

XXVII.

Analyse salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf die Schiessbaumwolle.

Von

Walter Crum.*(Philosoph. Mag. XXX, 426.)*

Bei der letzten Versammlung der Philosophical Society sprach ich über die Natur der Schiessbaumwolle, eines Körpers, dessen Zusammensetzung damals nur wenig bekannt war. Seit dieser Zeit beschäftigte ich mich hauptsächlich mit salpetersäurehaltigen Körpern und beschrieb eine Methode, nach welcher die Salpetersäure annähernd bestimmt werden könne. Auf diesen Gegenstand zurückgekommen, fand ich, dass nicht viel erforderlich sei, diese Methode genau und sicher zu machen, und theile in Folgendem mit, was ich zu ihrer Vereinfachung und Vervollständigung seitdem unternahm. Zuerst berichte ich über die Anwendung dieser Methode auf das salpetersaure Kali, einen Körper, dessen Zusammensetzung bekannt ist und der leicht im Zustande der grössten Reinheit dargestellt werden kann. Ich wendete ihn als ein Mittel an, um die Genauigkeit meiner Methode zu prüfen und etwaige Fehlerquellen zu entdecken, welchen sie ausgesetzt sein könnte.

Bestimmung der Salpetersäure im salpetersauren Kali. Das angewendete Salz war durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und bei gelinder Hitze geschmolzen worden. Eine Glasröhre, 8 Zoll lang und $1\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser wird mit Quecksilber gefüllt und darin umgekehrt. Auf die Oberfläche des Quecksilbers bringt man ein Stückchen von ungefähr 6 Gran des geschmolzenen Salpeters und darauf 50 Gr. Wasser. Sobald der Salpeter aufgelöst ist, bringt man 125 Gr. Schwefelsäure hinzu, die nothwendigerweise von Salpetersäure frei sein muss. Durch die Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber, beginnt Stickstoffoxyd sich zu entwickeln, und ungefähr nach Verlauf zweier Stunden ist, ohne Anwendung der Wärme, sämmtliche Salpetersäure in Gas verwandelt. Man hat von Zeit zu Zeit umzuschütteln, was

man durch leichtes horizontales Klopfen an den obern Theil bewerkstelligen kann. Der Stand der Schwefelsäure in der Röhre wird bezeichnet und hierauf lässt man $\frac{3}{4}$ Cubikzoll einer erwärmten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in der Röhre aufsteigen. Das Gas wird schnell absorbirt, ein kleiner Theil ausgenommen, der mehrere Stunden lang mit dem Gase in Berührung bleiben oder noch besser in einer engeren Röhre mit frischer Eisenoxydullösung geschüttelt werden muss. Eine Berichtigung des Stickstoffoxydes für seine Feuchtigkeit fand nicht statt; bei einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser, die ich direct unternahm, hat keine merkliche Tension bemerkt werden können.

Bei einem Versuche gaben 5,40 Gr. salpetersaures Kali 4,975 Cubikzoll Gas bei $+ 15,5^{\circ}$ C. und 30" Barometerstand.

Der durch Eisenoxydullösung nicht absorbirbare Rückstand betrug 0,015 Cubikzoll. 4,96 Cubikzoll Stickstoffoxyd = 1,594 Gr. NO_2 , welcher Menge entsprechen 0,143 Salpetersäure oder 53,13 p.C. salpetersaures Kali.

Vier weitere Versuche gaben folgende Resultate:

53,13
53,14
53,73
53,29

Im Mittel 53,32

und den dritten Versuch ausgelassen: 53,19.

Die Berechnung der Procente der Salpetersäure im Salpeter giebt, 6,75 für die Salpetersäure und das Kali 5,8992 angenommen, 53,36 p. C.

Um ferner zu erfahren, ob irgend ein organischer Körper das Freiwerden des Stickstoffoxyds verhindern könnte, wurde der Versuch mit 3,00 Gr. Baumwolle wiederholt, die zuerst in Schwefelsäure aufgelöst worden war; das Resultat war 53,24.

Andere Nitate wurden auf dieselbe Weise analysirt. Für pulverförmige Salze, die schwer durch das Quecksilber ohne Verlust gebracht werden können, bediente ich mich kleiner, viertelszollweiter Glasröhren von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge, die an dem einen Ende mit Papier durch Gummi verklebt waren.

Bei der Analyse zahlreicher Proben von rohen Nitraten war der Rückstand, aus Stickstoff bestehend, stets in constanter Menge und die Röhre dergestalt graduirt, dass das Volumen des Gases

auf einmal als der Procentgehalt der Salpetersäure abgelesen werden konnte.

