

Ein bewährter Mikroschmelzpunktsapparat.

Von **Gustav Klein.**

Vorstand des pflanzenphysiologischen Institutes der Universität Wien.

(Eingelangt am 21. Juni 1929.)

Schon wiederholt wurden Apparate konstruiert, die eine Schmelzpunktsbestimmung kleinster Substanzmengen bei mikroskopischer Betrachtung ermöglichen sollten. So das Erhitzungsmikroskop von WEBER¹⁾ und von CRAM²⁾. Die Apparate sind noch primitiv und müssen, wie angegeben, erst mit bekannten Substanzen geeicht werden, da die Thermometertemperaturen nicht mit den richtigen Schmelztemperaturen übereinstimmen.

Auch das SIEDENTOPF'sche³⁾ Erhitzungsmikroskop wäre für Mikroschmelzpunktsbestimmungen geeignet, ebenso das LEHMANN'sche⁴⁾ Ölbadmikroskop mit Gas- und elektrischer Heizung. Auch LOVITON⁵⁾ soll einen heizbaren Objektisch konstruiert haben. Eingebürgert hat sich keiner der genannten Apparate, über ihre Verwendbarkeit sind Urteile nicht zu finden.

In der neueren Literatur finde ich einen Apparat von FRIEDEL⁶⁾. Er besteht „aus einer kleinen, zweiteiligen Kupferdose von 55 mm Durchmesser und 8 mm Höhe, in der oben und unten zwischen Glimmerplatten die Heizwicklungen angeordnet sind. Thermometer und Präparat befinden sich im selben Hohlraum und es können sogar Temperaturen von mehr als 200° bis auf 1° genau eingehalten werden. Wegen der Höhe der Dose sind nur Vergrößerungen bis 150fach verwendbar“. Ferner einen Heiztisch für Mikroskope von ROBERTS⁷⁾. „Von den drei Ausführungsformen hat die erste etwa folgende Ausbildung: Zwei aufeinandergelegte starke Messingplatten bilden durch Ausnehmungen zwischen sich eine rechteckige, flache Kammer. Die Platten haben auf den beiden Längsseiten der Kammer Bohrungen mit Zu- und Ableitungen für eine Kühlflüssigkeit und in der Mitte ein Rohr, um der Kammer ein Gas, z. B. Helium, zuführen zu können. Auf der dem Rohre gegenüberliegenden Seite des durch die Platten gebildeten Gehäuses des Heiztisches befindet sich eine flache, rechteckige, in die Kammer führende Öffnung zum Einschleiben von zwei Glasplatten, die das Objekt einschließen. Die Führungen für die Objektträger werden von den Heizelektroden gebildet, die gegen das Gehäuse durch geblühte Glimmerplatten isoliert sind.“

Soeben erschien eine Mitteilung von A. NIETHAMMER⁸⁾, die sich, da unser Apparat^{9a)} für sie firmenmäßig noch nicht erreichbar war, einen Heiztisch baute. Die Substanz wird in einem Quarznäpfchen, das von der isolierten Heizspirale umgeben ist, geschmolzen. Die Temperatur wurde mittels Thermoelement bestimmt. Als Widerstand wurden zwei Glühbirnen verwendet. Angaben über erprobte Substanzen und deren Schmelzpunkte werden nicht gegeben.

Bei meinen histochemischen Arbeiten sowohl wie besonders bei der Aufarbeitung der geringen Substanzmengen im physiologischen Abfangversuch wurde das Bedürfnis immer drängender, für kleinste Substanzmengen, ja wenige mikroskopisch kleine Kriställchen die in der Chemie so grundlegend gewordene physikalische Konstante des Schmelzpunktes eindeutig zu bestimmen. Aus diesem Bedürfnis, und da eine bewährte Apparatur dieser Art nicht existierte, versuchte ich zusammen mit den optischen Werken C. Reichert (Wien) einen auf das Mikroskop adaptierbaren Schmelzpunktsapparat, der möglichst das ganze Schmelzpunktsbereich der organischen Stoffe umfaßt, zu bauen.

