

Das specifische Gewicht des Rhodanallyls fand ich zu 1.071 bei 0° und 1.056 bei 15°.

In einer stark ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat bringt reines Rhodanallyl keinen Niederschlag hervor, erst nach einiger Zeit zeigt eine Opalescenz den Beginn einer Wechselzersetzung an. Senföl dagegen giebt einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung giebt mit Rhodanallyl erst nach einiger Zeit eine graue, Senföl sofort eine weisse Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul zeigt den beiden isomeren Verbindungen gegenüber analoges Verhalten mit dem Unterschiede, dass der graue Niederschlag durch Rhodanallyl jedoch erst nach einiger Zeit entsteht.

Erwärmt man Rhodanallyl mit alkoholischer Kalilauge, so giebt die Flüssigkeit nach dem Ansäuern intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid.

Starke Ammoniaklösung wirkt auf Rhodanallyl nicht ein. Das abweichende Verhalten des Senföls ist hinlänglich bekannt.

Leipzig, 28. April 1875.

**182. L. Pfaundler: Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Hübner und H. Wiesinger: „Ueber die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure.“**

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der citirten Abhandlung beweisen die genannten Autoren durch sorgfältig ausgeführte Versuche, dass eine „schwache“ Säure im Stande sei, eine „stärkere“ aus einer Verbindung theilweise auszutreiben, ohne dass dabei ein fester Körper abgeschieden oder im Gas entwickelt wird, ferner, dass die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der schwächeren abhängig sei. Indem ich den Resultaten meine volle Zustimmung gebe, kann ich nicht umhin zu bemerken, dass ich diese Frage längst für entschieden und auch für vollkommen aufgeklärt halte. Ich verweise diesbezüglich auf meine Abhandlungen: „Beiträge zur chem. Statik“ 1867, Poggendorf's Annalen Bd. CXXXI, S. 55, dann: „Der Kampf ums Dasein unter den Molekülen, ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik“, September 1873, Poggendorf's Annalen, Jubelband S. 182. Eine nähere Ausführung des dort ausführlich verhandelten Themas ist hier nicht thunlich. Ich bemerke nur noch, dass die von mir gegebene Erklärung des Vorganges nicht verlangt, dass jedesmal jede schwache Säure die stärkere theilweise austreiben müsse, dass also, wie die oben genann-

ten Autoren Berthollets Ansicht definiren, „unter allen Umständen alle denkbaren Verbindungen der Bestandtheile“ entstehen, sondern, dass nach meiner Theorie auch als Grenzfall die Unzersetzlichkeit vorkommen kann, wenn nämlich die herrschende Temperatur unter der Minimalumsetzungstemperatur liegt.

Auf einen Punkt muss ich noch speciell aufmerksam machen. Angenommen die Einwirkung der schwächeren Säure auf das Salz der stärkeren habe in der wässrigen Lösung stattgefunden. Würde nun durch ein anderes Lösungsmittel nur die ausgeschiedene stärkere Säure weggenommen, so müsste nach meiner Theorie die Zersetzung weiter gehen. Umgekehrt, würde nur die überschüssig gebliebene schwächere Säure weggenommen, so müsste die Reaction rückwärts gehen. Das Eine oder das Andere kann nun auch dann eintreten, wenn das Lösungsmittel zwar von beiden Säuren aufnimmt, jedoch nicht gerade in solchem Verhältnisse, dass sich die nach dem jedesmaligen Ausschütteln rückbleibenden Säuremengen in ihrer Reaction das Gleichgewicht halten. Es wäre ein besonderer Zufall, wenn man letzteres Verhältniss gerade treffen würde. Es kommen dabei die relativen Löslichkeiten der beiden Säuren in beiden Lösungsmitteln (Wasser und Chloroform oder Benzol) ins Spiel. Daraus folgt, dass man nicht erwarten darf, dass die nach dieser Methode gefundenen Zahlenverhältnisse mit denjenigen übereinstimmen, welche die Vorgänge in der wässrigen Lösung darstellen. Ja es kann das gefundene Verhältniss schon dadurch ein wenig verschieden ausfallen, dass man einmal mit kleinen, mehrfach wiederholten Quantitäten, ein andermal gleich anfangs mit grossen Quantitäten des Lösungsmittels ausschüttelt.

