annimmt, so hätte bei der Oxydation Dioxystearinsäure, nicht Dioxy-palmitinsäure resultieren müssen. Den Oxydationsvorgang unter Addition von zwei Hydroxylgruppen versuchte ich in folgenden Gleichungen¹ auszudrücken:

Beim Schmelzen der flüssigen Lycopodiumölsäure mit Ätzkali und Ätznatron resultierten Buttersäure, Essigsäure und Laurinsäure. Wurde der Schmelzprozeß nur gelinde eingeleitet, so waren Buttersäure und Laurinsäure die Produkte. Oleïnsäure gibt aber beim Schmelzen Essigsäure und Palmitinsäure.

So wurde auf Grund der Summe sämtlicher Eigenschaften und Ergebnisse bei wiederholten Schmelzprozessen mit Alkali und Oxydationen mit Kaliumpermanganat in ätzalkalischer Lösung unter verschiedenen Bedingungen die flüssige Lycopodiumölsäure mit der empirischen Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ und ihrer Konstitution nach als α -Decyl- β -isopropylakrylsäure, nicht als Oleïnsäure ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) angesprochen.

Über die Untersuchung von Zinn-Blei-Legierungen durch Bestimmung des spez. Gewichts.

Von Dr. O. Kleinstück in Zwätzen bei Jena.

Die Gehaltsbestimmung der Zinn-Blei-Legierungen durch das spez. Gewicht ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es sind auch verschiedene Methoden der Bestimmung des spez. Gewichts in Anwendung gekommen, da das klassische Verfahren des Archimedes eine besondere Konstruktion der Wage und eine geübte Hand voraussetzt.

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Bestimmung des spez. Gewichts fester Körper beschäftigt und u. a. auch die für die Technik und das praktische Leben wichtigen Zinn-Blei-Legierungen in dieser Hinsicht untersucht.

Die vorliegende Arbeit enthält die Resultate meiner Untersuchungen; sie soll die Frage entscheiden, ob die von mir in dieser Zeitschrift ver-

¹ Archiv 1889, p. 291.

öffentliche Methode¹ zur Gehaltsbestimmung der genannten Legierungen geeignet ist. Außerdem soll sie einen, wenn auch nur sehr kleinen, Beitrag bilden zu der Frage, inwieweit die berechneten spez. Gewichte mit den gefundenen spez. Gewichten von Zinn-Blei-Legierungen übereinstimmen.

Das Prinzip der von mir erwähnten Methode besteht darin, daß man einen oben abgeschliffenen Cylinder, der mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen wird, als Pyknometer benutzt. Die Einzelheiten des Verfahrens sind früher von mir ausführlich beschrieben worden, hier möchte ich nur darauf besonders aufmerksam machen, daß die Glasplatte, die nicht zu dünn sein darf, den Cylinder genau verschließen muß. Ein Übergreifen der Platte über den Rand des Cylinders ist dagegen nicht von Nachteil. Da die im Handel bezogenen Cylinder nicht immer der erwähnten Anforderung entsprechen, so schleife man in einem solchen Falle die Glasplatte mit etwas Schmirgel selbst auf den Cylinderrand auf und lasse sich diese kleine Mühe ja nicht verdrießen, denn mangelhaft schließende Cylinder taugen nichts, gut schließende aber genügen selbst weitgehenden Ansprüchen. Ein gut schließender Cylinder zeigt, nachdem man ihn im Wasser gefüllt und bedeckt hat, beim Herausnehmen niemals Luftblasen, die Platte haftet vermöge der Adhäsion ziemlich fest, man kann ihn sogar unbedenklich verkehrt halten. Um das Urteil über die Kenntnis der Fehlergrenzen dieser Methode zu erleichtern, habe ich die spez. Gewichte gleichzeitig nach der anerkannt genauesten Methode — mit der hydrostatischen Wage — ermittelt.

Von entscheidender Bedeutung ist natürlich die Frage, ob die spez. Gewichte der Zinn-Blei-Legierungen thatsächlich mit den sogenannten berechneten spez. Gewichten übereinstimmen. Diese Berechnungen gehen von der Voraussetzung aus, daß die Vereinigung der beiden Metalle zur Legierung ohne eine Volumenveränderung des Zinns und des Bleies erfolge, daß die Legierung selbst sich in dieser Beziehung also gerade so wie ein mechanisches Gemenge verhalte. A priori gibt es Gründe genug, diese Voraussetzung zu bezweifeln, sie ist auch wiederholt bestritten worden; entscheiden läßt sich die Frage über die Richtigkeit derselben aber nur durch zahlreiche

¹ „Über die Bestimmung des spez. Gewichts fester Körper in größeren Mengen“, diese Zeitschrift, 26. Band, Heft 4, 1888.

