

186. Beiträge zur Bestimmung und Kenntnis der Molekular-Refraktion. I¹⁾

von M. Furter.

(1. XI. 38.)

Die systematische Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der von *L. Ruzicka* entdeckten vielgliedrigen Ringverbindungen²⁾ veranlasste uns vor mehreren Jahren, die Methoden, die zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Refraktion dienen, einer weitgehenden Neugestaltung zu unterziehen. Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Ermittlung der erwähnten Konstanten konnten hauptsächlich aus zwei Gründen unsern Anforderungen nicht genügen. Auf der einen Seite standen dem relativ grossen Materialbedürfnis der bekannten Methoden für genaue Messungen eine Reihe von damals schwer zugänglichen und daher nur in kleinen Mengen vorhandenen Substanzen gegenüber. Die für diese Zwecke bekannt gewordenen Mikromethoden hielten einer nähern Prüfung nicht stand und waren auf jeden Fall für die allgemeine Anwendung, wie wir sie fordern mussten, nicht geeignet. — Andererseits ergab sich ein weiteres Hindernis dadurch, dass die üblichen Methoden in der Verwendungsmöglichkeit stark beschränkt sind, weil Messungen oberhalb Raumtemperatur durch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten gehemmt sind. Durch die so bedingte Beschränkung auf Untersuchungsmaterial, das bei Zimmertemperatur in flüssiger Form vorliegt, entgeht nicht nur ein Teil der eingangs erwähnten, sondern der Hauptteil aller bekannten organischen Verbindungen der, oft wichtige Einblicke in die Konstitution gewährenden, Molekular-Refraktionsbestimmung.

Diese Lücke in der Messmethodik gab schon vor mehr als 40 Jahren *J. F. Eijkman*³⁾ Veranlassung zur Ausarbeitung von Methoden, die Bestimmungen der Refraktion und des spezifischen Gewichtes organischer Verbindungen bis gegen 140° erlaubten. Obschon diese Verfahren noch heute verwendet werden können und von uns anfänglich auch benützt wurden⁴⁾, so benötigen sie einen solchen Aufwand an Untersuchungsmaterial und an experimentellen Geschick, dass eine allgemeine Anwendung nicht in Betracht kommt, abgesehen davon, dass durch die Temperaturgrenze bei 140° sich immer noch ein Grosseil organischer Verbindungen den Messungen entzieht. Ähnliches ist von den Refraktometern nach *Pulfrich* und *Abbe* zu sagen, die beide mit Hilfe einer speziellen Temperiervorrichtung bis gegen 100° C verwendet werden können, wobei aber dauernder Gebrauch bei höhern Temperaturen den Instrumenten erfahrungsgemäss schadet.

¹⁾ Kurzreferat über Teile aus diesem Gebiet anlässlich der Versammlung der Schweiz. Naturforsch. Ges., Solothurn 1936. Verhandlungen d. S. N. G. 1936, S. 281.

²⁾ *L. Ruzicka* und Mitarb. *Helv.* **9**, 249 (1926) u. a. ³⁾ *R.* **13**, 13 (1894).

⁴⁾ *H. J. Boekenogen*, *Koolstofringen*, Diss., Utrecht 1930. *L. Ruzicka* und Mitarb., *Helv.* **13**, 1152 (1930); **14**, 1320 (1931).

Die uns gestellte Aufgabe erforderte deshalb zwei Bearbeitungsrichtungen, nämlich einerseits Schaffung von Methoden für die Bestimmung des spez. Gewichtes und der Refraktion mit kleinen Substanzmengen und andererseits Ausarbeitung der allgemeinen und einfachen Verwendungsmöglichkeit dieser Verfahren bis zu praktisch wünschbaren Temperaturen von etwa 300° C. Die Lösung der Aufgabe ist uns insofern gelungen, als die erwähnten Messungen mit den von uns vorgeschlagenen Methoden mit Substanzmengen von 10—30 mg für die Bestimmung des spez. Gewichtes, und 80 bis 100 mg für die Ermittlung der Refraktion, bei beliebigen Temperaturen zwischen 20 und 300° durchgeführt werden können. Durch gründliche Ausarbeitung der Methodik und der Apparate wurde erreicht, dass die Anforderungen an den Experimentierenden auf ein Minimum herabgesetzt sind. — Im Anschluss ergab sich dann die Notwendigkeit eingehende Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Molekular-Refraktion durchzuführen.

Die Mikrobestimmung des spezifischen Gewichtes¹⁾.

Die in den einschlägigen Publikationen und Lehrbüchern beschriebenen Mikro-, oder als solche bezeichneten Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes sind getrennt in zwei voneinander grundsätzlich verschiedene Ausführungsarten, die Schwebemethode²⁾ und die Pyknometermethode. Erstere eignet sich besonders zur Untersuchung von Mineralpulvern, ist aber vereinzelt auch für die Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten³⁾ benützt worden. Diese Methode, sowohl als der einmalig aufgetauchte Vorschlag, die Dichte durch Messung der Tropfengrösse unter dem Mikroskop zu berechnen⁴⁾, fallen für unsere Bedürfnisse ausser Betracht. Die Schwebemethode hauptsächlich aus dem Grunde, weil es schwerfallen dürfte, Flüssigkeitsgemische geeigneter Dichte für organische, feste Körper zu beschaffen, die kein Lösungsvermögen für dieselben aufweisen. Zudem kommt noch eine relativ grosse Ungenauigkeit und Unsicherheit aller dieser Methoden, besonders bedingt durch eventuell dem Untersuchungsmaterial anhaftende oder eingeschlossene Luftteile.

Im Gegensatz zur Schwebemethode zeichnet sich die Pyknometermethode durch sehr grosse Genauigkeit aus. Sie kann

¹⁾ Statt des Ausdrucks „spez. Gewicht“ wird im Laboratorium häufig die kürzere Benennung „Dichte“ als gleichbedeutend benützt. Streng genommen ist dies unrichtig, da die Dichte der Masse der Volumeneinheit gleichkommt. Dem allgemeinen Sprachgebrauche entsprechend verwenden wir im folgenden trotzdem ebenfalls die Bezeichnung Dichte für spezifisches Gewicht.

²⁾ A. F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, II. Aufl., S. 105, hier auch Literaturzusammenstellung; Klein-Strebing, Fortschritte der Mikrochemie, S. 164 (1928).

