

# Über die Bildung von Acylderivaten des Phenylhydrazins in wässriger Lösung

von

stud. chem. **Stephan Jaroschy.**

(Mit 14 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1910.)

Vor etwa zwei Jahren machte Milrath<sup>1</sup> im hiesigen Laboratorium die Wahrnehmung, daß nach dreistündigem Erwärmen von 5 g Harnstoff, 5 g Phenylhydrazin, 50 g Wasser und 12 g 50prozentiger Essigsäure im Wasserbad nicht wie zu erwarten Phenylsemicarbazid, sondern Acetylphenylhydrazin entsteht.

Er ging dieser Wahrnehmung nach und fand bei Wiederholung der Versuche ohne Harnstoff, daß partielle Acylierung noch erreicht wird, wenn 7prozentige Essigsäure mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin 3 Stunden im Wasserbad erhitzt wird.

Es interessierte nun, auch die Bildungsbedingungen für die Acylderivate der Homologen der Essigsäure mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung zu untersuchen. Ich unternahm dies auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt und es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem Lehrer den Dank für Anregung und Unterstützung dieser Arbeit auszusprechen.

In die vorliegende Untersuchung wurden einbezogen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, *n*-Butter- und Isobuttersäure, deren Acylderivate<sup>2</sup> mit Phenylhydrazin bereits

<sup>1</sup> Ztsch. physiol. Ch., 56 (1908), 126; Monatsh. für Chemie, 29, 1908, 337.

<sup>2</sup> Ameisensäure: Monatsh. 18 (1897), 528; Berl. Ber., 27 (1894), 1553. Essigsäure: Annalen, 119 (1861), 123. Propionsäure: Am., 20 (1900), 677. Buttersäure: Am., 20 (1900), 677. Isobuttersäure: Monatsh. für Chemie, 18, 528.

beschrieben sind und welche die für den Versuch nötige Wasserlöslichkeit besitzen.

Untersuchungen ähnlicher Art sind von Menschutkin<sup>1</sup> und Tobias<sup>2</sup> veröffentlicht worden, welche beim Acet- respektive Formanilid den Einfluß der Temperatur und der Reaktionsdauer, Tobias auch den der Säurekonzentration, auf die Bildung des Anilids studierten. Die meisten Versuchsreihen der ersten Arbeit sind bei 155°, und zwar mit äquivalenten Mengen Säure und Base bei Ausschluß von Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß bei einer Versuchsdauer von 120 Stunden eine Ausbeute von 76·9% erzielbar ist. Die ungleich größere Geschwindigkeit in der ersten Stunde wurde detailliert untersucht. Für die Ameisensäure zeigte Tobias, daß die prozentischen Mengen des gebildeten Anilids in gleicher Zeit bedeutend höher liegen als bei der Essigsäure, was aus theoretischen Gründen auch zu erwarten war. Die jeweilig umgesetzten Mengen wurden von Menschutkin durch Titration der verbliebenen Säure mit Baryt, von Tobias durch Wägung des entstandenen Rohproduktes bestimmt.

Die Versuche, die von mir vorgenommen wurden, waren darauf angelegt, zu bestimmten Zeitpunkten die Menge des jeweilig gebildeten Acylderivates auf titrimetrischem Wege festzustellen.

Es war zu erwarten, daß die in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen mit den Dissoziationskonstanten der verwendeten Säuren parallel gehen würden. Demgemäß war für die Ameisensäure eine ganz exzeptionelle Stellung vorauszusehen, während die Unterschiede zwischen den anderen Säuren dieser Gruppe keine großen sein durften. Denn während der Wert der Konstanten von Ameisensäure auf Essigsäure auf rund  $\frac{1}{12}$  herabgeht, beträgt der Unterschied von dieser zur Buttersäure nur  $\frac{1}{6}$ . Immerhin müßten die Reihen der Werte für die umgesetzten Mengen von Ameisensäure, Essigsäure über Butter- und Isobuttersäure zur Propionsäure abfallen.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 15 (1882), 1615.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 15 (1882) 2443 und 2866.

Die Werte für die Konstanten <sup>1</sup> sind:

Ameisensäure . . . .	0·02140,
Essigsäure . . . . .	0·00180,
Buttersäure . . . . .	0·00152,
Isobuttersäure . . . .	0·00143,
Propionsäure . . . . .	0·00134.

