

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).

des Organikers dazu geführt, die Frage der Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei hohen Temperaturen anzugehen. Doch stehen die zweitgenannten Probleme damit in so engem Zusammenhang (beispielsweise hat die Berechnung einer Mol.-Refraktion bei hoher Temperatur nur Sinn, wenn auch die Temperaturabhängigkeit der dazu benützten Formel bekannt ist), dass entsprechende systematische Untersuchungen in der Folge zur Durchführung gelangen mussten.

Die ersten Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei höheren Temperaturen bis zu maximal 140° C stammen von *J. F. Eijkman*¹⁾ Seine Versuche ergeben besonders auch die für uns wichtige Tatsache, dass viele organische Verbindungen oberhalb ihres Schmelzpunktes in der zur Dichtebestimmung notwendigen Zeit keine Zersetzungserscheinungen zeigen. Es sind dies vor allem Kohlenwasserstoffe, Ester, Äther, aber auch Alkohole, Ketone und andere.

Offenbar wurde *Eijkman* durch die bei den Versuchen auftretenden Schwierigkeiten veranlasst, ein pipettenartiges Pyknometer zu schaffen, da ihm dadurch allein die Möglichkeit gegeben war, das ganze Instrument samt seinem totalen Inhalt auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen. Es ist einleuchtend, dass Pyknometer, wie z. B. das meistverwendete *Sprengel-Ostwald'sche* und andere für diese Zwecke ungeeignet sind, da ein vollständiges Eintauchen in einen Thermostaten und Einstellen des Flüssigkeitsinhaltes auf die Nullmarke unter Konstanthaltung der Temperatur mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, ganz abgesehen von der Schwierigkeit der Füllung mit hochoerhitzten Schmelzen.

Die Einführung eines Pyknometers mit einem bekannten variierbaren Volumen an Stelle einer Strichmarke, wobei der Flüssigkeitsstand nach Einstellen der Temperaturkonstanz ohne weitere Operationen einfach abgelesen werden kann, verdanken wir *Eijkman*. Es ist dieser Idee zuzuschreiben, dass die Bestimmung der Dichte bei hohen Temperaturen überhaupt möglich ist. — Die von *Eijkman* verwendeten Apparaturen waren allerdings noch recht primitiver Art und stellten erhebliche Anforderungen an die Geschicklichkeit des Experimentierenden. Beispielsweise war das Pyknometer noch nicht kalibriert, der Abstand des Flüssigkeitsmeniskus von der Nullmarke musste demzufolge bei jeder Bestimmung mit Hilfe eines Masstabes abgemessen werden! Sein Thermostat bestand aus einem grossen Siedekolben mit Rückflusskühler und seitlichem horizontalem Rohre zur Aufnahme von Pyknometer und Thermometer. Im Kolben wurde je nach gewünschter Temperatur geeignete Siedeflüssigkeiten zum Kochen gebracht, deren Dämpfe das Pyknometerrohr umspülten und so die konstante Erhitzung der Instrumente gewährleisteten. — Wenn schon die Ablesung des Volumens durch die vor der Kapillare liegende Glas- und Dampfmasse ohne parallaktische Fehler erhebliche Schwierigkeiten bereitete, so war die Füllung des Pyknometers mit hochoerhitzten Schmelzen ein wahres Kunststück. Letztere musste ausserhalb des Thermostaten mit dem auf höhere Temperatur vorgewärmten Pyknometer durch Aufsaugen der geschmolzenen Substanzen bewerkstelligt werden, wobei es besonders auf raschestes Arbeiten und Einbringen in den Thermostaten ankam. Alle Handgriffe aber waren behindert durch die hohe Temperatur der Instrumente. Aus diesen Gründen schon ist die Arbeit von *Eijkman* bewunderungswürdig, wenn man bedenkt, dass er mit der kurz skizzierten Methodik eine Unzahl von Bestimmungen im Bereiche zwischen 20 und 140° C durchführte.

¹⁾ R. 13, 13 (1894).

Weitere Dichtebestimmungen von organischen Verbindungen bei erhöhter Temperatur sind durch *van Woerden*¹⁾, *J. Kalf*²⁾, *D. B. Spoelstra*³⁾ *F. Th. van Voorst*⁴⁾ und andere⁵⁾ ausgeführt worden. Alle benützten die ursprüngliche *Eijkman'sche* Methodik, nur *van Voorst* hat die sehr zweckmässige Abänderung eingeführt, die Volumen-Skala direkt auf dem Stiel des Pyknometers anzuhängen. Temperaturen über 140° C wurden bei diesen Autoren nicht erreicht.

