

untere Stengelzone. Die Werte der mittleren und unteren Stengelzone liegen dicht beieinander. Da die Hauptaufgabe des Röstens in einem Abbau der Hauptvalenzketten des Pektins besteht, darf die längere Röstdauer der oberen Stengelzone auf ihren höheren Galakturonsäuregehalt und damit Pektingehalt zurückgeführt werden.

Wenn sich dieser Unterschied im Galakturonsäuregehalt der einzelnen Stengelzonen in der verschieden langen Röstdauer bemerkbar macht, so müßte es sich um einen unterschiedlichen Gehalt an leicht hydrolysierbarem Pektin handeln, das in den Mittellamellen des Bastparenchyms und den primären Membranschichten abgelagert ist, und gerade im Röstprozeß angegriffen wird. Zum Beweis stellten wir folgende Versuche an: 100 g jeder Stengelzone wurden in 1–2 cm lange Stücke geschnitten und mit  $\frac{1}{2}\%$ iger Milchsäure ausgekocht. Nach dem 10. Absud wurden die Stengelstücke bei 105° getrocknet und einer Galakturonsäurebestimmung unterworfen.

	% CO <sub>2</sub>	% Galakturonsäureanhydrid
Unteres Stengeldrittel .....	1,1	4,7
Mittleres Stengeldrittel .....	1,1	4,7
Oberes Stengeldrittel .....	1,1	4,7

Vergleichen wir die Galakturonsäurewerte vor dem Auskochen der Stengelteile mit denen nach dem 10. Absud in folgender Tabelle:

	% Galakturonsäureanhydrid	
	vor dem Auskochen	nach dem 10. Absud
Unteres Stengeldrittel .....	7,31	4,7
Mittleres Stengeldrittel .....	6,88	4,7
Oberes Stengeldrittel .....	8,17	4,7

## Der Mischschmelzpunkt unter dem Mikroskop

Von Prof. Dr. LUDWIG KOFLER und Dr. ADELHEID KOFLER

Aus dem Pharmakognostischen Universitäts-Institut, Innsbruck

Der Mischschmelzpunkt wird allgemein dazu verwendet, eine Substanz mit einer bekannten zu identifizieren. Ein unveränderter Schmelzpunkt der Mischung spricht für die Gleichheit der beiden Stoffe, ein tieferer unscharfer Schmelzpunkt für ihre Verschiedenheit. Mehr erwartet der Chemiker nicht von der Mischprobe. Seine Frage lautet dabei nur: Sind die beiden Substanzen identisch oder nicht?

Die Bestimmung des Mischschmelzpunktes unter dem Mikroskop gestattet nicht nur eine Entscheidung dieser Frage, sondern erlaubt darüber hinaus noch eine weitere Charakterisierung der unbekannten Substanz und ein systematisches Identifizieren. Denn unter dem Mikroskop läßt sich in einfacher Weise mit einer einzigen Bestimmung die eutektische Temperatur des Gemisches scharf feststellen.

Mischungen zweier Stoffe, die nicht isomorph sind und miteinander keine Molekülverbindung bilden, schmelzen bekanntlich unscharf und verflüssigen sich bei einer niedrigeren Temperatur als jede der beiden Komponenten. Der Beginn des Schmelzens liegt bei der eutektischen Temperatur, das Ende ist abhängig von dem Mischungsverhältnis und liegt zwischen dem Eutektikum und einer der beiden Komponenten.

Zur Bestimmung der eutektischen Temperatur werden nach dem Augenmaß ungefähr gleiche Mengen der beiden Komponenten am einfachsten zwischen zwei Objektträgern verrieben, eine kleine Menge des Pulvers auf einen anderen Objektträger gebracht und mit einem Deckglas bedeckt. Dieses mikroskopische Präparat wird auf dem Mikroschmelzpunktapparat erhitzt und unter dem Mikroskop beobachtet<sup>1, 2)</sup>.

