntlich auf zweierlei Weise erklären; der Unterschied der beiden Erklärungen ist von der Ansicht über die Constitution des Alkohols abhängig. Nach der einen Ansicht ist die Formel des Alkohols C_2H_6O , so dass zur Aetherbildung zwei Atome nothwendig sind, das eine verbindet sich mit C_2H_4 des andern Atomes, während ein Atom Wasser H_2O frei wird. Der anderen Ansicht zufolge ist die Formel des Alkohols $C_4H_{12}O_2$; nach dieser Ansicht enthält der Alkohol Aether und Wasser. Es giebt allerdings noch mehrere Ansichten über die Constitution des Aethers, die beiden angeführten sind aber die gebräuchlichsten und für unsern Zweck vollkommen ausreichend. Wenn durch irgend eine positive Thatsache über die Richtigkeit der einen oder der andern dieser Ansichten ein Urtheil abgegeben werden soll, so ist diess nur durch genaues Studium des Processes der Aetherbildung möglich.

Die ursprüngliche Absicht meiner Arbeit war, neue Alkohole durch Substitution des Wasserstoffs in einem bekannten Alkohol durch Kohlenwasserstoff darzustellen. Zu diesem Zwecke bediente ich mich einer Methode, die bei ähnlichen Gelegenheiten mit Vortheil angewendet werden kann. Sie besteht darin, den Wasserstoff zuerst durch Kalium zu ersetzen und auf die so erhaltene Verbindung das Chlorid oder Jodid desjenigen Kohlen-

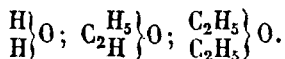
wasserstoffes einwirken zu lassen, der den Wasserstoff ersetzen soll. Ich nahm zuerst gewöhnlichen Alkohol, der nach sorgfältiger Reinigung mit Kalium gesättigt wurde, bis alle Reaction aufhörte, und brachte darauf die Verbindung mit einer dem angewendeten Kalium aequivalenten Menge von Jodäthyl zusammen. Durch Anwendung gelinder Hitze bildete sich sogleich Jodkalium, und die verlangte Substitution war vor sich gegangen; zu meinem Erstaunen hatte aber die nun entstandene Verbindung keine Eigenschaften eines Alkohols, und war nichts als gewöhnlicher Aether: $C_4H_{10}O$.

Dieses Resultat stimmte aber keineswegs mit den gewöhnlichen Ansichten über die Formel des Alkohols überein; da meine angewandte Substanz doppelt so viel Sauerstoff enthielt, als der Aether, so musste auch das erhaltene Product zweimal so viel Sauerstoff als der Aether enthalten. Da ich nun Aether durch Substitution von C_2H_5 für H im Alkohol erhalten hatte, so muss die relative Zusammensetzung beider Substanzen durch eine Gleichung ausgedrückt werden, welche diese Reaction erklärt. Da die Formel des Alkohols $C_2 \begin{smallmatrix} H_5 \\ H \end{smallmatrix} \} O$ und die der Kaliumverbindung $C_2 \begin{smallmatrix} H_5 \\ K \end{smallmatrix} \} O$ ist, so erklärt sich die Einwirkung des Jodäthyls auf folgende Weise:

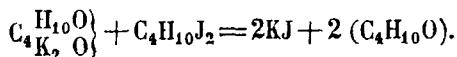


Das Verhältniss zwischen beiden Substanzen ist der einzige Punkt, auf welchen ich hier eingehen will, und was ich hierüber sage, gilt auch bei allen multiplen Verbindungen dieser Substanzen. Einige Chemiker würden vielleicht vorziehen, die Formeln zu verdoppeln, um die gebräuchliche Anzahl der Wasserstoff-, Kaliumatome u. s. w. zu erhalten, ich habe mich dazu aber nicht entschliessen können, da dann auch die gebräuchliche Formel für das Wasser verdoppelt werden müsste und ich ferner zeigen will, dass das Wasser bei der Aetherbildung durch Ersetzung des Kohlenwasserstoffs des Alkohols durch Wasserstoff gebildet wird, was uns zwingt, dieselbe Menge Sauerstoff in beiden Körpern anzunehmen. Alkohol lässt sich demnach betrachten als Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoff ersetzt worden ist, Aether aber als Wasser, in

welchem beide Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoff ersetzt worden sind, denn:



Diese Aetherbildung lässt sich übrigens noch nach einer andern Theorie erklären, wenn man nämlich annimmt, dass die Kaliumverbindung Aether und Kali enthält, welche durch die Einwirkung des Jodäthyls getrennt werden. Die Hälfte des gewonnenen Aethers war in der Verbindung enthalten, während die andere Hälfte durch doppelte Zersetzung zwischen Kali und Jodäthyl entstanden ist, denn:



Da diese Erklärung jedoch unzulässig war, so suchte ich durch eine andere Methode zu einem sichern Schlusse zu gelangen. Sie bestand darin, Kalium auf Jodmethyl einwirken zu lassen; waren in der Verbindung Aether und Kali enthalten, so musste ich ein Gemenge von Aether und Methyloxyd enthalten, während im entgegengesetzten Falle ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ entstehen musste. Ich erhielt letztere Substanz und weder Aether noch Methyloxyd.