Offenbar ist für uns das Problem der Dichtebestimmung bei hohen Temperaturen im Hinblick auf das vorgängig beschriebene Mikroverfahren zur Feststellung des spezifischen Gewichtes⁶⁾ gelöst, wenn es gelingt, eine einfache und praktische Methodik zur Füllung des bewährten Mikro-Pyknometers mit den Schmelzen und zur Erreichung und Konstanthaltung von hohen Temperaturen auszuarbeiten.

Die Hauptaufgabe bestand demnach darin, einen Thermostaten zur Aufnahme des Pyknometers zu konstruieren, der folgenden Anforderungen gerecht werden muss:

1. Rasches und einfaches Anheizen auf jegliche beliebige Temperatur zwischen 10° und 300° C.
2. Temperaturkonstanz des Thermostaten-Innenraumes von $\pm 0,1^{\circ}$ C.
3. Praktische Haltevorrichtung für das Pyknometer sowohl in senkrechter, als in horizontaler Lage, einerseits zur Füllung mit Schmelzen, andererseits für die Wartezeit bis zur Erreichung der Temperatur- und Volumenkonstanz.
4. Die Volum- und Temperaturablesung soll möglichst einfach und fehlerfrei erfolgen können.
5. Solider und zweckmässig geschützter Aufbau, besonders zur Erleichterung des Arbeitens bei sehr hohen Temperaturen.

Ein solcher Thermostat, der jede dieser Forderungen erfüllt, ist in Fig. 1 dargestellt⁷⁾.

Er besteht aus einem prismatischen verchromten Messingkörper *A*, der drehbar auf dem Zapfen *Z* gelagert ist und in Richtung der Längsachse eine zentrale Bohrung von 10 mm Durchmesser aufweist. Durch Anschlagstiften wird er beliebig in der photographierten senkrechten oder in der angedeuteten horizontalen Lage *B* fixiert. Auf zwei Seiten seiner Oberfläche (links und rechts im Bild), bedeckt durch aufgeschraubte Metallplatten, trägt er eine zweckentsprechend bemessene Wicklung, die zur elektrischen Beheizung dient. In der Richtung der Ansicht ist der Metallkörper durchgehend aufgeschlitzt. Die Öffnungen sind bedeckt mit Glasplatten *G*, welche durch verschraubte Metallstreifen festgehalten werden, wobei im

¹⁾ Diss. Leiden 1924.

³⁾ Diss. Utrecht 1927.

²⁾ Diss. Amsterdam 1924.

⁴⁾ Diss. Utrecht 1928.

⁵⁾ *Z. B. H. A. Boekenoogen*, Diss. Utrecht 1930.

⁶⁾ *Helv.* **21**, 1666 (1938).

⁷⁾ Der Apparat wurde nach unseren Ideen von *E. Schiltknecht*, Ing., Neptunstrasse 20, Zürich, konstruiert und kann dort bezogen werden.

Hinblick auf die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Metall der Glasplatte freie Beweglichkeit gelassen ist. Dieser durchgehende Schlitz mit den Glasfenstern dient zur Beleuchtung des Innenraumes mit Hilfe einer hinter ihm befestigten dazu parallelen, länglichen Lichtquelle *Be*. Zur Ablesung des Pyknometer- volumens wird das Pyknometer durch den hintern Schlitz beleuchtet und von vorn mit Hilfe einer Lupe genau anvisiert. — Von oben reicht durch eine entsprechende Bohrung ein festgeschraubtes, beliebig zwischen 0° bis 360° einstellbares Kontaktthermometer *KT* mit seinem Quecksilbergefäss bis in die Mitte des Metallkörpers.

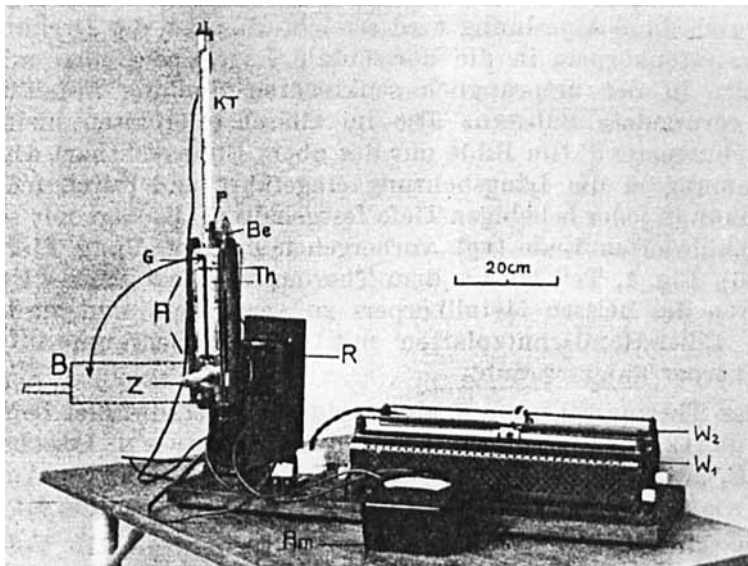


Fig. 1.

