

Neue Beobachtungen über die vorzüglichsten Produkte aus dem Opium;

VON

M. Robiquet.

Das Opium ist der Gegenstand so vieler Untersuchungen gewesen, daß man glauben könnte, es sey gänzlich überflüssig, noch einmal darauf zurückzukommen; allein es ist so schwer, einen so zusammengesetzten Körper bis in seine äußersten Verzweigungen zu erforschen, daß man bei einem neuen Studium immer einige neue Entdeckungen erwarten kann. Es ist übrigens eine jetzt sehr anerkannte Wahrheit, daß man bei Veränderung des Gangs der Analyse eines organischen Körpers, auch die Resultate verändert. Herr Boutron und ich machten darauf aufmerksam, welche sonderbare Rolle das Wasser unter vielen Umständen spielt und zeigten, daß wichtige Produkte, welche man in gewissen Vegetabilien präexistierend enthalten glaubte, ihre Bildung nur der Gegenwart eines wässerigen Lösungsmittels verdankten. Diese Beobachtung bot einen ganz neuen Gesichtspunkt dar und ließ glauben, daß wenn man in dieser Hinsicht die Untersuchung des Opiums wieder aufnehmen, man zu neuen, die wahrè Zusammensetzung des Opiums besser aufklärenden Thatsachen gelangen werde. Dieß waren die Gründe, welche mich seit langer Zeit zu einer neuen Analyse des Opiums bewogen, und schon hatte ich sie unternommen, als zwei Umstände gleichsam den Fortgang meiner Arbeit lähmten. Einerseits war es die interessante Entdeckung zweier besonderer Produkte aus dem Opium-Extract; des Meconins von Hrn. Dublanc und Cuerbe, und des Narceins von Hru. Pelletier, andererseits

überlegte ich, wie sehr die Opiumsorten des Handels von einander verschieden sind und daß so viele zu einem Ganze vereinigte Produkte durch die gegenseitige Einwirkung auf einander unter vielen Umständen modificirt werden und eine Menge Anomalien daraus hervorgehen müßten. Indem ich einsah, daß alle Anstrengungen zu nichts Sicherem in diese Hinsicht führen würden; gab ich eine eigentliche Analyse des Opiums auf und beschränkte meine Arbeit auf die Vervollständigung einiger in's Einzelne gehenden Beobachtungen, die ich früher bei dem Studium der vorzüglichsten Produkte des Opiums gemacht hatte. Das Narcotin, das Morphin und die Meconsäure haben bis jetzt am meisten die Aufmerksamkeit auf sich gezogen; mit ihnen will ich daher diese Art von Uebersicht anfangen und mit der Beschreibung eines neuen Körpers beschließen, welcher mit sehr merkwürdigen Eigenschaften begabt ist und dessen Existenz selbst denjenigen entgangen ist, welche das Opium am genauesten untersuchten.

Von dem Narcotin.

Zwei Monate vor dem Erscheinen des 5ten Bandes von Berzelius Chemie las ich in der Société de Pharmacie eine Notiz, in welcher ich feststellte, daß das Narcotin, obgleich neutral, sich dennoch mit Säuren verbinden, sie größtentheils neutralisiren und krystallisirbare, mit Salzen vergleichbare, Verbindungen mit ihnen eingehen könne; ich zeigte zugleich wohlkrystallisirtes, schwefelsaures und salzsaures Narcotin vor.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuche der Chemie, daß er das Narcotin als ein Alkaloid betrachte, weil es sich mit Säuren zu Salzen verbindet und in dieser Verbindung die flüchtigen Säuren, wie Essigsäure und Salzsäure, bindet, daß aber diese Salze, wie die der schwachen anorganischen Salzbasen sauer reagiren. Er fügt hinzu, durch Behandlung des Opiums mit Aether und Abdampfen der Lösung erhalte man

ne braune, verworrene, das Lakmuspapier röthende Salzanasse; welche ein Narcotinsalz enthalte, dessen Säure noch nicht bekannt ist; aus der mit Thierkohle gereinigten filtrirten Lösung dieses Salzes in Weingeist oder heissem Wasser könne man das Narcotin durch Ammoniak niederschlagen. Endlich sagt Berzelius noch, daß Salzsäure das Narcotin auflöse und damit eine unkrystallisirbare Verbindung bilde.

Die meisten dieser Beobachtungen stimmen nicht mit denen überein, welche ich zu machen Gelegenheit hatte, und ich erlaube mir hier die Unterschiede derselben aufzuführen

1) Es ist wahr, daß die Salzsäure eine wirkliche Verbindung mit dem Narcotin eingeht; nicht also ist es jedoch mit der Essigsäure. In der That löst dieselbe das Narcotin in der Kälte, allein sie scheidet sich beim Abdampfen sogleich wieder ab. Wir bedienen uns dieser Eigenschaft täglich, nach Angabe des Hrn. Pelletier, zur Scheidung des Narcotins von Morphin.

2) Ich glaube behaupten zu können, daß ungeachtet des im Opium befindlichen Säure-Ueberschusses das Narcotin im freien Zustande darin enthalten ist, denn es läßt sich aus dem trockenen gepulverten Opium durch Aether ausziehen. Man macht die ersten Auszüge kalt und erhält so fast alle fette Materie und Gantchuk und nur wenig Narcotin; allein durch wiederholtes Ausziehen und Auskochen erhält man eine grössere Menge davon, welches immer etwas fette Materie mitführt, von der man es durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren befreien kann. Um alles Narcotin aus dem Opium auszuziehen, sind viele Ausköchungen mit Aether nöthig; allein mit Geduld und Zeit läßt es sich gänzlich erschöpfen; es ist daher nicht gebunden und man hat keineswegs Alkalien zu dessen Abscheidung nöthig.

