

Mittheilungen.

196. C. Rammelsberg: Ueber die Krystallform und die molekularen Modificationen des Selens.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Form der kleinen braunrothen Selenkrystalle, welche sich aus einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff absetzen, ist durch Mitscherlich genau bestimmt worden. Er fand sie zwei- und eingliedrig, und gab ihnen eine solche Stellung, dass das Axenverhältniss $a:b:c = 1.62:1:1.60$ und der Winkel der schiefen Axen a und $c = 75^{\circ} 54'$ ist. Obgleich nun die Isomorphie von Selen und Schwefel äusserst wahrscheinlich war, liess doch die Beobachtung eine solche mit dem durch Schmelzen krystallisirten Schwefel nicht erkennen, und Mitscherlich hat auch nicht weiter versucht, diese Anomalie aufzuklären. Und doch ist dem berühmten Entdecker der Isomorphie der Formen-zusammenhang hier nur durch Zufall entgangen. Macht man nämlich seine Horizontalzone der Selenkrystalle zur Diagonalzone einer hinteren schiefen Endfläche, seine basische Endfläche zu einer entsprechenden vorderen, so bleiben die Parameterverhältnisse der Flächen sehr einfach, und man erhält $a:b:c = 0.99:1:1.27$ und den Axenwinkel $= 89^{\circ} 15'$. Nun sind nach Mitscherlich's Bestimmungen diese Werthe beim zwei- und eingliedrigen Schwefel $= 0.99:1:1.00$ und $84^{\circ} 14'$, die Axen a bei beiden Elementen so nahe gleich, dass das verticale rhombische Prisma beider nur um $2'$ differirt, während die Axen c sich $= 4:5$ erhalten.

Schwefel und Selen sind mithin isomorph.

Eine Bestätigung liegt in den isomorphen Mischungen von Schwefel und Selen, deren Formen vom Rath neuerlich untersucht hat. Enthalten sie auf 1 At. Selen bis 4 At. Schwefel, so haben sie die Form des Selens. Bei 5 At. Schwefel tritt die zweigliedrige Schwefelform auf.

Geschmolzenes Selen liefert nach dem Erstarren amorphes (glasiges) Selen, welches bei 90° unter Wärmeentwicklung in graues, körniges, metallisches Selen sich verwandelt. Beide unterscheiden sich durch Farbe, elektrisches und thermisches Verhalten, durch Dichte und Löslichkeit. Das amorphe löst sich in Schwefelkohlenstoff und die daraus erhaltenen Krystalle sind ebenfalls löslich in jenem; das metallische Selen aber ist unlöslich. Bei 100° verwandeln sich auch die Selenkrystalle in diese unlösliche Modification.

Die concentrirte dunkelrothe Auflösung von Selenkalium oder Selenatrium scheidet an der Luft eine schillernde Haut von blättrigen schwarzen, mikroskopischen Selenkrystallen ab. Auch sie sind in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Während das Vol.-Gew. des amorphen Selen = 4.30, das des rothen krystallisirten = 4.46 — 4.51 ist, hatten Graf Schaffgotsch für das graue 4.80, Hittorf und Mitscherlich für das schwarze dieselbe Zahl gefunden, was Letzteren bewog, beide für ident zu erklären.

Neumann hat gelegentlich der specif. Wärme des Selen das Vol.-Gew. des grauen viel geringer, zu 4.40 angegeben und dies veranlasste mich zur Wiederholung der früheren Bestimmungen über Vol.-Gew. und Löslichkeit der Selenmodificationen.

Die Angaben über die Löslichkeit derselben sind dadurch bestätigt; bloß das Verhältniss von Selen und Schwefelkohlenstoff scheint veränderlich, insofern 1 Th. von jenem bei 20° in 1376 — 2464 — 3746 Th. des letzteren gefunden wurde.

Amorphes Selen hat ein Vol.-Gew. von nahe 4.30.

Graues metallisches finde ich im Mittel vielfacher Wägungen = 4.50.

Schwarzes blättriges wiegt 4. 80.

Neumann's Angabe für das graue ist dadurch bestätigt; das graue und das schwarze sind also nicht identisch, und wir kennen somit vier Modificationen:

	Vol.-Gew.	
1) Amorphes	4.3	Roth, löslich.
2) Zwei- u. eingliedrig krystallisirtes	4.46 — 4.5	Roth, löslich.
3) Körniges	4.4 — 4.5	Grau, unlöslich.
4) Blättriges	4.8	Fast schwarz, unlöslich.

Die erste und zweite gehen bei 90 — 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch Schmelzen und rasches Abkühlen in die erste.

Eine Parallele zwischen Selen und Schwefel ist hiernach leicht zu ziehen.

197. Victor Meyer und J. Locher: Untersuchungen über die Constitution der Nitrolsäuren.

(Neunte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns¹⁾ durch Versuche zu zeigen gesucht, dass die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroäthan entstehende Aethylnitrolsäure $C_2H_4N_2O_3$ eine Acetylverbindung sei, und dass sie aus dem Nitroäthan $CH_3 \text{---} CH_2 \text{---} NO_2$ durch Oxydation zu $CH_3 \text{---} CO \text{---} NO_2$ und darauf folgende Anlagerung von NH entstehe, wie es die Formel

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 425.