

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 16.

## Über Pyknometer mit constantem Volumen und Präcisionsjustirung.

Von  
Paul Fuchs.

Bezogene, mit Justirung in Form von aufgeschriebenem Wasserinhalt versehene Pyknometer werden mit Recht in chemischen Laboratorien wegen fast immer mangelnder Präcision selten verwandt; die Kenntniss der Constante des Instruments wird deshalb meist aus eigenen Ermittlungen abgeleitet und dieser Werth ein für alle Mal notirt. Durch directe Versuchsreihen hat sich nun herausgestellt, dass speciell dünnwandige, gläserne Hohlmaasse wie Pyknometer im Laufe der Zeit einer ähnlichen Deformation unterliegen, wie z. B. die Gefässe der Quecksilberthermometer. Ferner hat sich erwiesen, dass diese störenden, auf Elasticitätsänderungen zurückzuführenden Einflüsse durch einen in der Thermometrie längst angewandten Kunstgriff, das „künstliche Altern“ oder auch durch längeres Lagern vor der Justirung beseitigt werden können. Unter künstlichem Altern wird eine nachträgliche Erhitzung auf eine hohe Temperatur und daran sich anschliessende, feine Auskühlung verstanden. Einige daraufhin bezügliche Versuchsreihen sind zum Schluss mitgetheilt.

Daraus ergibt sich, dass einer einmal abgeleiteten Volumbestimmung, namentlich wenn es sich um streng wissenschaftliche Ermittlung von Dichten handelt, als Constanten jeder Werth abgesprochen werden muss und eine Neubestimmung dieser Grösse unter allen Umständen vor jeder Untersuchung nothwendig ist.

Zur Construction von Instrumenten, welche derartige Übelstände nicht aufzuweisen haben, waren zweierlei Gründe besonders ausschlaggebend. Erstens ist der meist in chemischen Laboratorien angetroffene Inhaltswerth fast ausnahmslos ohne jede Correctur, allgemein ohne jede physikalische Bestimmtheit aus einer einzigen Wägung abgeleitet, zweitens sind oft wiederkehrende Volumenermittlungen, namentlich bei vielen pyknometrischen Arbeiten sehr unbequem und zeitraubend.

Die Formen der Präcisionspyknometer zeigen die Figuren. Für exacteste Bestim-

mungen eignet sich namentlich die von Sprengel angegebene Form mit Thermometer, Fig. 106. Die von verschiedenen Forschern befürchteten Bedenken gegenüber dieser Anordnung, welche meist Bezug auf die Angaben des Thermometers haben, sind wohl hinfällig. Der Nullpunkt wird nach Auffüllen des Hohlraumes mit Quecksilber ebenso sicher bestimmt, wie an jedem anderen Thermometer. Ein weiteres Bestimmen der Gradwerthe  $+15$  und  $+25$  erfolgt auf dieselbe Art. Da man auf so kurze Strecken (wie an diesen Thermometern) vollkommen calibrische Röhren findet, kann man unter Benutzung der drei Punkte glatt durchtheilen und für pyknometrische Zwecke vollkommen in ihren Angaben zufriedenstellende Thermometer herstellen. Zudem soll dasselbe ja nur nachweisen, dass die Füllung im Instrument thatsächlich die Temperatur des Bades angenommen hat.

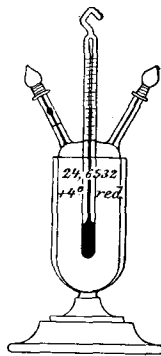


Fig. 106.

Vermittels einer am Thermometer befindlichen Öse kann das Pyknometer an die Waage gehängt werden, ein auf Fuss montirter Glaszylinder dient sonst als sicherer Aufbewahrungsort.

Auf denselben kann die Masse des Instruments und die Wasserfüllung bei gegebener Temperatur als Einheit aufgeätzt werden, oder dem Pyknometer wird eine später zu beschreibende Tara beigegeben.

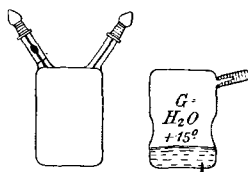


Fig. 107.

Für die meist vorkommenden Fälle eignet sich die in Figur 107 dargestellte Form. Eine weite Capillare trägt eine ringförmige Marke, die Einstellung auf dieselbe geschieht durch Absaugen an der gegenüber befindlichen, sehr engen Capillare mittels eines Stückchens Filtrirpapiers.

Für geringe Mengen Flüssigkeit eignet sich das durch Figur 108 versinnbildlichte Instrument.

Die Justirung dieser von Elasticitätsänderungen auf vorhin angedeutete Weise befreiten Instrumente geschieht nach folgenden Überlegungen.

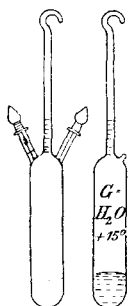


Fig. 108.