Wenn die eutektische Temperatur erreicht ist, schmilzt ein Teil der Substanz zu Tropfen zusammen, die aber nicht klar sind, sondern Kristalltrümmer der überschüssigen Komponente enthalten. Je nach dem Mischungsverhältnis ist die Menge des bei der eutektischen Temperatur schmelzenden Teiles verschieden. Sind die beiden Komponenten genau im eutektischen Verhältnis innig gemischt, so schmilzt die ganze Substanz. Je weiter entfernt das Mischungsverhältnis vom eutektischen Punkt liegt, um so weniger Substanz

so sehen wir, daß der verschieden große Galakturonsäuregehalt der 3 Stengelzonen nach dem Auskochen auf den gleichen Wert von 4,7% abgesunken ist. Dieser Wert ist der gleiche, der auch nach dem Auskochen der Gesamtstengel von Stroh- und Röstflachs erhalten wurde. Der Mehrgehalt an Galakturonsäure in der oberen Stengelzone ist demnach leicht hydrolysierbares Pektin und muß im Bastgewebe, nicht in den Fasern deponiert sein.

### Zusammenfassung.

Flachspektin läßt sich sowohl durch direkte Nitrierung der Stengel als auch durch Nitrierung des isolierten Pektins in Nitropektin überführen. Die Molekulargewichte dieser Nitropektine liegen je nach der Art der Vorbehandlung des Pektins bzw. der Flachsstengel zwischen 5000 und 30000. Das Molekulargewicht des Röstflachspektins weist bedeutend niedrigere Zahlenwerte auf, d. h. die Galakturonsäureketten des Pektins werden durch die Röstorganismen abgebaut.

Interessante Zusammenhänge ergaben sich aus den Galakturonsäurebestimmungen an Stroh- und Röstflachs. Strohflachs enthält fast doppelt soviel Galakturonsäure wie Röstflachs. Die Differenz zwischen dem Galakturonsäuregehalt von Strohflachs ist diejenige Menge Pektin, die sich in den Mittellamellen des Bastparenchyms befindet und beim Röstprozeß durch fermentativen oder chemischen Abbau herausgelöst wird. Die restliche im Röstflachs verbleibende Pektinmenge ist durch gelinde Säurehydrolyse nicht angreifbar. Dieselbe Restpektinmenge erhält man auch durch die Säureauskochen des Strohflachses, die zur Darstellung der Pektine angewandt wird und die einer künstlichen Röste entspricht.

Herrn Professor Dr. F. A. Henglein danken wir auch an dieser Stelle für die fördernde Unterstützung dieser Arbeit.

Eingeg. 22. April 1940. [A. 63.]

schmilzt bei Erreichen der eutektischen Temperatur. Unter dem Mikroskop kann man aber selbst bei nur 2%igem Anteil einer Komponente deutlich den Beginn des Schmelzens bei der eutektischen Temperatur beobachten.

Diese Bestimmung läßt sich unter dem Mikroskop mit kleinsten Substanzmengen in wenigen Minuten durchführen. Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte ist gut, die Abweichungen betragen in der Regel nicht mehr als  $\pm 1^\circ$ . Durch diese Methode eröffnet sich eine fast unbegrenzte Möglichkeit zur Kennzeichnung und Identifizierung organischer Substanzen.

Unter anderem kann man Substanzen mit gleichem oder ähnlichem Schmelzpunkt leicht unterscheiden, wenn man sie mit geeigneten Testsubstanzen mischt und die eutektischen Temperaturen dieser Mischungen vergleicht, wie folgendes Beispiel zeigt. Die fünf Substanzen schmelzen bei 135° oder 136°, die eutektischen Temperaturen ihrer Gemische mit Phenacetin liegen zwischen 83° und 135°, die ihrer Gemische mit Nipagin zwischen 77° und 114°.

