

II.
Wägungen α.

Pyknom. No.	Datum	J H ₂ O + 4° red.
30	October 1897	49,98722
31	-	25,44932
Wägungen β.		
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 Präzisionsjustirung unter Berücksichtigung aller hier angeführten Daten werden im Glastechnischen Institut von Gustav Müller-Ilmenau angefertigt.

**Über die
Ermittlung der Oxydationsfähigkeit von
Leinölfirniss („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 stattfinde, 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 Firniss, 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 charakterisiert, dass aus richtigen Voraussetzungen unrichtige Schlüsse gezogen werden.

Zunächst habe ich bei meinem — übrigens ganz beiläufig, nämlich gelegentlich der Befrechung einer Amsel'schen Schrift gemachten — Vorschlage nicht daran gedacht, dass ermittelt werden solle, wie viel Sauerstoff ein kunstgerecht ausgestrichener Leinölfirniss 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 ange-sichts 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 Leinölfirniss, 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,

damit Unterschiede in den Versuchsergebnissen auch auf Unterschiede in der Beschaffenheit des Gegenstandes der Prüfung schliessen lassen. Im vorliegenden Falle ist also nur erforderlich, dass die Oberflächengrösse und die Schichtdicke der Öle stets die gleiche sei. Die ja kaum zu vermeidenden relativ geringen Temperaturunterschiede kann man dagegen getrost vernachlässigen. Was nun Weger's Äusserung, es werde nicht einmal für vergleichende Versuche genügende Sicherheit erreicht werden können, weil das sich bildende Häutchen der weiteren Zufuhr von Sauerstoff zu den unteren Partien ein Hinderniss entgegesetze, besagen will, bleibt völlig dunkel, da doch die Häutchenbildung eine unmittelbare Folge der Sauerstoffsauhnahme ist. Ob sich unter dem Häutchen noch unverharztes Leinöl befindet, ist doch bei derartigen vergleichenden Versuchen irrelevant. Ich bemerke übrigens, dass es sich mir als zweckmässig erwiesen hat, statt der Uhrgläschen kleine Glasgefässe mit niedrigen lothrechten Seitenwänden, also ganz niedrige Becherglässchen anzuwenden, damit der übrigens so wie so schon kaum in Betracht kommende Fehler, durch Schieffalten der kleinen Behälter die Oberfläche des Öles zu vergrössern, möglichst verringert werde.

Den Vorschlag Weger's — von dem er übrigens selbst nicht viel zu halten scheint —, den Firniss auf Tafeln zu streichen, und die Gewichtszunahme der gefirnißten Tafeln zu ermitteln, muss ich als wenig aussichtsvoll bezeichnen, denn gerade bei dieser Versuchsanordnung bildet sich naturgemäß so schnell eine Haut, dass die Sauerstoffsauhnahme, bez. die absolute Gewichtszunahme allzu klein bleibt. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche haben ziemlich unbefriedigende Ergebnisse geliefert. Am zweckmässigsten scheint es mir noch zu sein, Platinbleche von mindestens 100 qc Oberfläche, die mittels einer an einer Ecke befindlichen Öse am Waagebalken aufgehängt werden können, in das Leinöl einzutauchen und nach dem völligen Ablaufen des Öles (den letzten an der der Öse gegenüberliegenden Ecke hängenden Tropfen streicht man ab) zu wägen und dann in bestimmten Zeitabständen die Gewichtszunahme zu ermitteln, doch ist die letztere allzu gering.

Zum Schluss theile ich noch die Ergebnisse eines Versuches mit, durch den der Einfluss der Schichtdicke auf die Sauerstoffsauhnahme bei gleicher Öloberfläche ermittelt werden sollte. Die letztere betrug 14,5 qc, die Schichtdicke bei Versuch A. 3,5, bei Versuch B. 21 mm. Die durch

24 stündliche Wägung ermittelten absoluten Werthe der Gewichtsveränderungen sind mit den auf die angewandten Ölmengen berechneten procentischen Verhältniszahlen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zahl der 24 stündlichen Wägungen	Versuch A.		Versuch B.	
	Schichtenhöhe: 3,5 mm		Schichtenhöhe: 21 mm	
	Gewichtszunahme in mg	in Proc.	Gewichtszunahme in mg	in Proc.
1. Wägung	5,5	0,11	1,5	0,005
2. -	21,0	0,42	2,5	0,008
3. -	21,0	0,42	2,5	0,008
4. -	21,0	0,42	3,5	0,012
5. -	16,5	0,33	5,5	0,018
6. -	18,0	0,36	9,5	0,032
7. -	20,0	0,40	21,5	0,072
8. -	14,2	0,28	12,0	0,040
9. -	14,3	0,29	10,0	0,033
10. -	14,0	0,28	12,0	0,040
11. -	14,0	0,28	12,0	0,040
12. -	15,5	0,31	15,0	0,050
13. -	10,0 Haut- 7,5 bildung	0,20 0,15	14,0 15,0	0,047 0,050
14. -	—	—	13,2	0,044
15. -	—	—	11,5	0,038
16. -	—	—	12,0	0,040
17. -	—	—	12,0	0,040
18. -	—	—	12,0	0,040
19. -	—	—	11,0	0,037
20. -	—	—	16,5	0,055
21. -	—	—	12,5	0,042
		noch keine Haut- bildung		
Summa	212,5	4,25	225,2	0,75

Wie man sieht, sind bei gleicher Oberfläche und verschiedener Schichtdicke der Ölproben die absoluten Werthe der Gewichtsveränderungen nach dem Eintritt eines annähernd gleichbleibenden Verhältnisses zwischen Abgabe flüchtiger Zersetzungspoducte und Aufnahme von Sauerstoff nicht erheblich verschieden, während die procentischen Verhältniszahlen natürlich um so grössere Unterschiede zeigen, je mehr die Gewichtsmengen der Öle von einander differieren. Jedenfalls glaube ich klargestellt zu haben, dass Weger's Behauptung, Cloëz und ich seien in den gleichen Fehler verfallen, indem wir die Öle in zu dicker Schicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt hätten, trotz Mulder's Autorität nicht nur unrichtig ist, sondern einer fehlerhaften Versuchsanstellung das Wort redet, und zwar ist diese Versuchsanstellung deshalb fehlerhaft, weil die Gewichtsveränderungen wegen zu schneller Hautbildung allzu klein ausfallen. Sorgt man nur dafür, dass diejenigen Versuchsbedingungen, welche nicht Gegenstand des Versuches sind, die gleichen bleiben, so ist, innerhalb gewisser Grenzen nach oben und nach unten hin, die Schichtdicke bedeutungslos. Jedenfalls scheint mir das in Rede stehende, ja ziemlich primitive Untersuchungsverfahren für gewisse Zwecke brauchbar zu sein.