

der überschüssig zugesetzte Schwefel durch Cadmiumnitrat niedergeschlagen und bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Aus der gut umgeschüttelten Flüssigkeit ist ein aliquoter Theil abzufiltriren, das Filtrat mit Salpetersäure anzusäuern und mit Calciumcarbonat zu neutralisiren.

In dieser Lösung kann das Chlor nach Mohr direkt titirt werden. Die ganze Procedur ist in einer halben Stunde beendigt.

53. H. Salkowski: Ueber den Schmelzpunkt und die Trennung von Gemischen von Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie zu Münster i./W.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aromatischen Säuren der Benzoësäurereihe, welche mein Bruder und ich unter den Producten der Fäulniss von Eiweisskörpern auffanden, wurden hierbei meistens zunächst in Gestalt eines Oeles erhalten, welches auch nach der Reinigung durch Destillation in vielen Fällen nicht seiner ganzen Masse nach erstarrte. Wir haben uns früher, als es noch den Anschein hatte, dass jede der angewendeten Eiweisssubstanzen entweder nur Phenylessigsäure oder Phenylpropionsäure liefere, gewöhnlich damit begnügt, die auskrystallisirte und abgepresste Säure zu untersuchen, den flüssigen Antheil dagegen, dessen Krystallisirbarkeit durch schwer zu beseitigende Verunreinigungen beeinträchtigt schien, zunächst nicht weiter berücksichtigt.

Nachdem sich in späteren Versuchen die oben angedeutete Voraussetzung als nicht zutreffend erwiesen hatte, war es von Interesse, das Verhalten von Gemischen der beiden genannten Säuren in Bezug auf ihren Schmelzpunkt, der den Analogieen zufolge niedriger liegen musste, als ihn die Berechnung aus den Schmelzpunkten der Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure nach Maassgabe des Mischungsverhältnisses ergeben würde, näher zu untersuchen, sowie eine Methode zur Trennung beider Säuren aufzusuchen.

Was den ersten Punkt betrifft, so fand sich die gehegte Erwartung vollkommen bestätigt, in der Weise, dass es Gemische beider Säuren giebt, welche bei Zimmertemperatur grösstentheils flüssig bleiben.

Vor Mittheilung der Versuchsergebnisse ist noch Folgendes zu bemerken. Da Mischungen von Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure

keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, sondern allmählich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, so wurde als »Schmelzpunkt« der Punkt der eben eintretenden völligen Verflüssigung der Masse angesehen. Zur Bestimmung desselben konnte die gewöhnliche Methode nicht angewendet werden, da die Beobachtung kleiner, noch nicht geschmolzener Substanzreste in den Capillarröhrchen sehr schwierig und unsicher ist. Ich fand es zweckmässig, die Schmelzung mit einer etwas grösseren Menge (annähernd 1 g) in dünnwandigen, unten rund geschmolzenen Glasröhren von circa 7 mm Weite vorzunehmen, die neben einem Thermometer in einem grösseren Becherglase mit Wasser sehr langsam angewärmt wurden, während das Wasser durch eine Rührvorrichtung in beständiger Bewegung erhalten wurde. Um übereinstimmende Resultate zu erzielen, muss durch öfteres Schütteln für eine möglichst gleichförmige Mischung der schmelzenden Masse, sowie dafür gesorgt werden, dass dieselbe keine grösseren Krystalle enthält, da diese zum Schmelzen in der durch Schmelzung des Uebrigen entstandenen Flüssigkeit oft längere Zeit gebrauchen, während welcher sich eine Temperatursteigerung über den richtigen Schmelzpunkt kaum vermeiden lässt. Man genügt diesem Erforderniss durch schnelle, mit starkem Schütteln verbundene Abkühlung der zuvor geschmolzenen Masse, wodurch sich nur feine Krystalle bilden. — Dass die in Betreff des »Schmelzpunktes« gemachte Annahme ihre Berechtigung hat, ergibt sich aus der beobachteten Regelmässigkeit der Schmelzpunktänderung mit veränderter Zusammensetzung, die sich am leichtesten aus der unten gegebenen graphischen Darstellung ersehen lässt. Ausserdem gewährte sie allein die Möglichkeit vergleichbarer Versuche, da Schätzungen des Grades der Schmelzung einer theilweise geschmolzenen Masse grosse Fehlerquellen einschliessen. Uebrigens stimmen die nach dieser Methode für die reinen Säuren erhaltenen Zahlen mit den vorhandenen Angaben über ihren Schmelzpunkt gut überein.