Als praktische, reinliche Heizquelle kam nur eine elektrische Heizspirale in Betracht, zur Temperaturablesung thermometrische und thermoelektrische.

Wiewohl sich letztere Methode bei Verwendung von Kupfer-Konstantan-Elementen recht bewährte, kamen wir aus Gründen der Kompliziertheit und bedeutenden Verteuerung des Apparates, der einfach und allgemein benützt werden sollte, ab.

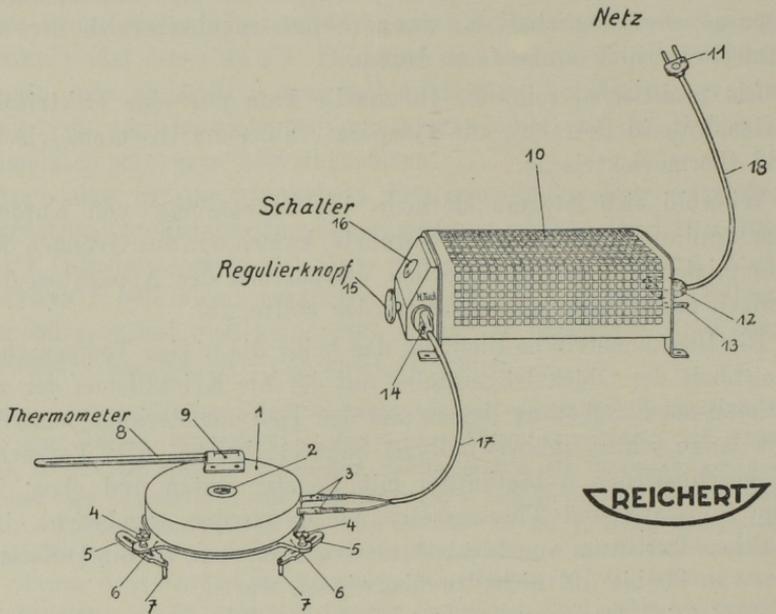
Die thermometrische Eichung, das heißt die nötige Temperaturgleichheit der Objektträgerstelle, auf der die Kriställchen der zu schmelzenden Substanz liegen, und der Thermometerkugel machte uns lange schier unüberwindliche Schwierigkeiten. Alle Versuche in geschlossener Asbestkapsel mit Fenster unten und oben, in dem Substanz und Thermometer, nebeneinander angebracht, im gleichen Luftraum angeheizt wurden, gingen fehl, da die Differenzen von 30 bis 40° nicht zu überwinden waren.

Schließlich führte die scheinbar unsichere Methode, Objekt und Thermometer außen auf die Heizkammer zu verlegen, nach empirischem Probieren zum vollen Erfolg.

Der Apparat hat im Laufe der Jahre manche Änderungen erfahren, wurde inzwischen mehrfach kurz publiziert^{9b)}, ^{9c)} und vielseitig angewendet^{10a)}, gelangt aber erst jetzt, nachdem er durch fünf Jahre von mir und meiner Schule erprobt und serienweise herstellbar und eichbar ist, zur endgültigen Publikation.

Der Apparat (siehe Abb.) stellt eine heizbare Metallkapsel dar, die auf jedes beliebige Mikroskop mit Hilfe zweier, verstellbarer Klammern an Stelle eines Kreuztisches, bzw. an Stelle der gewöhnlichen Objektklammern zu montieren ist, und hat die Größe

eines normalen Mikroskoptisches. Um eine Erhitzung des Mikroskoptisches und damit des ganzen Mikroskopes möglichst herabzumindern, liegt der Apparat nicht direkt auf, sondern steht auf drei Asbestfüßchen frei über der Platte. Auf einer metallenen Grundplatte, die durch eine Asbestplatte gegen Wärmeausstrahlung nach unten geschützt ist, ist zentral ein durch die Heizkammer greifender Metallzylinder montiert, ein offener Schacht, der in der Ebene