Versuche. Ich habe einige solcher Versuche ausgeführt und zwar so, daß ich den Zinn- und Bleigehalt verschiedener Legierungen gewichtsanalytisch feststellte und so nach Möglichkeit die Fehler beseitigte, welche sowohl beim Abwägen und Zusammenschmelzen der Metalle herbeigeführt wurden als auch durch den Umstand entstehen mußten, daß die Metalle selbst nicht vollkommen chemisch rein sind. Wird nun von solchen, ihrer Zusammensetzung nach bekannten Legierungen das spez. Gewicht möglichst genau ermittelt, so läßt sich sehen, ob und wie viel die auf Grund desselben berechnete von der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung der Legierung abweicht.

Die Legierungen, welche ich untersuchte, hatte Herr Zinngießmeister Hering in Jena mit dankenswerter Bereitwilligkeit zusammengestellt. Es waren cylindrische Blöcke von etwa 0,5 kg Gewicht. Nur das Zinn bestand aus Rohr von $\frac{1}{4}$, das Blei aus einem Block von $\frac{3}{4}$ kg Gewicht. Behufs der Analyse wurde zunächst die ganze Oberfläche der Legierung mittels eines Messers blank geschabt, dann wurde auf die gleiche Weise eine hinreichende Menge dünnster Metallspäne hergestellt und zur Untersuchung abgewogen. Zinn und Blei wurden in bekannter Weise mit Salpetersäure von einander getrennt, das Zinn als Oxyd, das Blei als schwefelsaures Salz gewogen. Da das letztere in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so wurde die vom Zinn-oxyd abfiltrierte Lösung des Bleisalzes samt dem Waschwasser bis eben zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, und so das Blei aus einem möglichst kleinen Flüssigkeitsvolumen abgeschieden. Ein Zusatz von Alkohol wurde vermieden, um nicht etwa vorhandene und darin unlösliche Verunreinigungen zu fällen. Die Analysen ergaben folgende Resultate (siehe Tabelle auf Seite 631).

Im nachfolgenden werde ich immer die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung zu Grunde legen, aber ohne Berücksichtigung der zweiten Decimalstelle, da für den vorliegenden Zweck die Angabe der Zusammensetzung bis auf 0,1 Proz. vollständig hinreichend ist.

Ehe ich die weiteren Resultate mitteile, wird es zweckmäßig sein, eine Tabelle folgen zu lassen, welche die berechneten spez. Gewichte der Zinn-Bleilegierungen enthält, und zwar in dem Intervall von 100 bis 60 Proz. Zinn von 1 zu 1 Proz., in dem folgenden Zahlenraum aber von 10 zu 10 Proz.

Das spez. Gewicht von Zinn und von Blei ist einer in „Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie“, abgedruckten Tabelle entnommen

Nummer der Probe und Zusammensetzung nach Angabe des Zinngießers	Zusammensetzung auf Grund der Analyse	Nummer der Probe und Zusammensetzung nach Angabe des Zinngießers	Zusammensetzung auf Grund der Analyse
I. Zinn 95 Proz. Blei 5 "	Zinn 94,12 Proz. Blei 5,50 " 99,62 Proz.	VI. Zinn 70 Proz. Blei 30 "	Zinn 70,54 Proz. Blei 29,40 " 99,94 Proz.
II. Zinn 90 Proz. Blei 10 " (Reichslegierung)	Zinn 90,51 Proz. Blei 9,47 " 99,98 Proz.	VII. Zinn 60 Proz. Blei 40 "	Zinn 59,60 Proz. Blei 40,31 " 99,91 Proz.
III. Zinn 85 Proz. Blei 15 "	Zinn 85,18 Proz. Blei 14,47 " 99,65 Proz.	VIII. Zinnrohr	Zinn 99,85 Proz.
IV. Zinn 80 Proz. Blei 20 "	Zinn 79,37 Proz. Blei 20,59 " 99,96 Proz.	IX. Blei	Blei 99,52 Proz.
V. Zinn 75 Proz. Blei 25 "	Zinn 76,08 Proz. Blei 23,75 " 99,83 Proz.		