Auf jeder Seite des vordern Beobachtungsschlitzes ist je ein in $\frac{1}{2}$ Grade geteiltes Winkelthermometer *Th* montiert. Das eine hat einen Messbereich von $0-170^{\circ}$ und das andere von $130-300^{\circ}$, wobei dasjenige für den tiefen Messbereich mit einer Expansionserweiterung versehen ist, damit es auch beim Arbeiten oberhalb von 170° im Apparat belassen werden kann. Die rechtwinklig abgelenkten Thermometer reichen durch entsprechende Bohrungen mit dem Quecksilbergefäss bis in die Mitte des Messingkörpers. Der Zapfen *Z* besteht aus einer äussern feststehenden Lagerhülse und einem mit Porzellangriff versehenen herausziehbaren Zylinderstück. Letzteres wird durch seitlichen Stift und entsprechenden Schlitz in der Lagerhülse in seiner Lage fixiert und weist in der Richtung der Längs-

bohrung des Thermostaten eine Vertiefung auf, die zur Aufnahme von kleinen Glasgefässen für die Untersuchungssubstanz dient. Fig. 2a und b.

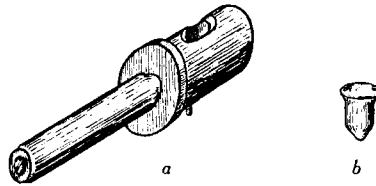


Fig. 2

Durch diese Anordnung wird erreicht, dass bei der Drehung des Thermostatenkörpers in die horizontale Lage das Gefäss mit der Schmelze in der ursprünglich senkrechten Stellung festsetzt, die nicht verwendete Substanz also im Gläschen erhalten bleibt. — Das Pyknometer *P* (im Bilde nur das obere Ende sichtbar) wird zur Bestimmung in die Längsbohrung eingeführt und durch federnde Klammern in jeder beliebigen Tiefe festgehalten. Es ragt mit seinem nicht kalibrierten Ende (vgl. vorhergehende Abhandlung, Helv. 21, S. 1666), Fig. 1, Teil D) aus dem Thermostaten heraus. — Um ein Berühren des heissen Metallkörpers zu vermeiden, sind zu beiden Seiten Fiber-Handschutzplatten mit Luftzwischenraum auf dem Metallkörper aufgeschraubt.

Der Thermostat ist auf einem stabilen Metallwinkel befestigt. Als Zusatzapparate sind im Bild zu sehen; ein Quecksilberrelais *R*, zwei Regulier-Schiebewiderstände W_1 , W_2 und ein Ampèremeter *Am* mit einem Messbereich von 3,0 Amp., unterteilt in 0,1 Amp.

Die Beheizung erfolgt mit Wechselstrom von 110 Volt, die Einstellung einer beliebigen Temperatur im vorgesehenen Bereich mit Hilfe der Widerstände, dem Kontaktthermometer und dem Relais. Die benützte Schaltung gewährleistet die äusserst erreichbare Temperaturkonstanz und ist folgendermassen ausgeführt.

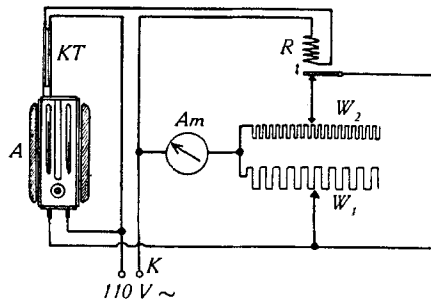


Fig. 3.

Über den Hauptstromkreis (K — Ampèremeter Am — Widerstand W_1) wird dem Apparat A nur so viel Energie zugeführt, dass als Maximaltemperatur eine solche erreicht wird, die etwa $1^\circ C$ unterhalb der gewünschten liegt.

Zur Erleichterung dieser Einstellung wird die Apparatur mit Hilfe des Ampèremeters geeicht, wobei eine Eichkurve entsteht, die in Fig. 4 dargestellt ist. Dieser kann die zu jeder gewünschten Temperatur gehörende Stromstärke entnommen werden, die benötigt wird, um maximal diese Temperatur zu erreichen. Zugleich ist neben der Stromstärke auf der Abszisse auch die Anheizzeit in Minuten aufgetragen. Letztere lässt sich natürlich nach erfolgter Eichung verkürzen, indem anfänglich mit grösserer Stromstärke angeheizt und erst nach Erreichen einer gewissen Temperaturhöhe die richtige Ampèrezahl mit Hilfe des Widerstandes W_1 eingestellt wird.