Die folgende Tabelle enthält in Columne III den oben definirten Schmelzpunkt, in Columne IV den Schmelzpunkt der aus den betreffenden geschmolzenen Gemischen beim Abkühlen auskrystallisirten und bei mässiger Zimmerwärme abgepressten Substanz. Auf eine Beschreibung des Aussehens der einzelnen Gemische verzichte ich und bemerke nur soviel, dass sie, je nachdem aus ihnen bei gewöhnlicher Temperatur Phenyllessigsäure oder Hydrozimmtsäure auskrystallisirt, mehr das blättrige Aussehen der ersteren oder das feinnadelige der letzteren zeigen. Man sieht nämlich aus Columne IV, dass aus den geschmolzenen Gemischen je eine oder die andere annähernd reine Säure auskrystallisirt, nur bei No. 5 und 7 zeigt sich eine Abweichung. Für No. 1 bis 3 sowie für No. 9 wurde die betreffende Schmelztemperatur nicht bestimmt, da sowohl aus den bei den benachbarten Nummern erhaltenen Zahlen, als aus dem Aussehen der betreffenden

Krystallisationen zweifellos hervorging, dass sie wesentlich aus Phenyl-essigsäure resp. Hydrozimmtsäure bestanden.

I. No.	II. Gehalt in Procenten an		III. ° Celsius	IV. ° Celsius
	Hydrozimmt- säure	Phenyllessig- säure		
0	0	100	77	—
1	10	90	71.5	—
2	20	80	65.5	—
3	30	70	58	—
4	40	60	50	75.5
5	50	50	39.5	64
6	60	40	26.5	73
7	70	30	27	37
8	80	20	33	48
9	90	10	41.5	—
10	100	0	47.5	—

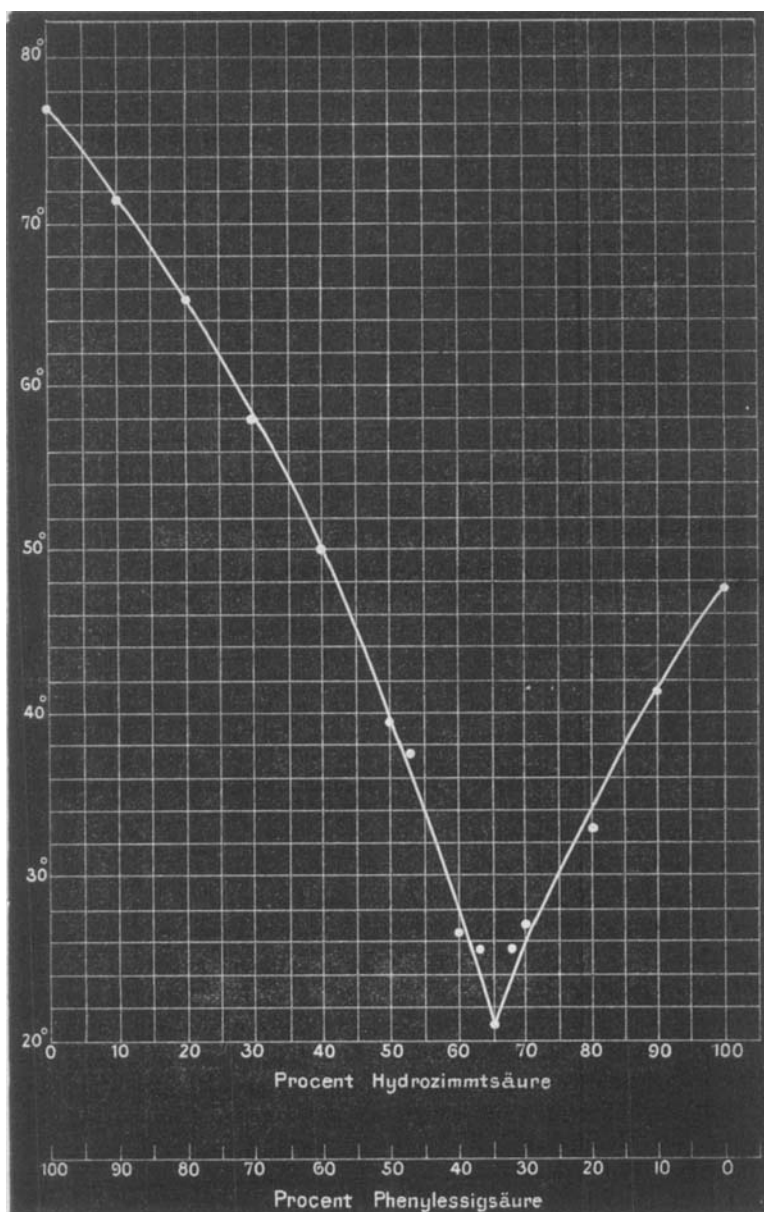
Es wurden dann noch die Schmelzpunkte eines Gemisches molekularer Mengen beider Säuren (entsprechend 52.4 pCt Hydrozimmtsäure und 47.6 pCt. Phenyllessigsäure) sowie, um dem Minimum der Schmelztemperatur, wenn möglich, noch näher zu kommen, die folgenden Mischungen untersucht:

