

1-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
Enzym allein 2 Stdn. bestrahlt (Fig. 6).

16a			16b			16c		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	27.6		1'	26.2		1'	26.0	
15'	15.6	0.2479	15'	15.9	0.2167	15'	15.7	0.2201
30'	11.0	0.3988	30'	9.8	0.4260	30'	10.1	0.4099
45'	9.0	0.4862	45'	7.0	0.5729	45'	6.6	0.5955
60'	8.2	0.5276	60'	5.4	0.6857	60'	4.7	0.7435
75'	7.9	0.5428						

1-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
Enzym allein 2 Stdn. bestrahlt.

17a			17b			17c		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	27.3		1'	26.9		1'	26.5	
15'	15.3	0.2516	15'	16.3	0.2175	15'	15.8	0.2201
30'	11.3	0.3888	30'	10.1	0.4249	30'	10.3	0.4125
45'	9.0	0.4829	45'	7.4	0.5611	45'	7.4	0.5539
60'	8.0	0.5327	60'	5.3	0.7041	60'	5.4	0.6902
75'	7.8	0.5440						

### 180. Karl Rast: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung im Schmelzpunktsapparat.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. März 1922.)

Die gewöhnlichen organischen Lösungsmittel zeigen fast alle für 1 Mol. im kg nur einige Grade Schmelzpunktsdepression. Im Campher wurde nun ein Lösungsmittel gefunden, daß sich durch eine so außerordentlich hohe Depression auszeichnet, daß es die Möglichkeit eröffnet, statt des Beckmann-Thermometers ein gewöhnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer zu benutzen und die Messung in einem Schmelzpunktsapparat vorzunehmen; durch die minimalen Mengen, die hierzu benötigt werden, nimmt die Methode den Charakter einer Mikromethode an.

Die Gefrierpunktsdepression des Camphers beträgt 40° für eine Normalität (1 Mol. im kg)<sup>1)</sup>. Die entsprechenden Zahlen sind ver-

<sup>1)</sup> Entnommen aus einem Diagramm (Landolt-Börnstein-Roth, 4. Aufl., S. 556), nachbestimmt zu 40°.

gleichsweise für Benzol 5°, für Eisessig 3.9°, für Wasser 1.86°. Da dem Campher außerdem ein beträchtliches Lösungsvermögen eignet, lassen sich von vielen Stoffen normale, von den allermeisten aber halb- oder viertelnormale Lösungen herstellen, die mit 20 bzw. 10° Depression sich noch recht genau messen lassen.

Die Arbeitsweise ist sehr einfach: Man schmilzt einige Milligramme Substanz mit der 10—20-fachen Menge Campher in einem sehr kleinen, mit Bichromat und Schwefelsäure gereinigten Proberöhrchen zusammen, nimmt von dem erstarrten Schmelzkuchen etwas mittels eines Mikrospatels<sup>1)</sup> heraus und nimmt davon den Schmelzpunkt.

Das Proberöhrchen wird auf der Wage in die Bohrung eines Korkes gesetzt. Nach dem Einwägen der Substanzen wird es durch einen Kork verschlossen, in den eine zugespitzte Stricknadel gesteckt ist. Durch Eintauchen in ein kleines Bad aus heißer Schwefelsäure oder Paraffin wird der Inhalt geschmolzen und gemischt. Dies dauert nur einige Sekunden. Die hierbei oben ansublimierenden Spuren Campher wurden anfänglich nach ihrer Entfernung zurückgewogen; doch zeigte sich, daß sie niemals einen meßbaren Fehler verursachen. Die Masse wird nun herausgestochen, wobei die eigentümliche Weichheit des Camphers sehr zustatten kommt, und auf ein Achat-schälchen oder Uhrglas gegeben. Man drückt nun ein dünnwandiges Schmelzpunktsröhrchen gegen die Körner und schiebt diese dann mittels eines Glasstäbchens hinab und drückt sie zusammen. Das Röhrchen wird nun in die seitliche Öffnung eines Schmelzpunktsapparates eingeführt oder besser 2 cm über der Substanz capillar ausgezogen und mittels der etwa 15 cm langen Capillare mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt.