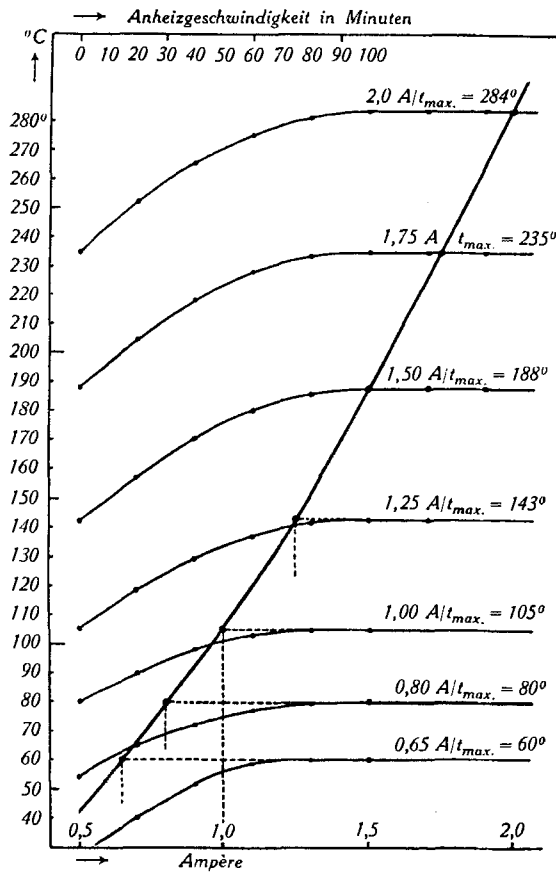


Fig. 4.

Abhängigkeit der in Thermostaten erreichten Maximaltemperatur von der Stromstärke. Spannung: 110 Volt

Zum Ausgleich der noch verbleibenden Temperaturdifferenz von $1^\circ C$ ist ein über K — Ampèremeter Am — Wider-

stand W_2 und Relais R gehender Nebenstromkreis vorgesehen. Dieser wird mit Hilfe des Kontaktthermometers KT über das Relais geschaltet.

Steigt die Temperatur in A über die gewünschte hinaus, so wird der Kontakt im Thermometer KT durch das aufsteigende Quecksilber geschlossen. Im gleichen Augenblick tritt das Relais in Tätigkeit, der Nebenstromkreis wird bei R unterbrochen. Dadurch sinkt die Temperatur in A soweit bis im Kontaktthermometer der Relaisstrom unterbrochen wird und durch die kleine Zusatzenergie des Nebenstromkreises die Temperatur wieder zum Ansteigen gebracht wird. Dieses Spiel wiederholt sich so oft, wie eben ein Temperaturabfall bzw. -anstieg in A eintritt.

Es ist leicht einzusehen, dass durch genaues Einstellen des Hauptstromes, möglichst so, dass das durch den Nebenstrom auszugleichende Temperaturintervall sehr klein ist ($\sim 1^\circ \text{C}$), die Oszillation der Temperatur im Thermostaten in sehr engen Grenzen gehalten werden kann. Zudem kommt noch die Tatsache, dass die Thermometer direkt im Metall gelagert sind, die Temperaturschwankungen demzufolge rascher weiter leiten als die in der Zentralbohrung befindliche, ruhende Luftmasse und damit das Pyknometer dies tun. Jedenfalls erreicht man bei richtiger Betätigung dieser Anordnung eine Temperaturkonstanz des für das Pyknometer vorgesehenen Innenraumes von weniger als $\pm 0,05^\circ \text{C}$ bis zu 150°C und einer solchen von $\pm 0,1^\circ \text{C}$ oberhalb 150°C .

Beispiel: Es soll eine Bestimmung bei 201°C ausgeführt werden. Wir werden also den Hauptstrom so einstellen, dass die durch ihn hervorgerufene Erhitzung eine Temperatur von 200°C ergibt. Der Eichkurve Fig. 4 entnehmen wir die dazu benötigte Stromstärke von 1,57 Amp. Durch abwechselndes Kurzschliessen und Öffnen des Relaisstromes (Überbrücken der beiden oben am Kontaktthermometer befindlichen Klemmen mit einem Metallstück) wird der Nebenstrom mit W_2 auf max. 0,05 Amp. eingestellt. Aus dem Kurvenbild ist ersichtlich, dass diese Stromstärke des Nebenstromkreises, addiert zum Hauptstrom, eine Temperatur von 209°C ergeben würde, also vollauf genügt, um das Intervall von 1°C auszugleichen. Hierauf wird der Kontakt des Kontaktthermometers auf 201°C gestellt und der Apparat sich selbst überlassen. Er wird innerhalb von etwa 1 Stunde sich automatisch auf die gewünschte Temperatur von $201^\circ \text{C} \pm 0,1^\circ$ einreguliert haben.

