

bei 191° (unter Zers.). Der directe Vergleich mit dem Salz des Ketons aus Tropin ergab vollständige Uebereinstimmung.

0.2885 g Sbst.: 0.0814 g Pt.

0.4679 g Sbst.: 0.1327 g Pt.

$C_{16}H_{28}O_2N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 28.34. Gef. Pt 28.21, 28.36.

Bei diesen Versuchen hatten wir uns auf's Neue von Seiten der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt liberaler Unterstützung mit werthvollem Ausgangsmaterial zu erfreuen, was wir auch an dieser Stelle dankbar anerkennen wollen.

#### 450. W. Herz: Ueber die Löslichkeit einiger mit Wasser schwer mischbarer Flüssigkeiten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 4. October.)

Es ist von vornherein sehr wahrscheinlich, dass es keine Flüssigkeiten giebt, die völlig unlöslich in einander sind. Der Werth der Löslichkeit wird sogar in den meisten Fällen recht gut zu bestimmen sein, und es ist daher auffällig, dass man in den Lehrbüchern gerade bei einer Anzahl praktisch wichtiger Flüssigkeiten die Angabe »kaum« oder »garnicht« mit Wasser mischbar findet, ohne dass die manchmal garnicht unbeträchtliche Löslichkeit näher definirt wird. Ich möchte daher hier einige diesbezügliche Werthe angeben.

Beim Mischen von Flüssigkeiten treten wahrscheinlich immer Volumenänderungen auf; dieselben sind jedoch nicht selten so gering, dass sie praktisch nicht in's Gewicht fallen (unter  $\frac{1}{20}$  ccm bei 1000 ccm Flüssigkeit), und man kann in diesen Fällen die Menge gelöster Flüssigkeit direct aus dem Volumengewicht der Lösung bestimmen. Ist das Volumengewicht der Mischung  $s_3$ , das der beiden Componenten  $s_1$  und  $s_2$ , so ist die Menge einer der Componenten in einem Cubikcentimeter

$$x = \frac{s_3 - s_2}{s_1 - s_2}.$$

In den Fällen, wo irgend beträchtliche Contractionen oder Ausdehnungen stattfinden, muss selbstverständlich von dieser Rechnung abgegangen und die Löslichkeit direct bestimmt werden.

Ueber die Methode der Löslichkeitsbestimmung sei hier kurz Folgendes gesagt: Zu 1000 ccm des in einer langhalsigen Flasche befindlichen Lösungsmittels lässt man von einer gewogenen Menge der zu lösenden Flüssigkeit durch einen Hahn, der kleinen und stets gleichen Tropfen Austritt gestattet, so viel hinzufliessen, dass ein

sicherer Ueberschuss vorhanden ist. Derselbe lässt sich in dem engen Halse der Flasche leicht annähernd bestimmen. Bei einem zweiten Versuche wird dieser Ueberschuss bereits viel geringer ausfallen, und nach einigen Versuchen wird man recht genau den Punkt feststellen können, wo ein einziger Tropfen, dessen Gewicht natürlich bestimmbar ist, den ganzen Ueberschuss bedeutet. So kann man, da man stets von gewogenen Mengen des zu lösenden Stoffes abfließen lässt, die aufgelöste Flüssigkeitsmenge direct durch Wägung bestimmen. — Eine andere, umständlichere Methode ist folgende: Man bestimmt das spec. Gewicht der gesättigten Lösung und stellt sich durch (natürlich recht weitschweifiges) Ausprobiren aus gewogenen Mengen der beiden Flüssigkeiten das Gemisch mit demselben spec. Gewicht dar, das dann dieselbe Zusammensetzung wie die gesättigte Lösung besitzt. Die so erhaltenen Zahlen zeigen erst in den dritten Decimalen Abweichungen um wenige Einheiten.

Die folgenden Daten beziehen sich alle auf eine Temperatur von  $22^{\circ}$ .

Das Wasser, das zu den Mischungen verwendet wurde, hat bei dieser Temperatur das spec. Gewicht 0.9980

#### Chloroform und Wasser.

Spec. Gewicht des Chloroforms 1.4760.

Beim Mischen von Wasser und Chloroform findet eine Volumenverminderung statt. 1000 ccm Wasser und 4.20 ccm Chloroform ergeben 1003.9 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Chloroforms beträgt 0.420 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht des Gemisches 1.0002.

Beim Mischen von Chloroform mit Wasser tritt eine bedeutende Volumenverminderung ein: 1000 ccm Chloroform und 1.52 ccm Wasser ergeben 996.2 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0.152 Volumina auf 100 Volumina Chloroform, das spec. Gewicht des Gemisches 1.4831 (ist also in Folge der Contraction trotz der Aufnahme des leichteren Wassers gestiegen.)

#### Schwefelkohlenstoff und Wasser.

Spec. Gewicht des Schwefelkohlenstoffs 1.2555.

Beim Mischen von Schwefelkohlenstoff und Wasser findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht der Mischung beträgt 1.2530, die Menge des aufgenommenen Wassers ist 0.961 Volumina auf 100 Volumina Schwefelkohlenstoff.

Beim Mischen von Wasser mit Schwefelkohlenstoff tritt eine Ausdehnung ein: 1000 ccm Wasser und 1.74 ccm Schwefelkohlenstoff ergeben 1002.08 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Schwefelkohlenstoffs beträgt 0.174 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht des Gemisches 0.9981.