3) Berzelius konnte das salzsaure Narcotin nicht krystallisirt erhalten. Obgleich es gewiß ist, daß die gröfste

Löslichkeit des Salzes, die Klebrigkeit der concentrirten Lösung, der Krystallisation derselben große Hindernisse entgegen setzen, so kann man es doch dahin bringen, wenn man die syropdicke Lösung in einen Trochsenofen stellt. Nach einiger Zeit bilden sich strahlige Gruppen, welche sich immer mehr ausbreiten, bis endlich das Ganze zu einer undurchsichtigen Masse von sehr feinen dichten Nadeln erstarrt, welche durch Austrocknen sehr hart und halb durchsichtig wird. Leicht erhält man besser gebildete Krystalle, wenn man Alkohol statt Wasser nimmt. Man erhält beim Abkühlen eine, manchmal grünlich weiße, Krystallmasse, welche leicht abtropft und trocknet.

Ich war begierig zu sehen, ob das Narcotin, obgleich es nicht alkalisch reagirt, dieselben Gesetze, wie die Alkaloide, bei seiner Verbindung mit Säuren befolgt; allein hierzu hätte man genau seinen Stickstoffgehalt kennen müssen, wovon wir noch entfernt sind. Die Hrn. Dumas und Pelletier fanden 7,21 pr. Ct. darin; Herr Liebig nur 2,5 und endlich gibt Hr. Pelletier nach seiner letzten Analyse 4,31 pr. Ct. an.

Die Salzsäure verbindet sich mit dem Narcotin mit Wärmeentwicklung; wie bei den Alkaloiden, und eine Quantität Salzsäure, welche . Grm. trockne Säure enthält, löst 11 Grm. vollkommen trocknes und reines Narcotin; die Lösung reagirt sauer, obgleich sie, nach dem Geschmack zu urtheilen, neutral scheint. Nach Hrn. Liebig erfordert dieselbe Menge Säure nur 8,2 Grm. *) Morphin, was ohne Zweifel von einem stärkeren elektropositiven Zustande herkömmt; allein keineswegs mit der Wirkung der Wärme auf die beiden Verbindungen übereinstimmt. Setzt man salzsaures Narcotin und salzsaures

*) Dies ist ein Irrthum; 1 Grm. Salzsäure neutralisirt 7,88 wasserfreies oder 9,4 Grm. krystallisirtes Morphin. d. R.

Temperatur von 100° aus, so be-
 eren nicht nur mehr als die darin
 ei. sondern selbst mehr, als wenn sich
 der Wasserstoff der Säure mit einer proportionalen Quantität
 Sauerstoff der Basis verbinde und wegginge. Nicht so ver-
 hält sich das salzsaure Narcotin; hier findet man wenigstens
 das Gewicht der angewandten Basis und Säure wieder und die
 Reaction bleibt immer sauer, während dies bei den andern
 variirt. In keinem der beiden Fälle scheidet sich Basis ab,
 denn beide Verbindungen sind nach dem Versuch vollkom-
 men in Wasser löslich.

Der bei dem Trocknen des salzsauren Morphins stattfin-
 dende große Verlust, möge derselbe nun von einem Verlust
 an Säure, oder einer Zersetzung der organischen Materie her-
 rühren, setzt denjenigen in Verlegenheit, der die Analyse
 dieses Salzes machen will, denn man weiß nicht, wie weit
 man das Trocknen treiben soll. Ich stellte das Trocknen in
 offenen und verschlossenen Gefäßen an. Im ersten Falle
 blieb die Verbindung weiß; im zweiten Falle verlor sie kaum
 eine Spur Säure, allein die organische Materie war merklich
 verändert, denn die Auflösung des Salzes war schön gelb
 gefärbt, und durch Niederschlagen des Morphins mit Ammo-
 niak ward nicht mehr das angewendete Gewicht erhalten.

Nach Berzelius konnte das Atomgewicht des Narcotins
 aus Mangel der Analyse eines seiner Salze noch nicht bestimmt
 werden; ich benutzte diese Gelegenheit, die Lücke auszufüllen,
 und wählte hierzu das aus dem Alkohol krystallisirte salzsaure
 Narcotin. Ich erhielt dasselbe erst lange Zeit in einer Tem-
 peratur von 110° , dann löste ich 5 Grm. in warmem Wasser,
 schlug das Narcotin mit einer schwachen Lösung von Aetzkali
 nieder, und filtrirte. Alle Abwaschflüssigkeit wurde vereinigt,
 mit Salpetersäure übersättigt und durch Niederschlagen mit sal-

petersaurem Silber 1,615 trocknes Chlorsilber erhalten. Das salzsaure Narcotin besteht demnach aus:

Narcotin . . .	4,585
trockne Salzsäure	0,409

4,999

und das Atomgewicht des Narcotins wäre hiernach 5100,300, was weder mit der Analyse des Hrn. Liebig, welche 7050,030, noch mit der des Herrn Pelletier, welche 3987,800 gibt, übereinstimmt. Es ist demnach eine neue Analyse des Narcotins zu wünschen. Wenn es erlaubt wäre, das Mittel aus den Analysen der Herren Liebig und Pelletier für den wahren Stickstoffgehalt anzunehmen, so fände man für das Atomgewicht des Narcotins eine mit den von mir gefundenen sehr nahe übereinstimmende Zahl, welche mir um so mehr Zutrauen zu verdienen scheint, da die direkte Sättigung des Narcotins mit Salzsäure dasselbe Verhältniß gibt, als die Analyse.

Von dem Morphin.

In seiner schönen Arbeit über die Alkaloide nimmt Hr. Liebig an, daß das Morphin 6,33 pr. Ct. Krystallwasser enthalte. Ich glaubte bis jetzt, daß eine Temperatur von 100° hinreiche, um alles Wasser auszutreiben und gewiß ist es, daß bei dieser Temperatur das Morphin seine krystallinische Form und seine Durchsichtigkeit behält und kein Wasser verliert. Gerne hätte ich zugegeben, daß das bei einer höhern Temperatur weggehende Wasser zur Zusammensetzung gehöre; nimmt man aber mit Hrn. Liebig an, daß dem anders sey, so möchte ich fragen, warum man bei 120° stehen bleibt, und nicht bis zum Schmelzen, dem ersten Erkennungsmittel eines vollkommenen Austrocknens, geht *). Mit Un-

*) Der Grund hiervon ist so einfach, daß man nicht begreift, wie er einem Experimentator entgehen kann. Wenn man sich

recht würde man entgegnen, daß Zersetzung eintrete, denn leicht vermeidet man diese durch vorsichtiges Erhitzen in einer kleinen sehr dünnen Glaskugel, damit die Hitze leichter durchgeleitet und das Glas nicht heißer werde, als zum Schmelzen der Masse nöthig ist. Aus dieser Ungewißheit über den wahren Trockenpunkt entsteht eine Haupt-Irrthumsquelle für die Sättigungscapazität.