Mit der oben erwähnten Eichung der Apparatur für die Heizstromstärke verbindet man vorteilhaft die Eichung der Thermometer. Diese wird so durchgeführt, dass in die Bohrung für das Pyknometer bei horizontaler Lage des Thermostaten, die für jeden Temperaturbereich passenden verkürzten Thermometer nach *Anschütz* eingeführt werden (Skala nach vorn). Es hat dies den Vorteil grosser Genauigkeit, und zugleich erhält man durchwegs korrigierte Temperaturen, da sich der gesamte Quecksilberfaden des Eichthermometers im beheizten Raume befindet. Sowohl für das Kontakt- als für die Messthermometer werden genaue Eichkurven angefertigt, die unter Umständen erheblich von den Skalawerten abweichen können und auf jeden Fall nach längerem Gebrauch der Instrumente nachkontrolliert werden müssen.

Die Ausführung einer Bestimmung beginnt mit der Inbetriebsetzung des Thermostaten. Dieser wird so eingestellt, dass seine erreichte konstante Temperatur einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes der zu untersuchenden Substanz liegt. Während der Anheizzeit wird das gründlich gereinigte und vorbereitete Pyknometer gewogen und nachher in die Längsbohrung des senkrecht stehenden Thermostaten eingeführt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird die notwendige Menge Substanz in eines der Glasnöpfchen (Fig. 2, b) eingefüllt, dieses mit der Pinzette gefasst, über der Mikroflamme bis zum Schmelzen der Substanz vorsichtig erhitzt und nun rasch in die Vertiefung des etwas herausgezogenen Zapfens *Z* hineingestellt und letzterer in den Apparat hineingeschoben. Über das obere, herausragende Ende des Pyknometers wird ein sauberes Schlauchstück gestülpt und das Instrument mit seiner Spitze in die Schmelze getaucht. Durch vorsichtiges Saugen steigt die Schmelze blasenfrei im Pyknometer in die Höhe. Sobald sich der Flüssigkeits-Meniskus im kalibrierten Teil befindet, verschliesst man mit der Zunge den Schlauch, hebt das Pyknometer sehr rasch so weit, dass seine Spitze sich oberhalb der Öffnung im Drehlager befindet und kippt mit einer raschen Bewegung den Thermostaten in die wagrechte Lage, *B*.

Diese letzten Operationen erfordern einige Übung. Besonders ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit im Pyknometer während des Hebens nicht absinkt und die Wandung der Kapillare auf ein längeres Stück benetzt. Ebenso wichtig ist es, die Pyknometerspitze aus der Napföffnung genügend weit herauszuziehen, da sie sonst bei der Drehung glatt abgebrochen wird. Unter Umständen hat sich durch die ruckartige Bewegung auch der Kontakt im Kontaktthermometer verschoben und muss neu eingestellt werden.

In der wagrechten Stellung belässt man den Apparat nun so lange, bis sich innerhalb einer Beobachtungszeit von mindestens 5 Minuten weder die Temperatur noch das Volumen um mehr als die zulässige Fehlergrenze es erlaubt, verändert. Meistens ist dieser Zustand nach etwa 15 Minuten erreicht. In diesem Augenblick werden Temperatur und Volumen mit Hilfe einer Lupe unter Vermeidung von parallaktischen Fehlern (die starke Verzerrung der seitlich anschliessenden Teilstriche durch die Lupenkrümmung hilft mit, die fehlerfreie Beobachtung für den abzulesenden Skalenteil zu erleichtern) abgelesen.

Nach erfolgter Ablesung wird das Pyknometer aus dem Apparat in horizontaler Lage herausgezogen und auf einem Auflagebänkchen bis zum Auskühlen gelagert, wobei die Substanz im Innern meistens erstarrt. Hierauf wird es unter Zuhilfenahme von Hirschlederlappen gründlich gereinigt. Für die Entfernung der an der Spitze oft hartnäckig haftenden Substanzreste kann man eventuell etwas Benzol oder Alkohol verwenden, wobei aber darauf zu achten ist, dass kein Lösungsmittel in die Kapillaröffnung eintritt. Im übrigen sind für

die Reinigung und die nun nachfolgende Wägung alle bei der Beschreibung der Mikrodichtebestimmungs-Methode angegebenen Massnahmen auf das genaueste zu befolgen¹⁾. Es betrifft dies besonders auch die Auskühlzeiten, Wägegenauigkeit, Berücksichtigung von Luftauftrieb und Berechnung des Resultates.

Dazu ist noch folgendes zu bemerken: Da nach unserer Vorschrift zur Ermittlung der Luftverdrängung das abgelesene Volumen verwendet wird, ergibt sich bei der Bestimmung bei höheren Temperaturen dadurch ein kleiner Fehler, dass die erstarrte Schmelze — und in diesem Zustand wird ja das zweite Mal gewogen — ein etwas kleineres Volumen Luft verdrängt, als die flüssige Substanz dies vorher bei der Volumablesung tat. Der dadurch bedingte Fehler ist aber so klein, dass er auch für ganz genaue Messungen nicht ins Gewicht fällt.

