

# Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungs-Methode der weichen Fette

von

**Zdzisław Zawalkiewicz,**

*mag. pharm.*

Aus dem pharmakognostischen Institute der k. k. Universität in Lemberg.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1894.)

Die bisherigen Dichtebestimmungs-Methoden der weichen Fette leiden, insofern sie den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechen, an dem Mangel, dass sie sich nicht auf die gewöhnlichen Temperaturen beziehen, sondern nur für die Wärmegrade, welche für die Praxis ganz belanglos sind, gelten.

Die vorliegende Arbeit behandelt nun eine Methode, welche es zulässt, die Dichte weicher Fette in der gewöhnlichen Arbeitstemperatur von 15° C. mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen.

Sie beruht darauf, dass ein Pyknometer durch entsprechende Vorrichtung derart mit einem weichen Fette gefüllt wird, dass bei seiner Abkühlung auf die gewöhnliche Temperatur jede Schwankung der Dichte sofort ausgeglichen wird, dass somit der geringsten Contraction des abgekühlten Fettes die sofortige Nachfühlung folgt.

Um das zu ermöglichen, wurde ein Apparat construiert, dessen Zusammensetzung aus der nachstehenden Fig. 1 ersichtlich ist.

Der ganze Apparat steht auf einer starken Holzplatte *c* und theilt sich in einen Heizraum *AA* und einen Kühlraum *BB*, die von einander durch ein kreisrundes dichtes Drahtnetz *oo*

geschieden sind. Der Heizraum ist begrenzt durch eine dünne Glasglocke *ee*, welche auf drei breiten Füsschen *ff* und zwar in einem äusseren Falz steht, während im inneren Falz das erwähnte Drahtnetz eingesetzt ist. Oben liegt auf der Glocke ein

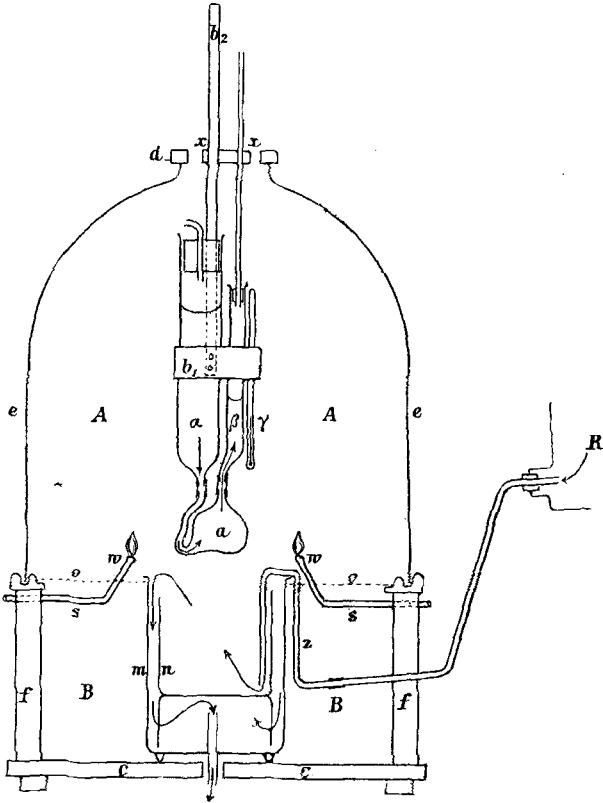


Fig. 1. ( $\frac{1}{3}$  d. nat. Grösse.)

schwerer und mehrfach durchlöcherter Holzstöpsel. In dem Heizraum befindet sich die pyknometrische Einrichtung.

Das Pyknometer (Fig. 2) hat einen längeren gekrümmten Füllungsarm und einen kürzeren geraden Ergänzungsarm. Beide sind mittelst luftdicht anliegender Kautschukschläuche mit zwei Reservoiren verbunden, von welchen das grössere  $\alpha$  als Füllungsreservoir, das kleinere  $\beta$  als Ergänzungsreservoir fungirt und mit einer, aus der Glocke herausragenden, Glasröhre verbunden

ist. Beide Reservoirire sowie ein bis  $100^{\circ}$  C. getheiltes Thermometer  $\gamma$  sitzen fest in einem Messingring  $b_1$ , der durch den Leitstab  $b_2$  in dem durchbohrten Stöpsel  $d$  hängt. Diese ganze Vorrichtung kann gehoben und gesenkt werden, und zwar geschieht das durch Führung des Leitstabes in einer mit Kork ausgekleideten Durchlöcherung des Stöpsels  $d$  (oder mit Zahnrad und -Trieb).

