

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,

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 Schichtendicke 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 entgegensetze, besagen will, bleibt völlig dunkel, da doch die Häutchenbildung eine unmittelbare Folge der Sauerstoffaufnahme 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 Bechergläschen anzuwenden, damit der übrigens so wie so schon kaum in Betracht kommende Fehler, durch Schiefhalten 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 Firnis 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 Sauerstoffaufnahme, 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 Abflauen 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 Schichtendicke auf die Sauerstoffaufnahme bei gleicher Öloberfläche ermittelt werden sollte. Die letztere betrug 14,5 qc, die Schichtendicke bei Versuch A. 3,5, bei Versuch B. 21 mm. Die durch

24stündliche Wägung ermittelten absoluten Werthe der Gewichtsveränderungen sind mit den auf die angewandten Ölmengen berechneten procentischen Verhältnisszahlen 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	0,20	14,0	0,047
14. -	7,5	0,15	15,0	0,050
15. -	—	—	13,2	0,044
16. -	—	—	11,5	0,038
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 Schichtendicke der Ölproben die absoluten Werthe der Gewichtsveränderungen nach dem Eintritt eines annähernd gleichbleibenden Verhältnisses zwischen Abgabe flüchtiger Zersetzungsproducte und Aufnahme von Sauerstoff nicht erheblich verschieden, während die procentischen Verhältnisszahlen natürlich um so grössere Unterschiede zeigen, je mehr die Gewichtsmengen der Öle von einander differiren. Jedenfalls glaube ich klargelegt 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 Schichtendicke bedeutungslos. Jedenfalls scheint mir das in Rede stehende, ja ziemlich primitive Untersuchungsverfahren für gewisse Zwecke brauchbar zu sein.