Präparation der Schiessbaumwolle. Die von mir angewendete Baumwolle war feine aus See-Island. Sie wurde zuerst gekrämpelt, ferner gebleicht, dann in Aetznatron gekocht, in eine Auflösung von Bleichkalk gebracht, sodann abermals mit Aetznatron und nachher mit Salpetersäure behandelt. Nach jeder dieser Operationen wurde sie in einen Sack gebracht und mit Wasser gewaschen. Bei der Verbrennung liessen 10000 Theile 9 Theile an Asche. Sie liess sich als fast reines Lignin betrachten.

Die getrocknete und nach dem Bleichen gekrämpelte Baumwolle wurde in Flocken von 10 Gran mehrere Stunden lang der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt und darauf eine jede solche Flocke noch heiss in eine Gewichtsunze von folgender Mischung getaucht:

Ein Maass Schwefelsäure von 1,840 spec. Gewicht,
drei Maass schwach citronen-gelber Salpetersäure von 1,517
spec. Gewicht.

Nach einer Stunde wird sie in verschiedenen Portionen Wasser gewaschen, dass nicht eine Spur Säure zurückbleibt, und an der Luft getrocknet.

30 Gran gebleichter Baumwolle lieferten, bei 18° C. mehrere Stunden lang im Wasserbade getrocknet, 28,32 Gr. Baumwolle und Verlust, entsprechend 5,6 p. C. Wasser. In Schiessbaumwolle verwandelt und in trockner Luft getrocknet, hatte sie zugenommen auf 51,08 Gr. Ferner unter der Luftpumpe und über Schwefelsäure getrocknet, reducirte sich ihr Gewicht auf 50,40 Gr. und hatte also noch verloren 1,33 p. C. Wasser.

100 Theile trockene Baumwolle gaben 177,9 Th. trockene Schiessbaumwolle.

Die so bereitete Schiessbaumwolle ist weisser, aber weniger durchscheinend, als die ursprüngliche gebleichte Baumwolle. Sie scheint wenig der Veränderung unterworfen zu sein, eine geringe Temperaturerhöhung aber bewirkt eine sofortige Zersetzung und ihre Farbe wird mehr oder weniger braun. Sie ist weit weniger zähe als die gewöhnliche Baumwolle. In Salpetersäure gelöst und mit Chlorbaryum geprüft, zeigt sich durchaus keine Schwefelsäure.

Die oben erwähnte Gewichtszunahme ist die grösste, die ich erhalten konnte; ich vervollständigte die Analyse in der oben beschriebenen Weise, als ich Grund hatte zu glauben, dass die angewendete Substanz noch unveränderte Baumwolle enthielt. Sie wurde deshalb von Neuem in die Säuremischung gebracht und vierundzwanzig Stunden lang in derselben Mischung, ohne jedoch eine grössere Menge Salpetersäure aufzunehmen, gelassen.

Mit Salpetersäure allein eine Stunde lang befeuchtet, gab sie ein besseres Resultat; durch dieses zweite Verfahren verlor sie 0,47 p. C. an Gewicht. Dem Anscheine nach war sie ein wenig verändert; nach gehörigem Trocknen an der freien Luft verlor sie unter der Luftpumpe 0,69 p. C., statt 1,33, wie im vorigen Falle. Diese Substanz ist es, auf welche sich meine Analyse bezieht.

Asche der Schiessbaumwolle. 16 Gran Schiessbaumwolle wurden in Salpetersäure gelöst. Die Auflösung abgedampft und verbrannt, liess 0,035 Asche von röthlicher Beschaffenheit, oder 0,22 p. C.

Bestimmung der Salpetersäure in der Schiessbaumwolle. Bei diesem Verfahren wurde der nämliche Apparat wie bei dem salpetersauren Kali angewendet. Ungefähr 6 Gr. Schiessbaumwolle von bekanntem Wassergehalte wurden zu einem Bällchen zusammengerieben, indem man sie zwischen Finger und Daumen drehte, um sie so luftfrei als möglich zu machen, und in die Quecksilberröhre gebracht; darauf setzte ich 125 Gr. Schwefelsäure hinzu. Die freigewordene Salpetersäure, indem sie auf das Quecksilber einwirkt, zersetzt sich zu Stickstoffoxyd. Nach Verlauf einer Stunde, wenn sich fast $\frac{3}{4}$ des Gases entwickelt haben und die Schiessbaumwolle gänzlich aufgelöst ist, werden 50 Gr. Wasser zugesetzt.

In der zweiten Stunde hört das Entwickeln des Gases auf, einige Stunden darauf wird sein Volumen notirt und dann mit schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt und der Rückstand gemessen. Er besteht aus Stickstoff mit atmosphärischer Luft, die mit der Baumwolle eingebracht wurde und von welcher sich stets eine geringe Menge zwischen dem Quecksilber und dem Glase befindet. Der Sauerstoff wird von dem Quecksilber mit der salpetrigen Säure absorbirt.

