

aus Cumol in gelbrothen Nadeln bis feinen Prismen vom Schmelzpunkt 224—25°.

Tetranitro- β -Dinaphtylamin

entsteht in der Regel neben dem vorhergehenden Nitrokörper und fast ausschliesslich bildet es sich, wenn ohne Kühlung nitriert wird. In Benzol und Cumol ist das Tetranitro- β -Dinaphtylamin nur sehr schwer löslich, dagegen löst es sich leicht in siedendem Nitrobenzol, aus dem es beim Erkalten in gelben krystallinischen Körnern anschießt. Schmelzpunkt 285—286°.

Bei Anwendung von rauchender Salpetersäure geht die Nitrirung weiter, wobei Produkte entstehen, die analog dem Hexanitrodiphenylamin in Alkalien löslich sind. Ausführlichere Mittheilungen über diese und andere Abkömmlinge des β -Dinaphtylamins hoffen wir in Bälde machen zu können.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

56. W. Müller-Erbach: Die Schmelzpunkte der Haloïdsalze in ihrer Beziehung zu der Contraction bei der Bildung derselben aus den Elementen.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Da bei grösserer chemischer Verwandtschaft die auf einander einwirkenden Massen auf einen engeren Raum zusammengedrängt werden, so müssen die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften der Umsetzungsstoffe mit zunehmender Verdichtung durch den chemischen Prozess eine stärkere Veränderung erfahren. Einzelne Eigenschaften, wie die Atomwärme, wenigstens für den festen Aggregatzustand, erscheinen allerdings von jener Volumabnahme unabhängig, dagegen hat man für die Brechungsexponenten und die Dichten von Flüssigkeiten bekanntlich eine in ziemlich weiten Grenzen gültige Proportionalität nachgewiesen. Ebenso lässt nun die nachstehende Tabelle für die Schmelzpunkte der Haloïdsalze einen engen Zusammenhang zu den in Prozenten der unverbundenen Componenten ausgedrückten Contractionen deutlich erkennen. Sie umfasst ohne Auswahl alle Fälle, für welche ich die erforderlichen Zahlenangaben gefunden habe.

Verbindungen	Schmelzpunkte		Differenz	Contraction in Procenten der unverbun- denen Stoffe
	berechnet	gefunden ¹⁾		
Rb F	-71	753	824	53 ?
Rb Cl	-19	710	729	32
Rb Br	16	683	667	27
Rb J	76	642	566	14
K F	-58	789	847	54 ?
K Cl	- 7	734	741	46
K Br	28	699	671	30-37
K J	88	634	546	24
Na F	-42	902	944	58 ?
Na Cl	11	772	761	45
Na Br	45	708	663	32
Na J	105	628	523	12
Li F	0	801	801	53 ?
Li Cl	53	598	545	43
Li Br	87	547	460	25
Li J	147	446	299	-3
Ba F ₂	32	908	876	47 ?
Ba Br ₂	148	812	664	23
Sr F ₂	56	902	846	54 ?
Sr Cl ₂	126	825	699	37-41
Sr Br ₂	171	630	459	27
Sr J ₂	252	507	255	9
Ca F ₂	89	902	813	40 ?
Ca Cl ₂	159	719	560	33
Ca Br ₂	204	676	472	21
Ca J ₂	285	631	346	?
Mg F ₂	130	908	778	16 ?
Mg Cl ₂	200	708	508	32
Mg Br ₂	245	695	450	?

¹⁾ Carnelley und Williams, Chem. Soc. Journ. 1879, Ph. Mag. (5) 8, 320.

Verbindungen	Schmelzpunkte		Differenz	Kontraktion in Procenten der unverbun- denen Stoffe
	berechnet	gefunden ¹⁾		
Hg Cl ₂	—63	265	328	23
Hg Br ₂	—18	223 ²⁾	241	8
Hg J ₂	63	238 ²⁾	175	—9
Al ₂ Cl ₆	156	sehr niedrig	—	?
Al ₂ Br ₆	207	90	—117	—14
Al ₂ J ₆	295	185	—110	—77 ? ³⁾
Sb Cl ₃	53	73 ⁴⁾	20	12
Sb Br ₃	104	90—94 ⁴⁾	—14	—4