Bei diesem Versuch widersprechen sich beide Theorien, und müssen nothwendigerweise zu verschiedenen Resultaten führen. Bei der zuerst erwähnten Zersetzung, bei welcher Aether gebildet wurde, lag die einzige Schwierigkeit bei der Erklärung des Processes in der Unmöglichkeit des Beweises, dass der an die Stelle des Wasserstoffs getretene Kohlenwasserstoff selbst ein Atom Sauerstoff enthielt, oder dass im Gegentheil derselbe mit dem im Alkohol fertig gebildeten Kohlenwasserstoff sich verband und daraus eine Verbindung von zwei Atomen Kohlenwasserstoff mit einem Atom Sauerstoff entstehen musste. Es ist klar, dass wenn der Alkohol Aether und Wasser enthält und der Kohlenwasserstoff bei meinem ersten Versuch ein zweites Atom Aether dadurch bildet, dass er die Stelle des Wasserstoffs in diesem Wasser vertritt, der Process bei dem zweiten Versuch ganz derselbe ist, und wir dann zwei Aether erhalten müssen. Wenn die Bildung des Aethers aus Alkohol durch Synthese ausgeführt werden kann, so muss man, indem man zu dem bereits im Aether

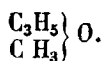
enthaltenen einen neuen Kohlenwasserstoff bringt, den von mir dargestellten intermediären Aether erhalten.

Eine vollständige Untersuchung dieser merkwürdigen Substanz und seiner Zersetzungsproducte wird den Gegenstand einer zukünftigen Abhandlung ausmachen. Ich will nur bemerken, dass sein Siedepunkt etwas über 10° liegt, dass er einen eigenthümlichen, von dem des gewöhnlichen Aethers vollkommen verschiedenen Geruch besitzt und eben so wie der Aether nur wenig im Wasser löslich ist. Durch die Alkalimetalle wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

Lässt man den Kaliumalkohol auf gleiche Weise auf das Jodamyl einwirken, so erhält man eine ähnliche Substitution der Elemente des Kohlenwasserstoffs an die Stelle der Wasserstoffatome des Alkohols, und es bildet sich ein Aether, der bei 111° C. siedet und die Zusammensetzung $C_7H_{16}O$ hat. Ich habe einigen Grund anzunehmen, dass diese Substanz dieselbe ist, welche Balard bei der Zersetzung des Amylchlorids durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat erhielt und welche dieser Chemiker für Amyloxyd hielt.

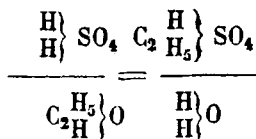
Wegen der vollkommenen Analogie der Eigenschaften der bekannten Glieder der Alkoholreihe lässt sich schliessen, dass ähnliche Substitutionen auch bei anderen Alkoholen ausgeführt werden könnten, und ich habe durch das Experiment bewiesen, dass diess in der That der Fall ist. Die Formeln der anderen Alkohole müssen aus demselben Grunde wie die des gewöhnlichen Alkohols auf die Hälfte reducirt werden. Methylalkohol wird demnach in der Folge durch $C \begin{smallmatrix} H_3 \\ H \end{smallmatrix} \} O$, gewöhnlicher Alkohol durch $C_2 \begin{smallmatrix} H_5 \\ H \end{smallmatrix} \} O$ und Amylalkohol durch $C_5 \begin{smallmatrix} H_{11} \\ H \end{smallmatrix} \} O$ ausgedrückt werden. In Uebereinstimmung mit diesen Thatfachen musste derselbe intermediäre Aether durch Ersetzen des Wasserstoffs in diesen (Amyl- und Methyl-) Alkoholen durch den Kohlenwasserstoff mittelst des Jodäthyls nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt werden können. Ich habe dies bei dem Aether mit drei Atomen Kohlenstoff (three carbon äther) nachgewiesen, welcher durch Ersetzung eines Viertels des Wasserstoffs des Methylalkohols durch C_2H_5 oder durch Ersetzung eines Sechstels des Wasserstoffs des gewöhnlichen Alkohol durch

CH_3 erhalten werden kann. Seine rationale Formel ist daher

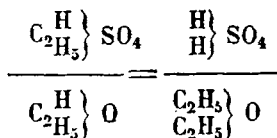


Durch die Einwirkung von Jodamyl auf die Verbindung $\left. \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{O}$ erhielt ich eine dritte ätherartige Verbindung von der Formel $\left. \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{O}$. Es ist diess augenscheinlich einer von den drei neuen Aethern, welche eine grade Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten und als aus demselben Alkohol entstanden betrachtet werden können; beim Behandeln mit einbasischen Säuren wie mit Chlorwasserstoffsäure verhält er sich aber anders als die mit demselben metamere Verbindung $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right\} \text{O}$, welche aus dem Aether des drei Atome Kohlenstoff haltenden Alkohols $\left. \begin{array}{c} \text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ entstanden ist.