(26. Jahrg. 3. Heft, p. 397, 1887). Beiläufig sei bemerkt, daß beide Tabellen nur im spez. Gewicht vom reinen Zinn und reinen Blei mit einander übereinstimmen, im übrigen aber größere oder kleinere Abweichungen zeigen; dies liegt daran, daß die auf Seite 632 gegebene Tabelle mit Ausnahme der Endglieder nur berechnete spez. Gewichte enthält, die andere dagegen aus älteren, von Kupffer ermittelten Versuchswerten berechnet worden ist.¹

Man sieht, wie mit dem Bleigehalt auch die Differenzen der spez. Gewichte je zwei aufeinander folgender Legierungen wachsen. Das Gesetz, welches diese Zunahme beherrscht, läßt sich aus den in meiner ersten Abhandlung entwickelten Formeln leicht ableiten: die Differenzen nehmen zu wie die Quadrate der ihnen zugehörigen spez. Gewichte. Hier interessiert uns aber vor allem die Frage:

„Wieviel wiegt eine Legierung im Wasser mehr oder weniger, wenn der Bleigehalt um 1 Proz. zu- oder abnimmt?“

¹ Foehr, Chem.-techn. Centralanzeiger 1886, p. 805; Rep. d. analyt. Chemie 6, p. 609.

Berechnete spez. Gewichte von Zinn-Blei-Legierungen.

Zinn %	Blei %	Be- rechnetes spez. Gewicht	Differenz für 1 % Zinn	Zinn %	Blei %	Be- rechnetes spez. Gewicht	Differenz für 1 % Zinn
100	0	7,291	—	76	24	7,978	0,031
99	1	7,317	0,026	75	25	8,009	0,031
98	2	7,344	0,027	74	26	8,041	0,032
97	3	7,370	0,026	73	27	8,073	0,032
96	4	7,397	0,027	72	28	8,105	0,032
95	5	7,424	0,027	71	29	8,138	0,033
94	6	7,451	0,027	70	30	8,170	0,032
93	7	7,479	0,028	69	31	8,203	0,033
92	8	7,506	0,027	68	32	8,237	0,034
91	9	7,534	0,028	67	33	8,270	0,033
90	10	7,562	0,028	66	34	8,304	0,034
89	11	7,591	0,029	65	35	8,338	0,034
88	12	7,619	0,028	64	36	8,372	0,034
87	13	7,648	0,029	63	37	8,407	0,035
86	14	7,677	0,029	62	38	8,442	0,035
85	15	7,706	0,029	61	39	8,477	0,035
84	16	7,735	0,029	60	40	8,513	0,036
83	17	7,765	0,030	50	50	8,885	0,039
82	18	7,794	0,029	40	60	9,291	0,043
81	19	7,824	0,030	30	70	9,736	0,046
80	20	7,855	0,031	20	80	10,226	0,051
79	21	7,885	0,030	10	90	10,768	0,057
78	22	7,916	0,031	0	100	11,370	0,063
77	23	7,947	0,031				

Folgende einfache Betrachtung wird eine klare und bestimmte Antwort geben:

In Folge der Definition des Begriffes „spez. Gewicht“ nimmt 1 g Zinn den Raum von $\frac{1}{7,291}$ ccm, 1 g Blei aber den Raum von $\frac{1}{11,37}$ ccm ein.

Denken wir uns nun aus 100 g reinem Zinn 1 g davon herausgenommen und 1 g Blei dafür eingesetzt, so ist das Gewicht der Masse offenbar dasselbe geblieben, ihr Volumen aber hat sich um $\left(\frac{1}{7,291} - \frac{1}{11,37}\right)$ ccm oder um 0,0492 ccm vermindert; denn mit 1 g

Zinn nehmen wir $\frac{1}{7,291}$ ccm heraus, legen mit 1 g Blei aber nur $\frac{1}{11,37}$ ccm neu hinzu. Für jedes nachfolgende Gramm Zinn, das wir wegnehmen und durch eine gleiche Gewichtsmenge Blei ersetzen, wird —

wie ohne weiteres leicht ersichtlich ist — das Volumen der Masse um 0,0492 ccm vermindert werden. Mit jeder Volumenverminderung um 0,0492 ccm verdrängen aber auch die 100 g Legierung 0,0492 ccm Wasser weniger, mit anderen Worten: Mit jeder Zunahme von je 1 Proz. Blei wiegen 100 g Legierung im Wasser rund 0,05 g mehr. Wenden wir 1000 g Legierung an, so entspricht eine Zunahme von 1 Proz. Blei in der Zusammensetzung einer Gewichtszunahme im Wasser von 0,492, also rund von 0,5 g. Kennt man nun die Empfindlichkeit seiner Wage und die Genauigkeitsgrenze der Untersuchungsmethode, so kann man im voraus sagen, welchen Fehler man zu erwarten hat.

