*VII. Ueber eine eigenthümliche Veränderung des Zuckers, durch Salpeter-Schwefelsäure bewerkstelligt;
von C. F. Schoenbein.*

In einem voranstehenden Aufsatz habe ich gezeigt, daß Schwefel, Selen, Phosphor und Jod, mit Salpeter-Schwefelsäure zusammengebracht, schon in der Kälte sich rasch oxydiren und zu merkwürdigen Reactionen Anlaß geben. Nicht minder interessant ist das Verhalten, welches der Rohrzucker gegen das erwähnte Säuregemisch zeigt, und mir vorbehaltend, später genauere Mittheilungen über diesen Gegenstand und andere zu machen, will ich für jetzt nur folgende Thatsachen erwähnen:

- 1) Rührt man in der Kälte drei Loth Salpeter-Schwefelsäure (aus zwei Theilen Vitriolöls und einem Theile chemisch reiner einfach gewässerter Salpetersäure bestehend), mit einem Lothe fein gepulverten Rohrzucker zusammen, so bildet sich anfänglich eine dünne durchscheinende, kleisterartige Masse. Hat man das Rühren (mit einem Glasstabe) einige Minuten lang ohne Unterbrechung fortgesetzt, so findet eine Art von Gerinnen des Kleisters statt, und sondert sich nun aus der Flüssigkeit eine dicke zähe Masse ab, die, zu einem Klumpen sich anhäufend, mit Leichtigkeit aus dem Säuregemisch weggenommen werden kann.

Während dieser Reaction, die in zwei bis drei Minuten vollendet ist, entwickelt sich durchaus kein Gas, noch zeigen sich die geringsten Spuren von Untersalpetersäuredämpfen, es findet jedoch eine schwache Wärmeentwicklung statt. Es verdient hier bemerkt zu werden, daß der Zucker die beschriebene Veränderung nicht erleidet, wenn dem Säuregemisch auch nur ein Siebentel seines Gewichts Wasser zugefügt worden.

- 2) Wird der erwähnte Klumpen unmittelbar nach seiner Bildung mit Hülfe eines Glasstabes in kaltes Wasser

geworfen, so erstarrt er; es läßt sich aber derselbe in diesem Zustande leicht ausziehen, oder wie Wachs oder erweichtes Harz beliebig formen. Diese Materie riecht stark nach Untersalpetersäure, hat einen stark sauren und intensiv bitteren Geschmack, und wiegt, ehe sie mit Wasser behandelt wird, etwa drei Viertel-Loth.

- 3) Diese Substanz so lange mit warmem Wasser geknetet, bis dieses das blaue Lackmuspapier nicht mehr merklich röthet, besitzt folgende Eigenschaften:
 - a) Sie ist farb- und geruchlos, hat einen schwach bitterlichen Geschmack, ungefähr wie Mastix, ist in der Kälte fest und spröde, läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur wie Jalappenharz malaxiren, hiebei den schönsten Seidenglanz und Silberfarbe annehmend, zwischen den Fingern wird sie weich und klebrig, und läßt sich zu dünnen Fäden ausziehen, in kochendem Wasser schmilzt sie und ist schwerer als Wasser.
 - b) In kaltem Wasser ist sie völlig unlöslich, von kochendem Wasser wird sie dagegen nach und nach aufgenommen, diesem einen bitteren Geschmack ertheilend. Die Auflösung bleibt in der Kälte klar, ist ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, mit Indigolösung gebläut und mit Schwefelsäure schwach gesäuert, zerstört sie diese Pflanzenfarbe, auch bläut die gesäuerte Lösung die Guajak tinktur und den Jodkaliumkleister, zersetzt unter Ausscheidung von Jod das Jodkalium, führt das gelbe Blutlaugensalz in das rothe über, verhält sich mit einem Worte wie die gesäuerte Lösung eines salpetrichsauren Salzes. Beim Abdampfen der ungesäuerten Lösung färbt sich dieselbe nach und nach gelb, und läßt einen braungelben Rückstand, der selbst in kaltem Wasser sich beinahe gänzlich löst und einen höchst bitteren Geschmack besitzt. Die braune Masse erhitzt, bläht sich anfänglich auf und verpufft dann.

