Ueber eine neue Methode der Analyse salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf Schiefsbaumwolle;

von *Walter Crum.*

Bei der Analyse der Schiefsbaumwolle habe ich die folgende Methode in Anwendung gebracht und zur Prüfung ihrer Genauigkeit sie zuerst beim Salpeter, einem Körper von bekannter Zusammensetzung und leichter Reindarstellung versucht.

Salpetersäure im salpetersauren Kali. — Das angewandte Salz war mehrmals umkrystallisirt und etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden. Eine 8 Zoll lange Glasröhre von $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser wurde mit Quecksilber gefüllt und darin umgekehrt. Ein Stück des geschmolzenen Salpeters, von etwa 6 Gran Gewicht, wurde in derselben aufsteigen gelassen und hierauf 50 Gran Wasser. Sobald der Salpeter gelöst war, wurden 125 Gran Schwefelsäure, die frei war von Salpetersäure, zugefügt.

Durch die Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber entsteht Stickoxydgas, und gewöhnlich nach zwei Stunden ist, ohne Anwendung von Wärme, alle Salpetersäure in dieses Gas verwandelt. Man muß von Zeit zu Zeit die Röhre schütteln, was am besten dadurch geschieht, daß man dem oberen Theil der Röhre einen horizontalen Stoß ertheilt. Man bezeichnet dann die Oberfläche der Schwefelsäure und läßt $\frac{3}{4}$ Cubikzoll einer frisch gekochten Lösung von Eisenvitriol aufsteigen. Das Gas wird rasch absorbirt, mit Ausnahme eines geringen Theils, welcher mehrere Stunden der Einwirkung ausgesetzt bleiben oder in einer kleineren Röhre mit neuer Lösung

geschüttelt werden mufs. Es wurde keine Correction wegen der Feuchtigkeit angebracht, weil die Mischung von Säure und Wasser, die ich anwende, wie ich mich versichert habe, keine merkliche Tension besitzt. Bei einem Versuch gaben :

5,40 Gran salpetersaures Kali 4,975 Cubikzoll Gas bei 60° Fahr. und 30 Zoll Barom.

Der durch Eisenvitriol nicht absorbirbare Theil betrug :

0,015 Cubikzoll, wonach vorhanden :

4,960 Cubikzoll Stickoxydgas = 1,594 Gran, entsprechend :
2,869 Gran Salpetersäure oder 53,15 pC.

Vier folgende, in gleicher Weise angestellte Versuche gaben :

53,13

53,14

53,73

53,29

Mittel 53,32 pC. Salpetersäure.

Die Rechnung giebt 53,36 pC. Salpetersäure.

Um ferner zu sehen, ob die Gegenwart von organischen Substanzen auf die Bildung des Stickoxyds einwirkt, habe ich den Versuch unter Zufügen von 3 Gran Baumwolle wiederholt, welche zuvor in Schwefelsäure aufgelöst wurde. Ich fand so :

53,24 pC. Salpetersäure.

Andere salpetersaure Salze wurden in gleicher Weise analysirt. Bei pulverförmigen Salzen, welche nur schwierig durch das Quecksilber ohne Verlust zu bringen sind, schneide ich eine $\frac{1}{4}$ Zoll dicke Glasröhre in Stücke von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge und schliesse das eine Ende mittelst Gummi durch ein dünnes Papier. Bei zahlreichen Proben von rohen salpetersauren Salzen kann der Rückstand, der aus Stickstoff besteht, als constante Gröfse angenommen und nach Abzug desselben aus dem abgelesenen Gasvolum der Gehalt an Salpetersäure berechnet werden.

Bereitung der Schiefsbaumwolle. — Die Baumwolle wurde fein gekämmt und hierauf durch Sieden in kaustischer Natronlauge und Eintauchen in Bleichkalklösung gebleicht, dann kam sie nochmals in Natronlauge und zuletzt in schwache Salpetersäure. Zwischen jeder Operation wurde sie mit Wasser gewaschen und darin geschlagen. 10000 Theile hinterliessen 9 Theile Asche. Sie wurde nun als nahezu reine Holzfaser betrachtet.

Die nach dem Bleichen getrocknete und gekämte Baumwolle wurde in Mengen von je 10 Gran mehrere Stunden im Wasserbade gelassen und hierauf noch heiss in eine Unze folgender Mischung gebracht :

1 Mafstheil Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht.

3 „ Salpetersäure „ 1,517 „ „

Eine Stunde später wurde sie wiederholt mit Wasser gewaschen, bis keine Spur von Säure mehr vorhanden und dann an offener Luft getrocknet. Hierdurch hatten 30 Gran Baumwolle (nach dem Trocknen im Wasserbade 28,32 Gran) an lufttrockener Schiefsbaumwolle gegeben.

51,08 Gran, welche bei fernerm Trocken im Vacuum über Schwefelsäure zu 50,40 Gran wurden. Hiernach gaben :

100 Theile trockene Baumwolle

177,9 „ „ Schiefsbaumwolle.

