

der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur direct und der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist.

Es liegt bis jetzt kein zwingender Grund vor, anzunehmen, daß die Geschwindigkeit der Bewegung der Atome innerhalb des Moleculs in flüssigen und festen Körpern bei derselben Temperatur eine andere sei, als in gasförmigen Körpern, und es kann deshalb vorläufig die Berechtigung nicht abgesprochen werden, die Giltigkeit der Gleichung (3) auch auf die Atome flüssiger und fester Körper auszudehnen.

Giefsen, 5. März 1867.

Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs
u. a. auf das Aethyl- und Methylcyanür;
von *A. Gautier* *).

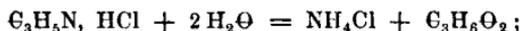
Einwirkung der Wasserstoffsäuren. — Läßt man einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases durch reines Aethylcyanür streichen, so löst sich jenes Gas in ziemlicher Menge, ohne jedoch anscheinend eine Verbindung einzugehen, selbst wenn man die Lösung in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, in welchem Falle sie theilweiser Veränderung unterliegt. Aber bei nachheriger Destillation geht der größte Theil der Flüssigkeit wieder bei 96,7° über, welche Temperatur nach meinen Versuchen der wahre Siedepunkt des reinen gewöhnlichen Aethylcyanürs ist. — Indessen bleibt ein kleiner Theil der Flüssigkeit als syrupdicker Rückstand

*) Compt. rend. LXIII, 920.

in der Retorte. Diefs liefs mich vermuthen, dafs der Beginn einer Verbindung stattgefunden habe; und wirklich auch sieht man, wenn man die Lösung von Chlorwasserstoffgas in Aethylcyanür in einen Kolben eingeschmolzen stehen läfst, nach Verlauf eines Monats oder später (je nach der Jahreszeit) in der Flüssigkeit Krystalle erscheinen, deren Menge allmählig zunimmt, so dafs zuletzt die Flüssigkeit zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. — Diese Substanz kann leicht in der Art gereinigt werden, dafs man sie in Alkohol oder siedendem Wasser löst und die Lösung im leeren Raume krystallisiren läfst. Ich gebe im Folgenden die Analyse der aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle, namentlich um zu zeigen, wie wenig veränderlich unter diesen Umständen diese Verbindung, im Vergleich zu den Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit Brom- und Jodwasserstoff, ist :

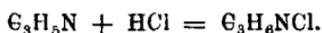
	berechnet nach C_3H_5N, HCl	gefunden
Kohlenstoff	39,34	38,74
Wasserstoff	6,55	6,95
Stickstoff	15,30	15,83
Chlor	38,77	38,65.

Die geringen Abweichungen zwischen der Analyse und der Berechnung beruhen darauf, dafs nach ziemlich (etwa acht Tage) langer Berührung der Verbindung mit Wasser sich etwas Propionsäure und Chlorammonium gebildet hatten, gemäfs der Gleichung :



die analysirte Substanz war also mit Spuren von Chlorammonium verunreinigt.

Die hier untersuchte Verbindung entspricht gleichen Volumen Chlorwasserstoff und Aethylcyanür, wie bei der Cyanwasserstoffsäure, und hat zur Formel :



Die Krystalle scheinen dem klinorhombischen System anzugehören; sie sind sehr wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Die wässerige Lösung verändert sich weniger bei dem Kochen als bei längerem Stehen, und gemäß der oben gegebenen Gleichung. — Diese Krystalle schmelzen bei 121° zu einer farblosen zähen Flüssigkeit. Aber schon bei 95° erweichen sie, und bei längerem Erhalten auf der letzteren Temperatur werden sie zu einer bernsteingelben öligen Flüssigkeit, welche angenehm ätherartig riecht, und in diesem Rückstand ist der Stickstoffgehalt vergrößert. — Bei starkem Erhitzen zersetzen sich diese Krystalle und verbrennen sie an der Luft, unter Hinterlassung von kaum einer Spur von Kohle. Aber wenn sie auch nur wenige Minuten bei ihrer Schmelztemperatur erhalten wurden, scheinen sie schon Veränderung erlitten zu haben, denn aus der Lösung krystallisiren sie dann nur theilweise und erst nach langer Zeit wieder. — Diese Substanz zieht das Wasser aus der Luft nur sehr wenig an.

Bei den von Gal und von mir veröffentlichten Untersuchungen *) konnten wir die entsprechende Verbindung der Cyanwasserstoffsäure mit Chlorwasserstoffsäure nicht erhalten; aber ich hoffe, dafs, wie für die Bildung der Verbindung C_3H_5N , HCl , so auch für die Vereinigung der beiden eben genannten Körper eine sehr lange Dauer der Einwirkung derselben auf einander die Bedingung des Gelingens des Versuches abgeben wird.

Wasserfreie Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure verbinden sich mit erkaltetem Aethylcyanür und Methylcyanür augenblicklich. Die Verbindung der Jodwasserstoffsäure mit Aethylcyanür geht sogar so energisch vor sich, dafs die dabei stattfindende Erhitzung, wenn man ihr nicht entgegenwirkt, die Substanz verändern oder sie verflüchtigen kann.

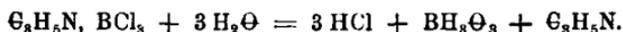
*) Diese Annalen CXXXVIII, 36.