³⁾ Eunar Collander, *Protoplasma* 8, 440 (1929); C. 1930, I, 1333.

⁴⁾ Eugenie W. Blank, *Chem. Analyst.* 22, July 1933; C. 1934, I, 1524.

überall Verwendung finden, wo die Untersuchungssubstanz in flüssiger Form vorliegt. Da letztere Forderung bei unzersetzt schmelzenden Verbindungen leicht erfüllt werden kann, ist ihre Anwendung für unsere Untersuchungen gegeben. Sie ist infolge ihrer einfachen und sichern Handhabung ebenfalls der ähnlichen, mehrfach empfohlenen, aber weit komplizierteren volumetrischen Methode¹⁾ vorzuziehen. Bei Untersuchungen von festen Substanzen ist bei letzterer übrigens dasselbe zu sagen, wie bei der Schwebemethode. Hartnäckig anhaftende oder eingeschlossene Luftreste sind kaum zu eliminieren und können zu erheblichen Resultatfehlern führen.

Bevor auf einige wichtige bisher bekannt gewordene Mikro-Pyknometermethoden zur Bestimmung der Dichte eingegangen wird, soll an dieser Stelle der Begriff „Mikro“ für diese Art von Analyse näher umschrieben werden. Bei Durchsicht der einschlägigen Literatur stösst man diesbezüglich auf stark abweichende Auffassungen. Während in der neuesten Auflage von *Pregl's* „Organische Mikroanalyse“²⁾ die Einfüllpyknometer für die Mikropolarisation nach *Emil Fischer* ein Fassungsvermögen von 120 bis 220 mg H₂O aufweisen und ausdrücklich zur Bestimmung der Dichte von „kleinen Substanzmengen“ empfohlen werden, bezeichnen *E. Oliva* und *F. González Nuñez*³⁾ ein solches mit ca. 450 mg Wasserinhalt als Mikropyknometer. Andererseits ist von *G. R. Clemo* und *A. McQuillen*⁴⁾ ein Mikro-Pyknometer für Spezialzwecke mit 2—3 mg Wasserinhalt und von *E. S. Gilfillan* und *M. Polanyi*⁵⁾ sogar ein ähnliches Instrumentchen für nur 10⁻⁵ bis 10⁻² mg Flüssigkeit beschrieben worden.

*F. Emich*⁶⁾ hat seinerzeit den Vorschlag gemacht, die Bezeichnungen Milligramm- und Centigrammverfahren einzuführen, wobei Substanzmengen bis zu 10 mg, bzw. 10—90 mg zugrunde liegen. Diese Art der Unterteilung hat sich wenig eingebürgert. Allgemein treffen wir immer wieder für kleine Mengen bis zu etwa 30 mg die Bezeichnung Mikro- und für etwas grössere Einwaagen bis zu etwa 80 mg Halbmikroverfahren⁷⁾ was uns auch in bezug auf Dichte- und Refraktionsbestimmungsmethoden, als richtig erscheint.

Ein erstes Pyknometer für kleine Substanzmengen wurde von *E. Wartenberg*⁸⁾ im Jahre 1909 beschrieben. Ihm folgte ein ähnliches Pyknometer von *E. Fischer*⁹⁾. Es ist dies ein dilatometerartiges Gefäss, das hauptsächlich als Beihilfe zur Mikropolarisation gedacht ist.

¹⁾ Über volumetrische Methoden für Mikrobestimmungen des spezifischen Gewichtes sind u. a. folgende Veröffentlichungen erschienen: *Earle R. Caley*, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **2**, 177 (1930). *W. Ssyromjatnikow*, *Mineralnoje Ssyrie* (russ.) **5**, 909 (1930); *C.* **1931**, I, 1135. *Eugenie W. Blank* und *Mary L. Willard*, *J. Chem. Educat.* **10**, 109 (1933). *H. Hauptmann* und *G. E. R. Schulze*, *Z. physikal. Ch.* [A] **171**, 36 (1934), benützen die Methode von *A. Sapper*, *Z. anorg. Ch.* **203**, 307 (1932) für ihre Mikrobestimmung.

²⁾ *Pregl-Roth*, O. M., IV. Aufl. **302**, 307 (1935).

³⁾ *An. Soc. cspañ. Fisica Quim.* **31**, 68 (1933); *C.* **1933**, I, 3742.

⁴⁾ *Soc.* **1935**, 1220.

⁵⁾ *Z. physikal. Ch.* [A] **166**, 254 (1933).

⁶⁾ *F. Emich*, *Lehrbuch für Mikrochemie* (L. M.), 2. Aufl. 1926.

⁷⁾ *A. A. Benedetti-Pichler*, *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **7**, 207 (1935), gibt als oberste Grenze für qualitative und quantitative Mikroanalyse 50 mg an.

⁸⁾ *B.* **42**, 1126 (1909).

⁹⁾ *B.* **44**, 129 (1911).

In der ersten Auflage seines Lehrbuches: „Die organische Mikroanalyse“ beschreibt *F. Pregl*¹⁾ eine Auswaschpipette mit 0,15 cm³ Inhalt, die pyknometerartige Form aufweist und auch zur Dichtebestimmung verwendet werden kann. Es ist dies dieselbe Form, wie sie in der neuesten Auflage *Pregl-Roth* (l. c.) mit Inhalt von 0,12—0,22 cm³ zur Dichtebestimmung empfohlen wird. Diese sogenannte Präzisionswägepipette hat die Form einer verkleinerten Pipette mit kapillarer Aufsaugspitze, kugelige Erweiterung und oberhalb derselben kapillarer Verjüngung mit Strichmarke. Zur Messung muss der Flüssigkeitsmeniskus nach bekannter Methodik²⁾ genau auf die Marke eingestellt werden. Das Volumen bis zur Marke wird mit Wasser und Quecksilber bestimmt.

*M. Nicloux*³⁾ hat die von *Cornec* und *Cottet*⁴⁾ angegebene automatische Auswaschpipette für Mengen von 0,05 bis 0,2 cm³ benutzbar gefunden. Dichtebestimmungen, die damit ausgeführt wurden, zeigen übereinstimmende und gute Werte. An Stelle der Marke der *Pregl*'schen Pipette, der sie in der Grundform ähnlich ist, ist hier eine kugelige Erweiterung angebracht. Durch den unvermittelten Übergang der Kapillare zur Kugel wird der durch die Kapillarwirkung von selbst aufsteigende Flüssigkeitsmeniskus automatisch zum Stillstand gebracht.