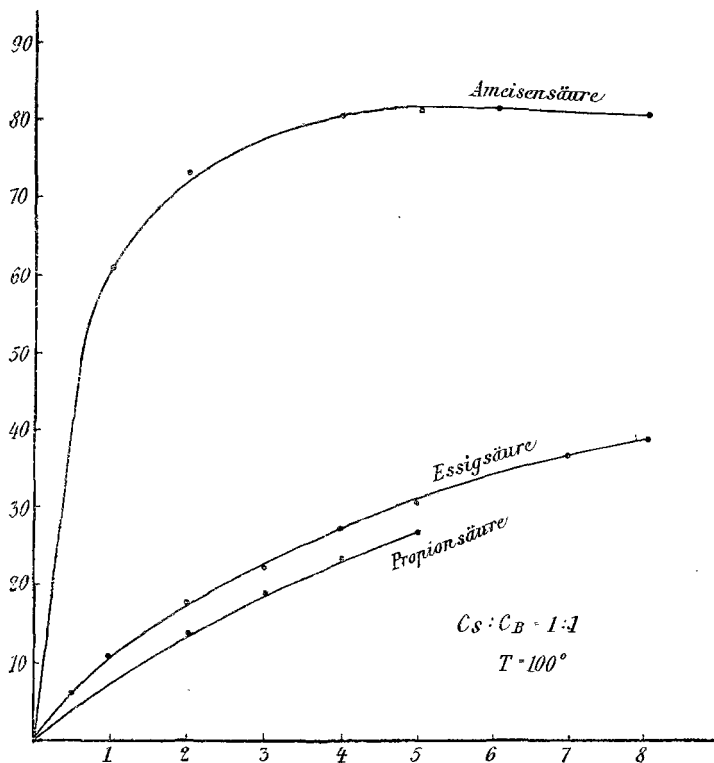


Fig. 1.

Nun zeigen die Versuche, daß tatsächlich die Ameisensäure in den entsprechenden Zeiten ungleich größere Mengen umsetzt als die übrigen Säuren (Fig. 1). In den folgenden Tabellen bedeutet  $V$  das angewandte Volum,  $T$  die Temperatur,  $S$  und  $B$  die absoluten Mengen Säure und Base in Grammen,  $C_S$  und  $C_B$  die entsprechenden Konzentrationen (Normalität).

<sup>1</sup> E. Franke, Phys. Ch., XVI (1895), 482.

Die fortlaufenden Zahlenreihen stellen die Procente gebildeten Acylproductes dar zu den in der obersten Horizontalrubrik in Stunden angeführten Zeiten. In den entsprechenden Kurventafeln sind dann die Zeiten auf der Abszisse, die Procente des gebildeten Acylderivates auf der Ordinate aufgetragen.

S	B	C <sub>S</sub>	C <sub>B</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Ameisensäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
4·6	10·82	1	1	60·8	73·1	76·4	81·2	82·4	82·9	—	83·4
2·3	5·41	1/2	1/2	32·5	52·5	—	70	73	73·9	—	—
1·15	2·7	1/4	1/4	27·8	31·8	41·3	48·4	54	58·8	62·7	—
0·46	1·08	1/10	1/10	13·5	17·4	23·1	28·9	32·7	36·6	38·5	—
0·23	0·54	1/20	1/20	3·7	7·5	11·2	14·9	18·6	22·3	—	—
<b>Essigsäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
6	10·82	1	1	10·5	17·5	22	27·5	31·7	—	38·3	40·7
3	5·41	1/2	1/2	5·1	8	10·9	13	15·8	—	18·4	21
0·6	1·08	1/10	1/10	2·1	—	2·1	—	—	—	—	—
<b>Propionsäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
14·82	21·64	2	2	—	35·9	—	—	—	—	—	—
7·41	10·82	1	1	6·3	14	19·5	23·7	26·9	30·2	33·1	—
3·7	5·41	1/2	1/2	5·4	8·3	12·4	13·3	14·5	16·2	19·1	—

Auf die Ameisensäure folgt die Essigsäure, jedoch mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit der Hydrazidbildung, welche bei den übrigen Säuren nur wenig verschieden ist. Die Stellung der Propionsäure läßt sich auf diese Weise nicht genau bestimmen, und zwar aus folgenden Gründen: Wie aus der später zu beschreibenden Versuchsanordnung hervorgeht, ist die Homogenität des Reaktionsgemisches während der Dauer des Versuches Bedingung. Diese Homogenität fehlt nun bei den Gemischen Phenylhydrazin einerseits, mit Butter- und Isobuttersäure andererseits, respektive sie tritt erst nach einiger

Zeit beim Erwärmen ein. Die gefundenen Werte der umgesetzten Mengen zu gleichen Zeiten lassen sich daher nicht direkt zum Vergleich mit denen der Propionsäure heranziehen, um so mehr als die Differenzen geringe sind. Feststellen läßt sich auf diese Weise nur, daß die Propionsäure schwächer reagiert

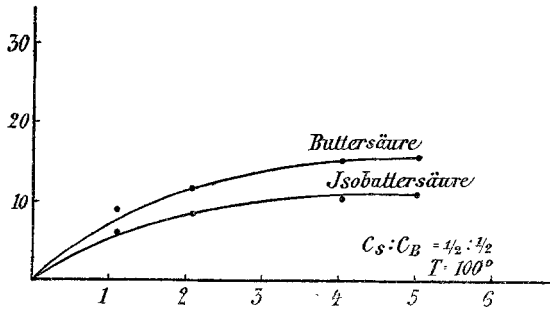


Fig. 2.

als die Essigsäure und daß die Buttersäure über der Isobuttersäure steht, ebenfalls entsprechend ihrer größeren Konstanten

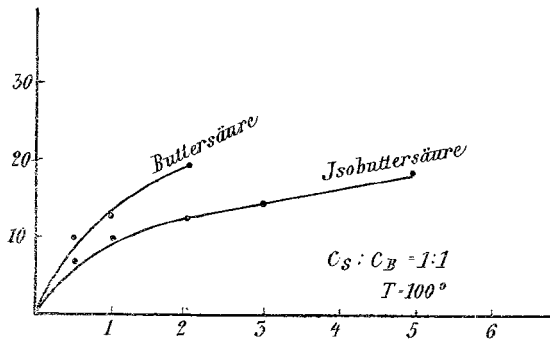


Fig. 3.