Diese Betrachtung läßt sich leicht verallgemeinern. Haben die beiden Legierungsmetalle das spez. Gewicht s_1 und s_2 und beträgt ihr konstant bleibendes Gesamtgewicht (in Gramm ausgedrückt) p , so ist die durch eine Veränderung in der Zusammensetzung um 1 Proz. herbeigeführte Volumenveränderung v (in Kubikcentimetern) gegeben durch die Formel:

$$v = \frac{p}{100} \cdot \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2} \right).$$

Gleichzeitig drückt dieser Wert in Gramm die Gewichtsveränderung aus, welche die Legierung beim Wägen im Wasser erleidet.

Es braucht wohl kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, daß diese Betrachtungen von der Voraussetzung ausgehen: Weder das Blei noch das Zinn ändern ihr eigenes Volumen beim Eintritt in die Legierung. Denn gerade die Frage nach der Richtigkeit dieser Voraussetzung ist ja das Problem, welches gelöst werden soll.

Es folgen nun die Bestimmungen des spez. Gewichts mit der hydrostatischen Wage. Als solche diene eine gewöhnliche Balkenwage, an welcher die nötigen Abänderungen angebracht waren. Die Wage gab bei der in Frage kommenden Belastung etwa noch 0,03 g an. Die Temperatur des Wassers wurde immer auf 17° C. gehalten; der Vollständigkeit wegen ist eine Reduktion auf das Gewicht des Wassers bei 4° C. ausgeführt worden, man wird aber sehen, daß dieselbe für praktische Zwecke keine große Bedeutung hat (siehe Tabelle auf Seite 634).

Bei einer nur oberflächlichen Betrachtung dieser Tabelle wird man zunächst finden, daß sehr beträchtliche Abweichungen der berechneten von der gefundenen Zusammensetzung nicht vorkommen. Auffallend ist aber der Umstand, daß die berechnete Zusammensetzung

Bestimmungen des spez. Gewichts von Zinn-Blei-Legierungen mit der hydrostatischen Wage.

Nummer und Zusammensetzung der Probe	P	W	P — W	$\frac{P}{P - W}$		Zusammensetzung auf Grund des spez. Gewichts berechnet (17°)	Die Berechnung gibt gegen die Analyse eine Differenz im Zinngehalt (+: zu viel Zinn; -: zu wenig „) (17°)
	Ab-solutes Gew.	Gew. im Wasser	Verdrängtes Wasser bei 17°	Spez. Gew. bezogen auf Wasser von 17°	Spez. Gew. bezogen auf Wasser von 40°		
I. Zinn: 94,1 % Blei: 5,5 %	492,90	426,57	66,33	66,41	7,431	Zinn: 94,1 % Blei: 5,3 %	+ 0,6 %
II. Zinn: 90,5 % Blei: 9,5 %	487,43	422,83	64,60	64,68	7,545	Zinn: 90,6 % Blei: 9,4 %	+ 0,1 %
III. Zinn: 85,2 % Blei: 14,5 %	492,25	428,27	63,98	64,06	7,694	Zinn: 85,4 % Blei: 14,6 %	+ 0,2 %
IV. Zinn: 79,4 % Blei: 20,6 %	490,90	428,25	62,65	62,73	7,836	Zinn: 80,6 % Blei: 19,4 %	+ 1,2 %
V. Zinn: 76,1 % Blei: 23,8 %	468,45	409,40	59,05	59,12	7,933	Zinn: 77,4 % Blei: 22,6 %	+ 1,3 %
VI. Zinn: 70,5 % Blei: 29,4 %	480,77	421,77	59,00	59,07	8,149	Zinn: 70,7 % Blei: 29,3 %	+ 0,2 %
VII. Zinn: 59,6 % Blei: 40,3 %	425,87	375,82	50,05	50,11	8,509	Zinn: 60,1 % Blei: 39,9 %	+ 0,5 %
VIII. Zinnrohr Zinn: 99,9 %	256,77	221,63	35,14	35,18	7,307	Zinn: 99,4 % Blei: 0,6 %	— 0,5 %
IX. Blei Blei: 99,5 %	765,25	697,98	67,27	67,35	11,376	Blei: 100,0 % ¹	+ 0,5 % Blei