Über ältere, teilweise nur für Spezialzwecke, insbesondere für Blutuntersuchungen, und oft auch nur einmalig verwendete Methoden, vergleiche man die entsprechenden Referate in „Fortschritte der Mikrochemie“, wo sich auch die dazu gehörige Literaturzusammenstellung findet⁵⁾.

Von den in letzter Zeit bekannt gewordenen Dichtebestimmungsmethoden für kleine Substanzmengen sind besonders drei der oben erwähnten hervorzuheben. Das nach unserer Definition nicht unter die Bezeichnung „Mikro-Pyknometer“ fallende von *Oliva* und *F. González Nuñez* speziell aus dem Grunde, weil es sich nach dem Zentralblattreferat (die Originalzeitschrift war nicht zugänglich) höchst wahrscheinlich um eine Neuerscheinung des Pyknometers von *J. F. Eijkman* handelt. *E. S. Gilfillan* und *M. Polanyi* haben zur Untersuchung des Isotopenverhältnisses des Wassers eine kombinierte pyknometrische hydrostatische Mikrodichtebestimmungsmethode beschrieben, die einen Messbereich von 10⁻⁵ bis 10⁻² mg umfasst. Das Verfahren eignet sich nur für den angeführten Spezialzweck und weist nach Angabe der Verfasser noch unangeklärte Unstimmigkeiten auf.

Zum Nachweis der Dichte-Differenz von Benzol (C₆H₆) und solchem, dessen Wasserstoffatome aus schwerem Wasserstoff bestehen (C₆D₆) arbeiteten *G. R. Clemo* und *A. McQuillan* (l. c.) eine beachtenswerte Methode aus. Als Pyknometer verwendeten sie eine 15 mm lange dickwandige Kapillare. Diese weist beidseitig Öffnungen von 0,004 mm auf und erweitert sich in der Mitte auf einen Durchmesser von 0,4 mm. Inhalt 2 bis 3 mg Wasser. Es werden Angaben gemacht über die Handhabung, wobei naturgemäss äusserste mikrochemische Reinlichkeit die ausschlaggebende Rolle spielt. Obschon das Arbeiten mit diesem Instrumentchen sich nicht sehr einfach gestaltet, dürfte es zur Messung der Dichte von ganz kleinen Flüssigkeitsmengen, allerdings nur bei Raumtemperatur, einzig in Frage kommen.

Eine wirklich einfache und allgemein anwendbare Mikrodichtebestimmung, wobei besonders auch die Anwendungsmöglichkeit bei höheren Temperaturen hervorgehoben sei, ist anscheinend bis heute nicht bekannt geworden. Ein entsprechendes Bedürfnis liegt bestimmt vor, wenn man bedenkt, dass speziell für den Organiker das spez.

¹⁾ O. M. 104, 1. Aufl. 1916. Das von *F. Pregl* angegebene Instrument entspricht ausser im Volumen genau dem von *J. F. Eijkman* beschriebenen Pyknometer, R. 13, 13 (1894).

²⁾ Vgl. z. B. *H. Meyer*, Anal. und Konst.-Ermittl. org. Verb., 5. Aufl. 78, 1931.

³⁾ Bull. Soc. Chim. biol. 7, 753 (1925).

⁴⁾ Bl. [4] 35, 682 (1924).

⁵⁾ *Klein-Strebinger*, F. M., S. 150, 164 (1928).

Gewicht nicht nur zur Charakterisierung und Identifizierung eines Körpers in Frage kommt, sondern dass damit und in Verbindung mit andern Konstanten, wichtige Einblicke in das Wesen der Verbindungen getan werden können. Ich erwähne beispielsweise nur die Bestimmung der Molekularrefraktion, des Molekularvolumens, der optischen Drehung und des Parachors als Grössen, zu deren Berechnung die Dichte benötigt wird.

Die Voraussetzungen für die Mikrobestimmung des spez. Gewichtes, besonders was die Genauigkeit anbetrifft, bedürfen einer besondern Würdigung. Zu diesem Zwecke soll als Beispiel die Bestimmung der Molekular-Refraktion M_D herangezogen werden. In Tabelle 1 ist die Fehlerberechnung für die M_D -Werte unter der Voraussetzung einer Dichte- bzw. Refraktionsänderung von $\pm 0,001$ durchgeführt. Für die Zusammenstellung wurden eine Reihe von organischen Verbindungen mit möglichst differierender Konstitution, extremen Werten der Dichte (Refraktion) und verschiedenem Molekulargewicht herangezogen.

Tabelle 1.

Substanz	Mol.-Gew.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	Fehler in	
					d_4^{20} von $\pm 0,001$	n_D^{20} von $\pm 0,001$
					verursachen Fehler in M_D^{20} von:	
Pentan . . .	70,0	0,634	1,538	25	0,04	0,06
Chloroform . .	119,4	1,500	1,446	21	0,02	0,04
Anisol	108,0	0,988	1,515	33	0,03	0,06
Amylacetat . .	130,1	0,866	1,402	36	0,04	0,07
Naphtalin . .	128,0	1,152	1,582	37	0,03	0,05
Bromanilin . .	172,0	1,582	1,626	38	0,03	0,05
Eugenol . . .	164,1	1,063	1,544	49	0,04	0,08
Ölsäure . . .	282,3	0,891	1,460	78	0,08	0,15
$C_{31}H_{52}O_3$ ¹⁾ . .	472,4	0,979	1,485	138	0,15	0,19
$C_{31}H_{50}O_4$ ²⁾ . .	486,4	0,992	1,486	141	0,14	0,25

Die Werte für n_D^{20} und d_4^{20} wurden einem Sammelwerk entnommen. Die daraus berechneten M_D -Werte erheben keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da an dieser Stelle nur die durch die Dichte- und Refraktionsänderung um eine Einheit in der 3. Dezimale bedingte Unsicherheit im M_D -Wert interessiert. M_D ist deshalb nur grössenordnungsmässig angegeben.

Es geht daraus folgendes hervor:

1. Ganz extreme Bedingungen wie beispielsweise hoher n-, tiefer d-Wert (Anisol) bzw. das Gegenteil (Chloroform), bei ähnlichem

1) Tetrahydro- δ -elemisäure-methylester.

2) Sumaresinsäure-methylester.