Herr Liebig fand, daß 0,600 Morphin 0,076 trocknen salzsauren Gases zur vollkommenen Sättigung bedürfen; die Lösung dieses Salzes sey vollkommen neutral gewesen und habe durch salpetersaures Silber eine der verbräunten Säure genau entsprechende Menge Chlor Silber gegeben. Dieses Resultat setzt eine große Beständigkeit dieser Verbindung voraus, obgleich dieselbe lange einer Temperatur von 100° ausgesetzt war: ich habe indessen, wie ich schon im Vorhergehenden anführte, oft beobachtet, daß das salzsaurer Morphin durch bloßes Trocknen bei 100° oft mehr verliert als seine Zusammensetzung zuläßt. Ich habe mich davon auf folgende Weise überzeugt.

8 Grm. zerriebenes Morphin ward in eine, 1 Grm. trockner Säure entsprechende Menge Salzsäure gegeben und so viel Wasser zugefügt, als zur Lösung des Salzes erforderlich war. Die ungetriebene durchsichtige Lösung ward im Wasserbade in einer genau tarirten Schale abgedampft und das erhaltene Salz solange getrocknet, bis mehrere Wägungen keinen Verlust mehr anzeigten. So behielt ich endlich nur noch 8,2 Grm.

versichert hat, daß das Morphin beim Schmelzen nicht mehr Wasser verliert als bei 120° hinweggegangen ist, so muß man wohl einsehen, daß das Schmelzen überflüssig ist: das jedesmalige Schmelzen mußte, da das Morphin zu andern Operationen angewendet wurde, sorgfältig vermieden werden, weil es nur auf diese Art wieder ohne Verlust von dem Uhrglas, auf dem es gewogen worden war, hinweggebracht werden konnte.

d. S.

Rückstand, welcher Verlust viel zu beträchtlich ist, als das man ihn dem Krystallwasser des Morphin und selbst einer Verbindung des Wasserstoffs der Säure mit einer entsprechenden Menge Sauerstoff der Base zuschreiben könnte; in der That enthalten nach Herrn Liebig 8 Grm. krystallhartes Morphin 0,5 Wasser, bleiben demnach 7,7. 1 Grm. Salzsäure enthält 0,026 Wasserstoff, welchem 0,2084 Sauerstoff entsprechen; im Ganzen wären demnach 0,2344 von 8,7 abzuziehen, was = 8,4656 ist, anstatt der bei dem Versuche gefundenen 8,2 *). Man sieht also, daß wenn sich selbst der Wasserstoff der Säure sich mit allem, oder nur einem Theil des Sauerstoffs der Base verbände, was nicht zweifelhafter seyn kann, man einen beträchtlicheren Rückstand erhalten müßte, als man wirklich erhält. Man könnte noch annehmen, ein Theil des Salzes sey zerlegt worden, in welchem Falle bei der Auflösung desselben in Wasser eine proportionale Menge Morphin zurückbleiben mußte; allein es löste sich alles selbst in einer geringeren Menge Wasser, als zuvor, ohne Zweifel wegen der Verflüchtigung einer kleinen Menge Säure. Es bleibt also unentschieden, wie weit man mit dem Austrocknen zu gehen habe. Auf der einen Seite wird dasselbe nie vollkommen stattfinden, wenn man es in einem geschlossenen Gefäße, d. h. mit einer einzigen Oeffnung, veranstaltet auf der andern Seite entsteht Zersetzung und Veränderung ein. Theils der organischen Materie. Nothwendig müßte man den Sättigungspunkt des Salzes in der Lösung bestimmen; allein hier erhebt sich eine neue Schwier-

*) Diese Art Versuche anzustellen, ist charakteristisch, denn zuletzt reducirt sich alles auf Rechnungsfehler; wir wollen nur den sichtbaren hier verbessern. 8 Grm. Morphin enthalten 0,5 Grm. Wasser, es bleiben mithin für wasserfreies Morphin 7,5 Grm. anstatt 7,7 Grm.; es wäre verlorne Zeit auf die Discussion selbst einzugehen.
d. H.

rigkeit dadurch, daß nach meiner Beobachtung derselbe mit der Temperatur variirt. Man habe bei 80° eine ganz neutrale Lösung von salzsaurem Morphin, so wird dieselbe beim Erkalten lange vor dem Krystallisiren des Salzes sauer reagiren. Es scheint demnach, daß die Alkalität der Base mit der Zerstreung oder Annäherung der Moleküle zu- oder abnimmt; möge nun die Erklärung, welche man von dieser sonderbaren Erscheinung geben will, seyn, welche sie wolle, das Faktum steht fest, beweist die geringe Verwandtschaft der Alkaloide zu den Säuren und macht es zweifelhaft, wie ich es schon längst ausgesprochen habe, daß ihre Verbindungen nur innerhalb abgemessener Grenzen Statt finden könne.

Von der Meconsäure.

Dieser Körper ist unter allen wesentlichen Produkten aus dem Opium der wenigst bekannte. Seguin, welcher zuerst dessen Daseyn ankündigte, beschränkte sich darauf zu sagen, daß im Opium eine Säure enthalten sey, welche eine schöne rothe Färbung in Eisenoxydsalzen hervorbringe, diese einzige Beobachtung schien ihm ohne Zweifel unzureichend zur Feststellung der Eigenthümlichkeit dieser Säure, welcher er deswegen wohl auch keinen Namen geben zu müssen glaubte. Allgemein schreibt man Sertürner die Entdeckung zu, welcher einige Jahre später von derselben Säure sagte, daß sie sich sublimiren lasse und sie Meconsäure nannte, ohne etwas von ihrer Geschichte, selbst nicht die Gewinnungsart, anzuführen. Ohne Zweifel, um ähnlichen Verlusten vorzubeugen, belegten verschiedene Chemiker Produkte mit Namen, deren Existenz sie uns wohl erst später darzuthun gedenken.