(Fig. 1, 2 und 3). Doch scheint es nach dieser Erwägung wahrscheinlich, daß auch die Propionsäure den dem Wert ihrer Konstanten entsprechenden Platz einnimmt, da die Werte der Buttersäuren in den Tabellen, obwohl sie infolge der anfänglichen Inhomogenität als zu niedrig angesehen werden müssen, nur wenig unter denen der Propionsäure liegen.

S	B	C <sub>S</sub>	C <sub>B</sub>	1/2	1	2	3	4	5	6	7
<b>Buttersäure T = 100°, V = 100 cm<sup>3</sup>.</b>											
8·81	10·82	1	1	10·4	13·6	18·5	—	—	—	—	—
4·4	5·41	1/2	1/2	—	8·8	10·4	—	14	14·8	—	—
<b>Isobuttersäure T = 100°, V = 100 cm<sup>3</sup>.</b>											
8·81	10·82	1	1	7·8	10	12·2	14	—	17·8	20·6	23·8
4·4	5·41	1/2	1/2	—	6	8	—	10	10·4	—	—

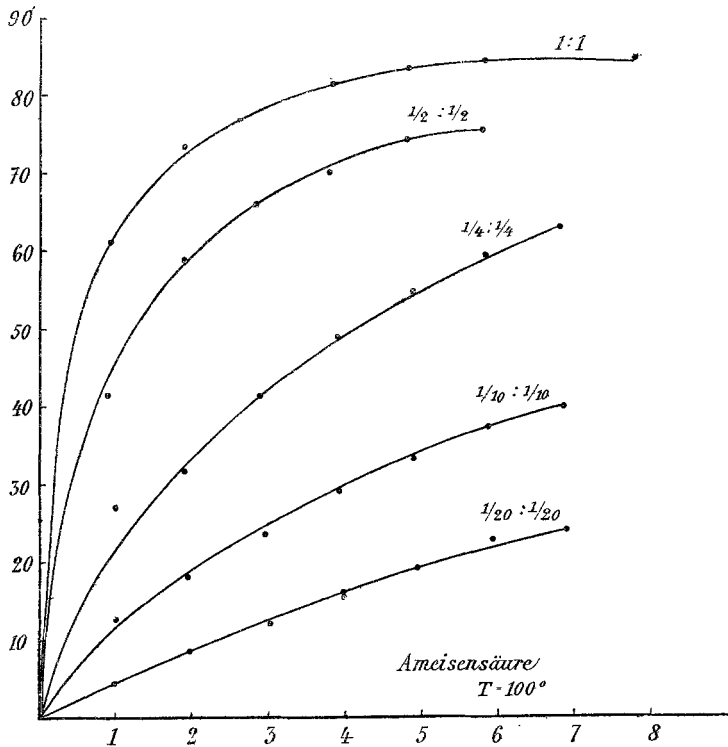


Fig. 4.

Das Reaktionsgemisch Buttersäure-Phenylhydrazin ist infolge öligem Abscheidens des Acylderivates bereits nach 3 Stunden zur weiteren Beobachtung ungeeignet.

Man bemerkt in den vorhergehenden Tabellen, welche Versuche mit äquivalenten Mengen enthalten, ein Ansteigen

der Werte für die umgesetzten Mengen mit der Konzentration, wie dies auch nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist (Fig. 4, 5, 6). Für die Ameisensäure ließ sich feststellen, daß sie noch in  $\frac{1}{20}$  normaler Lösung ( $= 0,23\%$ ) merklich

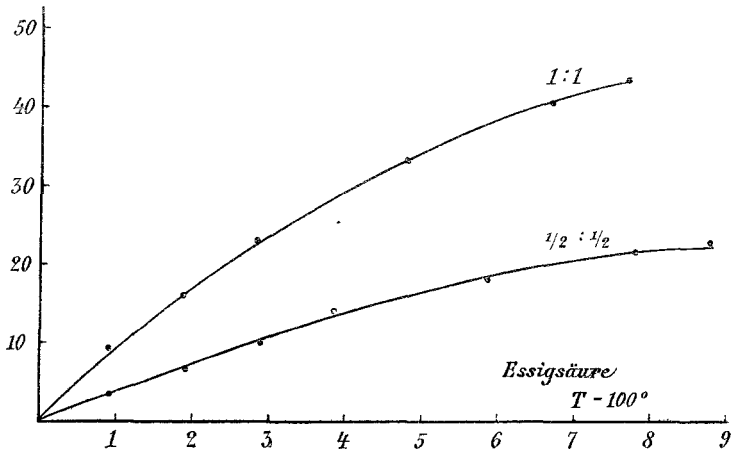


Fig. 5.