Hydrozimmt- säure pCt.	Phenyllessig- säure pCt.	Schmelz- punkt
52.4	47.6	37.5°
37.5	62.5	25.5°
35	65	21°
32.5	62.5	25.5°.

Das Minimum scheint demnach bei dem Verhältniss 35 : 65 zu liegen.

Trägt man die Procentgehalte der Mischungen als Abscissen, die zugehörigen Schmelzpunkte als Ordinaten in ein Coordinatensystem ein, so ergibt sich folgende Curve: (siehe nachstehende Abbildung auf Seite 324).

Wie man sieht, schliessen sich die einzelnen Beobachtungen dem Lauf der Curve durchschnittlich gut an; die Abweichungen erklären sich wohl hinreichend aus der Schwierigkeit, die Schmelzpunkte solcher Gemische genau zu bestimmen.



Trennung beider Säuren von einander.

Aus den obigen Angaben über die Schmelzpunkte der aus den Gemischen beider Säuren bei partieller Krystallisation sich ausscheiden-

den Antheile (bei hinreichender Abkühlung erstarren die Mischungen selbstverständlich vollständig) ergibt sich, dass für die Trennung von dieser fraktionirten Krystallisation Gebrauch gemacht werden kann. So wurden aus 1.885 g eines Gemisches von 1.50 g Hydrozimmtsäure und 1.36 g Phenyllessigsäure (entsprechend den Molekulargewichten $C_9H_{10}O_2 = 150$, $C_8H_8O_2 = 136$; der Rest von 2.86—1.885 g diente zur [Schmelzpunktbestimmung] bei Zimmertemperatur eine Krystallisation erhalten, die nach dem Abpressen 0.385 g wog und bei 74° vollständig flüssig wurde, also dem Verlaufe der Curve nach etwa 95 pCt. Phenyllessigsäure enthielt (berechnet man mit Zugrundelegung dieser Zahl die Zusammensetzung des flüssig gebliebenen Restes im Gewichte von 1.50 g, so ergibt sich diese zu 0.530 g oder 34.7 pCt. Phenyllessigsäure und 0.970 g oder 65.3 pCt. Hydrozimmtsäure, entspricht also der Mischung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt).

