

langen Cylinder *a* von etwa 18 mm innerem Durchmesser. Der untere Theil des Cylinders ist mit einer Einschnürung oder 3 Einstichen versehen und läuft in eine am Ende mit einer Wulst versehene Röhre *c* aus. Eine zweite, 12 cm lange Röhre *d* hat oben eine Wulst zur besseren Befestigung des Gummischlauchs und in der Mitte eine kleine, etwa 1 mm weite Öffnung *e*. Diese Röhre wird durch einen Kork gesteckt, der in den Cylinder *a* passt, so dass sie etwa 2 bis $2\frac{1}{2}$ cm über den Kork herausragt. Über das herausragende Rohr wird ein Gummipropf oder ein dickwandiger Gummischlauch gezogen, dessen Ende umgeschlagen und so weit zurückgestreift wird, dass die Öffnung der Glasröhre nur wenig überragt wird. In den Cylinder *a* wird eine fein geschliffene Metall- oder Glasplatte *g* gelegt, welche auf den Einstichen oder der Schnürung *b* aufliegt. Die Röhre *d* wird mittels des Korks auf den Cylinder *a* gesetzt und so weit durch geschoben, dass die Öffnung des Gummicylinders *f* etwa nur 2 mm von der Platte *g* entfernt ist. Die Öffnung *e* in dem Rohr *d* wird durch ein Stück dickwandigen Gummischlauchs verschlossen.

Sobald die Wasserstrahlluftpumpe ausser Thätigkeit gesetzt ist, wird die Platte *g* augenblicklich und mit solcher Kraft gegen die Öffnung des Cylinders gedrückt, dass auch nicht eine Spur von Wasser in den Recipienten gelangen kann, und das Vacuum mehrere Stunden unvermindert erhalten bleibt. Soll das Vacuum aufgehoben werden, so verschiebe man den die Öffnung *e* deckenden Gummischlauch¹⁾.

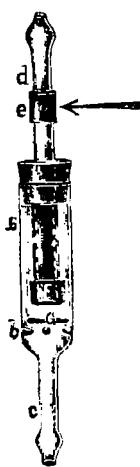


Fig. 194.

Saccharimetern die Rede ist, sind letztere Instrumente auch in Artikeln von den Herren Dr. Bruhns¹⁾ und Dr. Claassen²⁾ Gegenstand von Erörterungen gewesen, welche Herrn Dr. Weinstein (S. 369 d. Zft.) Veranlassung geben, den Verfassern ungenaue theoretische Überlegungen und ein übereiltes Urtheil vorzuwerfen, indem derselbe befürchtet, dass diese Artikel dazu beitragen könnten, über den Werth dieser Instrumente und über die Zuverlässigkeit ihrer Angaben unrichtige Ansichten in den betheiligten Kreisen zu verbreiten. Da möchte ich nun erwidern, dass es durchaus nicht in meiner Absicht liegt, den Werth der von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission eingeführten Spindeln herabzusetzen, ich möchte nur eine bessere Definition derselben herbeiführen, damit die Aräometerangaben um so besser in der Praxis, die doch noch sehr viel mit anders construirten Spindeln arbeitet, verstanden werden, Ungewissheiten und mithin Verwechslungen vollständig ausgeschlossen sind und vor Allem der Chemiker jederzeit im Stande ist, seine mit Senkspindeln erhaltenen Resultate durch Ausführung pyknometrischer Bestimmungen controliren zu können, da die pyknometrische Methode die zuverlässigste und verhältnissmässig am leichtesten ausführbare zur Bestimmung des specifischen Gewichtes und der aus einer Tafel zu entnehmenden Gewichtsprocente Zucker ist. Dies würde doch nur zu einer besseren Einführung der geaichten Aräometer in die Praxis beitragen.

Herr Dr. Weinstein wundert sich, dass ich und Herr Dr. Bruhns eine Angabe über die Temperatur des Wassers vermissen, auf welches als Einheit die Werthe der Spindeln zu beziehen sind, da es sich doch bei Saccharimetern nicht um Instrumente zur Dichtigkeitsmessung, sondern um solche zur Bestimmung des Gehalts einer Zuckerlösung in Procenten handelt. Gewiss ist diese Angabe nicht unbedingt nöthig. In der Hand eines Laien erfüllt die Spindel voll und ganz ihren Zweck, der Chemiker will aber auch seine mit dem Gewichtsprocentsaccharimeter erhaltenen Zuckerprocente vielfach mit den auf pyknometrischem Wege der specifischen Gewichtsbestimmung erhaltenen Zahlen vergleichen können, und dieser Vergleich wird bei hochprozentigen Zuckerlösungen um so nothwendiger sein. In meinen Ausführungen heisst es jedoch, dass bei der pyknometrischen Controle der Gewichtsprocentsaccharimeter Unsicherheiten und Fehler ein-

Über die geaichten Aräometer.

