

für den Augenblick zu unterbrechen, doch hoffe ich in Kürze darauf zurückkommen zu können.

Brüssel, 1. Februar 1871.

### 35. M. Ballo: Ueber das Schwefelkohlenstoffhydrat.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass beim Filtriren des Schwefelkohlenstoffes an feuchter Luft sich Krystalle bilden, welche bei gewöhnlicher Temperatur schmelzen; dieselben wurden für Eis gehalten. Berthelot\*) zeigte nun im Jahre 1856, dass diese Krystalle eine Verbindung des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser seien. Er fand in denselben 37,03  $\frac{1}{2}$  Wasser. Auch Millon\*\*) beobachtete später das Auftreten dichter Nebel, wenn Kohlenstoff bei Gegenwart von Wasser verdampfe. Millon hielt jedoch auch die Gegenwart von Ammoniak zur Bildung dieses Körpers für nothwendig und schrieb das Auftreten der Dämpfe einer Oxydation des Kohlenstoff's zu. Später (i. J. 1867) beschäftigte sich E. Duclaux\*\*\*) mit diesem Körper. Duclaux verdampfte Kohlenstoff im feuchten Luftstrom und bestimmte den Wassergehalt der entstandenen Krystalle auf eine weiter unten anzugebende Weise. Aus diesen Analysen leitet Duclaux für die Krystalle die Formel  $2\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ab. Endlich ist hier noch eine Arbeit zu erwähnen, welche im III. Jahrg. dies. Ber. (S. 80) von Prof. Wartha unter dem Titel: „Ueber starren Schwefelkohlenstoff“ erschien, und in welcher der beim raschen Verdampfen des Kohlenstoff's entstandene feste Körper für die bisher unbekannteste feste Modification des Schwefelkohlenstoffes erklärt wird.

Zweck der folgenden Zeilen ist nun, nachzuweisen, 1) dass der von Prof. Wartha entdeckte „starre Schwefelkohlenstoff“ mit dem von Berthelot und Duclaux beobachteten Körper identisch, also kein starrer Schwefelkohlenstoff sei, und 2) dass die Richtigkeit der Duclaux'schen Formel zum Mindesten angezweifelt werden muss.

Lässt man auf den in einer flachen Schale (grossem Uhrglase) befindlichen Schwefelkohlenstoff, nach dem Vorgange Wartha's, so blasen, dass der Strom die Flüssigkeit unter einem spitzen Winkel trifft, so beobachtet man die Schneebildung vorzüglich an jener Stelle, an welcher der Luftstrom die Flüssigkeit keilförmig spaltet, während in der übrigen Flüssigkeitsmenge nur eine allgemeine Flockenbildung eintritt. Dies geschieht mit gewöhnlicher, nicht getrockneter Luft. Ganz anders wird die Erscheinung, wenn man durch

\*) Jahresber. 1856, S. 293. \*\*) ibidem 1860, S. 82. \*\*\*) Zeitschr. f. Chem. 1867 (N. F. III.), S. 476.

Chlorcalcium getrocknete Luft unter gleichen Umständen auf das Kohlensulfid bläst. Es tritt nur die Flockenbildung auf, während an jener Stelle, an welcher der Luftstrom die Flüssigkeit keilförmig vertheilt, keine, oder nur ganz unansehnliche Schneebildung wahrzunehmen ist. Dieser Versuch allein ist schon geeignet, die Rolle des Wasserdampfes in der Luft mindestens ahnen zu lassen. Beim Schmelzen des Schnee's in einem Probirgläschen, erscheint das verflüssigte Kohlensulfid manchmal trüb und auf seiner Oberfläche eine Wasserschicht oder bei geringeren Mengen eine Einschnürung, absolut gleich jener, welche hervortritt, wenn auf Schwefelkohlenstoff ein paar Tropfen Wasser gegossen werden. Beim Verdampfen des nach Wartha's Vorgang dargestellten starren Körpers in einem UhrGLase bei gewöhnlicher Temperatur bleiben Wassertropfen übrig. Der Wassergehalt des Schwefelkohlenstoffschnee's wurde nach Duclaux's Methode bestimmt: der Schnee, vom flüssigen Schwefelkohlenstoff durch vorsichtiges Blasen möglichst vollständig befreit, wurde in einem mit eingeschlifffenen Stöpsel versehenen UhrGLäschen abgewogen; dann wurden einige Körnchen geschmolzenen Chlorcalciums hinzugegeben und das GLäschen wieder gewogen; schliesslich wurde der Schwefelkohlenstoff in einem vorgewärmten Sandbade abgedampft und das GLäschen nochmals gewogen und das Gewicht des GLäschens allein selbstverständlich in Rechnung gezogen. Auf diese Weise ergaben drei Versuche den Wassergehalt des Schnee's zu 17,3 ‰, 36,14 ‰ und 27,09 ‰. Die erstere Zahl entspricht annähernd der Formel  $CS_2 + H_2O$  (dieselbe verlangt 19,14 ‰).