reagiert, während bei den übrigen Säuren in  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung nur einige Prozente verbraucht werden, was praktisch

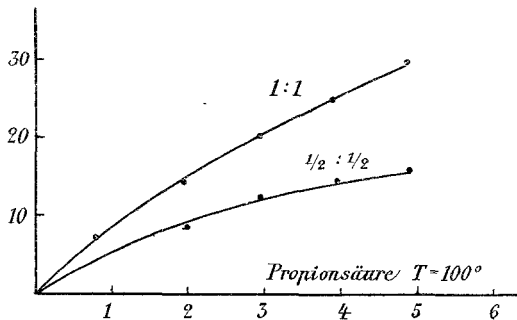


Fig. 6.

nicht in Betracht kommt, da man eine Abscheidung des Acylderivates nicht erhält.

Der Einfluß der Temperatur wurde bei der Ameisensäure studiert, und zwar in normaler und  $\frac{1}{2}$  normaler Lösung (Fig. 7 und 8). Die Versuche sind im Thermostaten bei 70°, im Wasserbad bei 100° und in gesättigter siedender Kochsalzlösung bei 107 bis 108° ausgeführt. Der Versuch bei 70° begegnet der

Schwierigkeit, daß die Löslichkeit des Formylphenylhydrazins ziemlich schnell mit fallender Temperatur abnimmt. Nun ist bei der angewandten Versuchsanordnung der Endpunkt der Untersuchung mit dem Ausscheiden des Acylderivates und mit der dadurch bewirkten Inhomogenität der Lösung gegeben. Daraus ist zu erklären, daß die Untersuchung bei 70° schon nach 4 Stunden unterbrochen werden mußte, während der

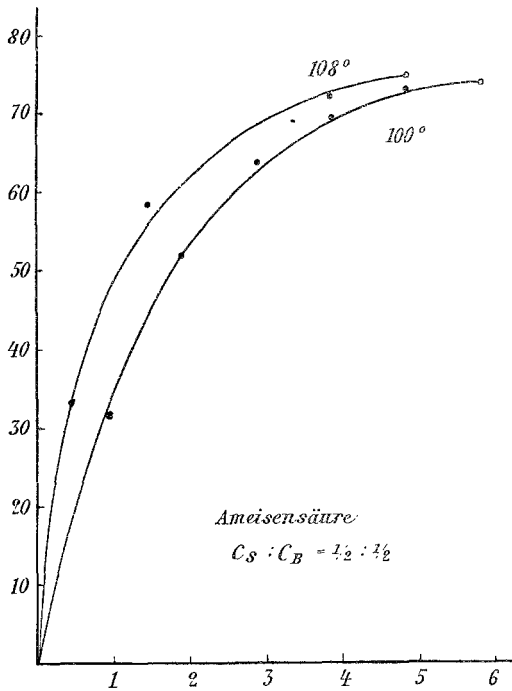


Fig. 7.

Versuch mit gleicher Konzentration bei 100° sich auf 6 bis 7 Stunden ausdehnen ließ. Gleichwohl hatten sich im ersten Falle nach 4 Stunden 50%, im zweiten nach derselben Zeit 81% Säure umgesetzt.

<i>T</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>C<sub>S</sub></i>	<i>C<sub>B</sub></i>	1	2	3	4	5	6
Ameisensäure <i>V</i> = 100 cm <sup>3</sup> .										
70°	4·6	10·82	1	1	14·7	29·9	—	50·2	—	—
100°	4·6	10·82	1	1	60·8	73·1	—	81·2	82·4	82·9



<i>T</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>C<sub>S</sub></i>	<i>C<sub>B</sub></i>	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	3	4	5	6
Ameisensäure $V = 100 \text{ cm}^3$ .										
108°	4·6	10·82	1	1	52·2	73·8	76·8	75·8	81·8	—
108°	2·3	5·41	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	33·5	58·9	63·8	71·9	74·2	—

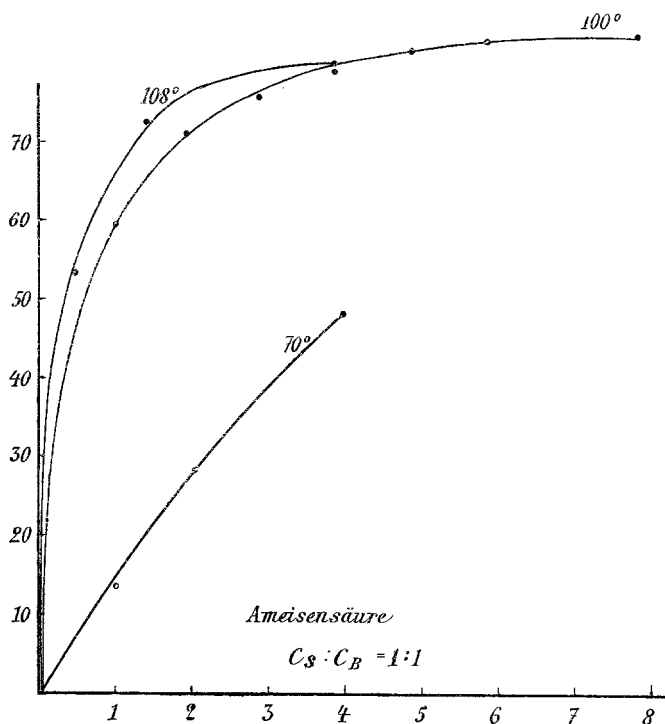


Fig. 8.