der Heizplatte durch ein Linsensystem abgeschlossen wird, das an Stelle des Beleuchtungsapparates des Mikroskopes als Kondensator die Beleuchtung des Gesichtsfeldes besorgt. In der Kapsel ist am Metallzylinder die Heizspirale mit Glimmerplatten so befestigt, daß sie, frei in der Heizkammer ausgespannt, bis fast den Kapselrand berührend, durch Strahlung und Luftheizung die Objektfläche gleichmäßig erwärmt. Durch zwei Steckkontakte, die seitlich an der Kapsel angebracht sind, ist die Heizspirale über den Regulierwiderstand am Lichtnetz anzuschalten. Die obere Fläche ist als Objektisch ausgebildet, besteht aus glatt poliertem Metall und trägt in ihrer Mitte den Kondensator, dessen Frontlinse in

der Ebene der Tischfläche liegt. Am oberen Rande der Tischfläche ist durch drei kleine Schrauben eine Metallhülse befestigt, in die das Thermometer so weit hineingeschoben wird, daß die Kugel völlig darin verschwindet, was durch einen am Thermometer eingeritzten Ring gekennzeichnet ist. Die Hülse ist so eng, daß das Thermometer genau hineinpaßt und überdies noch durch zwei federnde Teile der Hülse festgehalten wird. Dieser Anordnung gemäß zeigt also das Thermometer jene Temperatur an, die in der Hülse herrscht. Die Hülse liegt nun, und gerade das mußte empirisch erprobt werden, so gegen die Heizspirale, daß sie immer auf etwas höhere Temperatur gehalten wird als der Glaskondensator in der Mitte des Apparates, dessen Temperatur die des Gesichtsfeldes und also die des zu schmelzenden Objektes ist, die eben am Thermometer abgelesen werden soll. Um diese Differenz zwischen Gesichtsfeldtemperatur und Thermometertemperatur auszugleichen, werden zwischen den Objektisch und die Thermometerhülse eine bestimmte Anzahl von Metallplättchen zwischengeschaltet, deren Dicke und Zahl für jeden Apparat verschieden ist und eichungsmäßig festgestellt wird. Je nach der Stärke der Plättchen (und je nach ihrer Zahl) setzt jedes von ihnen die Temperatur der Thermometerhülse um 2 bis $\frac{1}{4}^{\circ}$ herab. Es werden nun so viele derartige Plättchen zwischengeschaltet, daß das Thermometer immer dieselbe Temperatur anzeigt, die im gleichen Augenblick auch das Kondensatorsystem, bzw. der Objektträger innehat. Auch dies wird eichungsmäßig festgestellt, und zwar so, daß eine Reihe von Substanzen mit eindeutig festgelegten und scharfen Schmelzpunkten geschmolzen wurden und das Thermometer mit Hilfe der Blechplättchen ebensolange verändert wird, bis es beim Schmelzen der bestimmten Substanzen die betreffenden Schmelztemperaturen anzeigt.

Der Widerstand, der dem Apparat vorgeschaltet ist, ist ein Heizdrahtwiderstand und besteht aus einem fixen, unveränderlichen Teil, der für Netzspannungen von 220, 150 und 100 Volt ganz oder teilweise eingeschaltet werden kann, indem der Steckkontakt der Lichtleitung an die für die betreffende Spannung am Apparat bezeichneten Kontakte angeschaltet wird. Vor diesem unveränderlichen Teil des Widerstandes ist noch ein zweiter veränderlicher Widerstand angebracht. Er besteht aus zwei Spulen, bzw. Wicklungen von Heizdraht von verschiedenen abnehmenden Stärken. Ein Schleifkontakt, der durch ein bequem am vorderen Ende des