Molekulargewicht, ergeben keinen wesentlichen Unterschied im durch die d -, bzw. n -Änderung von $\pm 0,001$ hervorgerufenen M_D -Fehler.

2. Die Fehlergrösse nimmt mit wachsender Molekularrefraktion und natürlich auch wachsendem Molekulargewicht zu, und als dritte und für die Methode wichtigste Feststellung:

Die Dichtebestimmung muss mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,001$ durchgeführt werden können, damit die daraus berechneten Werte z. B. für M_D genügende Sicherheit aufweisen, wobei wir annehmen, dass die Fehlergrenze für M_D nicht mehr als $\pm 0,1$ (bei schwierigen Bestimmungen maximal $\pm 0,2$) betragen soll. Bei Verbindungen mit Molekulargewichten von über 400 wäre demnach eine noch etwas grössere Genauigkeit für d ($\pm 0,0005$) erwünscht.

Unter spez. Gewicht d eines Körpers versteht man das Verhältnis seines Gewichts zu demjenigen des gleichen Volumens Wasser von 4°C . Zur Bestimmung benötigt man 2 Grössen, ein Gewicht g und ein Volumen v^1).

$$d = \frac{g}{v}$$

Die Gewichtsmessung für die Mikrobestimmung der Dichte wird mittelst der Mikrowaage durchgeführt²⁾. Aus Tabelle 2 ersehen wir die im Endresultat (d) durch Wägefehler von $\pm 1 \gamma$ verursachten Abweichungen, und zwar für verschiedene Volumina und extreme Dichten.

Tabelle 2.

Inhalt des Pykno- meters in mm^3	Einwaage		Wägefehler von $\pm 0,001 \text{ mg}$ be- dingen Fehler in d von:	Ablesefehler v. 0,1 Teilstrich bedingen Fehler in d von: (Kapillardurchmes- ser = 0,2 mm)
	d	mg		
10	0,6	6	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0002$
	1,0	10	0,0001	0,0003
	1,5	15	0,0001	0,0004
20	0,6	12	0,0000 (5)	0,0001
	1,0	20	0,0000 (5)	0,0001 (5)
	1,5	30	0,0000 (5)	0,0002
30	0,6	18	0,0000 (3)	0,0000 (6)
	1,0	30	0,0000 (3)	0,0001
	1,5	45	0,0000 (4)	0,0001 (5)

¹⁾ v entspricht in diesem Falle dem absoluten Volumen, d. h. $1,000 \text{ cm}^3 = 1,000 \text{ g}$ Wasser von 4°C im luftleeren Raum gewogen.

²⁾ Empfehlenswert ist eine aperiodische Mikrowaage, beispielsweise diejenige von Paul Bunge, Hamburg. Veränderungen des Gewichtes während der Wägung (leichtflüchtige Flüssigkeiten!) können damit beobachtet und berücksichtigt werden.

Da die Wägegenauigkeit einer guten Mikrowaage $\pm 1\gamma$ entspricht, fällt der bei der Wägung etwa auftretende Fehler für die Dichtebestimmung nicht in Betracht. Auch bei Annahme von ganz schlechten Bedingungen, beispielsweise einem Wägefehler von $\pm 3\gamma$, würde die Genauigkeit des Dichtewertes bei kleinster Einwaage (6 mg) immer noch dreimal besser sein ($\pm 0,0003$) als dies unsere Forderung ($\pm 0,001$) verlangt.

Zur Volummessung verwenden wir pipettenförmige Pyknometer mit 0,010 bis 0,030 cm³ Inhalt (Fig. 1). Die Messung erfolgt durch Ablesung des Flüssigkeitsstandes im mit Millimeterteilung versehenen kapillaren Teil des Instrumentes. Dem Geübten fällt es nicht schwer, mit Hilfe einer Lupe die Ablesung auf 0,1 Teilstrich genau durchzuführen. Die durch Ablesefehler von 0,1 Teilstrich bedingten Abweichungen des d-Wertes entnehmen wir ebenfalls der Tabelle 2. Auch da ist zu sagen, dass extreme Fehler wie $\pm 0,2$ Teilstrich sich nur in der 4. Stelle nach dem Komma auswirken, d. h. also auch hierbei eine genügende Genauigkeit erzielt werden kann.

Mit zunehmendem Pyknometervolumen verkleinern sich die erwähnten Fehler übrigens beträchtlich, was nach Bedarf oder zur Verfügung stehender Materialmenge eine Steigerung der Genauigkeit der Methode ermöglicht. Dies ist umsomehr zu berücksichtigen, als ja bei dieser Bestimmung ein Substanzverlust nicht eintritt.

Diese theoretischen Erwägungen lassen erwarten, dass auf der beschriebenen Grundlage die Mikrobestimmung der Dichte nicht nur durchführbar ist, sondern bei Beachtung gewisser, im experimentellen Teil beschriebener Bedingungen, eine beträchtliche Sicherheit aufweisen muss.

Dass Theorie und Praxis übereinstimmen, wird im folgenden durch eine Reihe von Resultaten bewiesen (Tab. 3 und 4). Wir legten Wert darauf, mit Pyknometern von verschiedenem Inhalt mehrere Bestimmungen der gleichen Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur nacheinander durchzuführen, um ein Bild über die wirklich auftretenden Abweichungen der einzelnen Werte zu erhalten. In Tabelle 3 sind je zwei Bestimmungen von Wasser mit Angabe aller Einzelwerte, wie Volumen, Gewicht und Versuchstemperatur angeführt, und zwar für Pyknometer von etwa 17 und 30 mm³ Inhalt. Tabelle 4 enthält Versuchsreihen mit verschiedenen Volumina, wobei auf Aufführung aller Einzelheiten verzichtet wurde. Wichtig erscheint hauptsächlich die erreichte Genauigkeit und die Differenz derselben bei kleinern und grössern Einwaagen. Aus beiden Zusammenstellungen geht erwartungsgemäss hervor, dass mit Volumina zwischen 15 und 30 mm³ die Fehler grösser werden als mit Volumina um 30 mm³. In allen Fällen aber ist eine Abweichung vom theoretisch errechneten

Wert erst in der 4. Dezimale festzustellen, womit unsere anfängliche Forderung einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ nicht nur erreicht, sondern wesentlich übertroffen ist.

Tabelle 3.