Die Mischung beginnt schon weit unter dem Schmelzpunkt aus-zusehen wie tauendes Eis, um schließlich zu einer trüben Flüssigkeit zu werden, in der man mit Hilfe einer Lupe scharf ein zartes Kry-stallskelett sieht, das anfänglich die ganze Schmelze durchsetzt, bei langsamer Temperatursteigerung aber sich von oben her auflöst. Das Verschwinden der letzten Kryställchen am Boden bezeichnet den richtigen Schmelzpunkt.

Da es sich um Differenzbestimmungen handelt, ist es vollkommen überflüssig, Korrekturen für den herausragenden Faden vorzunehmen oder Normalthermometer oder Roth'sche Apparate anzuwenden, viel-mehr genügt das primitivste Schmelzpunktskölbchen. Dagegen ist die Form des Bodens des Schmelzpunktsröhrchens von Wichtigkeit. Der-selbe darf niemals spitz auslaufen, muß vielmehr innen halbrund sein, wie er stets wird, wenn man das Röhrchen in den Saum einer Flamme

---

<sup>1)</sup> Aus hartem Messingdraht durch Plattschlagen und Feilen leicht zu fertigen.

hält. Außerdem muß das Schmelzgut gut eingestampft werden und darf nicht höher als 1 mm sein. Bei spitzer Bodenform können nämlich vorhandene Luftblasen filtrierend auf die Schmelze wirken und über sich einen campher-reicheren Teil isolieren, der dann einen zu hohen Schmelzpunkt zeigt.

Anschließend seien einige Messungen angeführt. Wie man sieht, ist die Genauigkeit für die Entscheidung von Formeln mehr als genügend. Da eine Bestimmung samt der Wägung nur etwa 20 Min. beansprucht, erlaubt die Methode auch ein sehr rasches Arbeiten.

Bestimmungen in Campher, Schmp.  $174^{\circ}$ ,  $E = 40^{\circ}$ ;  $\Delta =$  Erniedrigung,  $M =$  Molekulargewicht.

1. Pikrinsäure, 11.2 mg in 100 mg =  $\frac{1}{2}$ .  
Ber.  $\Delta$   $20^{\circ}$ . Gef.  $\Delta$   $19.5^{\circ}$ .  
Ber.  $M$  229. Gef.  $M$  234.
2. Phenol-phthalein, 7.9 mg in 129.2 mg =  $\frac{1}{5}$ .  
Ber.  $\Delta$   $7.9^{\circ}$ . Gef.  $\Delta$   $8^{\circ}$ .  
Ber.  $M$  314. Gef.  $M$  310.
3. Acetanilid, 6.4 mg in 61.0 mg =  $\frac{1}{5}$ -n.  
Ber.  $\Delta$   $32$ . Gef.  $\Delta$   $31^{\circ}$ .  
Ber.  $M$  135. Gef.  $M$  139.
4. Naphthalin, 8.7 mg in 68.2 mg = 1-n.  
Ber.  $\Delta$   $39.7^{\circ}$ . Gef.  $\Delta$   $40^{\circ}$ .  
Ber.  $M$  128. Gef.  $M$  127.

Der verwendete Campher war natürlicher. Synthetischer läßt sich aber genau ebenso verwenden; natürlich muß aber bei jeder Camphersorte der ihr eigentümliche Schmelzpunkt zugrunde gelegt und daher ein für allemal bestimmt werden.

