

versetzt und abgesaugt. Nach wiederholtem Umfällen mit Methanol wird aus verd. Methanol umkrystallisiert. Liebens Jodoformreaktion und Legalsche Probe negativ. Beim Kochen mit 30-proz. Lauge tritt weder Sulfitabspaltung noch Verharzung ein.

$C_7H_{12}O_{13}S_4Na_4$  (524.4). Ber. C 16.01, H 2.31, Na 17.52.  
Gef. „ 15.88, 15.99, „ 2.05, 2.33, „ 17.57, 17.30, 17.47.

Ba-Salz der 2-Methyl-butanon-(3)-disulfonsäure-(1.2<sup>1</sup>): Die nach der Fällung des Ba-Tetrasulfonats mit Methanol erhaltene Lösung wird bis zur Krystallisation eingeeengt und mehrfach mit schwach wasserhaltigem Methanol zur Entfernung der Bromide digeriert, bis der Rückstand Br-frei ist. Anschließend wird aus wenig Wasser fraktioniert umkrystallisiert. Die 1. Fraktion enthält noch Tetrasulfonat. Zur Reinigung wird das Bariumsalz aus wasserhaltigem Methanol umkrystallisiert.

$C_6H_8O_7S_2Ba$  (381.6). Ber. C 15.72, H 2.11, Ba 36.04.  
Gef. „ 15.04, H 2.05, 2.16. „ 35.92, 36.12.

Nach Überführung in das Na-Salz zeigen positive Legalsche Probe und Jodoformreaktion die Gruppierung  $—CO.CH_3$  an. Beim Erwärmen mit Lauge erfolgt Gelbfärbung und Sulfitabspaltung.

### 61. Walter Hückel, Marie-Theres Niesel und Lucia Büchs: Die Anomalitäten des Benzylalkohols und seiner Lösungen, III. Mitteil. \*): Löslichkeiten und Oberflächenspannungen.

[Aus dem Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]  
(Eingegangen am 2. März 1944.)

Das ungewöhnliche Verhalten des Benzylalkohols zwischen 20° und 50°, in welchem Temperaturbereich seine Oberflächenspannung bei 35° ein Maximum zeigt, während sich gleichzeitig die Abhängigkeit der dielektrischen Polarisierung seiner verdünnten benzolischen Lösung von der Konzentration völlig ändert\*), gab Anlaß, die Lösungen dieses Alkohols weiter zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit ist die gegenseitige Löslichkeit von Benzylalkohol und Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, sowie die Oberflächenspannung der wäßrigen Schicht und die Oberflächenspannungen der Lösungen von Benzylalkohol in Benzol, Toluol und Cyclohexan gemessen worden. Überall trat das anomale Verhalten dieses Alkohols zwischen 20° und 50° in Erscheinung. Der  $\beta$ -Phenyläthylalkohol, der bei den Löslichkeiten zum Vergleich herangezogen wurde, zeigt die Anomalität nicht.

#### Löslichkeiten.

Die Löslichkeiten wurden nach dem von A. Hill<sup>1)</sup> angegebenen und von P. M. Ginnings<sup>2)</sup> verbesserten Verfahren bestimmt, das noch etwas abgeändert wurde.

\*) I. u. II. Mitteil.: W. Hückel u. U. Wenzke, Ztschr. physik. Chem. (B) **51**, 144 [1942]; Z. physik. Chem. im Druck.

<sup>1)</sup> J. Am. chem. Soc. **45**, 1145 [1923]; vergl. I. Kablukov u. V. Malischewa, J. Am. chem. Soc. **47**, 1554 [1925].

<sup>2)</sup> Ginnings, J. Am. chem. Soc. **59**, 1111 [1937].

Zwei kugelförmige Glasgefäße, eines von 8—10 ccm, das andere von 40—45 ccm Inhalt, wurden an die Enden eines etwa 3 ccm fassenden Stückes einer geeichten Bürette angeschmolzen und das obere Gefäß nochmals mit einem gleich großen Bürettenstück als Hals versehen. Zwei Gefäße dieser Art wurden hergestellt, eines mit der kleinen Kugel oben, das andere mit der kleinen Kugel unten. Die Volumina der Kugeln bis zu einem bestimmten Bürettenstrich wurden durch Eichung festgelegt. In die Gefäße wurden abgewogene Mengen Wasser und Benzylalkohol eingefüllt, die so gewählt waren, daß die Phasengrenzschicht auf die graduierte Verengung zwischen beiden Kugeln zu stehen kam. Da ein Thermostat mit Schüttelvorrichtung nicht zur Verfügung stand, wurden die gefüllten Gefäße in den Thermostaten gestellt, herausgenommen, 5 Min. mechanisch geschüttelt, wieder 5 Min. in den Thermostaten gestellt und dies 12-mal wiederholt. Dann wurden die Gefäße, in Holzwolle verpackt, 10 Min. zentrifugiert und darauf so lange in den Thermostaten gestellt, bis der Meniskus im oberen Halse dieselbe Höhe hatte wie vor dem Zentrifugieren. Längeres und öfteres Schütteln ändert an den so erhaltenen Werten nichts. Letztere stimmen mit den von Ginnings (G) im Schüttelthermostaten ermittelten überein, wie die mit Isoamylalkohol (puriss. Merck) angestellten Messungen zeigen.

