

chlorige Säure; sie widerspricht nicht allein dem Gesetz der Zweivolumigkeit, sondern widersetzt sich auch der Verdoppelung des Atomgewichts des Sauerstoffs von 8 auf 16. Das spec. Gewicht der chlorigen Säure ist von Millon = 2,646 angegeben worden, was einer Condensation von 5 Volumen auf 3 entspricht; das berechnete spec. Gewicht der Säure ist dann 2,7454. Eine Revision der Bestimmung von Millon schien mir wünschenswerth und konnte möglicherweise zur Beseitigung der Anomalie führen.

Die Bestimmung des spec. Gewichts der chlorigen Säure ist mit Schwierigkeiten verknüpft, und es ist kaum möglich, den dazu dienenden Apparat mit reiner chloriger Säure zu füllen, ohne dafs sich letzterer etwas Luft beimengt. Ich habe daher zwei Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dafs die in dem Apparat eingeschlossene Luft nach Absorption der chlorigen Säure gemessen und in Rechnung gebracht wurde. Es ergaben sich so für das spec. Gewicht der chlorigen Säure die Zahlen 2,723 und 2,603, im Durchschnitt 2,662, was der Angabe von Millon sehr nahe kommt. Ich gedenke diese Bestimmungen durch Untersuchungen der Volumverhältnisse von Chlor und Sauerstoff, die aus einem gemessenen Volum Säure erhalten werden, zu controliren.

Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, das Acetylen und seine Abkömmlinge;

von *M. Berthelot* *).

Die zwei einfachsten Kohlenwasserstoffgase sind das Sumpfgas C_2H_4 und das ölbildende Gas C_4H_4 ; jedes derselben

*) Compt. rend. L, 805.

ist der Typus einer Reihe von Verbindungen geworden, welche durch dieselbe allgemeine Formel ausgedrückt sind. Dem Sumpfgas entsprechen die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$, dem ölbildenden Gas die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$. Jeder dieser zahlreichen Kohlenwasserstoffe läßt bei seinen Metamorphosen einen Alkohol, Aldehyde, Säuren, chlor-, bromhaltige u. a. Verbindungen entstehen, mit anderen Worten eine ganze Reihe von Abkömmlingen, deren Zahl sich jeden Tag in Folge neuer Entdeckungen vergrößert.

Ich lege hier die Resultate vor, welche ich bezüglich eines dritten Kohlenwasserstoffs erhalten habe, der wie die beiden eben genannten gasförmig ist, eine eben so einfache Formel hat und auch der Typus einer ganzen Reihe, die nicht weniger zahlreich und wichtig ist, werden zu sollen scheint. Dieser Kohlenwasserstoff ist das *Acetylen* C_2H_2 , das Prototyp der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$.

Das Acetylen bildet sich stets bei dem Durchleiten von ölbildendem Gas, Alkohol-, Aether-, Aldehyd- oder selbst Holzgeistdampf durch eine rothglühende Röhre. Es entsteht, wenn man bei derselben Temperatur Chloroformdampf auf metallisches Kupfer einwirken läßt; endlich ist es auch in dem Leuchtgas enthalten. Aus dem Aether erhält man es am reichlichsten.

Unter welchen Umständen man auch das Acetylen sich bilden läßt, so erhält man es gemischt mit einer großen Menge anderer Gase, und man muß es zuerst in eine eigenthümliche Verbindung überführen, deren nachherige Zersetzung es im reinen Zustande liefert.

Diese Verbindung ist identisch mit einer rothen detonirenden Substanz, welche Quet *) entdeckte, indem er eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür auf die bei der

*) Diese Annalen CVIII, 116 f.

Zersetzung des Alkohols durch den electrischen Funken oder durch Hitze erhaltenen Gase einwirken liefs. Dieselbe Verbindung ist auch von Böttger *) untersucht worden. Aber keiner dieser beiden Chemiker hat das Gas analysirt, welches sich bei dem Lösen dieser Verbindung in Salzsäure entwickelt. Dieses Gas ist das Acetylen.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas, ziemlich löslich in Wasser, von unangenehmem und eigenthümlichem Geruch; es brennt mit sehr heller und rufsiger Flamme. Bei dem Mischen mit Chlorgas detonirt es fast augenblicklich unter Ausscheidung von Kohle, selbst im zerstreuten Lichte. Es gelang mir nicht, es durch Kälte oder Druck in den flüssigen Zustand überzuführen. Sein spec. Gew. ist = 0,92.