Apparates angebrachtes Handrad leicht variierbar ist, gestattet mehr oder weniger Windungen des Widerstandes einzuschalten, so daß damit der Widerstand und durch ihn die Temperatur, beziehungsweise die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung im Apparat beliebig verändert werden kann. Die optimale Geschwindigkeit der Temperatursteigerung im Apparat wird erreicht, wenn man das Handrad so einstellt, daß der an ihm angebrachte Zeiger etwa in einem Winkel von 45° gegen die beiden Extremstellungen zu liegen kommt. Über dem Handrad ist ein drehbarer Schalter eingebaut, der die gesamte Apparatur ein- und auszuschalten gestattet. Seitlich ist an dem vorderen Ende des Widerstandes ein Steckkontakt angebracht, an dem der Schmelzpunktsapparat anzuschalten ist.

Die Beobachtung der zu schmelzenden Kristalle geschieht für gewöhnlich im durchfallenden Licht, also bei gewöhnlicher Mikroskopbeobachtung. Bei sehr schwach lichtbrechenden und wenig scharf konturierten Kristallen empfiehlt es sich, statt im durchfallenden Licht im auffallenden zu beobachten, da die Kristalle auf dunklem Untergrund hell leuchtend hervortreten. Das auffallende Licht wird einfach durch schiefe Beleuchtung mit einer gewöhnlichen Mikroskopierlampe von oben auf den Objektträger erzielt. Ein Opakilluminator kam für die verwendeten Vergrößerungen nicht in Betracht und hat sich auch nicht bewährt. Als Lichtquelle ist künstliches und natürliches Licht zu verwenden. Zur Feststellung der Zersetzungsprodukte ist die Anwendung möglichst konstanter Lichtquellen notwendig, da sich mit dem Licht auch die Zersetzungspunkte der Substanzen verändert darstellen.

Das mit dem Apparat erreichbare Temperaturintervall liegt zwischen 50 und 350° C, wobei wesentlich ist, daß nach einmaliger Eichung der Apparat für das weite Intervall von 300° die richtigen Temperaturen anzeigt. Die Objekte können mit Vergrößerungen von 30- bis 600mal (Obj. 5, Komp. Okul. 12) untersucht werden.

Ein Abschmelzen der Linsenkittung konnte mit Reichert-Mikroskopen nie beobachtet werden, ebensowenig ein Springen des Kondensors*).

*) Der Schmelzpunktsapparat samt Widerstand ist, eichungsmäßig geprüft, bei den optischen Werken C. Reichert, Wien, VIII., Bennogasse 24, vorrätig.

Der Apparat ist mit folgenden Substanzen geeicht:

Substanz	Literatur-Fp.	Gefundener Fp.
Chloralhydrat	57	57
Vanillin	81 — 81.9	81.5—82
α -Naphtol	96	96
Zimtsäure	133	133.5
Zitronensäure	153 —154	153.5
Weinsäure	168	168
Laktose	203.5	203.5
Querzit	234	234
Strychnin	268	272
Querzitrin	310	310

Methodik.

Herstellung des Präparates. Hat man chemisch reine Substanz zu prüfen, so wird diese auf einen gewöhnlichen Objektträger in feiner Form aufgetragen, verrieben oder aus einem Lösungsmittel aufkristallisiert und ein Deckglas aufgelegt.

Größere Kristalle schmelzen ungleich und verzögert. Für homogene Schichtdicke muß also Sorge getragen werden. Prinzipiell genügen 10 Mikrokriställchen (in einem Gesichtsfeld bei 120- bis 300facher Vergrößerung). Nur bei leicht flüchtigen Stoffen ist mehr Substanz nötig, wie später noch erörtert wird. Die Stoffe müssen auf jeden Fall vorerst im Chlorkalziumexsikkator (am besten schon am Objektträger, ohne Deckglas) getrocknet sein. Wasserhaltige Substanzen zerfließen weit vor dem Schmelzpunkt oder geben doch Wasser ab, in dem die Kriställchen dann schwimmen und verfrüht schmelzen. Bei unbekanntem Stoffen wird der Apparat langsam angeheizt und fortlaufend mikroskopisch beobachtet. Für manche Substanzen muß die Temperatur möglichst rasch emporgetrieben werden, was ja in der Literatur bemerkt ist oder fallweise erprobt werden muß. Alles übrige, besonders Trocknen bei höherer Temperatur im Trockenschrank, bezw. im Vakuum gilt wie für Makroschmelzpunkte.