- c) In Aether löst sich unsere Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich, wie es scheint, in allen Verhältnissen auf, eine farblose Flüssigkeit liefernd. Läßt man den Aether freiwillig verdampfen, so bleibt eine durchscheinende Masse zurück, die man mit Terpenthin verwechseln könnte. Auch der Weingeist löst die fragliche Materie leicht in der Kälte auf, und eben so sind fette Oele mit ihr verbindbar.
- d) Wird die Substanz in einem offenen Gefäße vorsichtig bis zur Schmelztemperatur erhitzt, so entbinden sich unter Aufschäumen nur Wasserdämpfe, und läßt man das Ganze, nachdem kein Wasser mehr verdampft, abkühlen, so erscheint der Rückstand durchsichtig, beinahe farblos, und dem gewöhnlichen Geigenharz ganz und gar ähnlich. Führt man mit der Erwärmung der harzigen Substanz länger fort, so entwickeln sich unter Aufschäumen rothbraune Dämpfe von Untersalpetersäure. Erhitzt man die Masse noch etwas stärker, so flammt sie plötzlich wie Pulver auf, und verbrennt unter Zurücklassung eines verhältnißmäßig äußerst geringen Rückstands. Es ist mir noch nicht gelungen, die Erwärmung der harzigen Materie so lange fortzusetzen, bis die Entbindung der rothen Dämpfe aufgehört hätte; die Substanz entflammte sich immer im Lauf der Operation.
- e) Wird unsere harzige Substanz mit Vitriolöl äußerst schwach unter fortwährendem Umrühren erwärmt, so löst sie sich nach und nach auf, ohne daß sich die Flüssigkeit färbt, zu gleicher Zeit entwickelt sich ein stechend saurer Geruch, der concentrirten reinen Salpetersäure sehr ähnlich oder gleich. Beim Vermischen dieser Lösung mit Wasser entbindet sich Stickoxydgas, auch besitzt die gleiche Lösung das Vermögen, Indigolösung augenblicklich zu zerstören. Es verhält sich in einer Beziehung diese Lösung überhaupt wie ein Gemisch des sogenannten schwefelsauren Stickoxyds mit Vitriolöl. Auch noch so

viel Wasser derselben zugefügt, veranlaßt keinen Niederschlag, eben so wenig die Lösung des Kali oder irgend einer anderen alkalischen Salzbasis. Wird die Lösung der harzartigen Materie in Vitriolöl merklich erwärmt, so färbt sie sich braun unter Entbindung von Untersalpetersäuredämpfen. Bemerkenswerth ist noch der Umstand, daß die besagte Lösung keinen bitteren Nachgeschmack zeigt.

- f) Beim Zusammenrühren chemisch reiner und möglichst concentrirter Salpetersäure (1,5) mit unserer harzartigen Materie löst sich diese schon in der Kälte ohne alle Gasentwicklung reichlich auf. Die Vereinigung beider Substanzen erfolgt bei einer Temperatur von 24° ziemlich rasch, und man kann unter diesen Umständen jene Materien in allen Verhältnissen unter einander vermischen, also Lösungen erhalten, die so dickflüssig und durchsichtig wie Syrup oder Terpenthin sind.

Wird Wasser zu einer solchen Lösung gefügt, so scheidet sich aus letzterer der größte Theil des Harzes, wie es scheint, in völlig unveränderter Beschaffenheit wieder aus; es besitzt jedoch die rückständige Flüssigkeit einen nicht nur sauren, sondern auch höchst bitteren Geschmack. Erwärmt man auch nur mäßig die saure wasserfreie Harzlösung, so wird sie braunroth unter Entwicklung von Untersalpetersäure-Dämpfen, und hat diese Reaction stattgefunden und enthielt die in Behandlung genommene Lösung nicht zu viel Harz, so löst sie sich in Wasser völlig auf, ohne daß Harz hierbei gefällt würde, und schmeckt dieses wäßrige Gemisch nicht mehr bitter. In erwärmter gewöhnlicher Salpetersäure löst sich das Harz ebenfalls unter Entbindung braunrother Dämpfe auf, und es ist mir noch nicht gelungen in der rückständigen Flüssigkeit Kleesäure nachzuweisen.