Von

Dr. Heinrich Göckel.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau.)

Seit dem Erscheinen meines Artikels „Über die nothwendige bessere Definition von Aräometerangaben“ (d. Zft. 1898 Heft 38), in welchem unter anderem von den geaichten

¹⁾ Die gesetzlich geschützten Apparate werden von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler und Martini, Berlin W., Wilhelmstr. 50 angefertigt.

¹⁾ Centralbl. f. d. Zuckerind. d. Welt 1898 No. 11.

²⁾ Centralbl. f. d. Zuckerind. d. Welt 1898 No. 7.

treten werden, wenn nicht ausser der Normaltemperatur von 20° noch angegeben wird, welche Temperatur das Wasser besitzt, auf welches die den Gewichtsprozenten Zucker entsprechenden spezifischen Gewichte sich beziehen, zumal doch nach folgendem Auszug aus einem Schreiben der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission anzunehmen ist, dass dieselbe ihre Gewichtsprocentsaccharimeter nicht nur durch Einsenken derselben in Zuckerlösungen von bekanntem Gehalt, sondern auch unter Berücksichtigung deren Dichte in Flüssigkeiten von gleichem spezifischen Gewicht hergestellt hat. Unter dem 7. Febr. 1897 versandte die Kaiserliche Normal-Aichungs-Commission ein Schreiben an die Fabrikanten von Aräometern, unter anderem an die obengenannte Firma, in welchem dieselbe letztere von dem beabsichtigten Erlass von Vorschriften über die Aichung von Spindeln zur Bestimmung des Gehalts von Zuckerlösungen an reinem Zucker in Gewichtsprozenten benachrichtigt und zur Erleichterung der Anfertigung solcher Spindeln bereit ist, Arbeitsnormale zu prüfen, über deren zweckmässigste Einrichtung unter anderem Folgendes bemerkt wird.

„Die Einstellung an dem höchsten und tiefsten Prozentgehalt erfolgt bei der Temperatur 20°, und zwar in Lösungen gewöhnlichen käuflichen Zuckers in reinem Wasser oder in einer Mischung von Schwefelsäure mit einem Spiritus von 80 Gewichtsprozenten. Die letztere Flüssigkeit ist unter allen Umständen vorzuziehen, Einstellungen über 60 Proc. werden sich in einer Zuckerlösung überhaupt nicht wohl bewirken lassen.“

Hier ist also von einer spezifischen Gewichtsbestimmung die Rede, dieselbe wird bei Einstellungen über 60 Proc. Zucker sogar unter allen Umständen empfohlen. Eine Einstellung eines Gewichtsprocentsaccharimeters in einer Mischung von Schwefelsäure mit Spiritus lässt sich aber doch nur ausführen, wenn man eine Tafel besitzt, aus der man entnehmen kann, welchem spezifischen Gewicht eine Zuckerlösung von bestimmtem Prozentgehalt entspricht, und ich kann mich nicht der Auffassung des Herrn Dr. Weinstein anschliessen, dass es gleichgültig ist, ob bei der Benutzung von Dichtigkeitstafeln die Dichte des Wassers bei 4° oder bei 20° als Einheit des bei 20° ermittelten spezifischen Gewichtes der Zuckerlösung gewählt wird, wie folgendes Beispiel zeigt³⁾.

³⁾ Übrigens möchte ich noch bemerken, dass für den Chemiker „käuflicher Zucker“ ein sehr unbestimmter Begriff ist, indem Zucker einen sehr verschiedenen Wassergehalt besitzen und mehr oder weniger verunreinigt sein kann.