Bei den vergleichbaren Kurven findet man im allgemeinen einen analogen Verlauf. Es wäre nur zu bemerken, daß mit steigender Temperatur die relative Geschwindigkeit der ersten Stunde zunimmt. In ihrer Verlängerung streben die Kurven einem gemeinsamen Endpunkte zu. Daß dieser bei der Normalität 1, bei 100 und 108° schon nach 5 Stunden erreicht wird, ist wohl der durch die hohe Temperatur bedingten teilweisen Zersetzung des Phenylhydrazins zuzuschreiben. Der Vergleich der Werte bei 70 und 100° zeigt eine annähernde

Differenz im Sinne des Gesetzes der Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit mit je  $10^\circ$ .

Weiter wurde in die Untersuchung der Einfluß des Säureüberschusses gezogen. Die Konzentration der Säure wurde verdoppelt, während die der Base gleich gehalten wurde, entsprechend einem Molekularverhältnis von 1 Molekül Base auf 2 Moleküle Säure. Es war zu erwarten, daß der Säureüberschuß sich hauptsächlich bei der Reaktionsgeschwindigkeit geltend machen werde. Wenn zum Beispiel bei den Normalitäten 1 für Säure und  $\frac{1}{2}$  für Base 25% der Säure verbraucht sind, so ist die Normalität der Säure auf  $\frac{3}{4}$ , die der Base auf  $\frac{1}{4}$  gesunken, entsprechend 50% gebildeten Acylderivates, während bei Umsetzung von 25% Säure bei den Normalitäten  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{2}$ , also bei gleicher Konzentration von Säure und Base sich bloß 25% Acylderivat gebildet haben.

Mit dem erwähnten Molekularverhältnis wurden folgende Versuche angestellt:

S	B	$C_S$	$C_B$	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Ameisensäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
4·6	5·41	1	$\frac{1}{3}$	77	—	99·6	—	101·2	—	—	—
2·3	2·7	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	70·2	—	89·8	—	91·4	—	92·2	—
<b>Essigsäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
12	10·82	2	1	26·6	—	54·2	—	—	67	—	68·8
6	5·41	1	$\frac{1}{2}$	16·4	—	29·2	—	—	48·4	—	54·8
3	2·7	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	14	—	19	—	—	31·4	—	33·8
<b>Propionsäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
14·82	10·82	2	1	—	35·2	—	52	—	—	—	—

Die entsprechenden Figuren (Fig. 9, 10, 11, 12, 13) sind so angeordnet, daß sich stets die graphische Darstellung des Verlaufes der Reaktion mit äquimolekularen Mengen, neben derjenigen des Reaktionsverlaufes bei Säureüberschuß unter Bei-

behaltung der Konzentration der Base befindet. Die Kurve des Reaktionsverlaufes bei Säureüberschuß zeigt ein rasches Ansteigen der umgesetzten Mengen; in einzelnen Fällen wird in verhältnismäßig kurzer Zeit ein beinahe vollständiger Verbrauch der Base wahrgenommen.

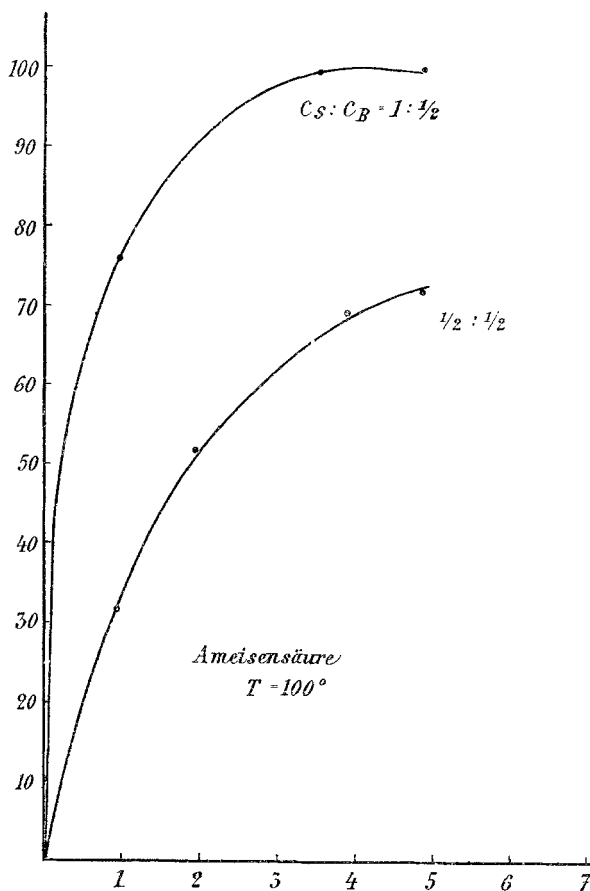


Fig. 9.