Die mittleren Schmelzpunkte sind dabei nach der Formel $t = \frac{s_1 v_1 w_1 + s_2 v_2 w_2}{v_1 w_1 + v_2 w_2}$ berechnet, in welcher s die Schmelzpunkte, v die Verbindungsgewichte und w die spezifischen Wärmen bezeichnen. Nimmt man nur das nach den Gewichtsmengen und den Schmelzpunkten berechnete arithmetische Mittel, so bleiben doch die Endresultate in der Hauptsache dieselben. Das unbekannte Volumen des Fluors und sein Schmelzpunkt sind in der Tabelle nach den Bestimmungen von L. Meyer (Mod. Theor. d. Chem., Fig. 1 der beigegebenen Tafel) in Anrechnung gebracht und demselben Autor sind auch die Angaben der übrigen Schmelzpunkte von Elementen entnommen.

Es zeigt sich nun in der Tabelle für die Haloïdsalze eines jeden Metalls ohne Ausnahme die Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen Schmelzpunkten um so grösser, je grösser die Kontraktion ist, welche bei der Vereinigung der Elemente stattgefunden hat. Der Schmelzpunkt ist regelmässig in Wirklichkeit höher als er unter der Voraussetzung blosser Mischung berechnet wird; nur da, wo durch die chemische Verbindung eine starke Ausdehnung erfolgt ist, findet man wiederholt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die für die Vergleichung der Fluorverbindungen benutzten hypothetischen Werthe ergeben in beachtenswerther Weise übereinstimmende Resultate, und

¹⁾ Carnelley und Williams, Chem. Soc. Journ. 1879, Ph. Mag. (5) 8, 320.

²⁾ Oppenheim.

³⁾ Deville und Troost.

⁴⁾ Kopp.

es ist von Interesse, dass das Fluorrubidium demnach wie das Chlorrubidium unter geringerer Contraktion als die entsprechenden Kaliumsalze sich gebildet hätten.

Da nach Kopp's Untersuchungen die Volumina der festen Körper allgemein kleiner sind als die der flüssigen, so folgt unter der Voraussetzung des gleichen Verhaltens für die Haloïdsalze, dass die durch den chemischen Vorgang bewirkte Volumreduktion ebenso, wie nach Bunsen und Hopkins die durch starken Druck verursachte, die Schmelztemperatur erhöht. Die Beobachtungen von Jungfleisch an den Substitutionsprodukten des Benzols lassen sich ähnlich deuten, und für die Siedepunkte gleich konstituierter, flüssiger, organischer Verbindungen habe ich ebenfalls eine entsprechende Erhöhung der als arithmetische Mittel bestimmten Siedepunkte aufgefunden. Hier führt übrigens schon die Consequenz der von Brühl¹⁾ nachgewiesenen Thatsache, dass von isomeren Körpern der dichtere den höheren Siedepunkt hat, zu der Auffassung, dass die auf chemischen Wege bewirkte Volumverringering einen bestimmten äusseren Druck ersetzen kann.

Will man in homologen Reihen die Verdichtungen mit dem Verhalten zur Wärme vergleichen, so darf man nicht die blossen Unterschiede unter den Siedetemperaturen benutzen, sondern man muss den ganzen Energiezuwachs berücksichtigen, wie er durch die mit der Temperatur bei Flüssigkeiten bekanntlich bedeutend zunehmende spezifische Wärme angezeigt wird. Nur vereinzelt sind zu dem Vergleiche die nöthigen Zahlen für die spezifische Wärme gegeben, für solche Fälle ergab sich für gleiche Gewichtsmengen der nach CH_2 wachsenden Verbindungen entweder eine im Ganzen gleiche oder eine wachsende Zunahme der beim Siedepunkte vorhandenen Wärmeeinheiten.

57. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

In Gemeinschaft mit mehreren jüngeren Chemikern habe ich im letzten Jahre das chemische Verhalten der Lactone eingehender studirt. Zuerst wurde dazu das so leicht darstellbare Valerolacton als Ausgangsmaterial gewählt, aber die von Herrn Dr. Rühlmann dabei erhaltenen Resultate, welche bereits als Dissertation gedruckt vorliegen, beantworteten manche Fragen nicht so glatt und bestimmt, wie es erwünscht war. Inzwischen hat sich nun das früher beschriebene Phenylbutyrolacton zu diesem Studium ganz vorzüglich geeignet erwiesen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1880, 203, 269.