

Die Analysen der freien Säure, des Kalk- und Bleisalzes derselben, zeigten, dass die Substanz die Zusammensetzung einer zweifach gechlorten Crotonsäure besitzt, die sich jedoch von der von Gottlieb entdeckten Dichlorcrotonsäure durch ihre physikalischen Eigenschaften und den Krystallwassergehalt der erwähnten Salze unterscheidet.

Mit der genaueren Untersuchung der Entstehung und der Eigenschaften der neuen Säure bin ich noch beschäftigt.

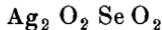
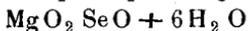
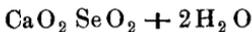
Universitätslaboratorium Graz, im Juli 1876.

### 324. Otto Pettersson und Gustav Ekman: Ueber das Atomgewicht des Selens.

(Eingegangen am 3. August.)

Das Selen gehört einer Reihe von Elementen an, von denen die Atomgewichte der beiden ersten, des Sauerstoffs und des Schwefels, sehr genau bestimmt sind, während über die Atomgewichte der beiden übrigen Elemente, des Selens und des Tellurs, grosse Unsicherheit herrscht. Das jetzt angenommene Atomgewicht des Selens ist eine Mittelzahl aus den Bestimmungen von Berzelius, Sacc und Erdmann und Marchand.

Seit einigen Jahren haben wir uns mit der Aufgabe beschäftigt, das Atomgewicht des Selens durch Experimente möglichst genau festzustellen. Durch Analyse der folgenden Selenverbindungen haben wir diesen Zweck zu erreichen versucht.



Alle diese Verbindungen lassen sich vollkommen rein darstellen und nach einfachen Methoden analysiren. Oft haben wir dieselbe Verbindung nach mehreren verschiedenen Methoden analysirt. In den meisten Fällen sind jedoch unsere Bemühungen gescheitert und jetzt nachdem unsere ganze Untersuchung beendet ist, können wir nur 5 Analysen nach einer einzigen Methode (Reduction der selenigen Säure) als tadellos und vollkommen zuverlässig anführen, die übrigens müssen wir von der Berechnung des Atomgewichts ausschliessen, weil es uns, trotz aller Vorsicht, nicht gelingen wollte, die Analyse vollkommen scharf auszuführen. Eingedenk unserer eigenen vergeblichen Versuchen und der grossen Anzahl von analytischen Methoden, die von unseren Vorgängern (z. B. von Sacc) zu demselben Zweck

erfunden und angewandt worden sind, können wir behaupten, dass nur wenige Selenverbindungen sich zu einer genauen Analyse eignen. Neben der eigentlichen Reaction gehen nämlich andere Umsetzungen vor, die von Massenwirkung oder Dissociation herrühren und einen, allerdings sehr geringen, aber doch für die Genauigkeit der Resultate verhängnissvollen Einfluss ausüben.

Hinsichtlich der Operationen, der Reindarstellung der Präparate und der Vorsichtsmassregeln im Uebrigen, müssen wir auf den ausführlichen Bericht über unsere Arbeit, der bald in den Acten der Wissenschaftlichen Societät zu Upsala erscheinen wird, hinweisen, hier wollen wir nur die Resultate anführen, welche wir durch die Analyse zwei der oben erwähnten Selenverbindungen erhalten haben.

## I.

## Analyse des selenigsauren Silberoxyds.

Selenigsaures Silberoxyd liefert beim Glühen reines Silber als eine schöne, krystallinische Kruste. Die Dissociation der Verbindung geht bei vorsichtigem Erhitzen so ruhig vor sich, dass die selenige Säure von der Oberfläche der geschmolzenen Verbindung ganz allmählig verdampft ohne Spritzen zu verursachen. Bei der Analyse kamen nur zwei Wägungen vor. Einmal wurde das Gewicht des selenigsauren Silberoxyds bestimmt, und dann das nach dem Glühen zurückgebliebene Silber gewogen.