Schmp. °C	Substanz	Eutektische Temperatur °C des Gemisches mit	
		Phenacetin	Nipagin
135	Zimtsäure .....	98	99
135	Phenacetin .....	135	87
135	2,6-Dimethyl-pyron .....	91	77
135–136	Malonsäure .....	83	105
136	Sitosterin .....	115	114

Die Bestimmung der eutektischen Temperatur eines oder mehrerer Gemische macht bei vielen organischen Substanzen die zum qualitativen Nachweis üblichen, häufig unsicheren Farbenreaktionen überflüssig; auch die zur Charakterisierung einer Substanz vorgenommene Herstellung von Derivaten läßt sich häufig ersparen.

Wertvoll ist die Methode ferner für den Nachweis und die Charakterisierung von Substanzen, die infolge Zersetzung keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Hier kann man durch Mischen mit geeigneten Substanzen scharfe Eutektika

<sup>1)</sup> L. Kofler, Mikrochemie 15, 242 [1934]; diese Ztschr. 51, 703 [1938].

<sup>2)</sup> L. Kofler, Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Beiheft zur Ztschr. des VDOh Nr. 36 [1940]; Auszug diese Ztschr. 53, 167 [1940].

bestimmen. Z. B. zeigt das bei 283—285° unscharf unter Zersetzung schmelzende Strychnin folgende E. T.: Mit Coffein 203°, mit Theophyllin 232°, mit Carbanilid 221°, mit Anissäure 115°, das bei 175—176° unter Zersetzung schmelzende Lobelinhydrochlorid gibt mit Benzanilid eine E. T. von 135° und mit Veronal 151°.

Die eutektischen Temperaturen bilden somit eine Ergänzung und Vereinfachung der vor kurzem veröffentlichten Tabellen zur mikroskopischen Identifizierung organischer Substanzen<sup>2)</sup>. In diesen Tabellen sind die Substanzen nach ihren Schmelzpunkten geordnet und außerdem die besonderen Kennzeichen angegeben, die sich bei der Schmelzpunktmikrobestimmung offenbaren. Ferner ist bei den einzelnen Substanzen der Brechungsexponent der geschmolzenen Substanzen angegeben, der sich mit Hilfe einer Glaspulverskala von bestimmter Lichtbrechung im Anschluß an den Schmelzpunkt unter dem Mikroskop bestimmen läßt. Zur Identifizierung wird zunächst der Schmelzpunkt bestimmt, gleichzeitig werden die besonderen Kennzeichen beobachtet. Diese ergeben in vielen Fällen einen Hinweis, welche von den gleich oder ähnlich schmelzenden Substanzen vorliegt. Für die endgültige Diagnose und ihre Sicherung wird dann der Brechungsexponent der Schmelze bestimmt. Mit Hilfe der eutektischen Temperaturen wird unsere Methode nun noch weiter vereinfacht. Wir fügen in den Schmelzpunkttabellen bei jeder Substanz noch die eutektische Temperatur des Gemisches mit einer bestimmten anderen Substanz ein, z. B. mit Phenacetin für alle Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen 120° und 150° liegen. Auf diese Weise läßt sich unter den gleich und ähnlich schmelzenden Substanzen sehr rasch eine Auswahl treffen, die dann mit Hilfe der „besonderen Kennzeichen“ und des Brechungsexponenten auf eine einzige Substanz eingeschränkt werden kann. Mitunter genügen zur Identifizierung allein schon der Schmelzpunkt der Substanz und die eutektische Temperatur des Gemisches. Durch dieses neue Hilfsmittel läßt sich nach unserer Methode eine Identifizierung organischer Substanzen in noch kürzerer Zeit durchführen, als dies bisher möglich war.