1 Vol. Acetylengas giebt bei dem Verbrennen in dem Eudiometer, unter Verzehrung von $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff, 2 Vol. Kohlensäure. Diese Resultate geben, zusammen mit dem spec. Gew. des Acetylens, für dasselbe die Formel C_4H_2 als 4 Vol. entsprechend.

Das Acetylen ist somit der wasserstoffärmste unter allen gasförmigen Kohlenwasserstoffen, welcher Umstand mit seiner grossen Stabilität in Einklang steht. Seine procentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Benzols $C_{12}H_6$ und des Styrols $C_{16}H_8$, aber die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe sind flüssig und ihr Dampf hat gröfsere Verdichtung. Endlich differirt das Acetylen C_4H_2 von dem Aldehyd $C_4H_4O_2$ und von dem Glycol $C_4H_6O_4$ nur um die Elemente des Wassers. Doch gelang es mir nicht, es aus den beiden letzteren Substanzen durch Reactionen bei niedrigeren Temperaturen zu erlangen.

Was den chemischen Character des Acetylens betrifft, so läfst sich dieser mit wenig Worten durch die Angabe

*) Diese Annalen CIX, 351.

schildern, daß dieser Kohlenwasserstoff die Mehrzahl der wesentlichen Eigenschaften des ölbildenden Gases, von welchem er nur um 2 Aeq. Wasserstoff differirt, besitzt. Er liefert correspondirende Verbindungen, indem er sich mit Brom, mit Schwefelsäure, mit den Elementen des Wassers, endlich mit Wasserstoff vereinigt. Es würde leicht sein, auf diese ersten Resultate hin in allgemeinerer Weise die Existenz von Verbindungen vorauszusagen, indem man von der Betrachtung jedes einzelnen unter den Derivaten des ölbildenden Gases ausginge.

Ich will hier auf die Besprechung des *Bromacetylen* $C_4H_2Br_2$ nicht näher eingehen; ich werde später auch auf die Analysen der Verbindungen zurückkommen, welche das Acetylen mit Kupferchlorür, mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Quecksilber eingeht, und auf die Analysen von mir entdeckter ähnlicher Verbindungen des ölbildenden Gases mit Silber- und Quecksilbersalzen. Die Existenz, die Bildungsweise und die Eigenschaften dieser Verbindungen scheinen mir ein neues und unerwartetes Licht auf die Constitution der knallsauren Verbindungen zu werfen.

Die *Acetylschwefelsäure* verdient eine besondere Aufmerksamkeit. Sie läßt sich aus Acetylen genau so wie die Aethylschwefelsäure aus ölbildendem Gas darstellen. In dem einen Falle wie in dem anderen geht die Absorption des Gases nur bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure und unter Mitwirkung starken und sehr lange fortgesetzten Schüttelns vor sich. Um 1 Liter Acetylgas durch Schwefelsäure absorbiren zu lassen, braucht man sogar längere Zeit als für ölbildendes Gas, nämlich nahezu eine Stunde und 4000 Schüttelstöße. Nach beendeter Absorption verdünnt man die Säure sehr vorsichtig und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt; bei dem Verdunsten des Filtrats erhält man den acetylschwefelsauren Baryt als ein gut krystallisirendes Salz.

Wenn man die saure Flüssigkeit, statt sie mit kohlen-saurem Baryt zu neutralisiren, der Destillation unterwirft und das Destillat systematisch rectificirt, so erhält man eine eigenthümliche Flüssigkeit, die etwas flüchtiger ist als Wasser, sich leicht zersetzt, dem Aceton ähnlich aber sehr heftig reizend riecht. Diese Flüssigkeit ist in 10 bis 15 Theilen Wasser löslich; sie wird aus ihrer wässerigen Lösung durch kohlensaures Kali abgeschieden, nicht aber, wie es scheint, durch Chlorcalcium. Ich betrachte diese Flüssigkeit als *Acetylalkohol* $C_4H_4O_2$, welcher von dem gewöhnlichen Alkohol $C_4H_6O_2$ um 2 Aeq. Wasserstoff differirt.

Ich beschränke mich hier darauf, die Existenz aller dieser Verbindungen anzuzeigen; die Schwierigkeiten, welche die Darstellung etwas größerer Mengen Acetylen bietet, haben mich bis jetzt verhindert, sie mehr ins Einzelne zu untersuchen. Ich behalte mir vor, auf sie zurückzukommen.