¹ Als wahrscheinlichster Wert.

meist einen zu hohen Zinngehalt ergibt, besonders tritt dies bei den Proben IV und V hervor; prüfen wir aber zunächst, ob diese Differenzen der Wage selbst zuzuschreiben sind.

Nach dem oben abgeleiteten Ausdruck entsprechen 0,492 g verdrängtes Wasser 1 Proz. Blei bei Anwendung von 1 kg Legierung.

1 Proz. Blei (oder Zinn) wird also auch repräsentiert

bei 750,0 g Legierung	durch 0,37 g verdrängtes Wasser
„ 500,0 g	„ „ 0,25 g „ „
„ 475,0 g	„ „ 0,24 g „ „
„ 450,0 g	„ „ 0,23 g „ „
„ 425,0 g	„ „ 0,22 g „ „
„ 400,0 g	„ „ 0,20 g „ „
„ 250,0 g	„ „ 0,12 g „ „

Wendet man diese Zahlen auf Probe IV an, so sieht man, daß der berechnete Mehrgehalt von 1,2 Proz. Zinn 0,30 g Wasser entsprechen würde, daß die Probe im Wasser also um 0,3 g hätte schwerer sein müssen. Bei Probe V beträgt die Abweichung in demselben Sinne 0,31 g. Man wird nicht leicht geneigt sein, diese Differenzen als Fehler der an und für sich so genauen Methode zu betrachten; auf keinen Fall kann man sie aber als Wägungsfehler ansehen. Es scheint vielmehr, daß die Legierung wirklich ein etwas geringeres spez. Gewicht besitzt, als die Rechnung unter den vorhin gemachten Voraussetzungen ergibt; selbst die Proben I und VII sprechen dafür, wenn auch weniger deutlich; denn dort ist das Gewicht im Wasser um 0,15 g, hier um 0,11 g zu leicht.¹ Nicht befremden aber darf uns die im negativen Sinne erfolgte Abweichung von —0,5 Proz. beim Zinn. Sie entspricht einer Gewichtsvermehrung des Metalles im Wasser um 0,06 g, und eine grössere Genauigkeit ist wohl nicht zu erwarten. Einen interessanten Fall bietet

¹ Die Vermutung, daß die Verminderung des spez. Gewichts vielleicht von Hohlräumen herrühren könnte, die ja beim Gießen der Metallblöcke im Innern derselben entstehen können, bestätigte sich nicht. Denn mit Ausnahme von Probe VI zeigte sich, nachdem alle Legierungen zersägt worden waren, auch bei sorgfältigster Betrachtung mit der Lupe auf keiner der Schnittflächen irgend eine Blase. Probe VI aber, bei welcher Berechnung und Analyse gerade eine sehr kleine Differenz zeigen, enthielt einige deutlich blasige Stellen. Eine nach Entfernung derselben vorgenommene Bestimmung des spez. Gewichts ergab indes die nur um 0,011 höhere Zahl 8,160 oder einen berechneten Mehrgehalt von Blei um $\frac{1}{8}$ Proz.

das Blei. Molekulare Veränderungen, wie sie durch Legierungen herbeigeführt werden können, sind hier ausgeschlossen, und doch die Abweichung von $+0,5$ Proz., welche einer Gewichtszunahme um $0,19$ g im Wasser gleichzusetzen ist! Sollte das ein Zufall sein? Die Bestimmung des spez. Gewichts kann hier leicht ein besseres Resultat liefern als die Analyse mit den bekannten Fehlerquellen.

Aus allen hier gegebenen Befunden geht aber hervor, daß die berechneten spez. Gewichte der im Handel vorkommenden Zinn-Blei-Legierungen wenigstens keine sehr erheblichen Abweichungen von dem wahren spez. Gewicht zeigen. Doch ist das wenige von mir gelieferte Material nicht ausreichend, um eine feste Basis für Aufstellung neuer Tabellen geben zu können.