Wenn die beiden Substanzen einer Mischung eine Molekülverbindung bilden, treten bekanntlich zwei Eutektika

auf. Es war daher zu erwarten, daß man bei unserer Arbeitsweise je nach dem Mischungsverhältnis einmal zuerst die Temperatur des niedrigeren Eutektikums, ein andermal nur die des höheren Eutektikums beobachtet. Dadurch ergäbe sich zur Wahrung der Reproduzierbarkeit die Notwendigkeit, die beiden Substanzen für die Mischung zu wägen, statt sie, wie oben angegeben, einfach nach dem Augenmaß zu gleichen Teilen zu mischen. Darauf gerichtete Versuche ergaben jedoch, daß in den meisten Fällen unter dem Mikroskop zunächst das niedrigere Eutektikum zur Beobachtung gelangt, auch bei Mischungsverhältnissen, die in der Nähe des höheren Eutektikums liegen. Nur bei Vorliegen eines sehr feinen Pulvers und einer innigen Mischung sieht man in letzterem Fall erst bei der Temperatur des höheren Eutektikums die ersten Schmelzvorgänge. Liegt ein etwas gröberes Pulver vor, so sieht man unter dem Mikroskop immer einige Stellen, an denen das niedrige Eutektikum schmilzt. Aber auch bei feinsten Pulvern tritt bei flüchtigen Substanzen durch Sublimationsvorgänge nicht selten eine Vergrößerung des Kornes ein, womit gleichzeitig eine teilweise Entmischung verbunden ist. So verändert sich z. B. ein feines Pulver einer entsprechenden Mischung von 1,2,4-Dinitrotoluol und Naphthalin, das im frisch gepulverten Zustand nur das höhere Eutektikum mit 57° erkennen ließ, nach 24 h derart, daß nun auch das untere Eutektikum von 54° beobachtet werden kann. Diese Versuche und Überlegungen bilden eine Erklärung für die rein empirisch unabhängig von mehreren Mitarbeitern gemachte Beobachtung, daß allerfeinstes Pulverisieren der Mischungen nicht nur überflüssig, sondern für die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte eher nachteilig ist.

Unter dem Mikroskop läßt sich auch das Ende des Schmelzens einer Mischung, d. i. der Punkt der primären Kristallisation, einfacher und rascher festlegen als nach den üblichen Methoden. Man kann dadurch in wenigen Stunden das Zustandsdiagramm eines binären Systems aufnehmen. Das Vorhandensein einer Molekülverbindung läßt sich durch Feststellung zweier Eutektika in wenigen Minuten erkennen. Darüber wird an anderer Stelle berichtet<sup>3)</sup>.

Eingeg. 13. Juli 1940. [A. 78.]

<sup>2)</sup> A. Kofler, Z. physik. Chem. Abt. B im Druck.

## RUNDSCHAU

### Auerforschungsstiftung.

#### Ergebnis des Preisausschreibens 1938.

Die Auerforschungsstiftung hatte im Juni 1938 zwei Preisaufgaben gestellt, von denen sich die eine auf eine Verbesserung des Auer-Gasglühlichtes, die andere auf das Auffinden eines technisch wertvollen Anwendungsgebietes für die bei der Aufbereitung von Monazitsand anfallenden Mengen von Lanthanverbindungen bezog.

Zu der ersten Preisaufgabe

Lichttechnische Verbesserung der Gelenuchte für gasförmige Brennstoffe

ist keine preiswürdige Arbeit eingegangen. Es konnte nur einer Einsendung zur Ermutigung eine Anerkennung in Höhe von 500 RM. zuerkannt werden.

Die Beteiligung an der Preisaufgabe Nr. 2

Für Lanthan oder Lanthanverbindungen ist ein neues wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden

war größer. Es ging eine Reihe von zum Teil recht guten Arbeiten ein.

Hier von wurde eine Einsendung mit einem Preis von 5000 RM. ausgezeichnet, und zwei Arbeiten erhielten Preise von je 1000 RM.

Einige weitere Einsendungen zu der gleichen Preisaufgabe erhielten wertvolle Anregungen, und es wurden in Anerkennung der geleisteten Arbeit vier Einsendern je 500 RM. zuerkannt und zwei Einsendern je 250 RM.