Bei einem Versuche gaben:

6,02 Gr. Schiessbaumwolle = 5,978 Gr.,

nachdem sie über Schwefelsäure und unter der Luftpumpe getrocknet worden waren; und

5,964 Gr., nach Abzug der Asche, gaben:

5,313 Cubikzoll Gas, bei 30" Barometerstand und 15,5° C., wobei, nach dem Behandeln mit schwefelsaurem Eisenoxydul, 0,08 Rückstand blieben.

5,433 Cubikzoll waren demnach Stickstoffoxyd, entsprechend 1,746 NO₂, oder 3,143 Salpetersäure, oder 52,70 p. C.

Ein anderer Versuch lieferte:

52,68 p. C.

Schiessbaumwolle, durch einmaliges Eintauchen bereitet, gab:

51,42 p. C. Salpetersäure.

Bestimmung des Kohlenstoffs der Schiessbaumwolle. Da ich durch Verbrennen der Substanz mit Kupferoxyd kein gutes Resultat erhalten hatte, so wendete ich zu diesem Zwecke chromsaures Bleioxyd an, das aus dem salpetersauren Salze niedergeschlagen und bis zum Rothglühen erhitzt worden war. Ich wendete zu dieser Verbrennung einen Apparat an, dessen ich mich vor vielen Jahren zur Analyse des Indigo's bediente und welchen ich sehr passend fand für Substanzen, die nicht eine starke Rothglühhitze erfordern. Der Apparat besteht aus einer Röhre von hartem Glase, die 8 Zoll lang ist und $\frac{3}{4}$ Zoll im Durchmesser hat. Die sich entwickelnden Gase werden durch eine enge Röhre in einen über Quecksilber stehenden Recipienten zum Auffangen geleitet.

Ein Zoll des verschlossenen Endes der Röhre ist mit 40 Centigrammen chlorsauren Kali's, mit chromsaurem Bleioxyd gemischt, angefüllt.

4 $\frac{1}{2}$ Zoll werden mit chromsaurem Bleioxyd gefüllt, zu dem man 0,15 Gr. der Schiessbaumwolle in Pulver gemengt hatte.

1 $\frac{1}{2}$ Zoll endlich sind mit chromsaurem Bleioxyd gefüllt, das zum Reinigen des Mörsers dient, in welchem man die vorige Mischung vornahm.

Ein Glaspfropfen trennt diese Substanzen von dem durchbohrten Kork, der die zwei Röhren mit einander verbindet. Man erhitzt allmählig mit einer Spirituslampe mit breitem Docht. Die übergelende Kohlensäure wird aufgefangen und ist mit Stickstoffoxyd und Stickstoff gemengt; wenn die Baumwolle vollständig verbrannt ist, dehnt man die Flamme bis unter das chlorsaure Kali aus. Das daraus freigewordene Sauerstoffgas, das sich bei

den anderen Methoden der Analyse so leicht mit den kohlenstoffhaltigen Stoffen verbindet, dient in diesem Falle, sich mit den Stoffen zu verbinden, die sich der Einwirkung des chromsauren Bleioxydes entzogen haben könnten, und treibt alle Kohlensäure vor sich her, wird in der Wanne aufgefangen, mischt sich mit Stickstoffoxyd und bewirkt seine völlige Absorption durch das Quecksilber. Sauerstoff und Stickstoff sind die einzigen Gasarten, die sich mit der Kohlensäure nicht verbinden und deshalb nicht absorbirbar sind. Durch Hinzufügen eines halben Cubikzoll von Aetznatronlauge kann man leicht die ganze Menge der vorhandenen Kohlensäure erfahren.

Bei einem Versuche gaben 2,993 Gr. Schiessbaumwolle nach Abzug des Wassers und der Asche 7,952 Cubikzoll Gas, welche 5,733 Kohlensäure entsprechen, die gleich sind 0,793 Gr. oder 24,69 p. C. Kohlenstoff.

Ein zweiter Versuch gab:

25,16 p. C.

Im Mittel 24,92.

Wasserbestimmung der Schiessbaumwolle. Um aus der Schiessbaumwolle den Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser zu bestimmen, mischte ich 10 Gr. mit gepulvertem Kiesel und benutzte zur Verbrennung die oben beschriebene Röhre, legte an dieselbe ein Chlorcalciumrohr und darauf ein Rohr vor, das mit Asbeststückchen, die mit Schwefelsäure getränkt waren, angefüllt war. Da aber zugleich mit dem Wasser Ammoniak und andere Stoffe erhalten wurden, war das Resultat kein richtiges. Ich benutzte deshalb ein Glasrohr von $1\frac{1}{2}$ Fuss Länge, das so gestellt wurde, dass ein Fuss in der Mitte in kaltes Wasser tauchte. Dieses Wasser, das bei 18° C. condensirt worden war, wurde gesammelt. Das Gas wurde in der Quecksilberwanne aufgefangen und gemessen. In dem letzten Theile des Gases fand sich auch eine Spur von Cyan, während der Sauerstoff des chloresauren Kali's sich mit der kleinen Menge Kohle, die der Einwirkung der Salpetersäure entgangen war, verband.