In ein Pyknometer wird Zuckerlösung von der Temperatur 20° bis zur Marke eingefüllt und das Gewicht derselben zu 54,347 g ermittelt. Hierauf wird in das Pyknometer destillirtes Wasser von 20° gebracht und das Gewicht derselben sei bis zur Marke genau 50,000 g, dann ist das spezifische Gewicht der Zuckerlösung = 54,347 : 50,000 = 1,08694, was dem Ausdruck 20° : 20° entspricht. In diesem Fall ist also die Volumeneinheit, auf welche sich das bei 20° ermittelte spezifische Gewicht der Zuckerlösung bezieht, durch das Gewicht von 1 cc Wasser bei 20° gegeben. Wird die Volumeneinheit jedoch durch das Gewicht von 1 cc Wasser bei 4° ausgedrückt, so muss das bei der Temperatur 4° in das Pyknometer eingewogene Wasser nach der Tabelle von Volkmann⁴⁾ jetzt 50,085 g wiegen. Das Gewicht eines gleich grossen Volumens der Zuckerlösung wird aber wieder bei der vorgeschriebenen Normaltemperatur von 20° ermittelt und so erhält man jetzt für ein und dieselbe Zuckerlösung das spezifische Gewicht 54,347 : 50,085 = 1,08509, was dem Ausdruck 20° : 4° entspricht. Für folgenden Fall hätte allerdings Herr Dr. Weinstein Recht, dass die Dichte einer Lösung keinen Einfluss auf deren Prozentgehalt hat, wenn das bei 20° ermittelte Gewicht des bei 4° bestimmten Volumens der Zuckerlösung in das Gewicht dieses Volumens bei 4° umgerechnet würde; dann lautete der Ausdruck hierfür 4° : 4°. Das gibt dasselbe wie das durch 20° : 20° ausgedrückte spezifische Gewicht. Es ist bei den Gewichtsprocentsaccharimetern jedoch von der Normaltemperatur 20° die Rede, die vom Chemiker nicht anders ausgelegt wird, als dass man das bei 20° ermittelte Gewicht eines bestimmten Volumens der Zuckerlösung durch das Wassergewicht dieses Volumens bei 20° oder 4° dividirt. Nach Obigem kann also eine und dieselbe Zuckerlösung nach Wahl des Princips 20° : 20° oder 20° : 4° das spezifische Gewicht 1,08694 oder 1,08509 haben, das bedeutet in den beiden spezifischen Gewichten eine Differenz von 0,00185. Ein spezifisches Gewicht von 1,08694 entspricht aber nach der von Mateczek und Scheibler berechneten Tabelle⁵⁾ einem Zuckergehalt von 20,81 Proc. und ein spezifisches Gewicht von 1,08509 einem Zuckergehalt von 20,40 Proc., so dass dem Unterschied in den spezifischen Gewichten ein Unterschied von 0,41 Proc. in den Zuckergehalten entspricht. Diese Zahl stimmt mit der Rechnung des Herrn Dr. Bruhns

⁴⁾ Landolt u. Börnstein, Physik.-chemische Tabellen 1883 S. 33.

⁵⁾ Frühling u. Schulz 1891 S. 60.

überein, dass der Unterschied zwischen den Normalen „Wasser von 4°“ und „Wasser von 20°“ nach obiger Tabelle bei den niedrigsten Brixgraden ungefähr 0,45° Brix beträgt. Unklar bleibt es demnach, nach welchem Princip die Kaiserliche Normal-Aichungs-Commission ihre Gewichtsprocentsaccharimeter aufgebaut hat, so dass der Chemiker einfach nicht im Stande ist, seine mit den geaichten Saccharimetern ermittelten Gewichtsprocente von Zuckerlösungen mit den auf pyknometrischem Weg ermittelten Zahlen zu vergleichen. Nur hierdurch wird die Einführung der neuen Spindeln in die Praxis erschwert; die Spindeln müssen eben so konstruiert sein, dass man dieselben jederzeit unter Benutzung von Tafeln controliren kann, aus denen die Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten reiner Zuckerlösungen und den diesbezüglichen Angaben der Aräometer nach Gewichtsprocenten hervorgehen.

Im Anschluss hieran komme ich auch nochmals auf die in meinem oben citirten Artikel erwähnten Differenzen bei geprüften Lactodensimetern zurück, zumal immer noch nicht genügend bekannt sein dürfte, dass die Ursache dieser Differenzen doch auch nur darin besteht, dass sich die bei 15° ermittelten specifischen Gewichte von Milch in dem einen Fall auf Wasser von derselben Temperatur, im anderen Fall auf Wasser grösster Dichte als Einheit beziehen. Nach ersterem Princip prüft die Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in München Lactodensimeter nach „Soxhlet und Recknagel“, nach letzterem die Grossherzogl. Sächsische Prüfungsanstalt für Glasinstrumente in Ilmenau „Aräometer zur Bestimmung der Dichte von Milch (Milchprober, Milchwage, Lactodensimeter)“, wie es in den betreffenden Vorschriften heisst, wobei bemerkt werden muss, dass die vom Kgl. Staatsministerium des Innern in München unter dem 5. März 1888 herausgegebenen Vorschriften für die Prüfung und Beglaubigung von Lactodensimetern⁶⁾ nur die Spindeltemperatur von 15° enthalten, aber nicht das Geringste von der Temperatur des Wassers erwähnen, welche als Volumeneinheit zu Grunde gelegt ist. Und gerade das Fehlen der Angabe dieser so wichtigen Temperatur hat dahin geführt, dass die Grossherzogl. Sächsische Prüfungsanstalt für Glasinstrumente in Ilmenau Lactodensimeter nach Soxhlet nach den vom Grossherzogl. Sächsischen Staatsministerium des Innern in Weimar unter dem 1. April 1892 herausge-