Die Schriftsteller, welche seitdem der Meconsäure erwähnten, betrachteten als solche das Sublimat, welches man erhält, wenn man den für unreine Säure gehaltenen Körper

der Hitze aussetzt. Ich glaube darthun zu können, daß man bis jetzt die wirkliche Säure des Opiums noch gar nicht gekannt hat und daß dieses merkwürdige Produkt die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient.

Zwei Ursachen haben hauptsächlich seither das Studium dieser Säure zurückgehalten; einerseits die Schwierigkeit, sie auszuziehen, anderseits die geringe Beständigkeit ihrer Eigenschaften. Heute zeigt sie sich unter diesen Formen und Eigenschaften, morgen wieder mit andern.

Als ich das erstemal die Untersuchungen Sertürners wiederholte, nahm ich statt des Ammoniaks zur Abscheidung des Morphins aus dem Opiumauszug Magnesia, um zu sehen, ob nicht vielleicht die Alkalität der Base zum Theil vom Ammoniak herrühre, ich bemerkte hierbei, daß ein großer Theil der Meconsäure an der Magnesia als unlösliches basisches Salz mit niedergeschlagen ward.

Zur Gewinnung der Säure aus dem Magnesia-Niederschlag zog ich zuerst mit Alkohol das Morphin aus, behandelte ihn dann kalt mit verdünnter Schwefelsäure, von welcher nur soviel zugesetzt wurde, bis die Lösung neutral war und entfernte dann die schwefelsaure Magnesia durch Aussüßen. Der gewaschene Niederschlag ward nun mit einer starken Menge nur mit 2—3 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure gekocht, und siedend filtrirt, wo dann beim Abkühlen die Meconsäure auskrystallisirte. Man erhielt sie so sehr unrein, gefärbt, und sie mußte nun noch so lange gereinigt werden, bis sie weder Schwefelsäure noch Magnesia mehr enthielt. Ich befolgte lange diese Methode zur Gewinnung der von mir roh genannten Meconsäure, obgleich sie andern Chemikern nicht gelang, weil sie ohne Zweifel nicht den Ueberschuß von Magnesia wegnahmen und hauptsächlich zu sparsam mit der Anwendung der Schwefelsäure verfahren. Es ist nicht nur eine starke Quantität

Schwefelsäure nöthig, sondern man muß das erhaltene Produkt auch zu wiederholtenmalen mit einer neuen Menge Säure behandeln, sonst erhält man nur saure meconsaure Magnesia. Nur wenig Säuren haben so viel Neigung, saure Salze mit den stärkern Basen zu bilden, als die Meconsäure und halten so hartnäckig die letzten Spuren derselben zurück.

Ich mußte diese Methode aufgeben, seitdem man allgemein in den Laboratorien das Ammoniak zur Abscheidung des Morphins anwendet. Hierbei begleitet ein Theil der Meconsäure, an Kalk und Ammoniak gebunden, das Morphin, ein andrer Theil, obgleich in demselben Zustande, bleibt zu der Flüssigkeit. Durch Ausziehen des Morphins mit Alkohol aus dem Niederschlag bleibt dann 3fach meconsaures Salz als Rückstand.

Zur Gewinnung des meconsauren Kalks und Ammoniaks aus der Flüssigkeit, dampft man dieselbe bis zur Syrupconsistenz ab und stellt sie mehrere Monate lang an einen kühlen Ort; den erhaltenen körnigen Bodensatz giebt man dann auf dicke Leinwand und preßt aus. Einmal erhielt ich meconsaures Kali, anstatt Kalk. Ich kann nicht behaupten, daß dieses Salz, im Opium gebildet, enthalten gewesen sey da ich bei dieser Operation das Morphin nicht selbst abgeschieden hatte, und von meinem Gehülfen, vielleicht ohne mein Vorwissen, ein Kalisalz angewendet worden war. Soviel ist gewiß, daß ich damals wenigstens 10 Unzen meconsaures Kali aus den Mutterlaugen gewann und daß ich es nur dieses einzigemal erhielt.

Endlich giebt es noch ein andres, unstreitig das beste Mittel, sich den meconsauren Kalk zu verschaffen. Wir verdanken es Herrn William Gregory. Dieser Chemiker wendet zur Darstellung des Morphins salzsauren Kalk an wo durch das im Opium enthaltene meconsäure und schwefelsaure Morphin als salzsaures Morphin in der Lösung bleibt

und die Meconsäure und Schwefelsäure an Kalk gebunden, einen reichlichen pulverförmigen Niederschlag bilden. Man wäscht diesen je nach dem Grade seiner Reinheit mehr oder minder gefärbten Niederschlag gut, anfangs mit Wasser, dann mit siedendem Alkohol, aus und behandelt ihn dann weiter, wie folgt:

Darstellung der Meconsäure.

Zur Scheidung des Kalks von der Meconsäure muß man starke Säuren in starker Quantität und durch Wärme unterstützt, anwenden. Man könnte durch eine sehr große Menge Säure die Hälfte des Kalks auf einmal abscheiden, allein dann wird die Meconsäure theilweise zersetzt. Es ist daher besser, die Operation unter Anwendung geringerer Mengen Säure zu vervielfältigen. 100 Theile rohes meconsaures Salz zertheilt man in 1000 Theilen Wasser, erwärmt bis zu 90° und setzt unter starkem Umrühren soviel Salzsäure zu, als nöthig ist, um fast alles meconsaure Salz aufzulösen, wobei der schwefelsaure Kalk zurückbleibt, giebt sogleich auf ein mit Salzsäure ausgewaschenes Filter und erhält so nach dem Erkalten eine große Menge doppelt-mekonsauren Kalk in leichten perlmutterglänzenden Krystallen, oder kleinen glänzenden Nadeln. Man giebt sie auf Leinwand, presst aus und löst von neuem in hinlänglicher Menge 90° warmen Wasser, setzt 50 Theile reine Salzsäure zu, erwärmt noch ein wenig, allein nicht bis zu 100°, und läßt dann erkalten. Meistens ist jetzt der größte Theil des Kalks entfernt, sollte diess nicht der Fall seyn, so muß man obiges Verfahren so lange wiederholen, bis das erhaltene Salz beim Verbrennen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterläßt. Ist man soweit gekommen, so wäscht man die Krystalle auf einem Filter zuerst mit Salzsäure, dann mehrmals mit kaltem Wasser und löst sie endlich noch einmal in reinem warmen Wasser