Nach vollendetem Versuche fand sich in dem Kühlrohre eine ziemliche Menge weisser, grosser Krystalle von doppelt-kohlensaurem Ammoniak. Sie enthielt eine kleine Quantität Wasser im flüssigen Zustande. Die Krystalle und die Flüssigkeit wurden mit

Wasser ausgewaschen und in Chlorammonium verwandelt; sie enthielten 0,675 Gr. $\text{NH}_3 + 2 \text{CO}_2$, entsprechend 0,299 Wasser.

In dem Rohr befanden sich 2,025 Gr. Wasser.

In den 22 Cubikzollen Gas, die man erhalten hatte, vorausgesetzt, dass sie mit Feuchtigkeit gesättigt waren, was zweifelhaft ist, waren 0,088 Wasser.

Der Gesamtgehalt des Wassers beträgt 2,412 Gran; von diesen wird abgezogen 0,160 hygrometr. Wasser der Schiessbaumwolle und des Kiesel, es bleiben mithin 2,252 Wasser in 9,92 Gr. getrockneter Schiessbaumwolle, oder 22,70 p. C.

In einem zweiten Versuche, wo der einzige Unterschied stattfand, dass das Gas, ehe es in die Quecksilberwanne trat, durch befeuchtete Baumwolle geleitet wurde, erhielt ich 20,61 p. C. Wasser. Ich ging daher nicht weiter. Diess waren die letzten Resultate meiner Untersuchung, und da die Bestimmung der Salpetersäure und des Kohlenstoffs zu meiner Zufriedenheit ausgefallen waren, begnügte ich mich hinsichtlich des Wassers mit den oben angeführten Resultaten.

Gereinigte Baumwolle ist zusammengesetzt: $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$. Während der Umwandlung in Schiessbaumwolle verändert sich das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff nicht. Die Differenz folglich, die zwischen dem Gewicht der angewendeten Substanz und der Salpetersäure und der erhaltenen Menge Kohlenstoff besteht, ist im Sauerstoff und Wasserstoff, in den Verhältnissen, wie sie Wasser bilden.

Meine Untersuchungen gaben mir folgende Zusammensetzung der Schiessbaumwolle:

52,69	Salpetersäure,
24,92	Kohlenstoff und Verlust.
22,39	Wasser
<hr/>	
100,00.	

Diese Zahlen liegen den Verhältnissen nahe von:



Es wurden gefunden:

	Berechnet.	
52,69	52,69 =	3NO_5
24,92	23,41 =	12C
22,39	20,49 =	$7 \text{H}_2\text{O}$
<hr/>		
100,00	96,59.	

Auf Procente berechnet, entsteht 3,41 p. C., bestehend aus 1,51 Kohlenstoff und 1,90 Wasser. Diese Zahlen liegen der Formel für das Lignin ziemlich nahe:

Gefunden.	Berechnet.	
1,51	1,51	= 12 C
1,90	1,88	= 10 H O
		} Lignin.

Schiessbaumwolle ist keine von denjenigen Substanzen, von denen wir erwarten können, dass sie absolut rein dargestellt werden könnten. Alle früheren Verbesserungen in der Bereitungsart der Schiessbaumwolle verminderten den Antheil der nicht veränderten Baumwolle, und ich habe keinen Grund zu glauben, dass die letzte Portion rein gewesen sei, wenn man in Betracht zieht, wie schwierig und stufenweise diese Verbesserungen getroffen worden sind.

Ich prüfte eine kleine Quantität derselben und fand:

96,59	Schiessbaumwolle (12 C, 7 H, 7 O, 3 NO ₅),
3,41	Lignin
100,00.	

Die reine Schiessbaumwolle besteht aus:

24,24	= 12 C	24,24	= 12 C
21,21	= 7 H O	2,36	= 7 H
54,55	= 3 NO ₅	14,14	= 3 N
100,00		59,26	= 22 O
		100,00.	

Sie ist demnach als Lignin zu betrachten, in welchem 3 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Salpetersäure ersetzt sind.

XXVIII.

Ueber eine neue Pflanzenbase in der Schiessbaumwolle.

Von

Robert Parrett.

(*Philosoph. Magaz. XXX, p. 409.*)

Neuerdings veröffentlichte ich in Verbindung mit Teschemacher einen Artikel über die chemische Zusammensetzung der Schiessbaumwolle *). In dem letztern Theile desselben sprach ich

*) *Philosoph. Magaz. XXX, 273.*