Die so bereitete Schiefsbaumwolle ist weisser, aber weniger durchsichtig als die gebleichte Baumwolle. Eine geringe Temperaturerhöhung verursacht einen Anfang von Zersetzung, und die Farbe wird mehr oder weniger braun. Sie ist nicht so zähe als Baumwolle.

Die obenerwähnte Gewichtszunahme ist die grösste, welche ich erhalten konnte, und ich hatte ihre Analyse in der zu beschreibenden Weise schon vollendet, als ich Gründe fand zu glauben, dass sie noch ungeänderte Baumwolle enthielt. In der

Absicht, diesen Theil noch zu sättigen, wurde sie nochmals eingetaucht und 24 Stunden in derselben Mischung gelassen, ohne dafs sie aber jetzt eine gröfsere Menge von Salpetersäure lieferte.

Durch Eintauchen in Salpetersäure allein und einstündliches Verweilen darin, erhielt ich ein besseres Resultat. Durch diese zweite Operation verlor sie 0,47 pC. Sie war im Aussehen wenig geändert; nach dem Trocknen an freier Luft verlor sie im Vacuum nur noch 0,69 pC. Mit dieser Substanz wurden die folgenden Analysen angestellt.

Aschengehalt. — 16 Gran wurden in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde abgedampft und geglüht; es blieb 0,035 röthliche Asche oder 0,22 pC.

Salpetersäuregehalt. — Ich wandte zur Bestimmung desselben den vorher beschriebenen Apparat an. Etwa 6 Gran Schiefsbaumwolle von bekanntem Wassergehalt wurde zusammengeballt, zwischen den Fingern möglichst durch Drücken von Luft befreit und in der mit Quecksilber gefüllten Röhre aufsteigen gelassen. 125 Gran Schwefelsäure wurden nun zugefügt. Die freiwerdende Salpetersäure erzeugt durch Einwirkung auf das Quecksilber Stickoxydgas. Nach einer Stunde haben sich etwa $\frac{3}{4}$ des Gases entwickelt, worauf man 50 Gran Wasser zufügt. Nach Verlauf einer zweiten Stunde hört die Zunahme an Gas auf. Man läfst noch einige Stunden stehen, liefst dann ab, setzt schwefelsaures Eisenoxydul zu und nifst den Rückstand. Er besteht aus Stickstoff, herrührend von der in der Schiefsbaumwolle enthaltenen Luft und der geringen Menge, die stets zwischen Quecksilber und Glas sich befindet. Der Sauerstoff wird von dem Quecksilber bei seiner Oxydation aufgenommen. Bei einem Versuch gaben :

6,02 Grm. Schiefsbaumwolle = 5,978 Gran nach dem Trocknen im Vacuum, oder 5,964 Gran nach Abzug der Asche
5,513 Cubikzoll Gas, 30 Zoll Barometer, 60° Fabr.,

0,08 Rückstand nach Zusatz von Eisenvitriol,

5,433 Cubikzoll Stickoxyd waren daher vorhanden = 1,746

Gran NO_2 = 3,143 Gran NO_5 oder 52,70 pC.

Ein anderer Versuch ergab 52,68 pC. Salpetersäure.

Die durch einmaliges Eintauchen erhaltene Schiefsbaumwolle lieferte nur 51,42 pC.

Kohlenstoffgehalt der Schiefsbaumwolle. — Da es mir durch Verbrennen mittelst Kupferoxyd nicht gelang, gute Resultate zu erhalten, so wandte ich chromsaures Bleioxyd an. Ich benutzte hierbei einen Apparat, dessen ich mich vor vielen Jahren bei der Analyse des Indigos bedient hatte; er besteht aus einer schwerschmelzbaren Röhre von 8 Zoll Länge und $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser; die entwickelten Gase werden durch eine enge gekrümmte Röhre unter eine mit Quecksilber gesperrte Glocke geleitet.

1 Zoll der Röhre an ihrem geschlossenen Ende wurde mit 8 Gran chlorsaurem Kali, vermengt mit chromsaurem Bleioxyd, gefüllt; dann folgten $4\frac{1}{2}$ Zoll chromsaures Bleioxyd, womit 3 Gran Schiefsbaumwolle zu Pulver zerrieben waren und $1\frac{1}{2}$ Zoll chromsaures Bleioxyd, das zum Ausspülen des Mörsers gedient hatte.

Die Substanzen wurden nach und nach mit breitdochtigen Spirituslampen erhitzt. Es geht Kohlensäure über, gemengt mit Stickoxyd und Stickstoff aus dem Apparat, und wenn alle Schiefsbaumwolle verbrannt ist, erhitzt man den Theil der Röhre mit chlorsaurem Kali.

Das freiwerdende Sauerstoffgas vertreibt die Kohlensäure und geht zuletzt selbst in die Glocke, mischt sich daselbst mit Stickoxydgas und verursacht dessen vollständige Absorption durch Quecksilber.