Obgleich nun die Krystalle keinen Rückstand mehr beim Verbrennen hinterlassen und mit salpetersaurem Silber einen in Salpetersäure vollkommen auflöselichen Niederschlag geben, sind sie doch noch nicht vollkommen rein, sondern haben immer noch eine Holzfarbe. Um sie vollkommen weiß zu erhalten, zerreibt man sie mit 3—4 Theilen kalten Wassers und sättigt mit verdünnter Kalilauge, wozu ungefähr 55 Grm. auf 100 Grm. Meconsäure erforderlich sind. Man giebt nun alles in einen Kolben, setzt mehr Wasser zu und erwärmt so lange, aber nicht mehr, als nöthig, bis das meconsaure Kali aufgelöst ist. Beim Erkalten erstarrt alles zu einer Masse, die man auf Leinwand giebt und zuletzt auspresst. Die Mutterlauge enthält nun die färbende Materie. Um dieselbe vollständig zu entfernen, löst man das Salz nochmals und erhält es so vollkommen weiß. Die Mutterlauge verdampft man, um das noch darin enthaltene meconsaure Kali zu gewinnen, welches aber immer sehr gefärbt und wenig zur Bereitung der Meconsäure geeignet ist. Um die Säure selbst darzustellen, unterwirft man das Salz derselben Behandlung, die ich zur Zerlegung des meconsauren Kalks angegeben und erhält, wenn man nicht zu stark erwärmt, die Meconsäure in schönen weißen, durchsichtigen, glimmerartigen Schuppen.

Eigenschaften der Meconsäure.

Die Meconsäure scheint in Berührung mit Luft unter den gewöhnlichen Umständen keine Veränderung zu erleiden; setzt man sie aber einer Temperatur von 100° aus, so wird sie undurchsichtig, wie gebrannter Gyps und verliert mit der Zeit, schneller bei 120°, bis zu 21,5 an Gewicht. Sie löst sich nachher in heißem Wasser wieder und erlangt durch Krystallisation ihre vorige Form und Durchsichtigkeit wieder; 4 Theile siedendes Wasser reichen zur Lösung hin. Macht man die Lösung in einem mit einer Gasleitungsröhre

versehenen Gefäße, so erhält man nach Austreibung der atmosphärischen Luft eine elastische Flüssigkeit, welche Kalk- oder Barytwasser trübt und in Kalilösung gänzlich löslich ist; also Kohlensäure. Um zu erfahren, ob dieselbe durch Wärme allein, oder durch gleichzeitige Einwirkung der Wärme und des Wassers entstehe, setzte ich krystallisirte, lufttrockne Säure einer Temperatur von 110° aus. Es erschien sogleich Feuchtigkeit in der Röhre und Kalkwasser trübendes Gas; allein in dem Maße als das Trockenwerden weiter fortschritt, nahm das Gas ab und hörte endlich gänzlich auf; erschien aber von neuem auf Zusatz von ein wenig Wasser. Es ist also außer Zweifel, daß das Wasser zur Bildung der Kohlensäure beiträgt, es stellt sich aber nun eine andre Frage auf. Ist dieses Erscheinen von Kohlensäure die Folge der gänzlichen Zersetzung eines Theils der Meconsäure, oder ist eine Reaction unter ihren Bestandtheilen die Ursache und wird dadurch nur eine einfache Veränderung ihrer Zusammensetzung herbeigeführt?

Wir haben oben gesehen, daß die krystallisirte Meconsäure, wenn man sie trocken und nicht über 120° erhitzt, anscheinend nur ihr Krystallwasser und ihre Durchsichtigkeit verliert und daß man sie mit ihrem vorigen Ansehen durch Auflösen und Krystallisiren wieder erhalten kann. Ganz anders verhält sie sich, wenn man eine Lösung der schuppigen Säure anhaltend sieden läßt; so lange dies dauert, entweicht Kohlensäure und die Flüssigkeit färbt sich dabei nach und nach, bis sie endlich dunkel rothbraun geworden ist. Dasselbe findet schon, obgleich langsamer, bei der Hitze eines Wasserbades Statt und kann, wenn man auch nur kleine Mengen genommen hat, doch mehrere Tage dauern. Die Gasentwicklung hört auf, ohne daß alle Säure zerstört wäre; allein die zurückbleibende besitzt nun andre Eigenschaften, es fand hierbei bloß durch den Einfluß des Wassers

eine starke Veränderung Statt. Dieses Faktum ist meiner Meinung nach sehr bemerkenswerth und muß uns Mißtrauen gegen neue, durch verschiedene Behandlungen der organischen Materie erhaltene Körper einflößen.

Die Meconsäure war in schönen durchsichtigen ungefärbten Schuppen angewendet worden, welche 21,5 Procent Wasser beim Trocknen verloren und in 4 Theilen siedenden Wassers löslich waren. Die nach langem Sieden der Lösung niedergefallenen Krystalle hingegen sind hart, körnig sehr dunkel gefärbt, enthalten kein Krystallwasser mehr und erfordern wenigstens 16 Theile siedenden Wassers zur Lösung; allein sie bleiben eine Säure und zwar röthet sie, wie früher, sehr stark die Eisenoxyd-Salzlösung.