1. Zur Verwendung kommt nur das Jenaer Normalglas 16<sup>III</sup>, dessen chemische und physikalische Constanten mit aller Sicherheit bekannt sind, und welches namentlich in gleichbleibender Beschaffenheit im Jenenser Glaswerk erhältlich ist.

2. Der Massenwerth des Wasserinhalts wird aus Doppelwägungen nach der Gauss'schen Methode abgeleitet; die erhaltenen Daten werden auf leeren Raum reducirt. Auf diese Weise sind Fehler, hervorgerufen durch Ungleicharmigkeit der Waage u. dgl., eliminirt. Für den Werth der Dichte des Glases 16<sup>III</sup> wird  $s = 2,5$  angenommen, für die Dichtigkeit der Luft wird der Werth  $\lambda$  ermittelt. Die zur Bestimmung der Masse verwandten Gewichte sind sowohl untereinander als auch mit Normalen verglichen.

Die Masse des Inhalts bezieht sich immer auf Wasser von grösster Dichte, also  $J + 4,0^\circ = 1,0000$ .

Auf speciellen, wegen Störung der allgemein angenommenen Vereinbarungen jedoch nicht empfehlenswerthen Wunsch kann auch für  $J + 15^\circ$  u. s. w. angegeben werden.

Den Instrumenten werden sodann austarirte, mit Quecksilber belastete, hohle, gläserne Massen mitgegeben, welche in äusserer Gestaltung, Volumen u. s. w. dem zugehörigen Pyknometer ziemlich gleichkommen.

Die Justirung derselben ist derartig, dass eine gleicharmige Waage sich dann in Nulllage befindet, wenn das Pyknometer mit Wasser,  $t = +4,0^\circ$ , bis zur Marke gefüllt ist.

Um die Dichte einer Flüssigkeit zu finden, fügt man zu dem auf der Tara vermerkten Gewicht (= Volumen  $H_2O$ ) die zu derselben zugelegte Gewichtsmenge und dividirt die Summe durch das Volumen des Pyknometers. Die Zulage zur Tara ist positiv zu nehmen, wenn sie auf der Seite der Tara, negativ, wenn sie auf der entgegengesetzten Seite liegt.

Zum Beispiel:

$$\text{Gew.-Vol. } H_2O = 24,3642 \text{ g.}$$

rechts	links
Pyknometer mit	Tara
$CH_3COOH$	+ 0,0521 g
+ $15^\circ$	

$$d_{15/4} = 24,4163 / 24,3642 = 1,002$$

oder

$CH_3OH$	— 0,1932 g
+ $15^\circ$	

$$d_{15/4} = 24,2710 / 24,3642 = 0,9961.$$

Bei Waagen mit sehr ungleichen Balken wäre nothwendig, Doppelwägungen auszuführen und das Mittel des + oder — zur Tara als wahren Werth einzusetzen.

Die Volumencontractionen an Pyknometern. Die Instrumente waren aus Thüringer Gläsern nach Form Figur 106 geblasen und gleich nach der Herstellung justirt. Die chemische Zusammensetzung des Glases war:

Si O <sub>2</sub>	62,4
Na <sub>2</sub> O	17,9
K <sub>2</sub> O	5,2
Ca O	12,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3

Die Inhalte und die unter gleichen Bedingungen nach etwa einjährigem Liegen nochmals ermittelten Volumina sind in Tafel I angegeben. In Tafel II sind einige Versuchsdaten, welche den Einfluss der künstlichen Alterung — „Constanz des Volumens“ — nachweisen.

Das Material zur Herstellung dieser Pyknometer war Jenaer Glas 16<sup>III</sup> (chemische Zusammensetzung nach Schott & Gen.

SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Zn O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
67,5	14,0	7,0	7,0	2,5	2 )

I.

Wägungen  $\alpha$ .

Pyknom. No.	Datum	J H <sub>2</sub> O + $4^\circ$ red.
25	April 1897	49,32372
26	-	49,72524
27	-	51,82654
28	-	49,70022
29	-	49,19102

Wägungen  $\beta$ .

25	Februar 1898	49,32086
26	-	49,72100
27	-	51,82298
28	-	49,69703
29	-	49,18841

Die Differenzen sind (Wägungen  $\alpha - \beta$ ):

No.	25	26	27	28	29
Gramm	0,00286	0,00424	0,00356	0,00319	0,00261

II.  
Wägungen  $\alpha$ .

Pyknom. No.	Datum	J H <sub>2</sub> O + 4° red.
30	October 1897	49,98722
31	-	25,44932

Wägungen  $\beta$ .

30	Februar 1898	49,98725
31	-	25,44920

Aus Tabelle I ist mit Sicherheit bei 50 cc Hohlraum eine Deformation von etwa 4 cmm erwiesen.