Dies alles gilt auch für irgendwie analytisch isolierte Stoffe. Hat man aber auf dem Objektträger aus einem Gewebsschnitt herausdiffundierte und außerhalb kristallisierte Substanz, so muß das Gewebe vorerst entfernt werden, da es durch Verkohlungen stört. Auch dann beeinträchtigen die mitherausdiffundierten Stoffe (Gerbstoffe, Glykoside, Phenole usw.) das Feststellen eines reinen Schmelzpunktes der betreffenden Substanz.

Bei serienweisen Schmelzpunktsbestimmungen muß der Apparat nach jeder Bestimmung um etwa 100° unter den zu erwartenden Schmelzpunkt abgekühlt werden. Beim Abkühlenlassen um nur etwa 30° und darauffolgendem Anhitzen erhält man infolge nicht ganz gleichzeitigem Abkühlen von Heizfläche, Kondensator und Thermometer und noch weniger gleichmäßiger Temperatursteigerung dieser drei Zonen des Apparates nach Auflegen des kalten Objektträgers Fehler bis zu 10° .

Viele Stoffe lagern sich im Verlaufe der Temperatursteigerung zu anderen Kristallen um, die oft für die betreffende Substanz in Form und Farbe sehr charakteristisch sind. (Siehe Aminprodukte.^{10g}) Andere sublimieren in schönen Kristallformen von Objektträger auf das Deckglas (Prinzip des KEMPF'schen Sublimationsapparates mit minimaler Steighöhe) und schmelzen erst 10 bis 80° später. Sollten also Kristalle allmählich vom Objektträger verschwinden, muß man durch Heben und Senken des Tubus fortlaufend ihr Erscheinen auf dem Deckglas kontrollieren. Dieses Absublimieren hat sich zur Reinigung der Substanz aus Verunreinigungen oder Fraktionierung aus einem Substanzgemisch, bezw. aus Gewebsschnitten sehr gut bewährt^{10b}).

Hat man mehrere Substanzen beisammen, deren Sublimationspunkte weit genug auseinanderliegen (mindestens 30 bis 40°), so kann man durch langsames Anhitzen und Erhalten der Temperatur um den Sublimationspunkt der am niedrigsten sublimierenden Substanz diese fast quantitativ aufs Deckglas bekommen und durch Auswechseln dieses isolieren, worauf auf einem zweiten Deckglas die zweite Substanz fraktioniert erhalten werden kann usw. In unbekanntem Substanzgemischen gibt dieses ungleiche Absublimieren mit folgenden divergenten Schmelzpunkten die ersten Anhaltspunkte über die Stoffe, die man vor sich hat^{10g}).

Manche Stoffe sind aber so leicht flüchtig (z. B. Oxalsäure, Benzoëssäure, Nikotinsäure, Aldimethonprodukte, daß sie nach dem Sublimieren aufs Deckglas auch seitlich über die Deckglasränder abstreichen und verschwinden, noch ehe der Schmelzpunkt erreicht ist. In diesem Falle muß das Deckglas luftdicht abgeschlossen werden. Nach mannigfachen Versuchen, schnelltrocknende Stoffe zu finden, die bis 400° weder schmelzen noch sich zersetzen, wurde das durch Verwendung von Calciumcaseinat erreicht. Gepulvertes Casein (Casein puriss. Merck) wird mit warmem Wasser in einem Malerschälchen zu einem homogenen, dünnen Brei angerührt, dann

frische Kalkmilch solange zugerührt, bis eine dicke Masse entsteht, die vom Rührstäbchen nicht mehr abtropft. Diese wird dann in dünner Schicht ringsum auf die Deckglasränder aufgetragen, so daß sie nicht unter das Deckglas dringt (Deckglas etwas aufpressen), sondern darübergreift.