Wir haben hier also 2 Säuren, wovon die eine im Opium fertig gebildet, die andre aber das Resultat einer Zersetzung ist. Man könnte einwenden, durch die eben angeführte Behandlung sey eine organische Materie entstanden, welche sich mit der Säure verbinde und sie blos färbe; allein man kann die neue Säure auch erhalten, ohne daß sie das Resultat einer langen dauernden Einwirkung ist, wenn man meconsauren Kalk oder Kali mit einer Säure sieden läßt, welche dieselben zersetzen kann; es findet hier ebenfalls Entweichen von Kohlensäure Statt, welches manchmal so stark ist, daß besonders beim Umrühren ein wirkliches Aufbrausen entsteht.

Es scheint, daß bei dieser schnelleren Einwirkung die organische Materie nicht, oder nur in geringerer Menge entstehen kann, oder daß sie im Entstehungs-Momente sogleich wieder zerstört wird, denn die so erhaltene Säure ist ungleich weniger gefärbt, als die mit Wasser erhaltene. Sie besitzt gewöhnlich eine gelbe, größtentheils von einem dichten Aggregatzustande herrührende Farbe, welche man aber durch Thierkohle wegnehmen kann. Lange Zeit kannte ich blos diese wasserfreie Säure, weil ich bei der Zersetzung

der meconsauren Salze die Flüssigkeit immer sieden liefs und manchmal erhielt ich sie in sehr voluminösen halbkugelförmigen steinartigen Massen. Alle Chemiker, welche sich mit der Meconsäure beschäftigten, betrachteten blos die sublimirte Säure als rein und nahmen an die eben angeführte enthalte eine fremde organische Materie.

Das schnellste und sicherste Mittel, die wahren Beziehungen zwischen diesen Säuren kennen zu lernen, ist ohne Zweifel die elementare Analyse, die Bestimmung der Sättigungscapacität und endlich das vergleichende Studium ihrer vorzüglichsten Verbindungen.

Vorher muß ich bemerken, daß keine dieser drei Säuren, welche ich jetzt mit den Namen Wasserhaltige Säure, Wasserfreie und Para - Meconsäure bezeichnen will, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd die geringste Spur Stickstoff gab. Nachdem dies festgestellt, will ich jetzt die Resultate aus dem Mittel mehrerer Analysen dieser drei Säuren geben, welche ich nach der von Herrn Liebig beschriebenen Methode anstellte:

Wasserfreie Meconsäure

0,500 Grm. gaben bei 2 Verbrennungen

	I.	II.
Kohlensäure	0,821	0,816
Wasser	0,167	0,162

in 100 Theilen:

Sauerstoff	50,865	51,283
Wasserstoff	3,708	3,593
Kohlenstoff	45,427	45,124
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000

Mittel daraus:

Sauerstoff	51,073
Wasserstoff	3,651
Kohlenstoff	45,276
	<hr/>
	100,000

Auf Atome berechnet erhält man:

6,930	Atome	Kohlenstoff
6,870	---	Wasserstoff
6,000	—	Sauerstoff

Nimmt man die Formel $C^7 H^7 O^6$ an, so erhält man für die Zusammensetzung der wasserfreien Meconsäure die folgenden Zahlen, welche mit den gefundenen, so viel man es wünschen kann, übereinstimmen:

Sauerstoff	. . .	50,901
Wasserstoff	. . .	3,705
Kohlenstoff	. . .	45,394
		<hr/>
		100,000

Wasserhaltige Meconsäure.

0,500 Grm. Säure gaben:

	I.	II.
Hohlensäure	0,738	0,345
Wasser	0,205	0,200

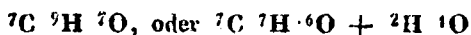
in 100 Theilen:

Kohlenstoff	40,811	41,199
Wasserstoff	4,543	4,436
Sauerstoff	54,646	54,365
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000

in Atomen = :

	I.	II.
C	6,849	6,939
H	9,324	9,149
O	7,000	7,009

und die Formel daraus ist:



Vergleichende Analyse der beiden meconsauren Bleisalze.

1 Grm. meconsaures Blei hinterläßt bei seiner Verbrennung eine Quantität Metall und Oxyd, welche folgendem Totalgewicht entspricht:

Bleioxyd 0,541

Meconsäure 0,459

was für das Atomgewicht der Meconsäure die Zahl 1183,133 gibt. Nach der Rechnung sollte dieselbe 1178,745 seyn, was mit der gefundenen sehr nahe übereinstimmt.

1 Grm. mit wasserhaltiger Säure bereiteten meconsauren Blei's gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,756 Kohlensäure

0,151 Wasser

1 Grm. desselben Salzes mit wasserhaltiger Säure dargestellt,

0,760 Kohlensäure

0,249 Wasser

woraus man für die Zusammensetzung beider Salze in 100 Theilen folgende Zahlen erhält:

Satz von der wasserhaltigen Säure.	Von der wasserfreien Säure.
Bleioxyd 54,100	54,100
Kohlenstoff 21,014	20,903
Wasserstoff 1,674	1,674
Sauerstoff 23,212	23,323
100,000	100,000

Aus dem Mittel dieser Zahlen erhält man:

7,080 Atome C

6,916 — H

6,000 — O

oder ${}^7\text{C } {}^2\text{H } {}^6\text{O}$

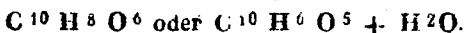
100 Theile wasserhaltiger Säure verlieren durch bloßes Austrocknen 21,5 p. Ct. Krystallwasser, dessen Menge 3 At. Wasser entspricht.

Diese Säure enthält mithin 4 Atome Wasser, von welchen 3 Atome durch die Wärme ausgetrieben werden während 1 Atom mit in ihre Verbindungen mit Basen eingeht.

0,500 Grm. Parameconsäure lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,966 Kohlensäure und 0,164 Wasser. Danach besteht sie in 100 Theilen aus:

		in Atomen:
Wasserstoff	3,637	9,1432
Kohlenstoff	53,420	9,7638
Sauerstoff	42,943	6,0000

Diese Zahlen nähern sich der folgenden Formel:



Das parameconsaure Bleioxyd ist nach der Analyse aus

Oxyd . . .	0,517	
Säure . . .	0,483	zusammengesetzt.