Ich wende mich jetzt zur Hauptfrage meiner Arbeit: „Lassen sich mit dem Pyknometer die spez. Gewichte der Zinn-Blei-Legierungen so genau ermitteln, daß man dieselben zur Gehaltsbestimmung benutzen kann?“

Ehe ich die Zahlen folgen lasse, will ich ganz kurz das Wesentliche über die Ausführung der Versuche mitteilen. Als Pyknometer diente ein Glascylinder von $14,5$ cm Höhe und $4,5$ cm Durchmesser im Lichten. Das Füllen wurde immer unter Wasser von 17^0 — innerhalb eines großen Gefäßes — vorgenommen, die Legierung wurde, um sie vollkommen von adhärierenden Luftblasen zu befreien, so zu sagen im Wasser abgewaschen und dann in den ebenfalls im Wasser befindlichen Cylinder gebracht. Es liegt auf der Hand, daß es gleichgiltig ist, ob die Legierung ein oder mehrere Stücke bildet. Als Wage diente die vorhin erwähnte, welche also etwa noch ein Übergewicht von $0,03$ g anzeigte. Jede Bestimmung wurde zweimal ausgeführt. Die Fehler, welche durch den Verschluss des Cylinders herbeigeführt werden, lassen sich am besten beurteilen, wenn man sämtliche Zahlen der Rubrik b in der nun folgenden Tabelle (Cylinder + Wasser) mit einander vergleicht. Erläuternd sei nur noch hinzugefügt, daß die Bestimmungen mit dem Pyknometer vor der Analyse, die Wägungen mit der hydrostatischen Wage dagegen nach derselben ausgeführt worden sind. Daher erklären sich die Differenzen in den absoluten Gewichten beider Tabellen. Nur von Probe VII ist die Analyse vor der Ermittlung des spez. Gewichts erfolgt.

Die Zahlen an und für sich bedürfen keiner eingehenden Interpretation. Die größte Abweichung je zweier zusammengehöriger Resultate zeigt Probe VII, nämlich $0,3$ Proz. im Zinngehalt. Dies entspricht einer Differenz im verdrängten Wasser von $0,07$ g.

Bestimmungen des spez. Gewichts von Zinn-Blei-Legierungen mit dem Pycnometer.

Nummer und Zusammensetzung der Probe	a		b		c		a + b - c		$\frac{a}{a + b - c}$		Zinngehalt auf Grund des spez. Gewichts berechnet (17°)	Die Berechnung gibt gegen die Analyse eine Differenz im Zinngehalt (+ : zu viel Zinn; - : zu wenig Zinn) (17°)
	Ab- soluter Gew.	Cy- linder + Wasser	Cy- linder + Wasser	Cylinder + Körper + Wasser	bei 17°	red. auf 4°	Verdrängtes Wasser	Spez. Gew. bezogen auf Wasser von 17°	von 17°	von 4°		
I. Zinn: 94,1 % Blei: 5,5 %	494,10 494,10	496,35 496,33	496,35 496,33	923,95 923,90	66,50 66,53	66,58 66,61		7,430 7,427	7,421 7,418		94,8 % 94,9 %	+ 0,7 % + 0,8 %
II. Zinn: 90,5 % Blei: 9,5 %	489,30 489,30	496,30 496,30	496,30 496,30	920,75 920,75	64,85 64,90	64,93 64,98		7,545 7,540	7,536 7,530		90,6 % 90,8 %	+ 0,1 % + 0,3 %
III. Zinn: 85,2 % Blei: 14,5 %	494,02 494,02	496,30 496,30	496,30 496,30	926,15 926,15	64,17 64,17	64,25 64,25		7,699 7,699	7,689 7,689		85,2 % 85,2 %	0 % 0 %
IV. Zinn: 79,4 % Blei: 20,6 %	493,25 493,25	496,33 496,33	496,33 496,33	926,60 926,55	62,98 63,03	63,06 63,11		7,832 7,826	7,822 7,816		80,7 % 80,9 %	+ 1,3 % + 1,5 %
V. Zinn: 76,1 % Blei: 23,8 %	472,80 472,80	496,30 496,30	496,30 496,30	909,45 909,47	59,65 59,63	59,72 59,70		7,926 7,929	7,917 7,920		77,7 % 77,6 %	+ 1,6 % + 1,5 %
VI. Zinn: 70,5 % Blei: 29,4 %	483,48 483,48	496,30 496,30	496,30 496,30	920,40 920,38	59,38 59,40	59,45 59,47		8,142 8,139	8,133 8,130		70,9 % 71,0 %	+ 0,4 % + 0,5 %
VII. Zinn: 59,6 % Blei: 40,3 %	425,85 425,83	496,30 496,30	496,30 496,30	872,10 872,15	50,05 49,98	50,11 50,04		8,508 8,520	8,498 8,510		60,1 % 59,8 %	+ 0,5 % + 0,2 %
VIII. Zinnrohr Zinn: 99,9 %	259,55 259,55	496,30 496,30	496,30 496,30	720,25 720,27	35,60 35,58	35,64 35,62		7,291 7,295	7,283 7,287		100,0 % 99,8 %	+ 0,1 % - 0,1 %
IX. Blei Blei: 99,5 %	767,42 767,40	496,33 496,30	496,33 496,30	1196,20 1196,22	67,55 67,56	67,63 67,56		11,361 11,372	11,347 11,359		? 100,0 % Blei	? + 0,5 % Blei