Ich will zum Schlusse dieser Mittheilung noch eine neue Beziehung zwischen dem Acetylen und dem ölbildenden Gase kennen lehren, welche auf ihre gegenseitige Umwandlung in einander gegründet ist. Ich habe weiter oben angeführt, dafs das ölbildende Gas und seine Hydrate (Aether, Alkohol) Acetylen liefern; aber diese Bildungsweise des letzteren Körpers beruht auf complicirten, bei Rothglühhitze vor sich gehenden Zersetzungen. Es ist mir gelungen, die umgekehrte Umwandlung bei niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen, nämlich das Acetylen C_2H_2 durch Zufügen von H_2 in ölbildendes Gas C_4H_4 überzuführen. Man braucht nur Wasserstoff im Entstehungszustande auf die aus Acetylen und ammoniakalischem Kupferchlorür entstehende Verbindung einwirken zu lassen. Ich habe, ehe diese Reaction mir gelang, mehrere erfolglose Versuche angestellt; Wasserstoff im Entstehungszustand in saurer Flüssigkeit entwickelt gab mir keine günstigen Resultate. Aber wenn man Wasserstoff durch

die Einwirkung von Zink auf Ammoniak bei Gegenwart der Acetylkupferverbindung frei werden läßt, so entwickelt sich ein an ölbildendem Gase reiches, noch Wasserstoff und Acetylen beigemischt enthaltendes Gas. Das ölbildende Gas läßt sich aus diesem Gemische mittelst eines eigenthümlichen Verfahrens isoliren und reinigen, welches ich entdeckt habe, dessen genaue Beschreibung aber hier zu weit führen würde. Man erhält auf diese Art ölbildendes Gas, welches sich bei der eudiometrischen Analyse als vollkommen rein erweist.

Zwei Punkte sind hier hervorzuheben: einmal das Verfahren, das ich angewendet habe, um in einer alkalischen Flüssigkeit Wasserstoff im Entstehungszustand auf eine organische Substanz einwirken zu lassen, und welches mir sehr ausgedehnter Anwendungen fähig scheint; sodann die hier nachgewiesene bestimmte Beziehung zwischen dem Acetylen und dem ölbildenden Gas, welche in entscheidender Weise den Platz angiebt, der dem ersteren Kohlenwasserstoff in der systematischen Classification der organischen Verbindungen zukommt. Er ist der Ausgangspunkt für die Reihe der Acetylverbindungen, welche parallel mit der Reihe der von dem gewöhnlichen Alkohol derivirenden Verbindungen läuft.

Die Acetylreihe ist hauptsächlich interessant durch die Einfachheit der Zusammensetzung und durch die systematische, fast ganz auf Synthese gegründete Construction. In der That leitet sich diese Reihe in ganz regelmässiger Weise von ihrem Fundamental-Kohlenwasserstoff, dem Acetylen, ab, und dieser Kohlenwasserstoff läßt sich sowohl aus ölbildendem Gas und den Derivaten desselben wie auch aus Holzgeist und Chloroform, d. h. Derivaten des Sumpfgases erhalten. Nun aber habe ich nachgewiesen, daß das Sumpfgas und das ölbildende Gas durch die Vereinigung der in ihre Zusammensetzung eingehenden Elemente gebildet werden können.

Dieselbe Demonstration findet also auch Anwendung auf das Acetylen und die ganze Reihe von Verbindungen, welche aus diesem Kohlenwasserstoff wiederum synthetisch darstellbar sind.

Ueber einige den Sulfiden und Schwefelbasen analoge Selenverbindungen;

von Dr. H. Uelsmann.*)

1. *Selenwasserstoffgas*. — Es wurde nach einem von Prof. Wöhler schon vor längerer Zeit aufgefundenen und von ihm zur Reinigung des Tellurs von Selen angewandten Verfahren dargestellt, nämlich durch Erhitzen von Selen in einem langsamen Strom von getrocknetem und luftfreiem Wasserstoffgas. Die Bildung geht leicht vor sich, sobald das Selen gasförmig wird und man seinen gelben Dampf sieht. Bei höherer Temperatur wird es wieder zersetzt. Es bleibt noch bei -15° gasförmig. Seine schon von Berzelius beobachtete große Giftigkeit wurde auch bei diesen Versuchen bestätigt durch das Eintreten lange anhaltender, schmerzhafter catarrhalischer Zufälle, als durch Unvorsichtigkeit nur sehr kleine Mengen des Gases eingeathmet wurden. Bei den folgenden Versuchen wurde das gewöhnlich mit freiem Wasserstoff gemengte Gas unmittelbar aus der

*) Auszug aus dessen Dissertation, Göttingen 1860. Es ist zu bemerken, daß die Angaben in dieser Arbeit, die von denen Little's über denselben Gegenstand (diese Annalen CXII, 211) abweichen, als Berichtigungen dieser letzteren zu betrachten sind.