Es ist nun meine Absicht, den Process der Aetherbildung durch die Einwirkung der Schwefelsäure (SO_4H_2) auf Alkohol zu erklären; dazu ist es erforderlich, dass ich die Beziehung zwischen diesen Substanzen und den bei den andern beschriebenen Versuchen angewendeten Reagentien zeige. Ich will zeigen, dass sich zuerst eine Substanz bildet, welche der aus dem Jodäthyl entstandenen analog ist und dass darauf durch doppelte Zersetzung mit Alkohol Aether erzeugt wird. Es ist diess in der That leicht, denn Aetherschwefelsäure ist analog dem Jodäthyl plus Jodwasserstoff, welche Verbindung wir erhalten, wenn wir SO_4 in der Formel der Aetherschwefelsäure durch ein Aequivalent Jod ersetzen. Um die Bildung der Aetherschwefelsäure zu zeigen, welche bekanntlich der eigentlichen Aetherbildung vorangeht, wendet man die einfachste Methode an, welche auch zu gleicher Zeit die einzige, von aller Hypothese freie ist; dieselbe besteht in der Feststellung des Factum, dass Schwefelsäure und Alkohol in Aetherschwefelsäure und Wasser auf die Weise umgewandelt werden, dass die Hälfte des Wasserstoffs des ersteren mit dem Kohlenwasserstoff des letzteren ihren Platz vertauscht, denn:



Bis hieher ist der Process also derselbe wie bei der oben beschriebenen Zersetzung. Kommt diese Aetherschwefelsäure mit einem Atom Alkohol zusammen, so wirkt dieselbe auf gleiche Weise wie das oben genannte Jodid ein und bildet Schwefelsäure und Aether



Die regenerirte Schwefelsäure kommt abermals mit Alkohol zusammen und bildet Aetherschwefelsäure, welche auf dieselbe Weise auf den Alkohol einwirkt. So geht der Process der Aetherbildung ununterbrochen fort, wie uns die Praxis lehrt.

Wir sehen also, dass der Process der Aetherbildung aus dem Alkohol weder ein gewöhnlicher Trennungs-Process, noch ein blosser synthetischer ist, sondern dass derselbe viel mehr in einer Substitution eines Moleküls durch ein anderes besteht und durch doppelte Umsetzung zwischen zwei Verbindungen bewirkt wird. Ich nehme daher die Contacttheorie an, da ich glaube, dass der Contact eine nothwendige Bedingung der Reaction der Moleküle auf einander ist. Reducirt man die Formel der Alkohole auf ein Atom Sauerstoff, so erhält man nach der Contacttheorie für die Dämpfe dieser Substanzen und ihrer Aether gleiche Volumen; wir müssen deshalb annehmen, dass in der That der Aether die Elemente des ölbildenden Gases in Verbindung mit denen eines Atoms Alkohol enthält. Andererseits lege ich allen wesentlichen Thatsachen der chemischen Theorie eine gleiche Wichtigkeit bei und der Process lässt sich eben so einfach nach dieser Theorie als nach der Contacttheorie erklären, denn ein Sechstel des in dem Alkohol enthaltenen Wasserstoffs verhält sich hinsichtlich der Reaction völlig verschieden von den übrigen fünf Sechsteln; es muss daher dieses eine Sechstel in einer Verbindung enthalten sein, welche von der übrigen fünf Sechstel verschieden ist; die wechselnde Bildung und Zer-

setzung der Aetherschwefelsäure ist daher für mich, sowie für die Anhänger der chemischen Theorie der Schlüssel zur Erklärung des Aetherbildungsprocesses.

XXXIX.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine.

Von

Bunsen.

(Berichte der Berl. Akademie.)

Eine Arbeit über den innern Zusammenhang der vulkanischen Erscheinungen Islands hat mir zur Erörterung der Frage Veranlassung gegeben, ob und in wie weit dem Drucke ein Einfluss auf die Bildung und Natur der plutonischen Gesteine beizumessen ist.

Eine grössere Zahl sorgfältig ausgeführter Analysen der charakteristischen nicht metamorphen Gebirgsarten Islands hat zu dem unerwarteten Resultate geführt, dass die ursprünglichen Gesteine dieses und wahrscheinlich auch des armenischen Vulkanensystems aus gesonderten oder combinirten Ergüssen nur zweier, von der speciellen Situation der jetzigen Vulkane unabhängiger Heerde abgeleitet werden können. Der eine dieser Heerde hat die trachytischen, der andere die pyroxenischen Gesteine geliefert, während aus beiden in Gemeinschaft eine Reihe von Mittelgliedern hervorgegangen ist, die man nicht unpassend unter dem Namen der tracheopyroxenischen zusammenfassen könnte. Diess Ergebniss findet in der chemischen Constitution der Gesteine eine directe Begründung, denn die rein trachytischen einerseits und die rein pyroxenischen andererseits zeigen, so weit sie als Repräsentanten allgemein verbreiteter Gebirgsbildungen gelten können, eine gleichbleibende nur hier und da durch leicht nachweisbare locale Ursachen gestörte *Durchschnittszusammensetzung*, wie verschieden auch immer ihre Lagerung, ihr Alter und ihre petrographische oder mineralogi-