Die Korrektur der Volumablesung. Da sich durch die Erhitzung nicht nur die Substanz, sondern auch das Glas des Pyknometers ausdehnt, bedarf die Volumablesung einer Korrektur. Die Ausmessung des Volumens erfolgte bei Raumtemperatur. Offenbar muss das bei höherer Temperatur abgelesene Volumen etwas zu klein sein, und zwar um so viel, wie das Glas sich durch die Temperaturänderung selbst ausdehnte. Zur Berechnung dieses Fehlers benötigen wir den mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Jenaer Glas. Dieser beträgt nach Literaturangabe und nach eigenen Bestimmungen $3\beta = 0,0000253$. Die Formel für die Volumkorrektur lautet:

$$V^1 = V_0 [1 + 3\beta (t_1 - t_0)]$$

wobei V_0 und t_0 Volumen und Temperatur bei der Eichtemperatur, V_1 und t_1 Volumen und Temperatur bei der Versuchstemperatur bedeuten. Um welche Volumbeträge es sich dabei handelt, geht aus dem Kurvenbild Fig. 5 hervor.

Schon eine relativ kleine Temperaturerhöhung von 50° würde einen Volumfehler von $0,01 \text{ mm}^3$ und damit eine Abweichung des Dichteresultates von 1 in der 3. Dezimale zur Folge haben, also eine Fehlermöglichkeit, die auf jeden Fall vermieden werden muss.

Fig. 5 zeigt zugleich den Unterschied zwischen den Korrekturkurven, wenn der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient 3β mit der Näherungsformel $V_1 = V_0 [1 + 3\beta (t_1 - t_0)]$ (punktierter Kurven) oder die theoretisch richtige Formel mit den 3 linearen Ausdehnungskoeffizienten a , b und c (letzteres fällt allerdings weg, da verschwindend klein).

$$V_1 = V_0 [1 + a(t_1 - t_0) + b(t_1 - t_0)^2]$$

zur Berechnung herangezogen werden. In Betracht kommende Differenzen treten erst bei sehr hohen Temperaturen auf.

Man wird deshalb im allgemeinen die einfachere Näherungsformel zur Volumkorrektur verwenden, bzw. mit Hilfe der Kurven die notwendige Korrektur ermitteln.

¹⁾ Vgl. Helv. 21, 1666 (1938).

Beispiel: Man habe bei der Temperatur von 210°C ein Volumen von $24,000\text{ mm}^3$ abgelesen. Die Eichung des Pyknometers sei bei 20° erfolgt. $t_1 - t_0 = 190^{\circ}$. Für 190° beträgt die Korrektur bei $20\text{ mm}^3 + 0,095$, bei $30\text{ mm}^3 + 0,145$ und durch Interpolation für die $24\text{ mm}^3 + 0,115\text{ mm}^3$. Das wahre Volumen bei 210° ist demnach $24,115\text{ mm}^3$.

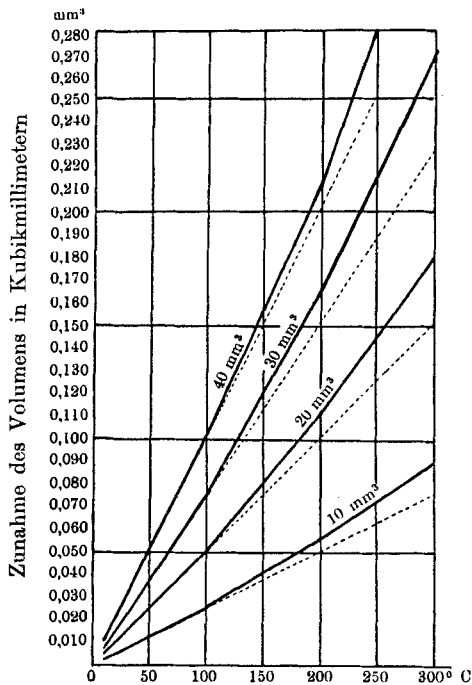


Fig. 5.

Differenz zwischen Eichtemperatur des Pyknometers und Messtemperatur

Allgemeine Bemerkungen.

Mit Hilfe der verwendeten Heizschaltung wird nur ein relativ schwacher Nebenstrom zum Ausgleich der Temperaturschwankungen benutzt. Wir haben schon oben erwähnt, dass diese Schwankungen umso kleiner werden, je kleiner das auszufüllende Temperaturintervall ist, das heisst, je näher der Kontaktpunkt im Kontaktthermometer der Maximaltemperatur rückt. Da diese Einstellung bei höheren Temperaturen etwelche Schwierigkeiten bereitet, sei hier noch kurz eine Ausführungsmöglichkeit beschrieben, die das Arbeiten mit der Apparatur wesentlich erleichtert.