	20° (G)	25° (G)	30° (G)
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .OH in wäbr. Schicht (x) . . . . .	2.82 ( 2.85)	2.68 ( 2.67)	2.60 ( 2.53)
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .OH in amylalkohol. Schicht (y) . . . . .	90.55 (90.53)	90.40 (90.39)	90.30 (90.24)

Die Zahlenwerte von x und y berechnen sich nach folgender Gleichung:

$$ax + by = n \text{ und } a'x + b'y = n'$$

oder umgeformt

$$y = \left( n - \frac{a}{a'} n' \right) : \left( b - \frac{a}{a'} b' \right) \text{ und } x = \left( \frac{b}{b'} - n \right) : \left( \frac{b}{b'} - a' - a \right)$$

a und a' Volumina der wasserreichen Schicht, b und b' der alkoholreichen Schicht, n und n' Gewicht der alkoholischen Komponente, das eine Mal bei der Füllung der großen Kugel, das andere Mal der kleinen Kugel mit der alkoholreichen Phase.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen des Benzylalkohols wurden x und y als Mittel aus 16 Versuchen, beim β-Phenyläthylalkohol aus 8 Versuchen berechnet. Um von der Genauigkeit der Meßergebnisse ein Bild zu geben, sei die Streuung der Werte beim Benzylalkohol für 40° herausgegriffen: Die x-Werte — Mittel 0.0414 — lagen zwischen 0.040916 und 0.041992, die y-Werte — Mittel 0.9279 — zwischen 0.92716 und 0.92877.

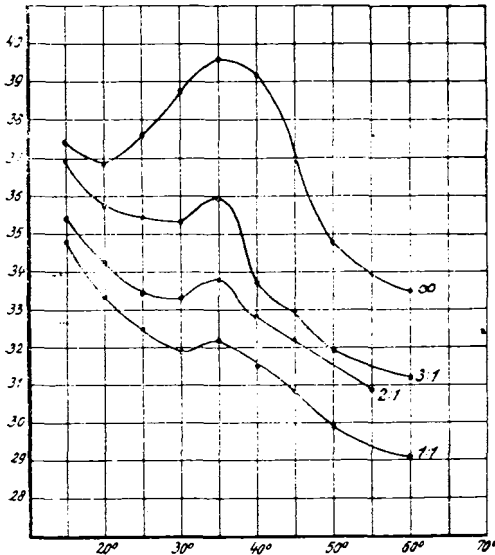
Löslichkeiten von Benzylalkohol und β-Phenyläthylalkohol.

Prozentgehalt x der wäbr. und y der alkoholischen Schicht.

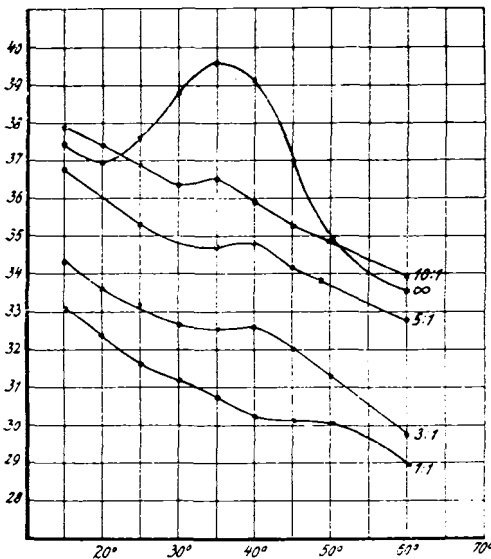
Temp.	Benzylalkohol		β-Phenyläthylalkohol	
	x	y	x	y
20°	3.92	95.14		
25°	3.98	94.73	1.78	92.80
30°	4.07	93.91	1.81	92.33
35°	4.105	93.42	1.85	91.86
40°	4.14	92.79	1.89	91.37
45°	4.196	92.45	1.92	90.78
50°	4.194	92.08	1.945	90.44
55°	4.365	91.38	1.99	89.72

Die für den Benzylalkohol bei 20° gefundene Löslichkeit stimmt recht gut mit der von R. Meyer<sup>3)</sup> auf ganz anderem Wege bestimmten Löslichkeit bei 17° (100 Tle. Wasser lösen 4 Tle. Benzylalkohol) überein.

### Oberflächenspannungen.



Abbild. 1. Oberflächenspannung von Benzylalkohol: Benzol.



Abbild. 2. Oberflächenspannung von Benzylalkohol: Toluol.