Versuch	Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se O.	Ag.	Ag in pCt.	Atomgewicht von Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se O.	Atomgewicht von Se.
I	5.2102 Gr.	3.2787 Gr.	62.93 pCt.	343.04	79.18
II	5.9721 "	3.7597 "	62.95 "	342.88	79.02
III	7.2741 "	4.5803 "	62.97 "	342.82	78.96
IV	7.5390 "	4.7450 "	62.94 "	342.96	79.10
V	6.9250 "	4.3612 "	62.98 "	342.76	78.90
VI	7.3455 "	4.6260 "	62.98 "	342.76	78.90
VII	6.9878 "	4.3992 "	62.95 "	342.88	79.02

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist Se = 79.01.

## II.

## Reduction der selenigen Säure.

Aus der erwärmten Lösung der selenigen Säure in Wasser wurde durch Zusatz von Salzsäure und Einleiten von Schwefligsäuregas das Selen ausgefällt und auf ein Glasfilter gesammelt. Die Ausfällung und besonders das Trocknen desselben musste unter vielerlei Vorsichtsmassregeln geschehen, hinsichtlich welcher wir auf die Originalabhandlung hinweisen müssen.

Versuch.	Se O <sub>2</sub> .	Se.	Se in pCt.	Atomgewicht von Se O <sub>2</sub>	Atomgewicht von Se.
I	11.1760 Gr.	7.9573 Gr.	71.199 pCt.	111.10	79.10
II	11.2453 "	8.0053 "	71.185 "	111.06	79.06
III	24.4729 "	17.4232 "	71.193 "	111.08	79.08
IV	20.8444 "	14.8383 "	71.187 "	111.06	79.06
V	31.6913 "	22.5600 "	71.191 "	111.08	79.08

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist Se = 79.08.

Die Resultate der Analysen des selenigsauren Silberoxyds verdienen nicht dasselbe Vertrauen wie die Analyse der selenigen Säure aus dem Grund, dass wir bei den ersteren mit geringeren Mengen von Substanz (etwa 5—7 Gramm) ein dreifach grösseres Atomgewicht (das Atomgew. von Ag<sub>2</sub> O<sub>2</sub> SeO) zu bestimmen hatten als im letzten Fall, wo nur das Atomgewicht der selenigen Säure festgestellt werden sollte, und wie ohnedem mit beliebig grossen Quantitäten operiren konnten. Für die Atomgewichtsbestimmung des Selens wollen wir deshalb das Resultat der letzten 5 Analysen der selenigen Säure zu Grunde legen mit der Bemerkung, dass die erste Decimalstelle als sicher, die zweite als annähernd richtig zu betrachten ist

$$\text{Se} = 79.08.$$

Upsala, 30. Mai 1876.

### 325. O. Wallach: Mittheilungen vermischten Inhalts.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 5. August.)

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Cyankalium auf alkoholisches Chloral Bichloressigsäureäther entsteht und dass diese Methode die beste Bereitungsweise für jene Verbindung sei. Um den Verlauf der Reaction zu ermitteln, wurde Chloral auch in wässriger Lösung der Einwirkung des Cyankaliums unterworfen und nachgewiesen, dass unter diesen Umständen freie Dichloressigsäure sich bildet. In einigen neueren Lehrbüchern ist nun auf Grund dieser Versuche die Angabe zu finden, man könne durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloral freie Dichloressigsäure darstellen, obgleich ich ausdrücklich angegeben habe (Annal. d. Chem. u. Ph. 173, 296), dass jene letztere Reaction keine Darstellungsmethode für die freie Säure sei.

Während man also Bichloressigsäureäther in beliebiger Menge gewinnen kann, fehlte es bis jetzt noch an einer Methode, die reine freie Säure in grösseren Mengen zu bereiten.

Diese Lücke auszufüllen, habe ich daher Hr. Franz Oppenheim veranlasst und zwar wurde folgender Weg hierzu eingeschlagen.