Zur Beheizung des Thermostaten wird der Nebenstromkreis zunächst durch Kurzschliessen des Kontaktthermometers ausgeschaltet. Nachdem allein mit dem Hauptstrom Temperaturkonstanz (t_{max}) erreicht ist, wobei es ja meistens nicht darauf ankommt, ob diese Temperatur einige Grade mehr oder weniger als erwartet aufweist¹⁾,

¹⁾ Die Eichkurve von Fig. 4 ist naturgemäss nur für eine bestimmte Raumtemperatur richtig. Variiert letztere, so wird auch die entsprechende Maximaltemperatur von der theoretischen etwas verschieden sein.

so wird der Kontakt im Thermometer vorsichtig so weit heraufgeschoben¹⁾, bis gerade das Relais zu spielen beginnt, also Kontaktunterbruch erfolgt ist. Auf diese Weise kann das auszugleichende Temperaturintervall einige Zehntelgrade betragen. Für eine so knappe Einstellung muss allerdings Spannungskonstanz im Netz vorausgesetzt werden. Die Beleuchtungsquelle *Be* für das Pyknometer soll während der ganzen Versuchsdauer eingeschaltet bleiben, da dies auch eine kleine zusätzliche Erwärmung bedingt und deshalb nicht fortwährend variiert werden darf.

Die Verwendung der Pyknometer bei sehr hohen Temperaturen bedingt naturgemäss eine gewisse Alterung des Glases, wodurch Volumveränderungen hervorgerufen werden können. Durch geeignete Vorbehandlung (künstliche Alterung vor der Eichung) und besonders wiederholte Kontrolle des Volumens werden dadurch bedingte Fehler vermieden.

Zur Temperaturbestimmung benützen wir, wie oben beschrieben, allgemein die im Thermostaten fest montierten Thermometer. Hat man jedoch das Gefühl, dass eine Kontrolle am Platze sei, so wird diese direkt anschliessend an den Versuch durchgeführt. Nach der Entfernung des Pyknometers wird Lage und Einstellung des Thermostaten nicht verändert und an Stelle des Pyknometers ein *Anschütz*-Thermometer eingelegt. Nach wenigen Minuten ist Temperaturkonstanz erreicht und durch Vergleich dieser Temperatur mit dem Aussenthermometer eine eventuelle Abweichung desselben im Bereiche der Messung von der Eichkurve ermittelt. Durch dieses Verfahren ist jede Unsicherheit auch bei der Temperaturbestimmung eliminiert.

Bei der Durchführung der Versuche werden die Hände vorsichtshalber durch Wildlederhandschuhe geschützt, damit bei hohen Temperaturen ein direktes Berühren heisser Metallteile vermieden wird. Andererseits ist diese Massnahme auch im Hinblick auf die Reinhaltung des Pyknometers von Vorteil.

Die zur Bestimmung verwendeten Substanzen müssen natürlich sehr rein sein. Ausserdem ist ihre absolute Befreiung von eventuell anhaftendem Lösungsmittel unerlässlich, da sonst beim Aufsaugen durch die Vakuumwirkung dieses in Blasenform in der Schmelze aufperlt und die einwandfreie Füllung des Pyknometers verunmöglicht. — Wesentliche Substanzverluste treten auch bei hohen Temperaturen nicht ein. Sowohl aus dem Näpfchen, als dem Pyknometer kann die Substanz durch Erwärmen, eventuell mit Lösungsmitteln restlos zurückgewonnen werden.

An dieser Stelle eine Anzahl Resultate, die bei hohen Temperaturen gewonnen wurden, anzugeben, hat insofern wenig Sinn, da diese ja nicht kontrolliert werden können, weil Vergleichsmaterial

¹⁾ Am einfachsten und genauesten lässt sich diese Einstellung mit einem Thermometer ausführen, bei welchem der Kontaktdraht mittels einer Schraube auf und ab bewegt wird.

fehlt. Hingegen sind solche Dichte-Werte innerhalb der letzten 6 Jahre im Zusammenhang mit andern Arbeiten öfter publiziert worden¹⁾. Die Bestimmungen wurden meistens zur Ermittlung von Molekularrefraktionen durchgeführt, welche Grösse, wie eingangs schon erwähnt, den Organiker besonders interessiert. Die gefundenen Mol.-Refraktionen ergaben bei einer grössern Anzahl von Verbindungen, die auf Grund ihres Baues keine Abweichungen von der errechneten Summe der Atomrefraktionen erwarten lassen, Resultate, die unter Berücksichtigung des Temperaturganges der *Lorenz-Lorentz-Formel* mit der Theorie übereinstimmten und so indirekt einen Beweis für die Richtigkeit der spezifischen Gewichte lieferten.