Die Heizung des Apparates geschieht durch einen Flammenring  $nm$  für sechs ganz kleine Flämmchen. Derselbe ist durch zwei gekrümmte Schenkelröhren  $s$  und  $s_1$  mit dem Aussenraum und mit der Gasleitung verbunden. Unter dieser Vorrichtung befindet sich der Kühlraum und in demselben ein Übergusskühler  $mm$ , der aus einem Ehmann'schen Exsiccator besteht. Der Wasser-

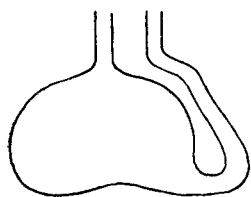


Fig. 2.

zufluss geschieht aus dem Wasserbehälter  $R$  durch das gekrümmte Rohr  $z$  und der Abfluss durch den Überguss gegen  $m$  in der Richtung der Pfeile.

Gleichzeitig wird dabei aus dem Glockenraum warme Luft durchgesogen, so dass über dem Kühlwasser eine möglichst kleine Abkühlungszone vorhanden

ist. Die Dichtebestimmung wird in dem beschriebenen Apparate folgendermassen ausgeführt. Zuerst wird das ungefähr 10 bis  $20\text{ cm}^3$  haltende Pyknometer einmal im trockenen Zustande, das andere Mal mit Wasser von der beabsichtigten Bestimmungstemperatur gefüllt, ausgewogen und — nach Umrechnung auf  $4^{\circ}$  C. — aus diesen Zahlen das Volum des Pyknometers bei einer gegebenen Temperatur berechnet. Nun füllt man das Füllungsreservoir mit Fett und verbindet die beiden Behälter durch Kautschukschlauch und Drahtumschnürung mit dem Pyknometer so, dass der längere Arm mit dem Füllungsreservoir verbunden wird. Jetzt werden die Flammen angezündet und die pyknometrische Einrichtung soweit in den Heizraum eingesenkt, dass der Boden des Pyknometers in dem Niveau der Flammen steht.

Die Temperatur des Heizraumes wird so regulirt, dass sie nicht höher als um  $20^{\circ}$  C. den Schmelzpunkt des untersuchten Fettes übersteigt.

Infolge dessen schmilzt das Fett und senkt sich langsam in das Pyknometer herunter, dasselbe von unten bis zur Spitze füllend, wobei die an den Wänden hängenden Luftblasen anstandslos hinaufsteigen.<sup>1</sup> Sind die beiden Reservoirs bis zum gleichen Niveau gefüllt, so beginnt man mit der Abkühlung. Zu diesem Zwecke wird aus dem Wasserbehälter *R* ein Wasser von der beabsichtigten Untersuchungstemperatur so schnell durch die Kühlvorrichtung durchgeleitet, dass das Abflusswasser fast genau dieselbe Temperatur besitzt, wie das Zuflusswasser — was während der ganzen Abkühlung andauern muss. Nun wird das Pyknometer in das Kühlwasser 3 *mm* tief eingesenkt und alle 10 Minuten um dieselbe Tiefe solange vorgeschoben, bis das ganze Pyknometer sammt Spitzen der beiden Reservoirs unter dem Wasser taucht.

Die Abkühlung dauert je nach der Grösse der Pyknometer 1½—3 Stunden und man erkennt die richtige Arbeit an dem vollständigen Mangel aller Fettabhebungen von der Wand des Gefässes.

Zum Schluss der Kühlung werden die Flammen ausgelöscht, die pyknometrische Einrichtung herausgehoben, die Kautschukschläuche schnell abgeschnitten und entfernt, das Pyknometer schonend und schnell getrocknet und gewogen.

Die Dichte des untersuchten Fettes wird nach der Formel  $d = \frac{p_2 - P}{p_1 - P}$  berechnet, wo *d* die Dichte des untersuchten Fettes, *P* das Gewicht des Pyknometers, *p*<sub>1</sub> das Gewicht des Pyknometers mit Wasser, *p*<sub>2</sub> dasjenige mit Fett bezeichnen.

Nach dieser Methode wurden vier Fette und zwar das Lanolin, Vaseline, Schweinefett und Butter nach ihrer vollständigen Reinigung und Trocknung bestimmt.

Die folgende Tafel zeigt die erhaltenen Zahlen.

---

<sup>1</sup> Sollten dennoch Luftblasen hängen bleiben, was aber nur selten vorkommt, so können sie mittelst geringer Flüssigkeitsschwankungen, durch Druck mit dem Blasebalg an dem Ergänzungsreservoir hervorgerufen, gehoben werden.