Für die weitere Trennung habe ich bisher nur eine Methode versucht, welche sich auf das von Liebig¹⁾ für die Trennung der Fettsäuren angegebene Prinzip stützt und darin bestand, das mit Natronhydrat halb neutralisirte Gemisch im Dampfstrom zu destilliren. Nach vorhandenen Analogien war zu erwarten, dass sich unter diesen Umständen die Hydrozimmtsäure leichter verflüchtigen würde als die Phenyllessigsäure und dies bestätigte auch die Erfahrung. Da die Verflüchtigung sehr langsam erfolgt, so wurde zunächst nur eine kleine Quantität des Säuregemisches, nämlich jener flüssige Rückstand von 1.50 g angewendet. Die beiden, aus Destillat und Rückstand gewonnenen Antheile wurden nach der Wägung und event. Schmelzpunktbestimmung jeder für sich demselben Verfahren unterworfen u. s. w. Bei [der geringen Substanzmenge konnte der Process nur noch ein drittes Mal wiederholt werden; eine weitere Fortsetzung, sowie eine Wiederholung mit grösseren Mengen schien auch deshalb nicht lohnend, weil das umständliche und mühsame Verfahren wenig befriedigende Resultate gab. Aus obigem Quantum wurden auf dem beschriebenen Wege nur noch 0.070 g annähernd reine Phenyllessigsäure (Schmelzp. $70-71^{\circ}$) und 0.281 g reine Hydrozimmtsäure von Schmelzp. 47° (das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 41.7 pCt. Silber statt berechneter 42.0 pCt.) erhalten; alle andern Antheile hatten noch intermediäre Schmelzpunkte oder waren flüssig. Im Ganzen waren also aus 1.885 g des Gemisches 0.455 g Phenyllessigsäure und 0.281 g Hydrozimmtsäure isolirt worden.

Wenngleich also die Methode theoretisch richtig ist, so hat sie doch nur geringen praktischen Werth und da wir für unsere Zwecke eine andere (physiologische) Methode dienlich fanden, so habe ich in dieser Richtung keine weiteren Versuche angestellt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 355.

Annähernd schätzen lässt sich die Zusammensetzung eines Gemisches der beiden Säuren auch aus dem Schmelzpunkt, sofern dieser über 48° liegt; bei tieferen Temperaturen, welche an sich ein zweideutiges Resultat geben, könnte man die Frage, ob dieselben auf dem absteigenden oder aufsteigenden Ast der Curve liegen, durch Zusatz einer kleinen Menge Phenylelessigsäure entscheiden; wird dadurch der Schmelzpunkt erhöht, so enthält das Gemisch mehr, wird er erniedrigt, so enthält es weniger als 35 pCt. Phenylelessigsäure.

54. G. v. Knorre: Ueber die Wolframate von Baryum, Strontium und Calcium.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Wolframatn mit dem Verhältniss von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 (Laurent's Parawolframate) sind nur die Kalium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniumsalsze und einige Doppelsalsze näher untersucht, während die Kenntniss der meisten übrigen hierher gehörigen Salsze sehr mangelhaft ist.

Ich habe mich zunächst mit dem Studium der Baryum-, Strontium- und Calciumsalsze befasst.

Lotz¹⁾ beschreibt zwar schon ein Baryumsalsz $3\text{BaO}, 7\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ und ein Strontiumsalsz $3\text{SrO}, 7\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, da aber Scheibler²⁾ angiebt, dass man durch Fällen eines Erd- oder Metallsalszes mit Natriumparawolframat keine homogenen Körper erhält, so schien mir eine Wiederholung der Versuche wünschenswerth. —

Mischt man eine erwärmte Lösung von Natriumparawolframat ($\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{aq}$ resp. $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 28\text{aq}$) mit den erwärmten Lösungen der Chloride (oder Nitrate) von Baryum, Strontium oder Calcium und zwar in einem solchen Verhältniss, dass auf 7 Mol. WO_3 mehr als 3 Mol. BaO , SrO oder CaO kommen³⁾, so erhält man weisse Niederschläge, welche sich unter dem Mikroskop als homogen erweisen und welche die Zusammensetzung $3\text{RO}, 7\text{WO}_3 + x\text{aq}$ (resp. $5\text{RO}, 12\text{WO}_3 + x\text{aq}$) besitzen. Ist aber bei der Fällung Natriumparawolframat im Ueberschusse zugegen, so erhält man keine homogenen Körper.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 60.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 83, 295.

³⁾ Es ist zweckmässig, die Lösung des Wolframats in die Lösung der Erdmetallsalsze einzutragen.