Pyknometer mit Präcisionsjustirung unter Berücksichtigung aller hier angeführten Daten werden im Glastechnischen Institut von Gustav Müller-Ilmenau angefertigt.

Über die  
Ermittlung der Oxydationsfähigkeit von  
Leinölfirnis („gekochtem Leinöl“).

Von

Richard Kissling.

Vor einer Reihe von Jahren habe ich Versuche angestellt über die Gewichtsveränderungen, die fette Öle beim Stehen an der Luft erleiden (vergl. d. Z. 1891, 395), und dann später den Vorschlag gemacht, das Oxydations- bez. Verharzungsvermögen von gewissen Leinölfabrikaten, besonders der unter der Handelsbezeichnung „gekochtes Leinöl“ verkauften Leinölfirnisse nach dem von mir angegebenen Verfahren zu bestimmen (vergl. Chemzg. 1896, 34).

Amsel (Chemzg. 1897, 690) hat dieses Verfahren geprüft und als brauchbar befunden. Weger (Chem. Revue 1897, 315) weist darauf hin — was übrigens ja allgemein bekannt ist und worüber ich s. Zt. quantitative Versuche angestellt habe (d. Z. 1895, 44) —, dass nicht nur eine Aufnahme von Sauerstoff, sondern auch eine Abgabe von Kohlensäure, Wasser und flüchtigen Fettsäuren stattfindet, so dass die Sauerstoffaufnahme grösser sei, als es die Gewichtsvermehrung erscheinen lasse. Ferner erinnert er daran, dass bereits Mulder und Cloëz bezügliche Versuche ausgeführt haben, und meint dann, ich sei bei Anstellung meiner Untersuchungen in dieselben Fehler verfallen, die Mulder bereits an den Arbeiten Cloëz' gerügt habe. Die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme in dicker Schicht möge allenfalls bei nicht trocknenden Ölen angebracht

sein, bei trocknenden müsse sie als ganz unzweckmässig erscheinen; denn erstens sei die Sauerstoffaufnahme in dicker Schicht eine andere als die in der Praxis in dünner Schicht vor sich gehende, zweitens setze das sich bildende Häutchen der weiteren Zufuhr von Sauerstoff zu den unteren Partien ein Hinderniss entgegen, wodurch nicht einmal für vergleichende Versuche genügende Sicherheit erreicht werden könne. Am einfachsten und selbstverständlichsten müsse es erscheinen, die Sauerstoffaufnahme in dünner Schicht erfolgen zu lassen, also den Firnis, der Praxis entsprechend, dünn auf Tafeln zu streichen und die Gewichtszunahme dieser zu ermitteln. Hierbei könne allerdings die grosse Tara der Tafeln im Verhältniss zur geringen Einwage bedeutende Fehlerquellen involviren; allzu grosse Hoffnung sei auf diese Methode nicht zu setzen.

Ich muss gestehen, dass mich die Weger'schen Ausführungen einigermaassen verblüfft haben; sie sind nach meiner Auffassung dadurch charakterisirt, dass aus richtigen Voraussetzungen unrichtige Schlüsse gezogen werden.

Zunächst habe ich bei meinem — übrigens ganz beiläufig, nämlich gelegentlich der Besprechung einer Amsel'schen Schrift gemachten — Vorschlage nicht daran gedacht, dass ermittelt werden solle, wie viel Sauerstoff ein kunstgerecht ausgestrichener Leinölfirnis pro Flächen- oder Gewichtseinheit aufnehme, sondern ich habe nur ein einfaches, meinethalben längst bekanntes, Mittel angeben wollen, um die Oxydations- bez. Verharzungsfähigkeit der unter der Handelsbezeichnung „gekochtes Leinöl“ verkauften Leinölfirnisse zu ermitteln. Was soll angesichts dieses, doch stets klar gewesenen Sachverhaltes Weger's Einwand, dass die Sauerstoffaufnahme in dicker Schicht eine andere sei als die in der Praxis in dünner Schicht vor sich gehende? Ein Leinölfirnis, bei dem die Erhärtung unter einer die Abgabe flüchtiger Stoffe weit überwiegenden Sauerstoffaufnahme erfolgt, wie dies beim sog. „gekochten Leinöl“ der Fall ist — wohl verstanden, nur von solchem ist hier die Rede —, wird so lange Sauerstoff aufnehmen, bis er durch die sich bildende Harz- oder Lackhaut von der Luft abgeschnitten wird, und es ist ihm an und für sich gleichgültig, ob er sich in dicker oder in dünner Schicht befindet.

Von entscheidender Bedeutung dagegen ist es — und hiermit komme ich zum zweiten Einwande Weger's, — dass alle Versuchsbedingungen, die nicht den Gegenstand der Untersuchung bilden, gleich sind,