Sauerstoff und Stickstoff sind nun die einzigen mit der Kohlensäure gemengten Gase, und es läßt sich mithin durch

Hinzufügen von $\frac{1}{2}$ Cubikzoll Kalilauge genau die Menge der vorhandenen Kohlensäure bestimmen.

Bei einem Versuch gaben 2,993 Gran Schiefsbaumwolle (nach Abzug von Feuchtigkeit und Asche) :

7,952 Cubikzoll Gas, worin 5,733 Cubikzoll Kohlensäure =

0,739 Gran Kohlenstoff oder

24,69 pC., ein anderer Versuch gab

25,16 „

Mittel 24,92.

Wassergehalt. — Zur Bestimmung des Wassergehalts der Schiefsbaumwolle vermengte ich 10 Gran davon mit zerstoßtem Glas und benutzte die schon beschriebene Verbrennungsröhre, woran ich eine Chlorcalciumröhre und eine Röhre mit schwefelsäurehaltigem Asbest angebracht hatte. Aber ich konnte es nicht dahin hinbringen, daß das durchgehende Gas wasserfrei war. Ich bediente mich daher einer dünnen Glasröhre von $1\frac{1}{2}$ Fufs Länge, welche so gebogen war, daß der mittlere Fufs in kaltes Wasser getaucht werden konnte. Das Wasser, was sich bei 65° Fahrenheit condensiren liefs, wurde gesammelt, das Gas aber über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Die letzten Antheile desselben enthielten Cyan, und durch Sauerstoff aus chlorsaurem Kali wurde die Kohle verbrannt, die der Salpetersäure entgangen war.

Nach Beendigung des Versuchs war die Röhre mit großen Krystallen von kohlensaurem Ammoniak bekleidet. Sie enthielt nur wenig flüssiges Wasser. Die Krystalle und die Flüssigkeit wurden mit mehr Wasser ausgewaschen, in Salmiak verwandelt, und ich fand so, daß sie 0,675 Gran NH_3 , 2 CO_2 enthielten, dessen Wasserstoff

0,299 Gran Wasser liefert. Ausserdem enthielt die Röhre
2,025 Gran Wasser, und die 22 Cubikzoll Gas, die jedenfalls
mit Feuchtigkeit gesättigt waren

0,088 Wasser, im Ganzen

2,412, wovon nach Abzug der Feuchtigkeit der Schiefsbaumwolle
0,160

2,252 Gran übrig bleiben, als Wassergehalt von 9,92 Gran
trockener Schiefsbaumwolle; mithin 22,70 pC.

In einem zweiten Versuch, wobei ich das Gas, bevor es
über Quecksilber aufgefangen wurde, durch befeuchtete Baum-
wolle streichen liess, erhielt ich nur 20,61 pC. Ich ging nicht
weiter.

Die Bestimmungen der Salpetersäure und des Kohlenstoffs
sind weit besser, und ich ziehe daher vor, das Wasser durch
den Verlust zu bestimmen.

Die gereinigte Baumwolle enthält $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Während des Uebergangs in Schiefsbaumwolle bemerkt man
keine Anzeichen einer Aenderung des Verhältnisses von Sauer-
stoff und Wasserstoff. Das nach Abzug der Kohle und der
Salpetersäure von der Schiefsbaumwolle Uebrigbleibende mufs
daher Wasser seyn.

Die angeführten Versuche geben folgende Zusammensetzung
für die Schiefsbaumwolle :

52,69 Salpetersäure,
24,92 Kohlenstoff,
22,39 Wasser als Verlust

100,00.

Diese Zahlen ergeben nahezu das Verhältnifs $12 C, 7 HO, 3 NO_2$,
welches auf die gefundene Menge Salpetersäure berechnet giebt :

52,69	Salpetersäure,
23,41	Kohlenstoff,
20,49	Wasser
<hr/>	
96,59.	

Der geringere Gehalt von 3,41 besteht aus 1,51 Kohlenstoff und 1,90 Wasser; dieß ist nahezu das Verhältniß wie im Lignin.

Schiefsbaumwolle ist wegen der Art der Erzeugung keine Substanz, die im Zustande absoluter Reinheit dargestellt werden kann. Durch verschiedene Verbesserungen in der Bereitung wurde der Ueberschufs von ungeänderter Baumwolle vermindert, und ich hatte keinen Grund, eine vollständige Umwandlung anzunehmen, wenn ich die Schwierigkeit bedachte, mit der einige frühere Stufen der Verbesserung erreicht wurden.

Die analysirte Probe bestand demnach aus :

96,59 Schiefsbaumwolle ($C_{12} H_7 O_7, 3 NO_5$)

3,41 Holzfaser ($C_{12} H_{10} O_{10}$)

und die reine Schiefsbaumwolle, oder wie ich sie nennen will, *Nitrolignin*, besteht aus :

12 C	24,24	12 C	24,24
7 HO	21,21	7 H	2,36
3 NO ₅	54,55	3 N	14,14
<hr/>		22 O	59,26
100,00		<hr/>	
		100,00.	

Es ist Lignin, worin 3 At. Wasser durch 3 At. Salpetersäure vertreten sind.