Volumen mm ³	Gewicht mg	Temp.	d_4^t H ₂ O theor.	d_4^t H ₂ O gef.	Δ_d
17,515	17,459	21,3°	0,9980	0,9987	+0,0007
18,078	18,019	21,7°	0,9979	0,9985	+0,0006
29,866	29,804	21,4°	0,9979	0,9979	$\pm 0,0000$
30,202	30,138	21,7°	0,9979	0,9978	-0,0001

Tabelle 4.

	Pyknometer- grösse mm ³	Substanz	d_4^t 1) theor.	d_4^t gef.	Δ_d
1.	17 mm ³	Wasser	0,9981	0,9977	-0,0004
2.			0,9981	0,9973	- 8
3.			0,9980	0,9975	- 5
4.			0,9980	0,9983	+ 3
5.			0,9979	0,9980	+ 1
6.			0,9979	0,9974	- 5
7.	30 mm ³	Wasser	0,9980	0,9981	+0,0001
8.			0,9986	0,9987	+ 1
9.			0,9983	0,9988	+ 5
10.			0,9980	0,9981	+ 1
11.			0,9980	0,9982	+ 2
12.			0,9980	0,9980	0
13.			0,9978	0,9979	+ 1
14.	17 mm ³	trans- Decalin	0,8695 ²⁾	0,8701	+0,0006
15.			0,8698	+ 3	
16.			0,8691	- 4	
17.			0,8699	+ 4	
18.	22 mm ³	Chloroform	1,4827 ²⁾	1,4830	+0,0003
19.			1,4823	- 4	
20.			1,4826	- 1	
21.			1,4825	- 2	

1) t = Raumtemperatur (18—22°), die theoretischen Werte für d von Wasser wurden entnommen: *Roth und Eisenlohr*, Refraktometrisches Hilfsbuch, S. 74.

2) t = 20,1° für Dekalin und 21,5° für Chloroform. Werte aus *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl. Von uns wurde für beide Verbindungen der Dichte-Temperaturkoeffizient bestimmt und die gefundenen Werte damit auf die Temperaturen von 20,1° und 21,5° umgerechnet.

Apparate und Ausführung der Bestimmung.

Das Pyknometer. Unter den verschiedenartigen Pyknometerformen, die schon zur Ausführung gelangt sind, fiel unsere Wahl auf eine pipettenartige als für die vorgesehenen Zwecke am besten geeignet. Die einfache Stabform ermöglicht eine gründliche Reinigung sowohl inwendig als aussen, da tote Räume, Knicke und schwer zugängliche Ecken vermieden sind. Ebenso einfach gestaltet sich die Füllung mit Messflüssigkeit, die durch Aufsaugen eingebracht wird. Gerade diese letzte Tatsache war besonders zu berücksichtigen im Hinblick auf die Einfüllung von Schmelzen bei hohen Temperaturen. Die Glasmasse lässt sich auf ein Minimum beschränken, was für die Temperatureinstellung und die Temperaturkonstanz bei der Wägung von Vorteil ist¹⁾. Einzig bei der Wägung selbst kann die längliche Form etwas stören. Wenn aber eine Mikrowaage benützt wird, so eignen sich die am Gehänge angebrachten Haken für die Absorptionsapparate der Kohlenwasserstoffbestimmung für das Auflegen des Pyknometers vorzüglich.

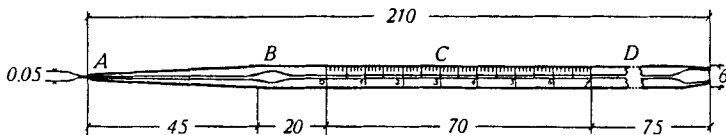


Fig. 1.

In Fig. 1 ist das von uns entwickelte Mikro-Pyknometer dargestellt. Es unterscheidet sich von den üblichen Instrumenten ähnlicher Art einerseits natürlich durch das Volumen, andererseits aber hauptsächlich durch den Ersatz der bisher für die Volumbegrenzung zumeist benützten einfachen Strichmarke durch einen relativ grossen kalibrierten Teil C. Die Vorteile dieser Anordnung sind in die Augen springend. An Stelle eines starren Volumens tritt die Möglichkeit einer begrenzten Volumvariation, das heisst, es ist nicht mehr notwendig, nach erfolgtem Temperatureausgleich den Meniskus der Messflüssigkeit durch langwierige Manipulationen auf eine bestimmte Marke einzustellen, da eine genaue Volumbestimmung im ganzen Bereich des kalibrierten Pyknomertertes möglich ist²⁾. Es ist demnach nur dafür zu sorgen, dass der Flüssigkeitsmeniskus sich in diesem Teile befindet. Diese Art der Volumbestimmung erleichtert nicht nur die Dichtemessung an sich, sondern sie erhöht auch die

¹⁾ Die Pyknometer nach Fig. 1 wiegen weniger als 10 g.

²⁾ Die Idee einer variablen Volummessung hatte schon *J. F. Eijkman*, nur war die Art der Ausführung unvollkommen. *F. Th. van Voorst* versuchte an einem Makropyknometer eine Verbesserung des *Eijkman*'schen Vorschlages, ohne dass die Praxis bisher davon Gebrauch gemacht hätte. Diss. Utrecht 1928, „Refraktometrie der Polymethylenglykolen“ (vgl. auch *Ostwald-Luther*, Physiko-chem. Messungen, 5. Aufl., S. 237).

Genauigkeit, da es nicht mehr vorkommen kann, dass durch Verschiebung des Flüssigkeitsstandes bei der Einstellung auf die Nullmarke, Flüssigkeit an den Wandungen der Kapillare haften bleibt und so zu einer fehlerhaften Gewichtsvermehrung führt, die bei der Mikrobestimmung nicht vernachlässigt werden dürfte. — Im übrigen treten die Vorteile dieser Art der Volummessung erst beim Arbeiten bei hohen Temperaturen richtig in Erscheinung, wo durch kleine Temperaturänderungen der Flüssigkeitsstand sich im Pyknometer erheblich verschiebt und erst im geschlossenen Thermostaten sich endgültig einstellt, eine willkürliche Einstellung auf eine Marke aber mit grössten Schwierigkeiten verbunden wäre (vgl. die folgende Abhandlung).