Das Präparat kommt in den Exsikkator. Die Masse erstarrt in wenigen Minuten, trocknet in etwa 30 Minuten und schließt absolut luftdicht. Beim Erhitzen treten keine Sprünge auf, die Masse wird um 200° gelbbraun, um 300° tiefbraun und hält wie Zement.

Schließlich geben manche Verbindungen keine scharfen Schmelzpunkte, sondern Zersetzungspunkte, die um etwa 5° schwanken. (Metallsalzverbindungen, Dinitro-*a*-Napholate, Flavianate, Reineckesalzverbindungen usw.) Die Bestimmung der Zersetzungspunkte von Amindinitro-*a*-naphtolaten^{10g}) hat sich uns glänzend bewährt.

Auch die Identifizierung einer Substanz durch gleichzeitiges Schmelzen mit der reinen Testsubstanz läßt sich eindeutig durchführen. Nur erhält man nicht wie bei der makroskopischen Bestimmung im Schmelzpunktröhrchen *M i s c h s c h m e l z p u n k t e*. Sind die Stoffe identisch, dann erhält man *e i n e n* Schmelzpunkt. Sind der untersuchte Stoff und die Testsubstanz nicht gleich, dann schmilzt jedes Kriställchen bei der ihm eigenen Temperatur. Nur wenn die Kristallmasse dicht liegt, schmelzen die Kriställchen der höher schmelzenden Substanz im Schmelzfluß der früher schmelzenden manchmal früher, als es ihrem Schmelzpunkt entspricht (Situation der makroskopischen Bestimmung angenähert). Richtige Mischschmelzpunkte erhält man nur selten, entweder bei richtigen Mischkristallen, die sich beim gemeinsamen Ausfällen oder Auskristallisieren gebildet haben, oder wenn die beiden Substanzen in verschiedenen Mischungsverhältnissen vorliegen. Zum Beispiel geben die Acetaldehyd-Methonverbindung (Fp: 139°) und die Formaldehyd-Methonverbindung (Fp: 187°) einen Schmelzpunkt von 151°, wenn von ersterem etwa das Fünffache vorhanden ist.

Man muß sich in den Apparat einarbeiten, wie in jede Mikroapparatur. Wir haben ihn im Laufe der Jahre bei sehr vielen Untersuchungen immer mehr bewährt und unentbehrlich gefunden.

Im folgenden gebe ich eine Tabelle von ausgewählten Stoffen und von Produkten, die wir im Verlaufe von eigenen Untersuchungen immer wieder schmelzpunktmäßig prüften.

A. Ausgewählte Substanzen:

Substanz	Sublimiert bei	Gefundener Fp.	Literatur- Fp.
Thymol	—	51	51.5
Cumarin	—	67	67
Dioxyaceton	—	73	68—75
Naphthalin	—	80	80
Brenzkatechin	—	107—110	104
Resorzin	—	113.5—115	118
Benzoessäure	—	121.5	121.4
Aucubin	—	130	130
Pyrogallol	—	133	133—133.5
Hydrochinon	—	148.5	169, 172
Salicylsäure	—	157.5	157
Chinasäure	—	169	169
Mannit	—	179	165—166
Coniferin	—	183	185
Zuckersäure	—	185	—
Saccharose	—	186.5	186
Salizin	—	200	201
Inosit	—	225	225
Fraxetin	195	228	227—228
Allantoin	—	231	231
Phloroglucin	—	233—235	219—220
Brenztraubensäuresemikarbazon	—	204—205	204
Brenztraubensäurephenylessig-Hydrazon	—	168	168