Daß sich hier andere Einflüsse geltend machen, als etwa der bloßen Vermehrung der Wasserstoffionen entsprechen würde, zeigt folgender Versuch: Zwei Kölbchen, enthaltend Essigsäure und Phenylhydrazin in den Normalitäten 1, wurden nebeneinander im Wasserbad erhitzt, wobei in einem der Kölbchen die Konzentration der H-Ionen durch Zusatz von

0.5 cm<sup>3</sup> 1/10 normaler Salzsäure vermehrt wurde. Die beiden Kurven verlaufen parallel (Fig. 14), nur sind die in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen bei Zusatz der anorganischen Säure geringer, obwohl deren Normalität nur etwa 1/2000 war.

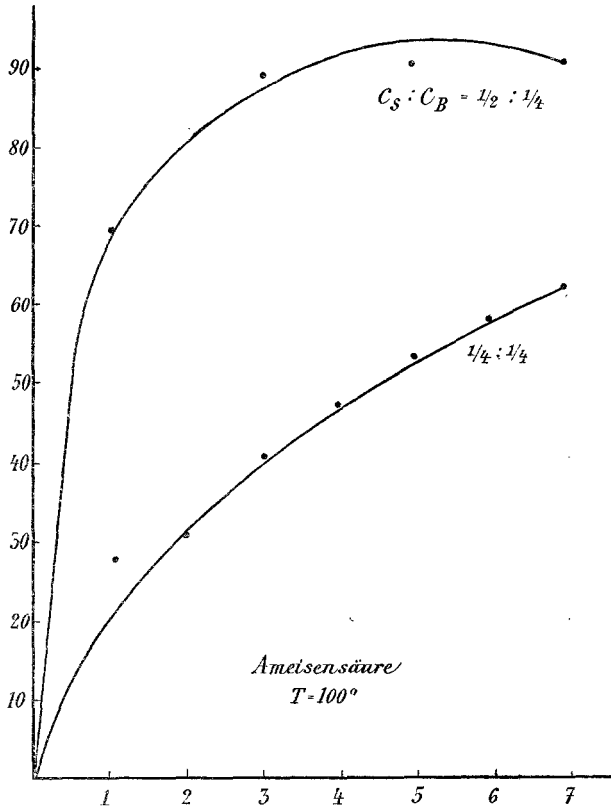


Fig. 10.

HCl 1/10 normal	S	B	C <sub>S</sub>	C <sub>B</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8
Essigsäure T = 100°, V = 100 cm <sup>3</sup> .												
0	6	10.82	1	1	10.5	17.5	22	27.5	31.7	—	38.3	40.7
0.5 cm <sup>3</sup>	6	10.82	1	1	7.6	13.3	19.5	—	28.1	—	34.7	35.9

Dieser Reaktionsverlauf wäre vielleicht dahin zu deuten, daß durch die Anwesenheit der Salzsäure die Ionisation der

schwächeren organischen Säure zurückgedrängt und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit herabgemindert wird. Aus dieser Erklärung würde gleichzeitig hervorgehen, daß die Anionen am Zustandekommen der Acylierung beteiligt sind. Ähnliche beschleunigende und verzögernde Einflüsse komplizierter Art sind bei Säurezusatz auch bei der Esterifikation und bei der Esterverseifung beobachtet worden. Auch Einflüsse vielleicht ähnlicher Art auf die Leitfähigkeit sind studiert worden.<sup>1</sup> Der

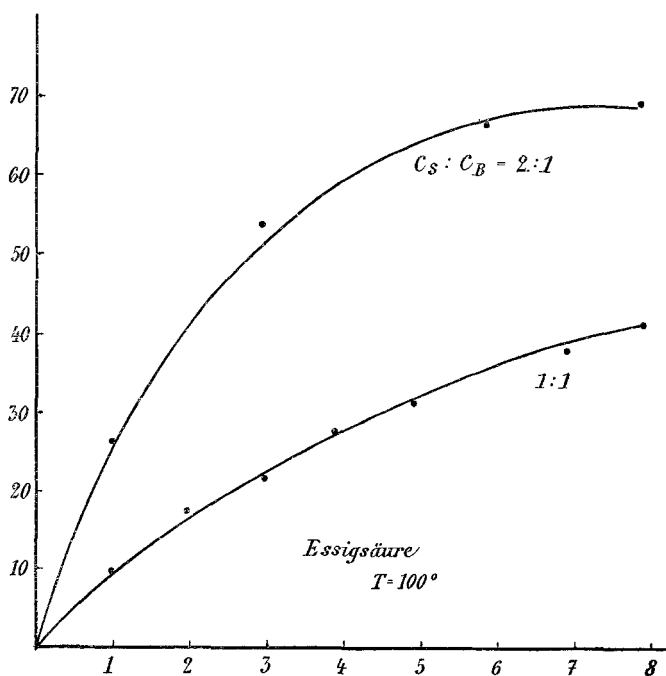


Fig. 11.