Zur Ausführung des Instrumentes ist noch folgendes zu bemerken. Als Material eignet sich am besten Jenaer Normalglas. Diese Glasart zeigt bei der Verarbeitung und auch bei späterer wiederholter Erhitzung bzw. Abkühlung günstige Eigenschaften. Zudem ist der Ausdehnungskoeffizient hinreichend genau bekannt, was die Verwendung der Pyknometer bei erhöhter Temperatur erst ermöglicht. — Die Form wurde möglichst einfach gehalten, als Voraussetzung für eine gute und rasche Reinigungsmöglichkeit. Dies gilt besonders von der ellipsoiden Erweiterung B, deren Stromlinienform auch für die Füllung von Vorteil ist. Die Spitze A ist fein zuge-schliffen. Die äusserste Öffnung soll einen Durchmesser von 0,04—0,06 mm aufweisen. Feinere Öffnungen sind wohl bei leicht verdunstenden Flüssigkeiten von Vorteil, dagegen setzen sie dem Aufsaugen von viskosen Schmelzen einen zu grossen Widerstand entgegen. Die zur Verwendung gelangenden Kapillaren mit der Teilung müssen speziell ausgewählt werden, da absolute Homogenität im kalibrierten Teil unumgänglich ist. — Die Kalibrierung muss möglichst fein und genau ausgeführt sein. Zur Vermeidung von parallaktischen Fehlern bei der Volumablesung ist jeder fünfte halb und jeder zehnte Teilstrich ganz um den Umfang gezogen. — Zu erwähnen ist noch die Verlängerung des Pyknometerstieles über die Teilung hinaus. Diese wurde besonders zu dem Zwecke vorgesehen, dass bei der Manipulation der kalibrierte Teil möglichst wenig berührt wird (Verschmutzungsgefahr), zudem ist die Verlängerung bei der Verwendung im Thermostaten für Bestimmungen bei höhern Temperaturen notwendig¹⁾.

¹⁾ Die hier beschriebenen Pyknometer werden von der Firma *Paul Haack*, Garelligasse 4, Wien, in jeder beliebigen Grösse, auch für Makrobestimmungen, hergestellt. Die von dieser Firma angefertigten Pyknometer bestehen aus Jenaer Normalglas mit Mattglasstreifen zur Erleichterung der Ablesung und entsprechen in allen Teilen den zu stellenden Anforderungen. Sie werden auf Wunsch fertig ausgemessen mit Eichschein abgegeben.

Besonderer Betrachtung bedarf in diesem Zusammenhange noch der Kapillardurchmesser des kalibrierten Teiles. Wir haben oben in Tabelle 2 die durch Ablesefehler von 0,1 Teilstrich im Endresultat der Dichtebestimmung verursachten Abweichungen diskutiert, unter ausdrücklicher Angabe des Kapillardurchmessers. Der durch 0,1 Teil verursachte Fehler ist offenbar vom Volumen dieses Teiles, somit vom Kapillardurchmesser und vom Gesamtvolumen das zur Messung gelangt, abhängig. In Tabelle 5 ist für verschiedene Kapillardurchmesser bei einem konstanten Gesamtinhalt des Pyknometers von 10 mm³ die Rechnung durchgeführt. Wir entnehmen daraus die Forderung, dass möglichst enge Kapillaren zur Verwendung gelangen sollen, wenigstens für Mikro-Pyknometer. Eine untere Grenze von etwa 0,2 mm ist aber wieder dadurch gegeben, weil bei noch kleinern Durchmessern die temperaturbedingten Verschiebungen des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare über das erträgliche Mass hinaus gehen würden (Thermometerwirkung).

Tabelle 5.

Kapillar- durchmesser in mm	Inhalt eines 1 mm- Teilstriches in mm ³	Ablesefehler von $\pm 0,1$ Teilstrich er- geben Fehler in d von: (Gesamtinhalt 10 mm ³)		
		$d = 0,6$	$d = 1,0$	$d = 1,5$
0,4	0,16	0,0009	0,0014	0,0020
0,3	0,07	0,0004	0,0007	0,0010
0,2	0,03	0,0002	0,0003	0,0004

Die Korrektur der Wägung auf den luftleeren Raum.

Die Berechnungsweise der spez. Gewichte mit Bezugnahme auf die Dichte des Wassers bei 4° C (d_4^t) ist heute allgemein üblich. Bei strenger Berechnungsart wird zugleich die Reduktion aller Wägungen auf den luftleeren Raum vorausgesetzt. Man kann sich fragen, ob diese letztere Massnahme unerlässlich sei. *Schlüter*¹⁾ verneint die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Luftauftriebes auf Grund der Tatsache, dass sich die dadurch verursachten Fehler nur in der 4. Dezimale auswirken, und zwar unabhängig vom Substanzgewicht und vom Gewicht des gleichen Volumens Wasser von 4° C, aber abhängig vom Absolutwert der Dichte. Er errechnet für ein spez. Gewicht von 0,7000 eine Abweichung von 0,0004, bei 1,0000 wird der Fehler 0, um bei steigender Dichte wieder entsprechend zuzunehmen. — Die einschlägigen Lehrbücher schreiben die Korrektur der Wägungen auf das Vakuum durchwegs vor²⁾.

Für die Mikrobestimmung der Dichte gelten dieselben Voraussetzungen. Nachdem wir vorgängig festgestellt haben, dass die Fehler unserer Dichtemessungen sich in der 4. Dezimale auswirken, diese also unsicher ist, wäre es naheliegend, die Korrektur der Wägung zu vernachlässigen. Andererseits darf aber die Möglichkeit nicht ausser

¹⁾ Ch. Z. 54, 698 (1930).

²⁾ Z. B. F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, S. 70 (1921).

acht gelassen werden, dass zufällig Fehler der Bestimmung und nicht berücksichtigte Luftauftriebskorrektur sich addieren und so einen Gesamtfehler, der in die 3. Dezimale reicht, hervorrufen könnten. Grund genug, um den Luftauftrieb in die Berechnung einzubeziehen.

Zudem kommt noch folgendes. Wir haben die Dichte definiert als

$$d = \frac{g}{v}$$

wobei wir unter v das absolute Volumen verstehen. Wenn wir die Eichung des Pyknometers auf dieser Grundlage vornehmen, so haben wir im obigen Ausdruck zum vornherein eine auf den luftleeren Raum bezogene Grösse (v), also die Veranlassung, auch das Gewicht g entsprechend zu korrigieren. Die Gewichtsfeststellung erfolgt durch eine Differenzwägung, wobei ein bestimmtes, zuerst mit Luft und nachher mit Messflüssigkeit gefülltes Volumen gewogen wird. Das so erhaltene Gewicht ist in bezug auf den luftleeren Raum offenbar um den Betrag zu klein, den die Luft in dem von Flüssigkeit erfüllten Volumen wiegt. Ein Kubikzentimeter Luft wiegt, abgesehen von zu vernachlässigenden Schwankungen bei Veränderung von Druck und Temperatur 1,2 mg; um die Gewichtskorrektur zu erhalten, ist es also notwendig, das abgelesene Volumen (mm^3) mit 0,0012 zu multiplizieren und das Resultat zum Substanzgewicht (mg) zu addieren.