B. Alkaloide:

Substanz	Sublimiert bei	Gefundener Fp.	Literatur- Fp.
Angelikasäure ^{10e)}	—	45	45.5—45
Tiglinsäure ^{10e)}	—	65	64.5
Dibromveratrol ^{10e)}	—	83	83—84
Piperin ^{10m)}	—	129	128
Hydrastin ^{10d)}	—	132	132
Hygrin dinitro- α -naphtolat ^{10l)}	—	137	—
Pilocarpidin	—	138	—
Berberin	—	144	144
Veratrin Merck ^{10e)}	—	149—151	150—155
Opiansäure ^{10d)}	—	150	—
Echinopsin	—	158	152
Santonin	145	171	159.5—170
Hygrinsemicarbazid-HCl ^{10l)}	—	177	—
Veratrumssäure ^{10e)}	—	178	179.5
Ricinin ^{10f)}	150	200	202
Cinchonidin	—	205	206.5
Phenyläthylamin	—	205	—
Cevadin ^{10e)}	—	206	207.5
Pilocarpin	—	210	ca. 200

Substanz	Sublimiert bei	Gefundener Fp.	Literatur- Fp.
Piperinsäure ^{10m})	—	212	—
Trigonellin-HCl	—	215—218	260
Trigonellin, freie Base	—	218	218—220
Nikotinsäure (sublim. leicht weg)	—	232—235	228/29, 232
α -Naphthylamin-Xanthhydroloprodukt	—	240	—
Tyramin-HCl	260—270	—	268—270
Cadaverin-HCl	—	275	—
Putreszin-HCl	315	—	—

C. Stickstoffprodukte:

Substanz	Sublimiert bei	Gefundener Fp.	Literatur- Fp.
Cholin-dinitro- α -naphtolat	—	113	—
Colamintrinitrobenzoesäureprodukt	—	ca. 120	—
Lysiniscyanat	—	140—150	—
Colamin-dinitro- β -naphtolat	—	190	—
Glycocollisocyanat	—	190—195	190.5—191.5
Hydantoin hierzu	—	200	199—200
Dinaphtylharnstoff asymm.	—	210—217	192—193
Ornithinflavianat	—	234—235	Zsp.
Cystinisocyanat	180	225	—
Argininflavianat	—	258—260	258—260 Zsp.
Dinaphtylharnstoff symm.	—	298—300	293

D. Aldimethone^{10c}):

Substanz	Sublimiert bei	Gefundener Fp.	Literatur- Fp.
Oenantholaldimethonanhydrid	—	110	—
Crotonaldimethonanhydrid	112	120	—
Aldolaldimethonanhydrid	85	126	—
Oenantholaldimethon	88	135	—
Isovaleraldimethon	110	137	—
Acetaldimethon	96	139	139—140
Butylaldimethonanhydrid	120	141	—
Butylaldimethon	114	142	142
Isobutylaldimethonanhydrid	103	144	—
Propionaldimethonanhydrid	120	148	—
Isobutylaldimethon	120	154	—
Propionaldimethon	109	155	155
Isovaleraldimethonanhydrid	113	168	168
Glyoxaldimethonanhydrid	106	170	—
Formaldimethonanhydrid	116	171	171
Acetaldimethonanhydrid	122	173	173
Crotonaldimethon	135	180—183	183
Aldolaldimethon	145	185	170—172
Formaldimethon	103	187	187
Glyoxaldimethon	165	228	—
Glyoxylsäuredimethon	162	239	208—209