	Schmelzpunkt	Untersuchungstemperatur	Untersuchungen	Gefundenes	Mittleres
				spezifisches Gewicht	
Lanolin von Liebreich	44—44·5°	16°	1.	0·95169	0·95178
			2.	0·95187	
Gelbes Vaseline von Hell & Co.	37—38°	16°	1.	0·88225	0·88273
			2.	0·88322	
Schweinefett	41—42°	16°	1.	0·94044	0·94083
			2.	0·94122	
Kuhbutter	34—35°	16°	1.	0·93174	0·93175
			2.	0·93176	

### Der Beweis für die Genauigkeit der Methode.

Um die Genauigkeit der beschriebenen pyknometrischen Bestimmung wissenschaftlich darzuthun, habe ich die Dichte eines und desselben Fettes und zwar des Lanolins (*Lanolinum* Liebreich) sowohl im beschriebenen Pyknometer für die Temperatur von 0°—40°, als auch im gewöhnlichen Pyknometer in den Temperaturen von 40—52° (thermostatisch) und im Densimeter in den Temperaturen von 52—100° bestimmt.

Das Lanolin wurde deshalb gewählt, weil seine Dichte überhaupt noch nicht genau bestimmt wurde.

Das verwendete Lanolin wurde auch chemisch untersucht und ergab folgende Zahlen:

Säurezahl . . . . .	0·3
Verseifungszahl . . . . .	98·33—100·34
Reichert-Meißl'sche Zahl . . . .	7·0
Hübl'sche Jodzahl . . . . .	18·93
Acetylzahl . . . . .	119.

Die Dichte dieses Fettes in den untersuchten Temperaturen ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Bestimmt in		Temp. in °C.	Untersu- chungen	Gefundenes	Mittleres	Differenz in 12° C.
				spec. Gew. des Lanolins		
Pyknometer. Kühlung	mit Wasser	4	1.	0·96685	0·96685	
		16	1.	0·95169	0·95178	0·01507
			2.	0·95187		
	28	1.	0·93561	0·93565	0·01613	
		2.	0·93571			
	im Thermostat	40	1.	0·91852	0·91711	0·01854
			2.	0·91721		
			3.	0·91560		
		52	1.	0·90740	0·90772	0·00939
			2.	0·90744		
		3.	0·90835			
Densimeter		52		0·90764		0·00947
		64		0·90072		0·00692
		76		0·89399		0·00673
		88		0·88663		0·00736
		100		0·87923		0·00740

Man ersieht daraus und zwar aus der letzten Rubrik, dass die Expansionsdifferenzen der Substanz für 12 Grade sowohl nach den Bestimmungen im neuen als auch im gewöhnlichen Pyknometer und Expansimeter gleichmässig, und zwar für den festen Zustand stärker, für den flüssigen schwächer fortschreiten, und dass infolge dessen die Dichtedifferenzen des Fettes bei verschiedenen Temperaturen sich mittelst einer continuirlichen Curve analytisch darstellen lassen.

Trägt man nämlich auf der Abscissenachse  $d$  die Änderungen der Dichte in beliebigen Längeneinheiten und auf der Ordinaten  $t$  die Änderungen der Temperatur um je 12° C. auf,

so ergibt sich die beiliegende Curve, welche gerade dort eine schärfere Biegung zeigt, wo nach der Bestimmung des Schmelzpunktes durch einsinkenden Quecksilbertropfen, der Schmelzpunkt der untersuchten Substanz — circa 44° C. — liegt.

Nicht weniger wichtig als der obige Beweis ist auch die aus der Rubrik für gefundene spezifische Gewichte ersichtliche

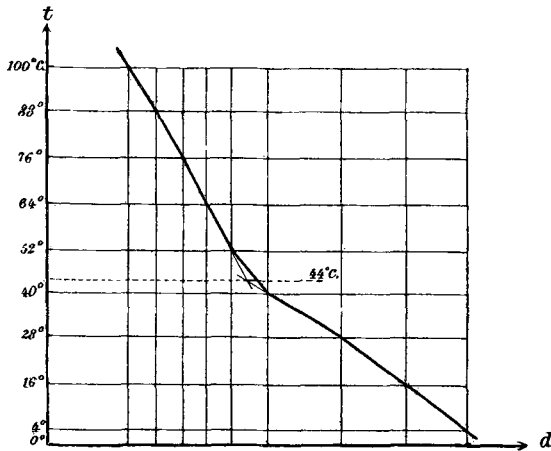


Fig. 3.

Thatsache, dass die einzelnen für dieselbe Temperatur, aber in verschiedenen Gefässen gemachten Bestimmungen um eine minimale Zahl differiren:

	Differenzen bei der Beobacht.	
	in Temp.	in Procenten
Lanolin . . . . .	16°	0·0019
Lanolin . . . . .	28	0·0010
Vaselin . . . . .	16	0·0109
Schweinefett . . . .	16	0·0082
Kuhbutter . . . . .	16	0·0002