

Über spezifisches Gewicht und Brechungsvermögen von Glycerinlösungen.

Von Dr. HANS WOLFF.

(Mitteilung aus dem öffentlichen chemischen Laboratorium Dr. Zellner, Berlin NW 6.)
(Eingeg. 18./3. 1919.)

Angeregt durch die interessanten Mitteilungen in dieser Zeitschrift von A. d. Grün und Th. Wirth¹⁾ möchte ich einige Zahlenangaben früherer Versuche hier wiedergeben. Diese bestätigen und erweitern die Angaben der genannten Autoren.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein außergewöhnlich reines, zu pharmazeutischen Zwecken bestimmtes, „doppelt destilliertes“ Glycerin des Handels. Dies war frei von Chloriden, Schwefelsäure, Aschebestandteilen, Oxalsäure, reduzierenden Stoffen. Es war völlig neutral und ergab bei der Verseifung bei 100 g Substanz nur einen Verbrauch von 0,05 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Der Glyceringehalt ergab sich bei der Bestimmung mittels Bichromat zu 86,01% im Mittel von 3 Bestimmungen (größte Differenz 0,06%); bei der Acetylierungsmethode zu 86,02, 85,98 und 85,97.

Bei dieser Übereinstimmung kann man wohl den Glyceringehalt mit 86,0% als richtig annehmen.

Die sorgfältig vorgenommene Bestimmung der Dichte ergab:

$$D_{15}^{15} = 1,2294.$$

Hiermit stimmt der von Gerlach angegebene Wert gut überein (1,2292), weniger gut der von Skalweit angegebene (1,2287). Alle übrigen Werte, die sich aus den Tabellen von Lenz, Strohmeyer usw. errechnen, weichen dagegen erheblich ab.

Eine weitere Kontrolle der Gerlach'schen Tabelle ergab eine Verdünnung des Glycerins: Zu 32,7064 g Glycerin wurden 4,1031 g Wasser gegeben. Die Mischung enthält also 76,77% Glycerin. Von diesem verdünnten Glycerin wurde die Dichte ermittelt zu:

$$1,2043 \text{ bei } 13,8^\circ \text{ (Wasser von } 15^\circ = 1)$$

$$1,1998 \text{ bei } 22,0^\circ \text{ (Wasser von } 15^\circ = 1).$$

Für D_{15}^{15} berechnet sich hieraus 1,0236 (Gerlach 1,2039, Skalweit 1,2038). Für den Ausdehnungskoeffizienten würde sich $\alpha = 0,0004603$ ergeben, während sich aus den Gerlach'schen Angaben 0,0004903 und 0,0004783 errechnen, wenn man die Werte von 10 und 20° oder von 0 und 30° zugrunde legt.

Bei geringen Temperaturdifferenzen wird man mit genügender Annäherung bei einem etwa 75% igen Glycerin durch Addition oder Subtraktion von 5,5 Einheiten der 4. Dezimale für 1° Temperaturintervall vornehmen können.

Brechungsexponent.

Bei den beiden Glycerinen wurden auch die Brechungsexponenten im Natriumlicht bestimmt. Die Befunde zeigt folgende Tabelle:

Glycerin:	86%	76,77%
11°	1,4549	—
12°	—	1,440 25
16°	—	1,439 2
17,6°	1,4533	—

Änderung für 1° 0,000 286 0,000 262

Folgende Tabelle ermöglicht einen Vergleich mit den Angaben von Lenz, Skalweit und Strohmeyer:

	Lenz	Strohmeyer	Skalweit	gefunden
86% { 12,5°	1,4555	—	—	1,4545
17,5°	—	1,4523	—	1,4533
15°	—	—	1,4535	1,4537
76,72% { 12,5°	1,4420	—	—	1,4401
17,5°	—	1,4383	—	1,4388
15°	—	—	1,4395	1,43945

In beiden Fällen gibt also mein Wert eine gute Übereinstimmung mit Skalweit, während die Werte von Lenz nicht unbeträchtlich höher, die von Strohmeyer niedriger sind.

Zusammenfassung: Die Nachprüfung eines Glycerins mit bekanntem Glyceringehalt, der durch Titration mit Bichromat und durch Acetylierung ermittelt wurde, ergab für das spezifische Gewicht hinreichende Übereinstimmung mit der Gerlach'schen Tabelle und für einen Gehalt von etwa 77% auch mit der Skalweit'schen. Die Prüfung des Brechungsexponenten ergab hinreichende Übereinstimmung mit der Skalweit'schen Tabelle. Die Tabellen von Lenz und Strohmeyer sind für das Brechungsvermögen wie für das spezifische Gewicht zu verwerfen. Der Ausdehnungskoeffizient eines nahezu 77% igen Glycerins ergab sich zu 0,00046; die Änderung der Refraktion für 1° zu $2,8 \cdot 10^{-4}$ und $2,6 \cdot 10^{-4}$ für 86 und 77% iges Glycerin. [A. 45.]