E. Dinitro-*a*-naphtolate^{10g}):

Substanz	Sublimiert bei	Zersetzungsp.	Literatur-Fp.
Triäthylamin	—	93	—
Tripopylamin	—	100	—
Diäthylamin	—	130	—
Dipopylamin	—	130	—
Allylamin	—	150	—
n-Butylamin	—	155	—
Di-i-Butylamin	—	155	—
n-Heptylamin	—	155	—
i-Propylamin	—	165	—
i-Butylamin	—	165	—
1-Amylamin	—	165	—
Aethylamin	—	170	—
Propylamin	—	170	—
Ammoniak	—	175	—
Dimethylamin	—	180	—
Methylamin	—	184	—
Trimethylamin	—	185	—
Dinitro- <i>a</i> -Naphtol	—	132 Fp.	132

F. Xanthidrolprodukte^{10k, i}):

Substanz	Sublimiert bei	Zersetzungsp.	Fp.
Allantoin	—	—	214
Thioharnstoff	180	—	220
Aethylidenharnstoff	230	230—235	—
Crotonylidenharnstoff	230	230—235	—
Acetdiureid	200	235	—
Dimethylolharnstoff	200	um 250	—
Monomethylolharnstoff	240	260	—
Formdiureid	235—260	um 260	—
Harnstoff	230	270	—
Xanthidrol	—	—	95—98

Literatur.

- 1) WEBER H. Naturf. Vers. Karlsruhe. 1912. II. 2. S. 125.
- 2) CRAM P. Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 954. 1912.
- 3) SIEDENTOPF, siehe EMICH, Methoden d. Mikrochemie, Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I. 3. 149.
- 4) LEHMANN O. Abderhaldens Handb. d. biol. Arb. Abt. III. Teil A. Heft 2. 146. (1922.)
- 5) LOVITON, siehe MAYERHOFER A., Mikrochemie d. Arzneimittel u. Gifte, Urban & Schwarzenberg. 1923. 1. 264.
- 6) FRIEDEL G. Revue d'optique 6. 34. 1927; Deutsche opt. Wochenschr. 26. 361. 1927; siehe auch: Zentral-Zeitung f. Opt. u. Mechanik 1928. Nr. 3. 30.

- 7) ROBERTS H. S. Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. Nr. 12. 162. 1927.
- 8) NIETHAMMER A. Mikrochemie, VII. Neue Folge. Bd. I. 223. 1929.
- 9a) KLEIN G. „Pflanzliche Histochemie“ in Fortschritte der Mikrochemie usw.
- v. G. KLEIN u. STREBINGER. Deuticke, 1928. S. 62 u. 65.
- 9b) KLEIN G. Histochemie im Dienst der Warenkunde. Verlag Poeschel, Stuttgart 1927. S. 125.
- 9c) KLEIN G. Praktikum der Histochemie. Verlag Springer, Berlin 1929. S. 13.
- 10a) KLEIN G. u. WERNER O. Biochem. Zeitschr. 168. 361. 1926.
- 10b) KLEIN G. u. PIRSCHLE K. Ebenda. 168. 340. 1926.
- 10c) KLEIN G. u. LINSER H. Diese Festschrift, S. 204.
- 10d) KLEIN G. u. SCHILHAB A. Österr. bot. Zeitschr. 77. 14. 1928.
- 10e) KLEIN G., HARNDLHOFFER E. u. TRÖTHANDL O. Ebendort. 77. 111. 1928.
- 10f) KLEIN G. u. BARTOSCH H. Ebendort. 77. 241. 1928.
- 10g) KLEIN G. u. STEINER M. Jahrb. f. wiss. Bot. 68. 601. 1928.
- 10h) KLEIN G. Planta. 7. 422. 1929.
- 10i) KLEIN G. u. TAUBÖCK K. Österr. bot. Zeitschr. 76. 195. 1927.
- 10k) TAUBÖCK K. Ebendort. 76. 113. 1927.
- 10l) KLEIN G. u. SOOS G. Ebendort. 78. 157. 1929.
- 10m) KLEIN G. u. KRISCH M. Ebendort. 78. 257. 1929.
- 10n) KLEIN G. u. POLLAUFG. Ebendort. 78. 251. 1929.
-