Jedenfalls wird die Flüssigkeit zu einer weissen krystallinischen Masse, die sich aber an der Luft rasch bräunt und mit grosser Begierde Wasserdampf anzieht. Ich habe noch nicht die Analyse aller dieser Verbindungen vollständig ausgeführt, aber immerhin hat ihre Untersuchung mich belehrt, dafs die Einwirkung der Brom- und der Jodwasserstoffsäure weniger einfach vor sich zu gehen scheint, als die der Chlorwasserstoffsäure, und dafs, ungeachtet der grossen Analogie dieser drei Säuren, sich hier Gemische mehrerer Bromwasserstoffsäure- oder Jodwasserstoffsäureverbindungen bilden.

Alle diese Körper verändern sich äufserst leicht, namentlich in der Wärme. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol und zersetzen sich in diesen Lösungen allmählig. Aether löst sie in geringer Menge. Bei dem Erhitzen verändern sich diese Bromwasserstoffsäure- und Jodwasserstoffsäureverbindungen, während ein Theil des Productes schon unterhalb 100° sich verflüchtigt und wieder krystallisirt; zugleich färbt sich die flüssig gewordene Substanz stark gelb oder braun, in Folge davon, dafs Brom oder Jod frei geworden sind.

Einwirkung verschiedener saurer und wasserfreier Chlorverbindungen. — Um die Constitution der Reste C_2H_3 und C_3H_5 zu untersuchen, welche in das Methylcyanür und Aethylcyanür eingehen, habe ich versucht, das Chlorbor mit dem Aethylcyanür zu vereinigen, indem ich hoffte, in dieser Weise den Körper C_3H_5N , BCl_3 zu erhalten und ihn dann durch gemäfsigtes Erhitzen zu BN (Stickstoffbor) und $C_3H_5Cl_3$ zu spalten, welche letztere Verbindung mit dem Trichlorhydrin, der Chlorverbindung des gechlorten Propylens und dem Allyltrichlorid identisch oder isomer wäre. Der erste Theil dieser Untersuchungen ist bereits ausgeführt. Das Chlorbor vereinigt sich in der That mit grosser Lebhaftigkeit mit dem Aethylcyanür; es bilden sich auf diese Art weifse Krystalle,

welchen, nach einem synthetischen Versuch, die Formel C_3H_5N, BCl_3 zukommt. Diese Substanz krystallisirt in geraden rhombischen Prismen. Erhitzt schmilzt sie ohne sich bemerklich zu verändern, und sie kann sich selbst grolsentheils verflüchtigen; es bleibt eine kleine Menge fixen Rückstandes, in Folge der Zersetzung eines kleinen Theiles der Substanz. Erhitzt man rascher, so entwickeln sich sauer und cyanartig riechende Dämpfe, und die Veränderung der Substanz ist beträchtlicher. — Bei Behandlung mit Wasser wird diese Substanz augenblicklich zersetzt gemäfs der Gleichung :



Eine ähnliche Verbindung erhält man mit dem Brombor. Diese beiden Verbindungen sind der bereits bekannten und beschriebenen Verbindung C_3H_5N, PCl_3 ganz vergleichbar.

Das Aethylcyanür verbindet sich endlich auch noch mit dem Acetylbromür und dem Acetylchlorür.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. — Ein Strom von wohlgetrocknetem Schwefelwasserstoffgas scheint zuerst nicht auf diese Körper einzuwirken, aber die Erfahrung, dafs eine lange Zeit nöthig ist um die Chlorwasserstoffsäureverbindung sich bilden zu lassen, liefs mich hoffen, dafs auch die Schwefelwasserstoffverbindung bei längerer Einwirkung sich bilden werde. Diese Erwartung bestätigte sich auch. Um die letztere Verbindung zu erhalten, hänge ich in einen Kolben, welcher Aethylcyanür enthält, mittelst eines Platindrahts ein Glasröhrchen, welches Mehrfach-Schwefelwasserstoff enthält; letzteres ist eine fortdauernde Quelle für die Entwicklung von trockenem Schwefelwasserstoff. Der Kolben wird zugschmolzen; nach acht Tagen sieht man kleine durchsichtige, das Licht stark brechende würfelförmige Krystalle an den Wandungen des Kolbens sich bilden. Diese Krystalle, von welchen ich noch nicht eine zur vollständigen Analyse hinreichende Menge erhalten konnte, entsprechen sehr wahr-

scheinlich der Formel C_3H_5N , H_2S , welche der der oben beschriebenen Chlorwasserstoffsäureverbindung C_3H_5N , HCl analog wäre.

Ich werde nächstens das, was in dieser Mittheilung noch unbeendet blieb, vervollständigen, und auch bald die Verfahren beschreiben, nach welchen ich das Methyl- und das Aethylcyanür rein erhalten konnte, und da auch die Resultate meiner Untersuchungen über eine neue Klasse von Körpern mittheilen, welche neue Isomere dieser Aetherarten zu sein scheinen.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

37) Ueber Oenanthyliden und Capryliden; von *E. Rubien*.

In einer 1857 veröffentlichten Arbeit *) über das Oenanthylchlorür beschrieb Limpricht einen bei anhaltendem Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali entstehenden Kohlenwasserstoff C_7H_{12} , und machte auf die interessanten Resultate aufmerksam, welche ein weiterer Verfolg dieser Reaction wahrscheinlich ergeben würde. Bekanntlich sind in neuerer Zeit die dem Kohlenwasserstoff C_7H_{12} homologen Verbindun-

*) Diese Annalen CIII, 84.