Von 1 Grm. desselben Salzes wurde ferner durch Verbrennung mit Kupferoxyd erhalten:

Wasser . . .	0,122	
Kohlensäure . .	1,035	oder
Wasserstoff . . .	2,816	
Kohlenstoff . . .	59,281	
Sauerstoff . . .	37,903;	
		in Atomen:
Wasserstoff . . .	5,975	} = $\text{H}^6 \text{C}^{10} \text{O}^5$
Kohlenstoff . . .	10,220	
Sauerstoff . . .	5,000	

Diese Säure verliert also durch ihre Verbindung mit Bleioxyd 1 Atom Wasser. Das berechnete Atom derselben würde 1301,014 seyn, das Resultat des Versuches ist 1307,8; ihre Sättigungscapacität ist 7,68; oder $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehaltes.

Diese Analysen zusammengenommen beweisen auf eine bestimmte Weise, daß diese drei Säuren wesentlich von einander verschieden sind, und daß die erste von der zweiten nur dadurch verschieden ist, daß sie außer 3 Atomen Wasser, welche eine Temperatur von 100° schon entfernt, noch 1 At. Wasser enthält, von welcher sie nur durch starke Basen getrennt werden kann.

Diese Resultate scheinen mir um so befriedigender, da bei dem Lesen von Berzelius schöner Abhandlung über Wein- und Traubensäure ich so überrascht von gewissen Analogien dieser isomerischen Verbindungen mit meinen zwei Meconsäuren gewesen bin, daß ich in dem Augenblick die Hoffnung hatte, ein neues Beispiel zu dieser Klasse von Körpern liefern zu können. Ich war unterdessen weit entfernt voranzusehen, daß ich so glücklich seyn würde, die Entstehung, die Fortschritte und die Ursache dieses isomerischen Zustandes darlegen zu können.

Diese sonderbaren Beobachtungen führen uns, wenn ich nicht irre, zu Zweifeln über die Präexistenz der Traubensäure in dem Weinstein, und sie berechtigen uns, sie als Folge einer Umwandlung in den Elementen der Weinsteinensäure zu betrachten. Diese Meinung erhält durch die Versuche des Hrn. Pelouze, dessen Verdienste wohl bekannt sind, noch mehr Wahrscheinlichkeit; er hat nämlich vergeblich versucht, in den im Handel vorkommenden Weinsteinarten die Traubensäure aufzufinden. Wie dem auch sey, ehe ich mich entschloß, eine vollkommene Analogie zuzulassen, habe ich mich versichern wollen, ob nicht die beiden Meconsäuren, welche an Basen gebunden dieselbe Zusammensetzung besitzen, nicht wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften dargestellt werden könnten. Ich habe in der That gesehen, daß bei der Zersetzung der beiden meconsauren Bleiverbindungen mit Schwefelwasserstoffsäure auf der einen Seite

wasserhaltige und auf der andern wasserfreie Säure abgeschieden wird. Darnach kann man wohl nicht mehr zweifeln, daß diese beiden Säuren in der That isomerisch sind und ich kann der Nomenclatur von Berzelius gemäß die wasserfreie Säure als Para-Meconsäure bezeichnen. Wenn man die eine oder andere dieser beiden Säuren der trocknen Destillation unterwirft, so liefern sie etwa den fünften Theil ihres Gewichts einer flüchtigen, leicht schmelzbaren, Säure, von welcher die ersten Portionen farblos und immer von etwas Essigsäure befeuchtet, übergehen. Bei diesem Zeitpunkte der Destillation entwickelt sich kein Gas; wenn die Wärme steigt, so erzeugt sich ein empyreumatisches Oel, welches mit der Säure in dem Hals der Retorte erstarrt und sie färbt, zu gleicher Zeit entwickelt sich mit etwas brennbarem Gas gemengte Kohlensäure. Zu Ende der Operation, bei Unterhaltung des Feuers, sieht man in dem obern Theile der Retorte sich einige lange federartige mattweiße Nadeln erheben, welche schwer schmelzbar, sehr sauer, nur wenig löslich sind, ihre Auflösung färbt die Eisenoxydsalze dunkelroth. Leider war es mir nicht möglich, der geringen Quantität wegen eine nähere Untersuchung davon anzustellen; die Krystalle erscheinen erst zuletzt und werden größtentheils durch die Wirkung des Feuers wieder zerstört.

Um die ebenerwähnte Pyromeconsäure darzustellen, darf man sie nur pulvern, und durch Pressen zwischen Löschpapier reinigt man sie zum größten Theil von dem beigemischten empyreumatischen Oel und der Essigsäure, man löst sie alsdann in Wasser oder Weingeist auf und reinigt sie durch fernere Krystallisation. Diefß ist die einzige Säure, welche man zeither gekannt und untersucht hat; ihre Eigenschaften sind folgende: Sie ist farblos und ohne Rückstand sublimirbar, im Wasser und im Weingeist löslich. Der letztere löst

übrigens bei gleicher Temperatur eine grössere Menge davon auf; sie schmilzt bei 120° bis 125° und fließt wie Oel.

Von ihrer Verbindung mit Basen weiß man bis jetzt nur wenig, denn dasjenige, was darüber bekannt ist, bezieht sich zunächst auf eine oder die andere der Säuren, die ich beschrieben habe. Daher kommt es nun, daß man die Schwerlöslichkeit des meconsauren Kalks und Baryts einer Verunreinigung mit fremden Substanzen zuschrieb, indem nämlich die sublimirte Säure keine dieser Basen niederschlägt. Mit etwas mehr Aufmerksamkeit (das will sagen: wenn man das Verfahren von Gregory zur Darstellung des Morphins vor Gregory gekannt hätte. d. H.) würde man erkannt haben, daß der Unterschied in der Löslichkeit nicht von fremden Stoffen abhängig, sondern in der Natur der Säuren begründet ist, mit denen diese Basen Verbindungen eingegangen waren.

Die meconsauren Erdsalze sind größtentheils schwer löslich, aber das Gegentheil findet für die pyromeconsauren statt. Das pyromeconsaure Blei ist übrigens ebenfalls schwer löslich, obgleich die Säure im essigsauren Bleioxyd keinen Niederschlag bewirkt, indem das gebildete Salz in überschüssiger Säure leicht löslich ist. Wenn man hingegen Pyromeconsaure mit Bleioxydhydrat sättigt, so sieht man in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit sich der Neutralität nähert, alles meconsaure Bleioxyd sich zu Boden setzen.