¹⁾ Angew. Chem. 32, I, 59 [1919].

Über die Ammoniakbildung bei der Vergasung von Koks und Kohlen durch Dampf und Luft¹⁾.

Von HERMANN SALMANG.

1. Bei der Vergasung von Koks (mit 1,01% N und 0,89% H) durch CO_2 beteiligt sich dessen gebundener Wasserstoff nicht an der Ammoniakbildung. Mit scharf getrockneter Kohlensäure wurden nur 2,1% mit trockener 3,4%, mit feuchter Kohlensäure 17,1% des vergasteten Koksstickstoffs in Ammoniak überführt, während der gebundene Wasserstoff für 400% des Stickstoffs ausreicht. Wasserdampf ist also zur Ammoniakbildung bei der Vergasung nötig.

2. Der Zerfall des Ammoniaks in der Hitze wird durch Wasserdampf verzögert. Bei ungefähr gleicher Ammoniakkonzentration und Erhitzungsdauer ist die Zersetzungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von viel Dampf etwa um $\frac{1}{8} - \frac{1}{20}$ geringer, als bei Gegenwart von Stickstoff und Abwesenheit von Wasserstoff.

3. Bei der Koksvergasung mit Dampf allein ergaben sich folgende Ausbeuten:

Temperatur°	g Dampf auf 1 g vergast C	NH_3 in % des vergasteten N
1050	viel	35,9
1100	62,5	8,4
1100	191,1	10,3
Zuschlag 5% CaCO_3 1100	38	27

Der Kalkzuschlag gab also überraschend günstige Ausbeuten.

4. Bei der Koksvergasung durch Dampf und Luft wurden folgende Ausbeuten erzielt:

Zuschlag	auf 1 g vergast C g Dampf	l Luft	NH_3 in % des vergasteten N
0	76,1	2,80	59,0
5% CaCO_3	49,1	8,24	62,8
5% CaCO_3	42,0	5,78	96,3
5% Fe_2O_3	21,6	7,18	70,0
0	7,3	8,91	7,9
5% CaCO_3	32,5	9,47	16,6

Aus der vorstehenden Tabelle geht hervor, daß Dampf selbst bei erheblichem Luftüberschuß die Ammoniakausbeute steigert, wahrscheinlich in erster Linie mittelbar durch Verzögerung der Zersetzung des gebildeten Ammoniaks. CaCO_3 hatte dieselbe Wirkung wie oben, desgleichen Fe_2O_3 . Entsprechend der niedrigen Temperatur von 900° sind die Ausbeuten von Ammoniak viel höher.

5. Bei Torfkoks findet eine geringere Überführung des vergasteten Stickstoffs in Ammoniak als bei Steinkohlenkoks unter gleichen Umständen statt. Kalkzuschlag erhöhte die Ausbeute um 100%. Die an sich geringen Ausbeuten (17–60%) sind wahrscheinlich auf den hohen Aschen- und Schwefelgehalt des Torfkokes zurückzuführen. Deshalb wirkte hier der Kalkzuschlag besonders günstig.

6. Bei sämtlichen Koksvergasungen, auch von Torfkoks, war das Verhältnis $\frac{\text{C}}{\text{N}}$ vor und nach der Vergasung fast dasselbe. Das heißt, der Stickstoff wird in gleichem Grade vergast wie der Kohlenstoff, er ist also im Koks gleichmäßig verteilt und an Kohlenstoff gebunden und kann unter 1100° nicht ohne denselben vergast werden.

7. Bei der Vergasung von Kohlen durch Dampf und Luft bei 900° konnten vom Stickstoff in Ammoniak übergeführt werden:

bei	ohne Kalk	mit Kalk
Braunpreßkohle	95%	95%
Flammkohle	82%	86%
Gaskohle	78%	85%
Fettkohle	88%	96%
Fettpreßkohle	82%	81%
Magerpreßkohle	73%	84%
Anthrazit	82%	94%

Die Dampfmengen waren erheblich, meist 10 kg für 1 kg vergaster Kohle. Braunpreßkohle ergab schon mit 2–3 kg Dampf für 1 kg vergaster Kohle 95% Ammoniak. Wahrscheinlich hätten die Dampfmengen unbeschadet guter Ammoniakausbeuten verringert werden können. [A. 57.]

¹⁾ Vom Verfasser hergestellter Auszug aus der Dissertation, Aachen 1914.