gebenen Vorschriften⁷⁾ prüft, ohne zu bedenken, dass dieses Prüfungsverfahren einen ganz bedeutenden Fehler herbeiführen muss, der die ganze Prüfung werthlos macht, da diese Vorschriften zur Prüfung nur Aräometer zulassen, welche bei der Temperatur 15° die Dichte von Milch bezogen auf reines Wasser grösster Dichte angeben. Folgende bereits von mir früher veröffentlichte vergleichende Zusammenstellung der Angaben eines Lactodensimeters mit den nach den Principien 15:15 und 15:4 ausgeführten pyknometrischen Bestimmungen lässt erkennen, dass die durch die verschiedenen Prüfungsverfahren hervorgerufene Differenz fast 0,001 im specifischen Gewicht oder 1 Milchgrad beträgt, was als ein ganz bedeutender Fehler bezeichnet werden muss und bei Anwendung von in Ilmenau geprüften Instrumenten zu ungerechtfertigten Beanstandungen von thatsächlich unverfälschter Milch führen kann, da dieselben zu niedrig anzeigen.

Milchprobe	I	II	III
a) Lactodensimeteranzeige (bei 15°)	33,7°	26,3°	19,0°
b) Pyknometrische Bestimmung (bei 15° bezogen auf Wasser von 15°)	34,6°	27,1°	19,8°
c) Pyknometrische Bestimmung (bei 15° bezogen auf Wasser von 4°)	33,7°	26,3°	19,0°
d) Differenz b—a	0,9°	0,8°	0,8°
e) Differenz c—a	0	0	0

Das Lactodensimeter ist also in diesem Fall nach dem Ilmenauer Prüfungsverfahren richtig, während dasselbe nach dem Münchener Prüfungsverfahren um etwa 1 Milchgrad (0,001) zu niedrig anzeigt. Diese Differenz stimmt mit der überein, welche folgende vergleichende Prüfung zweier Lactodensimeter ergab, von denen das eine von der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in München, das andere von der Grossherzogl. Sächsischen Prüfungsanstalt für Glasinstrumente in Ilmenau als richtig befunden bez. berichtigt worden war.

Lactodensimeter- Soxhlet No. 4829 am 23. 8. 1897 in München geprüft	Lactodensimeter- Soxhlet No. 1571 am 31. 5. 1899 in Ilmenau geprüft	Differenz
1,0354 = 35,4°	1,0344 = 34,4°	0,0010 = 1,0°
1,0305 = 30,5°	1,0294 = 29,4°	0,0011 = 1,1°
1,0255 = 25,5°	1,0244 = 24,4°	0,0011 = 1,1°

Den Fabrikanten von Aräometern, namentlich denen in Thüringen, erwachsen hierdurch viele Unannehmlichkeiten, indem von denselben Lactodensimeter nach Soxhlet mit Schein der Prüfungsanstalt in Ilmenau verlangt und bei stattgehabter Nachprüfung wegen zu niedriger Angaben wieder zur Ver-

⁶⁾ Amtsblatt des Kgl. Staatsministeriums des Innern, München No. 11, 1888.

⁷⁾ Ministerial-Bekanntmachung, Weimar, 1. April 1892.

fügung gestellt werden. Da nun nicht jeder Käufer von geprüften Lactodensimetern im guten Glauben an die Richtigkeit der Instrumente — dieselben sind ja geprüft — eine Nachprüfung vornimmt, so dürfte schon mancher grobe Fehler bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Milch gemacht worden sein, wenn dieselbe in dem einen Fall mit einem in München, im anderen Fall mit einem in Ilmenau geprüften und als richtig befundenen Aräometer ausgeführt wurde.