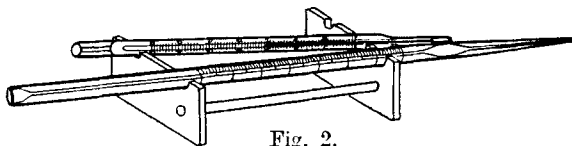
Eichung des Pyknometers und Ausführung der Bestimmung.

Es ist zu empfehlen, auch geeichte Pyknometer nochmals mit Wasser auszumessen. Das zur Verwendung gelangende destillierte Wasser wird durch Auskochen von gelöster Luft befreit und dann in der Waage bis zur Temperaturkonstanz im verschlossenen Gefäss stehen gelassen.

Das Pyknometer soll vor Gebrauch jedesmal einer gründlichen Reinigung unterzogen werden. Zu diesem Zwecke wird es in einem Reagensglas mit konz. Chromtrioxyd-Schwefelsäure leicht erwärmt. Nach dem Abkühlen und Abspülen mit Wasser saugt man mit der Wasserstrahlpumpe der Reihe nach Chromtrioxyd-Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und reinstes Benzol durch die Kapillare. Hierauf spült man das Pyknometer auch aussen mit Alkohol und Benzol ab und trocknet es unter fortwährendem Durchsaugen von Luft durch vorsichtiges Erwärmen in der eben entleuchteten Bunsenflamme. Von diesem Augenblick an soll das Instrument nicht mehr mit den blossen Händen berührt werden. Entweder fasst man es mit reinem Hirschlederlappen an, oder noch besser, man zieht sich für alle weitem Manipulationen saubere Wildleder-Handschuhe über.

Nach dem Trocknen wird das Pyknometer aussen mit reinen Hirschlederlappen gründlich abgerieben, wobei der weiten Öffnung, über welche der Schlauch der Wasserstrahlpumpe gestülpt war, besondere Aufmerksamkeit zu schenken ist. Inwendig ist diese Öffnung mit einem Wattebäuschchen, das an einem gerauhten Stahldraht befestigt ist, auszureiben. Nachher kommt das Pyknometer bis zum Temperatúrausgleich (etwa 20—30 Min.) in die Waage zu liegen. Um eine Berührung mit dem Waageboden und ein Fortrollen zu vermeiden, legt man das Instrument auf ein geeignetes Auflagebänkchen, das zugleich auch die notwendigen Einkerbungen für das später verwendete Thermometer aufweist (Fig. 2).

Zum Auflegen auf die Haken am Waagegehänge wird das Pyknometer nur noch mit der Kornzange oder der sehr zweckmässigen *Pregl'schen* Gabel für die CH-Absorptionsapparate angefasst. Für das Leergewicht stellt man sich eine Tara her, am besten mittels eines Tarafläschchens, das mit Bleischrot gefüllt wird. Die zur Wägung verwendeten Gewichte müssen natürlich genau stimmen. Wir benützen einen vom Reichsamt für Mass und Gewicht geeichten Gewichtssatz mit platinieren Messingstücken bis zu 1 g und reinen Platingewichten von 500—10 mg¹⁾.



Nachdem das Leergewicht des Pyknometers möglichst genau unter Berücksichtigung des Nullpunktes der Waage festgestellt ist, wird letzteres mit Hilfe von Wildlederlappen gefasst und über das Ende des Stiels ein gereinigtes Schlauchstück von etwa 30 cm Länge gestülpt. Hierauf taucht man die Spitze des Pyknometers einige Millimeter in das destillierte Wasser hinein und bringt durch vorsichtiges Saugen mit dem Mund so viel Flüssigkeit in die Kapillare, bis der langsam aufsteigende Meniskus in den kalibrierten Teil des Stiels gelangt ist. Hierauf wird das Instrument rasch in horizontale Lage gebracht und wiederum wie vor der ersten Wägung mit Hirschlederlappen gereinigt.

Bis Temperaturkonstanz erreicht ist, wird das Pyknometer in der Waage auf dem vorerwähnten Bänklein gelagert. Zugleich legt man ein geeichtes verkürztes Thermometer nach *Anschütz*, das in 0,1° C geteilt ist, so neben das Pyknometer, dass die Quecksilberkugel direkt auf der erweiterten Stelle B des Instrumentes aufliegt (Fig. 2). Es ist darauf zu achten, dass beide Skalen gegen den Beobachter gerichtet sind.

Nach etwa 30 Minuten wird zur Ablesung und 2. Wägung geschritten. Mit Hilfe einer stark vergrössernden Lupe liest man zuerst die Temperatur auf 0,1° genau ab und sofort darauf den Stand der Flüssigkeit im unterteilten Stiel des Pyknometers, ebenfalls auf 0,1 Teilstrich genau. Anschliessend wird das gefüllte Pyknometer möglichst rasch gewogen, wiederum unter Benützung der Tara und der Platingewichte.

Aus der Differenz zwischen erster und zweiter Wägung und unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Wassers bei der gemessenen Temperatur sind wir in der Lage, das vom Wasser erfüllte, absolute Volumen zu berechnen. Wir benützen dazu folgende Beziehung:

$$V = \frac{g}{d_4^{t^\circ} \text{H}_2\text{O}} \left(1 + \frac{0,0012}{d_4^{t^\circ} \text{H}_2\text{O}} - \frac{0,0012}{d_{\text{gew.}}} \right).$$

V = absolutes Volumen (mm³) bezogen auf H₂O von 4° im luftleeren Raum gewogen.

g = Gewicht des Wassers in Luft (mg).

$d_4^{t^\circ} \text{H}_2\text{O}$ = Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur.

$d_{\text{gew.}}$ = Dichte der Gewichtsstücke (Messing = 8,4, Platin = 21,4).

0,0012 = Dichte der Luft.