Einfluß der Salzsäure auf die Leitfähigkeit der Essigsäure ist bei einem Verhältnis von 1 : 500 sehr bemerkbar, bei 1 : 1000 noch meßbar. Es bleibt also auch bei der Acylierung bei Anwesenheit von Salzsäure die Möglichkeit bestehen, daß sich Reaktionen komplizierterer Natur, vielleicht verzögernd katalytischer Art, abspielen, die bei der vorliegenden, verhältnismäßig einfachen Versuchs- und Untersuchungsanordnung nicht erforscht werden konnten.

<sup>1</sup> Wakemann, Phys. Chem., 15 (1894), 178.

Versuche mit Oxalsäure, Malonsäure, Crotonsäure, Phenyl-essigsäure mißlingen, da sich deren Acylderivate teils in wässriger Lösung nicht bilden, teils nicht die nötige Wasserlöslichkeit besitzen.

Es erübrigt noch, einiges über die Ausführung der Versuche zu sagen.

Säure und Base wurden stets in den angegebenen Verhältnissen auf das entsprechende Volum mit Wasser verdünnt und je eine Versuchsreihe (gewöhnlich 3 bis 4 verschiedene

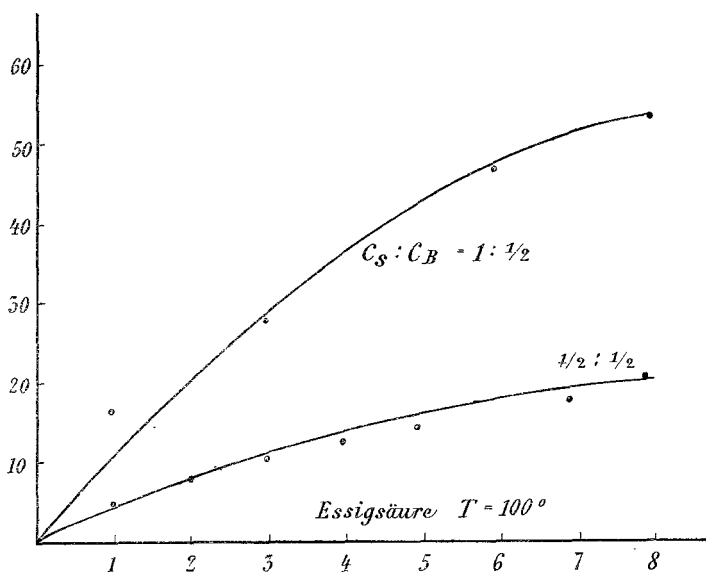


Fig. 12.

Konzentrationen derselben Säure) gleichzeitig in demselben Wasserbad am aufsteigenden Kühler erhitzt. Zu passenden Zeiten sowie jedesmal vor Beginn der Reaktion wurden je  $5 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches abpipettiert und mit  $\frac{1}{10}$  normaler Barytlösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. In den Fällen, wo das Ausscheiden des Acylderivates die weitere Untersuchung auf diese Weise verhinderte, wurde versucht durch Wägung des nach dem Erkalten abgeschiedenen Reaktionsproduktes annähernd die Grenze der Acylierung zu bestimmen. Doch sind die Werte sehr ungenau, da das überschüssige Phenylhydrazin sich nur durch mehrmaliges Um-

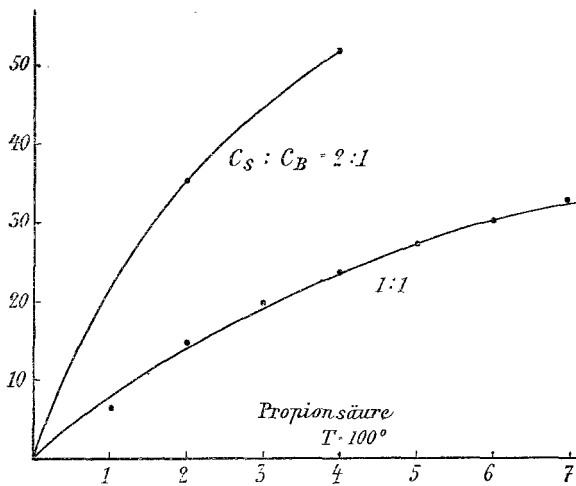


Fig. 13.

krystallisieren entfernen läßt, was bedeutende Substanzverluste zur Folge hat.