Deshalb können die Angaben auf Aräometern und in deren Prüfungsvorschriften nicht genau genug sein, und man sollte die von mir geforderte bessere Definition auf den Instrumenten selbst einführen, welches auch Herr Professor Lunge⁸⁾ im 1. Band seiner kürzlich erschienenen chemisch-technischen Untersuchungsmethoden mit folgenden Worten befürwortet:

„H. Göckel macht mit grossem Rechte darauf aufmerksam, dass man auf den Aräometern nicht nur die Temperatur angeben solle, bei der sie benutzt werden sollen, sondern auch diejenige des Wassers, welche als Volumeneinheit zu Grunde gelegt ist, also 15°: 15°, oder 15°: 4° oder 15°: 0°.“

Folgender Vorfall zeigt aber, dass die Kaiserliche Normal-Aichungs-Commission auf den Scalen der von ihr zu aichenden Saccharimeter nicht einmal die Anbringung der Normaltemperatur duldet und solch besser definirte Instrumente sogar von der Aichung ausschliessen würde. Ich fragte seiner Zeit geschäftlich bei der Commission an, ob die neuen auf die Normaltemperatur 20° bezogenen Gewichtsprocentsaccharimeter nicht auch diese Temperaturangabe tragen dürften, da in der Praxis doch noch vielfach Saccharimeter in Benutzung wären, deren Angaben sich auf die Temperatur 15° oder 17,5° beziehen und leicht Verwechslungen vorkommen könnten. Die Antwort der Commission unter dem 5. October 1898 lautete:

„Instrumente, die geaicht werden sollen, dürfen nach Lage der bestehenden Vorschriften (Reichs-Gesetzblatt 1897 Beilage zu No. 31 unter III § 3 oder Mittheilungen der Normal-Aichungs-Commission No. 6 unter gleicher Ziffer) die Angabe der Normaltemperatur nicht enthalten. Da nur Saccharimeter, welche für eine Normaltemperatur von 20° abgeglichen sind, geaicht werden, können Verwechslungen mit anderen Instrumenten nicht wohl vorkommen. Auch bei Alkoholometern findet eine Angabe der Normaltemperatur nicht statt, ohne dass je

Zweifel entstanden sind. Gleiches gilt von den Aräometern für Mineralöle.“

Warum steht nun auf den mit Thermometer versehenen Saccharimetern gross und breit die Aufschrift „Grade des hunderttheiligen Thermometers“? Nach den gesetzlichen Vorschriften sind doch auch nur Thermometer mit hunderttheiliger Scala auf den zu aichenden Saccharimetern zugelassen. Bei Benutzung der Thermometerscala wird ausserdem weniger leicht eine Verwechslung als bei Benutzung der Aräometerscala vorkommen können. Auf letzterer steht einfach „Saccharimeter nach Gewichtsprocenten“, obgleich noch Raum genug für Anbringung der so wichtigen Normaltemperatur von 20° vorhanden wäre. Einer Person, die nicht öfters Gewichtsprocentsaccharimeter in Gebrauch hat, kann doch leicht diese neue Normaltemperatur entfallen und die gesetzlichen Vorschriften werden nicht immer gleich zur Hand sein. Aus den oben angeführten Gründen ist aber auch die Angabe der Temperatur des Wassers, welche als Volumeneinheit zu Grunde gelegt ist, namentlich bei den Mineralölproben angebracht, da bei deren Vergleichung mit pyknometrischen Bestimmungen dieselbe Verwirrung wie bei den Lactodensimetern entstehen kann.

Diese Zeilen mögen dazu beitragen, dass die Kaiserliche Normal-Aichungs-Commission und andere Prüfungsbehörden künftig den Wünschen der Praxis mehr Gehör schenken und gerecht werden, um thatsächlich vorhandenen und verlautbar gewordenen Missständen auf dem Gebiete der noch sehr der Verbesserung bedürftigen Aräometrie abzuhelfen, denn in der Praxis werden sich öfters Mängel zeigen, welche sich in der Theorie bei Ersatz von Prüfungsvorschriften nicht voraussehen liessen.

Über die Gewichtsveränderungen der dem Einflusse der Luft ausgesetzten trocknenden Öle.

Von
Dr. Richard Kissling.

In der Lack- und Firniss-Branche scheint eine gewisse Vorliebe für animose Discussion zu herrschen, wenigstens lässt die Art der Streitföhrung zwischen Amsel und Lippert, sowie die zwischen Dieterich und seinen Gegnern ausgetragene Controverse hierauf schliessen. Und auch mir ist die Unannehmlichkeit, eine solche Erfahrung machen zu müssen, nicht erspart geblieben.

Es liegt mir nun völlig fern, den Meinungsstreit, welchen ich mit Weger bezüglich der Bestimmungsweise des spontanen Oxydationsvermögens

⁸⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I. Band, S. 150, 1899.