- g) Kalte Kalilösung, wenn auch noch so concentrirt,

scheint ohne Wirkung auf unsere harzige Substanz zu seyn; bei mäßiger Erwärmung löst sich aber diese in jener reichlich auf, eine tief braunrothe Flüssigkeit bildend. Diese, bis zur Trockniss abgedampft, läßt einen braunschwarzen Rückstand, der in der Hitze verpufft. Mit Wasser läßt sich die braunrothe Flüssigkeit in allen Verhältnissen vermischen, ohne einen Niederschlag zu liefern; auch Säuren lassen die Flüssigkeit ungetrübt, entfärben aber letztere größtentheils. Zusatz von Ammoniak im Ueberschuß stellt die braunrothe Färbung wieder her.

Vitriol entbindet aus einer Lösung des Harzes in concentrirter Kalilauge Untersalpetersäure, auch läßt sich leicht in der gleichen Lösung die Anwesenheit von Salpeter und salpetrichsaurem Kali nachweisen.

Wird unserem, in einem Platinlöffel geschmolzenen Harze ein Stückchen Kalihydrats beigelegt, so färbt sich jenes unter Aufschäumen sofort braunschwarz, und entzündet sich wenige Augenblicke nach begonnener Reaction die ganze Masse.

Aus voranstehenden Thatsachen erhellt, daß die bisher besprochene Materie in mehreren Beziehungen eine sehr große Aehnlichkeit mit den Harzen zeigt, sich von denselben aber in anderen Beziehungen wieder wesentlich unterscheidet. Aus den gemachten Angaben wird es ferner höchst wahrscheinlich, daß die harzähnliche Substanz Untersalpetersäure innig chemisch gebunden hält.

- 4) Was das Säuregemisch betrifft, welches nach der Umänderung des Zuckers und der Entfernung der hierbei gebildeten harzigen Materie zurückbleibt, so ist dasselbe völlig farblos, dickflüssig, frei von Untersalpetersäure oder Stickoxyd, und in Wasser ohne alle Gasentwicklung und aller Ausscheidung einer festen Materie löslich. Es scheidet sich hierbei allerdings noch einiges Harz in weißer und poröser Beschaffenheit ab; dieses Harz war aber schon vor stattgefundener Vermischung des Wassers mit dem Säuregemische in

letzterem suspendirt Das wäsrige Gemisch schmeckt nicht nur sauer, sondern auch intensiv und rein bitter. In einer späteren Abhandlung sollen nähere Angaben sowohl über das zuletzt erwähnte Säuregemisch, als auch über die eben erwähnte harzige Materie mitgetheilt, überhaupt aber die unter dem Einfluß der Salpeter - Schwefelsäure bewerkstelligte Umänderung des Zuckers und anderer organischer Substanzen umständlicher erörtert werden.

Basel, den 9. Febr. 1846 ¹⁾.

VIII. *Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Jacobi.*

St. Petersburg, 5. Nov. (n. St.) 1846.

— Ich erlaube mir Ihnen eine Erfahrung mitzutheilen, die mich in Erstaunen gesetzt hat. Vor etwa acht Tagen bekam ich in dem Voltameter, dessen Skizze ich beifüge (Taf. I, Fig. 4), als ersten Versuch mit einer prächtigen, von Stöhrer construirten magneto-elektrischen Maschine, die ich kurz zuvor erhalten hatte, 1,15 Kubzll. gemengte Gase in der Minute. *Dieses Gas, welches im Voltameter eingeschlossen blieb, verminderte sich nach und nach, und ist bis heute bis auf eine kleine Luftblase von weniger als 0,01 Kubzll. Gröfse gänzlich verschwunden*, obschon die Platinplatten immer von der Flüssigkeit bedeckt blieben. Die Weite der Voltameterröhre beträgt 16 Mm., die Länge des senkrechten Schenkels 0^m,318 und die des schrägen 0^m,356. Die eingeschmolzenen Platinplatten sind 19 Mm. lang und 12 Mm. breit. Die Schwefelsäure im Voltameter war von 1,3 spec. Gew. — Am wahrscheinlichsten bleibt die Erklärung, daß die Platinplatten (oder die eine (reine), an welcher sich Sauerstoff entwickelt hatte) die Gase in dem Maafse wieder zu Wasser condensirten, als diese von der Flüssigkeit absorbirt wurden.

1) Vorstehende Aufsätze wurden schon im Februar d. J. geschrieben, aber aus Gründen, die ich nicht näher bezeichnen will, bis jetzt zurückbehalten. Ich hoffe indessen, daß ihr Inhalt, trotz der späten Veröffentlichung, nicht alles Interesse verloren habe. Schoenbein.