Da mir die Arbeit Duclaux's nur aus dem Auszuge bekannt ist so weiss ich nicht, ob seine zehn Bestimmungen erhebliche Unterschiede zeigen. Ich fand es für unnöthig, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. Bedenkt man nämlich, dass Wasser oder Wasserdampf mit dem Schwefelkohlenstoffschnee in Berührung erstarrt, und überschüssige Luft bei der Darstellung desselben kaum vermieden werden kann, also in diesem Falle der Wassergehalt erhöht wird, — so ist es andererseits kaum möglich, die noch nicht verflüssigten Antheile des Kohlensulfids wegzublasen oder abzupressen, ohne auch einen Theil aus der festen Verbindung zu verlieren. Ich glaube demnach, dass unter den angegebenen Umständen, auf die Aufstellung einer Formel gänzlich Verzicht geleistet werden muss, da ja diese Umstände nicht einmal die Garantie bieten, ob zur Bildung des festen Körpers überhaupt Wasser nothwendig sei? Diese Frage schien mir wichtig genug, um sie einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Zu diesem Zwecke ist ein absolut trockener Raum nothwendig, in welchem man den Schwefelkohlenstoff einer raschen Verdampfung unterwerfen kann. Ein solcher Raum kann auf die einfachste Weise der Art hergestellt werden, dass man den in einer flachen Schaal befindlichen Schwefelkohlenstoff mit einer absoluten Alkoholschicht

(selbst Weingeist von 95 Vol. Proc. genügt) bedeckt, und in die Flüssigkeit einen ziemlich starken Luftstrom einführt. Bevor die Luft zum Schwefelkohlenstoff gelangt, wird sie vollständig getrocknet, und man beobachtet nun, dass zwar der Schwefelkohlenstoff zunächst milchig getrübt wird, aber nach dem Unterbrechen des Luftstromes unter dem Weingeist allsogleich zu einer vollkommen klaren, homogenen Masse zusammenfliesst. Die milchige Färbung ist nur die Folge einer feinen Vertheilung des Kohlenulfid's in Weingeist. Auf diese Weise kann eine grosse Menge Schwefelkohlenstoff verflüchtigt werden, ohne dass sich in der Flüssigkeit die blumenkohllartigen Krystallmassen gebildet hätten. Die Temperatur der Flüssigkeit sinkt während der Operation von  $+ 20^{\circ}$  auf  $- 11,5^{\circ}$  herab und nur an jenen Stellen des Thermometers, welche von der Flüssigkeit nicht berührt wurden, konnte eine äusserst geringe Schneebildung beobachtet werden.

Eine sehr interessante Erscheinung tritt auf, wenn statt Weingeist zu obigen Versuchen concentrirte Schwefelsäure angewandt wird. Die Schneebildung an jenen Stellen des Thermometers, welche von der Flüssigkeit nicht berührt werden, ist hier stärker zu beobachten, da Schwefelsäure schwerer als Schwefelkohlenstoff ist, und die Entwässerung der Luft also nicht unter so günstigen Umständen erfolgt, wie bei dem vorigen Experiment. Aber auch hier ist die Schneebildung verhältnissmässig äusserst gering. Die Temperatur der Flüssigkeit sinkt auf  $- 9^{\circ}$  C., wenn auf 1—2 CC. Schwefelsäure 10—15 CC. Schwefelkohlenstoff genommen wurden, und man beobachtet, dass dann in derselben statt der charakteristischen blumenkohllartigen Massen, durchsichtige Krystalle auftreten, welche die Temperatur der Flüssigkeit so lange auf  $+ 8$  bis  $+ 8,3^{\circ}$  C. erhalten, bis die letzte Spur derselben geschmolzen ist. Diese Krystalle sind offenbar das zweite Hydrat der Schwefelsäure:  $H_2SO_4 + H_2O$ , welche nach Chaptal bei  $9^{\circ}$ , nach Dalton bei über  $7,5^{\circ}$ , nach Jaquelin endlich bei  $8^{\circ}$  schmelzen. Als Vorlesungsversuch eignet sich diese Darstellungsweise des zweiten Schwefelsäurehydrates vollkommen.