## Ligroin und Wasser.

Spec. Gewicht des Ligroins (von Kahlbaum) 0.6646.

Beim Mischen von Wasser mit Ligroin findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht der Mischung beträgt 0.9969, die Menge des aufgenommenen Ligroins 0.341 Volumina auf 100 Volumina Wasser.

Beim Mischen von Ligroin mit Wasser findet eine Ausdehnung statt: 1000 ccm Ligroin und 3.35 ccm Wasser ergeben 1006.04 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0.335 Volumina auf 100 Volumina Ligroin, das spec. Gewicht 0.6640.

## Aether und Wasser.

Spec. Gewicht des Aethers 0.7110.

Beim Mischen von Aether und Wasser findet eine Ausdehnung statt: 1000 ccm Aether und 29.30 ccm Wasser ergeben 1032.82 ccm.

Das spec. Gewicht des Gemisches ist 0.7164, die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 2.930 Volumina auf 100 Volumina Aether.

Beim Mischen von Wasser mit Aether findet eine Contraction statt: 1000 ccm Wasser und 81.10 ccm Aether ergeben 1071.45 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Aethers beträgt 8.110 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht 0.9853.

## Benzol und Wasser.

Spec. Gewicht des Benzols 0.8759.

Beim Mischen von Wasser und Benzol findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht des Gemenges ist 0.9979, die Menge des aufgenommenen Benzols beträgt 0.082 Volumina auf 100 Volumina Wasser.

Beim Mischen von Benzol und Wasser findet eine Contraction statt: 1000 ccm Benzol und 2.11 ccm Wasser ergeben 1001.35 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0.211 Volumina auf 100 Volumina Benzol, das spec. Gewicht des Gemenges 0.8768.

## Amylalkohol und Wasser.

Spec. Gewicht des Amylalkohols 0.8133.

Beim Mischen von Wasser und Amylalkohol tritt eine Contraction ein: 1000 ccm Wasser und 32.84 ccm Alkohol ergeben 1029.92 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Alkohols beträgt 3.284 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht des Gemisches 0.9949.

Beim Mischen von Amylalkohol und Wasser findet ebenfalls eine Contraction statt: 1000 ccm Alkohol und 22.14 ccm Wasser ergeben 1012.82 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 2.214 Volumina auf 100 Volumina Alkohol, das spec. Gewicht 0.8248.

## Anilin und Wasser.

Spec. Gewicht des Anilins 1.0158.

Beim Mischen von Wasser und Anilin findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht ist 0.9986, die Menge des aufgenommenen Anilins ist 3.481 Volumina auf 100 Volumina Wasser.

Beim Mischen von Anilin und Wasser findet eine Contraction statt: 1000 ccm Anilin und 52.22 ccm Wasser ergeben 1049.55 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 5.220 Volumina auf 100 Volumina Anilin, das spec. Gewicht des Gemisches 1.0175.

Einige der hier angegebenen Löslichkeiten sind schon früher bestimmt worden; darüber s. z. B. Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie bei den betreffenden Flüssigkeiten.

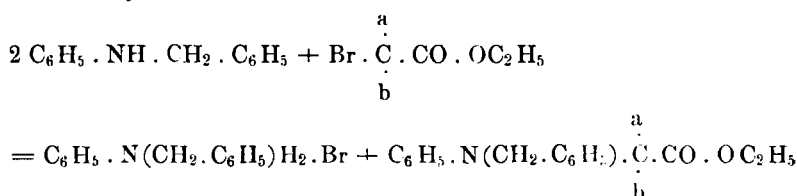
#### 451. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### XXVII. Das Benzylanilin<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 26. October.)

Für die Umsetzung des Benzylanilins mit dem  $\alpha$ -Bromfettsäureäthylester:



liessen sich grössere Verkettungsschwierigkeiten voraussehen, als bei den in den letzten Abhandlungen<sup>2)</sup> beschriebenen secundären Basen: dem Methyl- und Aethyl-Anilin. Diese Annahme wurde auch vollauf bestätigt, wie die folgenden Zahlen bewiesen.

1. 9.15 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester ergaben nach 4-stündigem Erhitzen auf 100° keine Umsetzung; Methylanilin hatte so 90, Aethylanilin noch 79 pCt. Umsetzung ergeben.

2. 12 g Base; 5.9 g Ester, 1½ Stunden auf 110° erhitzt, lieferten 2.48 g Bromhydrat (ber. 8.49) also 29.26 pCt. Umsetzung.

3. 36.6 g Base; 18.1 g Ester [4 Stunden bei 120°] gaben 13 g Bromhydrat (Theorie 26.4 g) vom Zersetzungspunkt 190°<sup>3)</sup> mit 30.28 (ber. 30.30) pCt. Brom.

Umsetzung: 49.24 pCt.

4. 120 g Base; 59.1 g Ester, wie sub 3. ergaben 44 g Bromhydrat (Theorie 86.4 g).

Umsetzung: 50.92 pCt.

<sup>1)</sup> XXVI. Abhandlung: Diese Berichte 30, 3178.

<sup>2)</sup> l. c. 3174, 3178.

<sup>3)</sup> Das Salz verlor, auf 250–300° erhitzt, 3.3 pCt. Bromwasserstoff, während bei vollständiger Dissociation 30.7 pCt. hätten entweichen sollen. Diphenylaminbromhydrat verliert bei 235–245° schon 25 pCt.