Es sei eine kurze Zusammenstellung des bisher auf dem Gebiete der Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung Geleisteten erlaubt. Pregl<sup>1)</sup> arbeitet mit einem komplizierten ebullioskopischen Apparat, dessen wichtigster Teil ein kostbares Mikro-Beckmann-Thermometer ist. Drucker und Schreiner<sup>2)</sup> arbeiteten eine Methode der Kryoskopie im Capillarröhrchen mit Temperaturmessung im Bad aus; als Lösungsmittel diente Wasser. Im Gegensatz zu Pregl verwendet eine kürzlich erschienene Publikation von Menzies<sup>3)</sup> ein selbstgemachtes Tensionsthermometer im Wert von einigen Pfennigen und erzielt damit eine Genauigkeit, die alle bisherigen ebullioskopischen Apparate mit einem Schlage weit überholt; man kann hier zum ersten Male

<sup>1)</sup> Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 167.

<sup>2)</sup> Drucker und Schreiner, Biol. Zentralbl. **33**, 99 [1913]; H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, 3. Aufl., S. 345.

<sup>3)</sup> W. C. Menzies, Am. Soc. **43**, 2314 [1921].

von Präzisions-Ebullioskopie sprechen. Mit Mikromengen begnügt sich allerdings diese Methode nicht, immerhin aber schon mit verminderten Mengen. Außerhalb dieser Entwicklungsreihe steht die Methode von Barger<sup>1)</sup>, deren Prinzip anfänglich als tensimetrisch angesprochen, später aber als osmotisch erkannt wurde<sup>2)</sup>. Sie bietet Vorteile besonders für die Wahl des Lösungsmittels; sie wurde modifiziert vom Verfasser<sup>3)</sup>.

Würzburg, 1. März 1922.

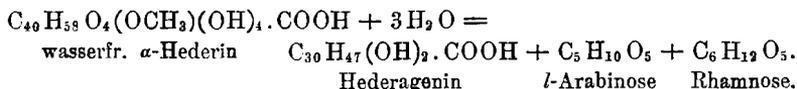
### 131. A. W. van der Haar:

#### Untersuchungen über die Saponine. (VII. Mitteilung.)

(Eingegangen am 27. Februar 1922.)

Weitere Studien am Hederagenin, auch in Verbindung mit Sterinen und sterin-artigen Körpern.

In der vorletzten Abhandlung<sup>4)</sup> wurde das chemisch rein erhaltene, krystallinische Saponin  $\alpha$ -Hederin, das ein chemisches Individuum darstellt, als eine Tetraoxy-methoxy-monocarbonsäure erkannt; sein Natriumsalz, sein Methylester und dessen Tetra-acetylverbindung wurden beschrieben und seine Spaltungsgleichung näher präzisiert:



In der letzten Abhandlung<sup>5)</sup> wurde von mir und A. Tamburello die Untersuchung des Hederagenins weiter studiert und von dieser Dioxy-monocarbonsäure von der Formel C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>(OH)<sub>2</sub>·COOH ein Diacetyl und ein Monoacetyl-hederagenin, das Natrium- und das Kaliumsalz, der Methylester, der Äthylester und deren Diacetylverbindung, eine Nitroverbindung des Methylesters, eine Dibromsubstitution des Methylesters, drei Dibromsubstitutionen des Hederagenins, das Säure-amid über das Säurechlorid dargestellt und beschrieben.

In einer früheren Abhandlung<sup>6)</sup> nun hatte ich das Hederagenin der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Strome unterworfen,

<sup>1)</sup> Barger, B. 37, 1754 [1904]; Barger, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden 8, 1 [1915]; Barger, Soc. 87, 1042 [1905].

<sup>2)</sup> Privatmitteilung. <sup>3)</sup> Rast, B. 54, 1979 [1921].

<sup>4)</sup> B. 54, 3142—3148 [1921]. <sup>5)</sup> B. 54, 3148—3158 [1921].

<sup>6)</sup> Ar. 250, 432 [1912]; Dissertation, Bern 1913, 122; Ar. 251, 659 [1913]; Pharm. Weekbl. 50, 29 [1913]; Bio. Z. 76, 315 [1916].