Weiter kann hervorgehoben werden, dass systematische Reihenbestimmungen die Anwendungsmöglichkeit der Methode bis zu sehr hohen Temperaturen vollauf bestätigen. Diese Versuche werden später im Zusammenhange mit Fragen über die Temperaturabhängigkeit der Dichte, welche auch schon von anderer Seite (*E. Salzwedel*²⁾) bearbeitet wurde, publiziert. Die höchste bis jetzt erreichte Temperatur bei der Bestimmung des spez. Gewichtes einer organischen Verbindung war 286° C³⁾.

Ausführliches Beispiel für eine Dichtebestimmung bei hoher Temperatur.

Substanz: Lupeol, C₃₀H₄₈OH, Smp. 215° korr.

Der Thermostat wird nach Fig. 4 mit 1,64 Amp. im Hauptstrom beheizt und nach Erreichen des Temperaturmaximums von 215° mit 0,05 Amp. im Nebenstromkreis noch 1° höher erhitzt. Im übrigen wird genau nach der vorhergehenden Beschreibung verfahren.

Temperatur- und Volummessung.

Temperatur	216,0° C korr.
Flüssigkeitsstand in der Kapillare	10,8 Teilstriche
Nullvolumen des Pyknometers	17,502 mm ³
+ Vol. für 10,8 Teile = 10,8 × 0,185	2,002 „
Abgelesenes Vol. für Eichtemperatur = 20° C	19,504 mm ³
+ kubische Ausdehnung des Jenaer Glases 19,504 × 0,000253 × (216°—20°)	0,098
Wahres Volumen V	19,602 mm ³

¹⁾ *L. Ruzicka* und Mitarbeiter, *Helv.* **15**, 431, 644, 691, 1289, 1454 (1932); *L. Ruzicka*, *M. Furter* und *G. Thomann*, *Helv.* **16**, 336 (1933); *L. Ruzicka* und Mitarbeiter, *Helv.* **16**, 812, 1339, 498 (1933); **17**, 197 (1934); **17**, 78 (1934); **18**, 230, 355, 659 (1935); **19**, 519 (1936).

²⁾ *Ann. Physik.* [5] 5,853 (1930).

³⁾ *H. Hösl*, *Diss. E. T. H. Zürich* (1935), S. 47.

Gewichtsbestimmung.

Pyknometergewicht leer, Tara und Gewichte	35,173 mg
Pyknometergewicht gefüllt (Inhalt erstarrt)	53,907 „
Gewicht Substanz in Luft	18,734 „
+ Korrektur für Luftauftrieb ($19,602 \times 0,0012$)	0,024 „
Wahres Gewicht g Substanz	18,758 „
$d_4^{216,0^\circ} = \frac{g}{v}$	0,9569

Lupeol: $d_4^{216,0^\circ} = 0,9569$

Organisch-chemisches Laboratorium, Mikroanalytische Abteilung,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

188. Die katalytische Hydrierung einiger Benzimidazol-Derivate

von M. Hartmann und L. Panizzon.

(1. XI. 38.)

Die Veröffentlichung von *R. Weidenhagen* und *H. Wegner* im letzten Heft der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft¹⁾ über die Synthese des Tetrahydro-benzimidazols und seiner Derivate veranlasst uns, die Ergebnisse einer Ende 1935 mit ähnlichen Zielen durchgeführten Arbeit hier kurz mitzuteilen. Diese Autoren stellen fest, wie auch *Waser* und *Gratsos* seinerzeit beobachteten²⁾, dass sich das Benzimidazol durch Nickel und Wasserstoff nicht hydrieren lässt. Sie gelangen zu Tetrahydro-Derivaten durch Synthese aus Cyclo-hexanolen und Aldehyden bei Gegenwart von natronlaugehaltiger ammoniakalischer Kupfersalzlösung.

Die Schwerhydrierbarkeit des Benzimidazols können wir auch bestätigen. Wir versuchten die Hydrierung mit Nickel unter hohem Druck bei 200° und auch mit Platin bei 100° in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel, aber ebenfalls erfolglos.

Es gelang uns dagegen die katalytische Reduktion substituierter Benzimidazole, und zwar der in 2-Stellung alkylierten Derivate. Das 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 1,2-Dimethyl- und das 2-Phenyl-benzimidazol lassen sich mit Platin nach *R. Adams* in Gegenwart von Eisessig in kurzer Zeit und in guter Ausbeute zu den entsprechenden Tetrahydro-Derivaten hydrieren.

Die nur in 1-Stellung substituierten Benzimidazole konnten von uns auch bei Anwendung von Platin nicht reduziert werden. Das Vorhandensein eines Substituenten im Benzolkern erschwert ebenfalls die Hydrierung, und zwar auch für die in 2-Stellung besetzten

¹⁾ B. 71, 2124 (1938).

²⁾ Helv. 11, 944 (1928).