Zusammenstellung der mit dem Pyknometer und der hydrostatischen Wage erhaltenen Resultate.

Nummer und Zusammensetzung der Probe	Pyknometer:		Hydro- statische Wage:		Das Pyknometer hat gegen die hydrostatische Wage ergeben:	
	Mittle- res spez. Ge- wicht (17°)	Be- rech- neter Zinn- ge- halt	Spez. Ge- wicht (17°)	Be- rech- neter Zinn- ge- halt	Differenz im spez. Gewicht (+ : zu hoch; - : zu niedr.)	Differenz im Zinngehalt (+ : zu viel Zinn; - : zu wenig .)
I. Zinn: 94,1 % Blei: 5,5 %	7,428	94,8 %	7,431	94,7 %	- 0,003	+ 0,1 %
II. Zinn: 90,5 % Blei: 9,5 %	7,543	90,7 %	7,545	90,6 %	- 0,002	+ 0,1 %
III. Zinn: 85,2 % Blei: 14,5 %	7,699	85,2 %	7,694	85,4 %	+ 0,005	- 0,2 %
IV. Zinn: 79,4 % Blei: 20,6 %	7,829	80,8 %	7,836	80,6 %	- 0,007	+ 0,2 %
V. Zinn: 76,1 % Blei: 23,8 %	7,927	77,6 %	7,933	77,4 %	- 0,006	+ 0,2 %
VI. Zinn: 70,5 % Blei: 29,4 %	8,141	70,9 %	8,149	70,7 %	- 0,008	+ 0,2 % ¹
VII. Zinn: 59,6 % Blei: 40,3 %	8,514	59,9 %	8,509	60,1 %	+ 0,005	- 0,2 %
VIII. Zinnrohr Zinn: 99,9 %	7,293	99,9 %	7,307	99,4 %	- 0,014	+ 0,5 %
IX. Blei Blei: 99,5 %	11,366	?	11,376	?	- 0,010	?

Ein besonderes Interesse gewährt die Vergleichung dieser Tabelle mit der Tabelle auf Seite 634. Um diese Vergleichung zu erleichtern, gebe ich die obige Zusammenstellung. Als das durch das Pyknometer erhaltene spez. Gewicht wurde der aus je zwei zusammengehörigen Resultaten erhaltene Mittelwert genommen.

Einigermassen erheblich ist nur die Abweichung von 0,5 Proz. bei Probe VIII (Zinnrohr). Dieselbe hat aber schon früher ihre Erklärung gefunden.

Für manchen ist es vielleicht von Wert, darüber Aufschluss zu erhalten, wie sich das Pyknometer bewährt, wenn man eine weniger genaue Wage zur Verfügung hat. Um auch diese Frage zu erörtern,

¹ Genau: 0,25.

Bestimmungen des spez. Gewichts von Zinn-Blei-Legierungen mit dem Pyknometer.
(Empfindlichkeit der Wage etwa 0,2 g.)