Wenn wir die Rechnung für ein Gewicht des Wassers von 20 mg durchführen, so erhalten wir ein Ergebnis, das von demselben auf eine einfachere Art erhaltenen Volumen nur um 0,001 mm³ abweicht, also weit innerhalb der Fehlergrenzen der Gesamtbestimmung liegt. Diese Tatsache erlaubt uns, die Volumberechnung auf kürzerem Wege durchzuführen. Wir machen zu diesem Zwecke von der schon erwähnten Luftauftriebskorrektur Gebrauch, derzufolge das in Luft gefundene Gewicht des Wassers um so viel zu klein ist, wie das entsprechende Volumen Luft wiegt. Da der Wert für das Volumen vom gewogenen Gewicht des Wassers nur wenig abweicht, weil die Dichte von Wasser nahezu 1 ist, können wir uns in diesem Fall, wo wir V eigentlich noch nicht kennen, gestatten, einfach

¹⁾ Solche Gewichtssätze werden von *Paul Bunge*, Hamburg, Ottostrasse 13, geliefert.

die gefundenen mg H₂O mit 0,0012 zu multiplizieren und das Ergebnis zum Wassergewicht zu addieren. Die Gleichung zur Berechnung stellt sich dann folgendermassen dar:

$$V = \frac{g}{d_4^{t^\circ} \text{H}_2\text{O}}$$

g = Gewicht des Wassers in Luft + Korrektur [mg H₂O · (1 + 0,0012)].

$d_4^{t^\circ} \text{H}_2\text{O}$ = Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur.

Es sei dies an einem Beispiel erläutert:

Temperatur	21,7° C
Stand der Flüssigkeit in der Pyknometer-Teilung . . .	3,1 Teilstriche
Pyknometergewicht leer (Tara + Gew.)	35,064 mg
„ gefüllt	53,083 mg
Gewicht H ₂ O in Luft	18,019 mg
+ Korrektur f. Luftverdrängung mg H ₂ O · 0,0012 . .	0,021 mg
Wahres Gewicht H ₂ O g	18,040 mg
$d_4^{t^\circ} \text{H}_2\text{O}$	0,99788
$V_{\text{abs.}} = \frac{g}{d_4^{t^\circ} \text{H}_2\text{O}}$	18,078 mm ³

Um das Volumen des kalibrierten Teils des Pyknometers zu erhalten, wird man verschiedene solche Messungen ausführen, wobei abwechselnd der Flüssigkeitsstand zuerst möglichst nahe bei der Nullmarke, und nachher beim Endstrich gehalten wird. Durch Division des Differenzvolumens durch die Anzahl der zwischenliegenden Teilstriche erhält man das Volumen pro 1 Teil. Somit lässt sich offenbar auch das Nullvolumen aus den Messungen und dieser Kenntnis berechnen.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes irgendeiner Flüssigkeit erfolgt auf genau gleiche Weise, was Behandlung und Wägung anbelangt. Hingegen wird die Gewichtskorrektur für die Luftverdrängung erhalten aus abgelesenem Volumen multipliziert mit 0,0012. Das Volumen selbst setzt sich zusammen aus dem bekannten Nullvolumen des Pyknometers plus Volumen für die abgelesenen Teilstriche.

Beispiel: Anisol.

Temperatur	21,0° C
Flüssigkeitsstand in der Kapillare	9,0 Teilstr.
Pyknometergewicht leer	35,071 mg
„ gefüllt	54,020 mg
Gewicht in Luft	18,949 mg
Korrektur 19,171 · 0,0012	0,022 mg
Wahres Gewicht g	18,971 mg
$d = \frac{g}{v}$	0,9907

$$1 \text{ Teilstr.} = 0,1854 \text{ mm}^3$$

$$\text{Nullvol.} = 17,502 \text{ mm}^3$$

$$+ 9 \text{ Teile} = 1,669 \text{ „}$$

$$V = 19,171 \text{ mm}^3$$

$$\text{Anisol: } d_4^{21,0^\circ} = 0,9907$$

Durch die kleinen Durchmesser der Spitzenöffnung und der Kapillare wird ein fehlerhafter Substanzverlust zwischen Ablesung und Wägung weitgehend vermieden. Bei leicht flüchtigen Verbindungen ist es trotzdem vorsichtiger, die Volumablesung direkt bei der Wägung, während das Pyknometer auf dem Gehänge liegt, vorzunehmen.

Organ. Chem. Laboratorium, Mikroanalyt. Abteilung, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

187. Beiträge zur Bestimmung und Kenntnis der Molekularrefraktion. II.¹⁾ Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei hohen Temperaturen

von M. Furter.

(I. XI. 38.)

Es gibt verschiedene Gründe, die es wünschenswert erscheinen lassen, das spezifische Gewicht von unzersetzt schmelzbaren Verbindungen bis zu Temperaturen von 250—300° C bestimmen zu können. Einmal hat der im organisch-chemischen Gebiete Tätige daran ein erhebliches Interesse, da weitaus der grösste Teil der organischen Verbindungen bei Raumtemperatur nicht flüssig ist, diese im Gegenteil vielfach erst bei relativ hohen Temperaturen, die oft über 200° C liegen, in den flüssigen Zustand übergehen. Die Charakterisierung durch die Dichte, besonders aber die Bestimmung von interessanten Grössen wie etwa der Molekularrefraktion, wobei die Kenntnis des spez. Gewichtes vorausgesetzt wird, muss in allen diesen Fällen unterbleiben, wenn nicht eine genaue Methode zur Dichtebestimmung bei hohen Temperaturen zur Verfügung steht.

In anderer Richtung liegt ein ebenso intensives Interesse vor, als die Verfolgung des Dichte-Temperatur-Koeffizienten bis zu höchsten Temperaturen und Probleme, wie die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der für die Berechnung der Molekularrefraktion benützten Formeln, von erheblicher Wichtigkeit sind. Bekanntlich haben entsprechende Untersuchungen *J. F. Eijkman*²⁾ dazu geführt, eine empirische Formel für die Mol.-Refraktion aufzustellen, die allerdings mangels jeglicher theoretischen Begründung nicht zur Anwendung gelangt.

Uns haben hauptsächlich die Beschäftigung mit der Mikrodichtebestimmungsmethode¹⁾ und das oben erwähnte Bedürfnis

¹⁾ I. Helv. 21, 1666 (1938).

²⁾ R. 14, 185 (1895).