Außerhalb des Preisausschreibens gingen vier Einsendungen ein, die sich auf das Arbeitsgebiet von Auer von Welsbach bezogen. Hier von wurden zwei Gemeinschaftsarbeiten mit einer Anerkennung von je 500 RM. ausgezeichnet.

#### Preisausschreiben für 1940.

Die Auerforschungsstiftung hat den Zweck, Arbeiten auf dem Gebiete der seltenen Erden und den damit in einem sachlichen Zusammenhang stehenden weiteren Gebieten zu fördern. Der Vorstand der Auerforschungsstiftung hat in einer Sitzung im April 1940 beschlossen, für das Jahr 1940 vier Preisaufgaben bekanntzugeben.

Preisaufgabe Nr. 1:

Der Wirkungsgrad des Gasglühlichtes ist zu erhöhen (ausführlich veröffentlicht in „Chemische Fabrik“ Heft 17).

Preisaufgabe Nr. 2:

Die technischen Einrichtungen der bekannten Gasleuchten (einschl. der Glühkörper) sind zu verbessern (ausführlich veröffentlicht in „Chemische Fabrik“ Heft 17)

Preisaufgabe Nr. 3:

Für Thorium oder Thoriumverbindungen ist ein neues wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden. Ein gleichzeitig auf S. 417 dieser Zeitschrift erscheinender Bericht gibt eine Übersicht über die Kenntnis des Thoriums und seiner Verbindungen. Von diesem Bericht stehen Sonderdrucke in beschränkter Anzahl beim Sekretariat zur Verfügung.

Preisaufgabe Nr. 4:

Für Thorium ist ein schnellanalytisches Mikro-Bestimmungsverfahren zu finden, bei dem die Anwesenheit von anderen seltenen Erden nicht stört. (Eine Meßgenauigkeit von etwa 1 Gew.-% wird gefordert.) Die Schnellmethode soll gestatten, im Verlauf einiger Stunden eine, wenn auch nicht absolut genaue, so doch auf etwa 1 % des erzielten Wertes richtige Bestimmung von Thorium in Gegenwart der seltenen Erden und Phosphorsäure in Lösungen durchzuführen, wie sie beim Aufschluß von Monazitsand durch Schwefelsäure erhalten werden. Es kann sowohl ein Titrierverfahren als auch eine mikroanalytische Methode oder eine Bestimmung durch Sedimentierung mittels Zentrifuge oder dgl. angewandt werden.

Für die Lösung der ersten Aufgabe sind Preise in Höhe bis zu insgesamt 10000 RM., für die zweite Aufgabe bis zu insgesamt 5000 RM., für die dritte Aufgabe bis zu insgesamt 10000 RM., für die vierte Aufgabe bis zu insgesamt 2000 RM. ausgesetzt worden.

An dem Preisausschreiben sind alle Reichsbürger im Sinne der Nürnberger Rassengesetze teilnahmeberechtigt.

Die Bewerber behalten alle Rechte an ihrer Arbeit. Nicht ausgezeichnete Arbeiten werden spätestens innerhalb von 3 Monaten nach Verkündung des Ausschreibungsergebnisses zurückgegeben.

Der Stiftungsvorstand entscheidet über die Zuteilung von Preisen unter Ausschluß von Rechtsansprüchen.

Die Arbeiten, die noch nicht veröffentlicht sein dürfen, sind unter einem Kennwort einzureichen. Es sind ihnen in einem geschlossenen Briefumschlag, der außen das gleiche Kennwort trägt, Name und Anschrift des Verfassers beizufügen. (Satzungsgemäß können auch Arbeiten, die sich nicht mit der Lösung der vier genannten Aufgaben befassen, eingereicht werden, sofern sie dem Stiftungszweck entsprechen. Danach sollen die Arbeiten lebensnahe Wissenschaft sein und sich mit dem Gebiet der seltenen Erden