Das Maximum der Oberflächenspannung, welches der reine Benzylalkohol bei etwa 35° zeigt, macht sich in einer Mischung mit Benzol (Abbild. 1) schon bei einem molaren Verhältnis 1:1 bemerkbar und wird beim Mischungsverhältnis 2:1 sehr deutlich. In einer Mischung mit Toluol (Abbild. 2) dagegen ist ein molares Verhältnis 5:1 erforderlich, um die Ausbildung eines Maximums bei 40° eben erkennen zu lassen; erst bei 10:1 wird es deutlich und liegt bei 35°. Eine Anomalität, die sich in einer Verlangsamung des Abfalls der Oberflächenspannung mit der Temperatur zu erkennen gibt, ist freilich auch schon bei kleineren Konzentrationen als 5:1 festzustellen. Beim Verhältnis 10:1 ist zwischen 15° und 20°, sowie bei 60°, also im Bereich des normalen Verhältnisses, die Oberflächenspannung der Lösung fast gleich der des reinen Benzylalkohols, auffallenderweise ist sie wenig höher als jene, während sie bei 5:1 ein wenig kleiner ist.

Die Oberfläche des Benzylalkohols wird also durch Benzolmoleküle viel weniger verändert als durch Toluolmoleküle; umgekehrt ändert die Zumischung von Benzylalkohol beim Toluol relativ wenig, beim Benzol dagegen viel. Es sieht so aus, als ob die zu anomalen Assoziaten zusammentretenden Benzylalkoholmoleküle sich stärker in die Benzoloberfläche drängen als in die Toluoloberfläche.

<sup>3)</sup> B. 14, 2395 [1881].

Eine Lösung in Cyclohexan (3:1) zeigt zwischen 20° und 40° keine Anomalität; von 45° an beginnt die Oberflächenspannung jedoch zuzunehmen und scheint ein Maximum bei etwa 70° ausbilden zu wollen, wo sie aber wegen der Nähe des Siedepunktes des Cyclohexans nicht weiter zu verfolgen ist. Auch das dielektrische Verhalten des Benzylalkohols zeigt in Cyclohexan bei tieferen Temperaturen keine Besonderheiten, während solche von 70° an sich vorzubereiten beginnen. Bei einem molaren Verhältnis 5:1 ist merkwürdigerweise die Oberflächenspannung zwischen 30° und 60° fast konstant.

Die Oberflächenspannung eines mit Wasser gesättigten Benzylalkohols ändert sich zwischen 30° und 50° kaum, während sie bei tieferen und höheren Temperaturen stark mit steigender Temperatur abfällt. Gegenüber dem reinen Benzylalkohol erscheint unterhalb 30° und oberhalb 45° die Oberflächenspannung infolge der Wasseraufnahme erhöht, im dazwischenliegenden Temperaturgebiet erniedrigt.

Oberflächenspannungen von Benzylalkohol in verschiedenen Lösungsmitteln.

Mol. C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O: Mol. Lösungsmittel	Benzylalkohol und Benzol.									
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	60°	
1:1	34.79	33.31	32.51	31.90	32.15	31.50	30.83	29.89	29.12	
2:1	35.39	34.20	33.38	33.28	33.78	32.81	32.17	30.96	(54°)	
3:1	36.94	35.73	35.46	35.33	35.93	33.71	32.98	31.90	31.16	
∞	37.44	36.94	37.61	38.80	39.59	39.18	—	34.80	33.52	

	Benzylalkohol und Toluol.									
1:1	33.11	32.37	31.63	31.16	30.76	30.22	30.15	30.09	28.95	
3:1	34.32	33.58	33.24	32.64	32.51	32.57	32.04	31.30	29.75	
5:1	36.80	—	35.33	—	34.72	34.79	34.12	33.92	32.84	
10:1	37.88	37.39	36.87	36.33	36.47	35.86	35.26	34.86	33.98	

	Benzylalkohol und Cyclohexan.									
3:1	31.63	30.36	29.55	28.95	28.34	27.67	27.40	27.54	28.21	
5:1	32.64	31.43	31.03	30.91	30.96	30.85	30.56	30.42	30.42	

Mit Wasser gesättigter Benzylalkohol.

C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O:H <sub>2</sub> O	—	40.08	—	37.94	37.72	37.65	37.51	36.895	34.49
(molar)	—	3.25	—	2.55	2.35	2.15	—	1.7	—

## 62. Siegfried Nitzsche: Die Absorptionsspektren der Isomeren des *N*-Methyl-acridons und die *N*-*N'*-Dimethyl-diacridonyle.

[Aus d. Institut f. Organ. Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.]  
(Eingegangen am 24. März 1944.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde über die Isomeren des schon lange bekannten *N*-Methyl-acridons-(9) berichtet. Diese Verbindungen stellen stark farbige, in Wasser lösliche neutrale Stoffe dar, während das *N*-Methyl-acridon-(9) selbst farblos und praktisch wasserunlöslich ist. Die wäßrigen Lösungen jener Isomeren zeigen je nach dem Sitz des Carbonyls in 1-, 2-, 3- oder 4-Stellung blaue (wenig nach Violett neigende), weinrote, orangerote oder violette

<sup>1)</sup> S. Nitzsche, B. 76, 1187 [1943].