Gesetzt, z. B. man nehme gleich so grosse Quantitäten des letzteren, dass beide freie Säuren bis auf verschwindende Mengen aus der wässrigen Lösung entfernt werden, so haben beide wenig Gelegenheit mehr, auf das Salz einzuwirken.

Ein andermal werde so wenig des Lösungsmittels angewendet, dass die eine Säure fast ganz, die andere schwerer lösliche nur zur Hälfte gelöst wird, so wirkt nun der zurückbleibende Theil partiell zersetzend auf das Salz und eine neue Quantität des Lösungsmittels kann dann von beiden Säuren erhebliche, neue Mengen aufnehmen. Der Salzurückstand wird dann reicher an der schwer löslichen Säure sein, als beim erstgedachten Versuche.

Auf diesen Sachverhalt glaubte ich aufmerksam machen zu müssen. Es geht daraus hervor, dass die Herren Verfasser auf dem richtigen Wege sind, wenn sie den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigen, und dass ihre diesbezüglichen Messungen grosses Interesse verdienen. Ich zweifle nicht, dass sie neue Belege bringen werden für die Wichtigkeit meiner in den citirten Abhandlungen entwickelten Erklärungs-

weise, für welche ich den Namen „Theorie der Konkurrenz der Moleküle“ vorgeschlagen habe.

Innsbruck, 30. April 1875.

### 183. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

(Eingegangen am 6. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Ungleichheit, welche, die wahre Valenz der seltenen Erdmetalle betreffend, noch herrscht, scheint mir jeder Beitrag, welcher zur Aufklärung dieser Frage mitwirken kann, von besonderem Interesse zu sein. Deshalb will ich hier über die Selenite dieser Metalle kurz berichten, da man aus deren Bildung und Zusammensetzung, in Vergleich mit analogen Salzen anderer Metalle von genau gekannter Valenz, wichtige Schlüsse hinsichtlich der Atomigkeit der genannten Grundstoffe ziehen kann. (Ich verweise in Bezug auf Einzelheiten der Untersuchung auf meine ausführliche Abhandlung<sup>1</sup>).

#### A. Beryllium.

Zahlreicher Untersuchungen ungeachtet, ist es noch ziemlich unentschieden, ob der Beryllerde die Formel  $\text{BeO}$  oder  $\text{Be}^2\text{O}^3$  zukommt. Für die erstere Formel sprechen unter anderm ihre selenigsauren Salze, von denen hier folgende zu erwähnen sind:

- a)  $\frac{2}{3}$ -Selenit:  $\text{Be}^5 \cdot \text{O}^7 \cdot 2\text{SeO} + 10\text{H}^2\text{O}$   
 b) neutral. Selenit:  $\text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + 2\text{H}^2\text{O}$   
 c) Diselenit:  $\text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + \text{H}^2\text{O}^2 \cdot \text{SeO}$   
 d) Triselenit:  $\text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + 2\text{H}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO}$ .

Es wurde erhalten a) durch Fällung einer verdünnten Lösung Berylliumsulfats mit neutralem Natriumselenit in grossem Ueberschuss, b) durch Digeriren des basischen Salzes bei ungefähr  $60^0$  bis fast zur Trockne mit einer zur Bildung neutralen und d) vierfach sauren Salzes genau ausreichende Quantität seleniger Säure, und c) mit einer zur Bildung von Diselenit nöthige Säuremenge bei gewöhnlicher Temperatur.

Was nun das basische Salz zuerst anbetrifft, so zeigt unter den divalenten Metallen nur Quecksilber als  $\text{Hg}^2$  ein analoges Verhältniss, indem bei Mischung neutraler Salzlösungen basische Salze, z. B.  $\frac{2}{3}$ -Selenit.  $\text{Hg}^6 \cdot \text{O}^5 \cdot 2\text{SeO} + 5\text{H}^2\text{O}$  fällt; alle übrigen Metalle der Magnesiumgruppe liefern unter denselben Umständen neutrale Salze,

<sup>1</sup>) Researches on the salts of selenious acid in Nova Acta reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. III (1875); im Auszug Bull. Soc. chim. T. XXIII, p. 260, 353 u. s. w.