Die Versuche sind mehr approximativ und auf den Vergleich untereinander berechnet, da bei der Ausführung nicht

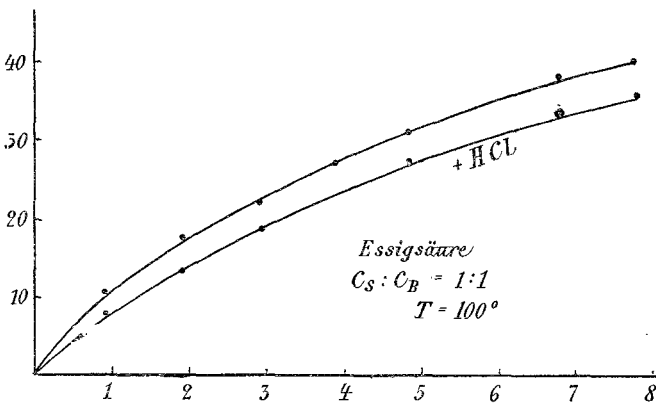


Fig. 14.

allen strengen Anforderungen entsprochen werden konnte, welche die physikalische Chemie an derartige Untersuchungen stellt. Auch wurden nicht in allen Fällen Anordnungen getroffen, um Schwierigkeiten, welche sich beim Versuch ergaben und mehr oder weniger große Fehler mit sich brachten, zu beseitigen. So wurde vor allem bis auf einen Versuch bei  $70^\circ$

nicht im Thermostaten gearbeitet. Die Schwankungen des Wasserbades betragen in einzelnen Fällen bis  $2^{\circ}$ . Doch kompensiert sich dieser Fehler annähernd, da sämtliche Reihen den gleichen Schwankungen ausgesetzt waren. Da stets heiße Flüssigkeit abpipettiert wurde, hätte das spezifische Gewicht derselben in Rechnung gebracht werden müssen. Auch dies unterblieb, da auch dieser Fehler einigermaßen durch die Volumsvergrößerung der heißen Pipette ausgeglichen wird. Die Schwierigkeit, daß sich Acylderivate in der Pipette ausschieden, konnte bis zu einem gewissen Grade durch Vorwärmen derselben vermieden werden. Andere Fehlerquellen brachten wohl die Umstände, daß sich das Phenylhydrazin bei längerem Erhitzen bei  $100$  oder  $108^{\circ}$  bereits etwas zersetzt und daß bei öfterem Öffnen der Kölbchen zum Zwecke des Pipettierens das Verdampfen des Reaktionsgemisches wohl nicht ganz im Verhältnis seiner Komponenten vor sich geht. Die größte Schwierigkeit brachte die Beobachtung des Farbenumschlages mit sich, da sich die Lösung offenbar durch die oben erwähnte spurenweise Zersetzung der Base bald gelb bis braun färbt. Auch durch Versuche mit anderen Indikatoren ließ sich dieser Übelstand nicht beseitigen. Die geringen Zeitschwankungen, dadurch verursacht, daß in einzelnen Fällen das Pipettieren infolge hartnäckigen Aufsteigens von Gasblasen im Kapillarende der Pipette längere Zeit in Anspruch nahm, haben wohl nur geringen Einfluß.

Da die Versuche sämtlich in Gegenwart von Acylderivat vorgenommen wurden und die Titration darauf beruhte, daß das Acylderivat im Gegensatz zum primär gebildeten Salz keine merkliche hydrolytische Spaltung zeigt, wurde folgender Versuch gemacht:

$4 \cdot 146$  g reines, bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Acetylphenylhydrazin wurde in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad gekocht, entsprechend der Vornahme der übrigen Titrationen mit etwas kaltem Wasser verdünnt und titriert. Es ergab sich ein Verbrauch von  $0 \cdot 5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normaler Barytlösung, entsprechend einer hydrolytischen Spaltung von  $0 \cdot 18\%$ , welche demnach mit sehr kleiner Geschwindigkeit verläuft. Dieser Fehler darf wohl bei der Titration unberücksichtigt



bleiben. Dagegen wird wohl bei höherer Säurekonzentration und längerer Dauer des Erhitzens, Neutralisation der Säure durch das Alkali des Glases eine gewisse Rolle spielen.

Schließlich ist noch ein Versuch anzuführen, welcher sich mit der Überprüfung der Voraussetzung befaßt, daß sich aus dem Salze, Phenylhydrazin + Säure, die Säure glatt durch Baryt verdrängen, das heißt neben Phenylhydrazin vollkommen austitrieren läßt.

50  $cm^3$  einer zirka doppeltnormalen Essigsäure wurden auf 100  $cm^3$  mit Wasser verdünnt und 5  $cm^3$  dieser Lösung wiederholt mit  $\frac{1}{10}$  normalem Baryt titriert. 50  $cm^3$  derselben Essigsäure wurden hierauf mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin versetzt, ebenfalls auf das Volum 100 gebracht und titriert.

Essigsäure	Verdünnt auf	Verbrauch an Baryt	Essigsäure	Phenylhydrazin	Verdünnt auf	Verbrauch an Baryt
50 $cm^3$	100 $cm^3$	50·28 $cm^3$	50 $cm^3$	10·88 g	100	50·23 $cm^3$
50 $cm^3$	100 $cm^3$	50·28 $cm^3$	50 $cm^3$	10·88 g	100	50·4 $cm^3$
—	—	—	50 $cm^3$	10·88 g	100	50·33 $cm^3$