Diese zwei Versuche beweisen nun hinlänglich, dass zur Bildung des Schwefelkohlenstoffschnee's in der That Wasser nothwendig sei, dass mit der Krystallbildung Wasserbindung verbunden sei. Der freudig begrüßte „starre Schwefelkohlenstoff“ muss hienach noch immer unbekannt bleiben. Was aber das sogenannte Schwefelkohlenstoffhydrat anbelangt, so bin ich eher geneigt, es als eine erstarrte Lösung des flüssigen Schwefelkohlenstoffes in Wasser, oder umgekehrt des Wassers in Schwefelkohlenstoff anzusehen. In dieser Beziehung mag erwähnt werden, dass in dieser Richtung angestellte Versuche, ein fortwährend in Bewegung gehaltenes Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Wasser in Kochsalz und Schnee zum Gefrieren zu bringen, zwar ein sehr zweifelhaftes, aber doch insofern beachtenswerthes Resultat

lieferten, als die entstandenen Eiskrusten, nachdem sie vom flüssigen Schwefelkohlenstoff durch Abgiessen und Abblasen befreit waren, beim Schmelzen nebst viel Wasser auch Tropfen von Schwefelkohlenstoff lieferten. Unter so ungünstigen Umständen kann freilich ein besseres Resultat nicht erwartet werden, dennoch bemerke ich ausdrücklich, dass aus dem letzten Versuch nur eine Vermuthung geschöpft wurde.  
Pest, Ende Januar 1871.

**36. E. L. Mayer: Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Zinkchlorid, der salpetrigen Säure, des Chlorkalks und der Chlorwasserstoffsäure auf Morphin, sowie von Zinkchlorid auf Papaverin.**

(Eingegangen am 6. Februar.)

**Einwirkung von Zinkchlorid auf Morphin.**

Nachdem eine Reihe von Versuchen, das Morphin durch Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu zersetzen, missglückt war, und da nach andern Angaben zugeschmelzene, Morphin und Wasser enthaltende, einer höhern Temperatur ausgesetzte Röhren regelmässig springen sollen, was auf Entwicklung eines permanenten Gases schliessen liesse, kam ich auf den Gedanken Morphin mit gesättigten Salzlösungen in höherer Temperatur zu behandeln, in der Hoffnung, hierdurch entweder eine Spaltung desselben herbeizuführen, oder demselben wenigstens die Elemente des Wassers zu entziehen.

Zu dem Zweck wählte ich erst Chlorcalcium in bei circa 150° C. gesättigter Lösung, jedoch ohne Erfolg. Ein besseres Resultat erhielt ich mit Chlorzink, und verfuhr ich dabei folgendermaassen:

Eine bei circa 200° C. siedende Chlorzinklösung wurde nach dem Abkühlen auf 110° C. mit einer heiss gesättigten Lösung von chlorwasserstoffsäurem Morphin vermischt. Nach 1½stündigem Erhitzen auf 120° C. wurde die Mischung in Wasser gegossen und nach dem Erkalten mit kohlen-säurem Natron übersättigt. Die röthliche Farbe des Aetherauszugs (übrigens ein Zeichen weitergegangener Zersetzung), liess gleich an Vorhandensein von Apomorphin schliessen, welche Base denn auch durch Schütteln des Aethers mit Chlorwasserstoffsäure in ziemlich reichlicher Menge erhalten wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei:

0,4110 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz, 1,0115 Gr. Kohlen-säure und 0,2310 Gr. Wasser.

|                 | berechnet: |       | gefunden: |
|-----------------|------------|-------|-----------|
| C <sub>17</sub> | 204,0      | 67,22 | 67,12     |
| H <sub>18</sub> | 18,0       | 5,93  | 6,24      |
| N               | 14,0       |       |           |
| O <sub>3</sub>  | 32,0       |       |           |
| Cl              | 35,5       |       |           |
|                 | <hr/>      |       |           |
|                 | 303,5      |       |           |

Was mit der Formel übereinstimmt: C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, HCl.