Nummer und Zusammensetzung der Probe	a		b	c	a + b - c		$\frac{a}{a + b - c}$	Zinngehalt auf Grund des spez. Gewichts berechnet	Die Berechnung gibt gegen die Analyse eine Differenz im Zinngehalt (+ : zu viel Zinn; - : zu wenig „)
	Absolutes Gewicht		Cylinder + Wasser	Cylinder + Körper + Wasser	Verdrängtes Wasser		Spez. Gewicht		
I. Zinn: 94,1 % Blei: 5,5 %	494,2 494,1		496,3 496,5	923,8 924,0	66,7 66,6		7,409 7,419	95,6 % 95,2 %	+ 1,5 % + 1,1 %
II. Zinn: 90,5 % Blei: 9,5 %	489,3 489,2		496,5 496,4	920,8 920,7	65,0 64,9		7,528 7,538	91,2 % 90,9 %	+ 0,7 % + 0,4 %
III. Zinn: 85,2 % Blei: 14,5 %	494,1 494,0		496,5 496,5	926,2 926,0	64,4 64,5		7,672 7,659	86,2 % 86,6 %	+ 1,0 % + 1,4 %
IV. Zinn: 79,4 % Blei: 20,6 %	493,3 493,1		496,5 496,4	926,6 926,6	63,2 62,9		7,805 7,839	81,6 % 80,5 %	+ 2,2 % + 1,1 %
V. Zinn: 76,1 % Blei: 23,8 %	472,8 472,7		496,4 496,4	909,5 909,4	59,7 59,7		7,920 7,918	77,9 % 77,9 %	+ 1,8 % + 1,8 %
VI. Zinn: 70,5 % Blei: 29,4 %	483,5 483,4		496,5 496,3	920,4 920,2	59,6 59,5		8,112 8,124	71,8 % 71,4 %	+ 1,3 % + 0,9 %
VII. Zinn: 59,6 % Blei: 40,3 %	426,0 425,9		496,6 496,4	872,3 872,2	50,3 50,1		8,469 8,501	61,2 % 60,3 %	+ 1,6 % + 0,7 %
VIII. Zinnrohr Zinn: 99,9 %	259,6 259,5		496,4 496,4	720,2 720,1	35,8 35,8		7,251 7,249	? ?	? ?
IX. Blei Blei: 99,5 %	767,3 767,4		496,5 496,4	1196,6 1196,3	67,2 67,5		11,418 11,369	? 100,0 % Blei	? + 0,5 % Blei

wiederholte ich die nämlichen Bestimmungen mit einer gewöhnlichen Tarierröhrchenwaage, die etwa bei der in Betracht kommenden Belastung noch 0,2 g Übergewicht anzeigte. Die auf Seite 639 befindliche Übersicht zeigt, daß die Resultate keineswegs ganz unbrauchbar sind. Die relativ große Abweichung im spez. Gewicht des Zinns (Probe VIII) ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß dieselbe 0,2 g entspricht.

Ein Rückblick auf die hier gegebenen Untersuchungsergebnisse führt zu folgendem Endergebnis:

1. Die spez. Gewichte der im Handel vorkommenden Zinn-Blei-Legierungen zeigen zwar keine erheblichen Abweichungen von den berechneten spez. Gewichten, müssen aber durch zahlreiche Untersuchungen genau ermittelt und auf ihre Unveränderlichkeit geprüft werden, wenn sie als sichere Grundlagen für die Gehaltsbestimmung dieser Legierungen dienen sollen.
2. Das Pyknometer bietet ein hinreichend genaues Mittel, die spez. Gewichte der Zinn-Blei-Legierungen behufs der Ermittlung ihres Zinngehalts zu bestimmen. Die zu erwartenden Fehler hängen wesentlich von der Empfindlichkeit der Waage ab, und deshalb müssen meist größere Gewichtsmengen zur Untersuchung genommen werden.

Mitteilungen von E. Reichardt in Jena.

Elementaranalyse flüchtiger Flüssigkeiten im Sauerstoffstrom.

I.

Bezugnehmend auf die Notiz von G. Kafsner, Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, 26, p. 588, bemerke ich, daß ich für die Analyse leicht flüchtiger, flüssiger und stickstofffreier Kohlenstoffverbindungen schon seit längerer Zeit eine andere Einrichtung getroffen habe, um dieselben im Sauerstoffstrom zu verbrennen.

Entsprechend dem einzuschubenden Platinschiffchen wird eine hineinpassende Glasröhre unten zugeschmolzen und oben abgerundet, um einen kleinen Kork nötigenfalls zum Schließen verwenden zu können. Das Röhrchen wird sodann zur Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt, in passendem Gefäße aufrecht gestellt, gewogen und sodann die Flüssigkeit zugefügt