Die Sättigungscapacität dieser Säure, aus seiner Elementar-Analyse und aus der Bleiverbindung bestimmt, ist ziemlich groß, obwohl kleiner als die der beiden andern Meconsauren. Wenn man übrigens gleiche Theile dieser drei Säuren durch die nämliche Auflösung eines Alkali's sättigt, so bemerkt man einen außerordentlichen Unterschied in den Mengen von neutralisirtem Alkali. Die Pyromeconsaure bedarf kaum den fünften Theil derjenigen Quantität Alkali, welche

die andern nöthig haben, um eine alkalische Reaction zu zeigen, und, was noch sonderbarer ist, die Krystalle, die sich in dieser alkalischen Flüssigkeit bilden, sind beinahe reine Säure. Es scheint, als ob diese beiden Körper bei ihrer Berührung, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, sich nicht verbinden können. Ich habe mir vorgenommen, diese Erscheinung (nicht? d. R.) näher zu untersuchen und die Ursache davon aufzufinden. Bei der Sättigung dieser Säuren mit dem Alkohol ist noch eine andere sonderbare Beobachtung anzuführen, daß nämlich die Löslichkeit der Salze einen umgekehrten Gang für die Meconsäuren und Parameconsäure befolgt, in der Art, daß, wenn die erstere zur Hälfte gesättigt ist, sich saures meconsaures Kali, welches schwer löslich ist, niederschlägt, während die andere Säure bei demselben Zeitpunkt vollkommen klar bleibt. Sobald die Sättigung beinahe vollendet ist, bemerkt man gerade die umgekehrte Erscheinung; das doppeltmeconsaure Kali löst sich nach und nach auf, während das neutrale parameconsaure Kali, sobald genug Alkali vorhanden ist, zu Boden fällt; dasselbe zeigt sich bei der Sättigung mit Ammoniak.

Die Schwefelsäure zersetzt nur schwierig die Meconsäure, man hat deshalb bei der Zersetzung des meconsauren Baryts selbst, wenn ein großer Ueberschuß an Schwefelsäure angewendet wird, keine Verkohlung zu befürchten, wie man gewöhnlich glaubt. Man muß concentrirte Schwefelsäure mit Meconsäure ziemlich lange siedend erhalten, ehe sich schweflige Säure entwickelt, und selbst in diesem Fall hört die saure Flüssigkeit nicht auf, Eisensalze zu röthen.

Salpetersäure zerlegt die Meconsäure leicht und mit Heftigkeit, es bildet sich dabei eine Menge Kleesäure. Salzsäure hat keine andere Wirkung auf die Meconsäure, als daß sie ihre Löslichkeit im Wasser vermindert.

Wenn man diese Reihe von Körpern, die gegenseitig in so inniger Beziehung zu einander stehen, näher betrachtet, so drängt sich dem Geiste die Idee auf, daß sie wohl einem gemeinschaftlichen Typus angehören konnten, mehr oder weniger modificirt durch fremde Substanzen, allein wenn dies der Fall wäre, so müßte die Sättigungscapacität in demselben Grade mit der Reinheit der Substanz wachsen, und in dieser Hinsicht stünde die Pyromeconsäure dieser hypothetischen Reinheit am nächsten, und ihre Sättigungscapacität müßte die der beiden andern übertreffen, es ist aber grade das Gegentheil, was Statt findet.

Wenn man übrigens bemerkt, daß die 3 Meconsäuren bei allen ihren Umwandlungen eine gemeinschaftliche Eigenschaft, nämlich die Eisenoxydsalze zu röthen, beibehalten, so muß man wohl die Existenz eines sich nicht ändernden Radikals zulassen.

Man wird mir wohl erlauben, hierbei zu erinnern, daß ich stets auf der wahrscheinlichen Existenz von zusammengesetzten Radikalen in den organischen Säuren bestanden und insbesondere ausgesprochen habe, daß die Benzoesäure in dem Bittermandelöl und in ihrem Radikal präexistire *).

Diese Idee, welche damals vielleicht paradox erschien, ist neuerdings durch die Versuche von Liebig und Wöhler bestätigt worden, und sie wird gewiß der Schlüssel zur Erklärung einer großen Anzahl von Erscheinungen werden, die wir bis jetzt noch nicht entziffern konnten.

*) Man muß sich hierbei erinnern, daß Herr Robique? derselbe berühmte Pharmaceut ist, welcher die aus dem Bittermandelöl entstehende Benzoesäure Jahrelang für eine besondere Kampherart gehalten hat, bis Stange darüber Aufschluß gab.

In dem fünften Band seines Lehrbuchs bemerkt B e r z e l i u s , daß Chinin und Cinchonin als zwei Oxydationsstufen des nemlichen Radicals betrachtet werden könnten. Die neusten Versuche von P e l l e t i e r haben ihn dahin geführt, dieser Ansicht noch grössere Ausdehnung zu geben und man sieht, daß man von allen Seiten weiter in der Kenntniß der organischen Verbindungen gelangt; man darf sich aber nicht verhehlen, daß noch sehr Vieles zu untersuchen bleibt, um dieses ungeheure Chaos zu entwirren.

C o d e i n e .

Die pharmaceutische Gesellschaft hat mir vor Kurzem den Auftrag gegeben, eine neue von William Gregory* vorgeschlagene Methode zur Darstellung des Morphins einer Prüfung zu unterwerfen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, das Opium wie gewöhnlich im Wasser aufzulösen, die Auflösung zu concentriren und durch eine Auflösung von Chlorcalcium zu zersetzen; es bildet sich meconsaurer Kalk, welcher niederfällt und das Morphin bleibt in der Auflösung als salzsaures Salz zurück; man dampft diese weiter ab und man läßt dieses Salz krystallisiren, durch fortgesetzte Krystallisation erhält man es weiß und zuletzt schlägt man daraus durch Ammoniak das Morphin nieder.

Bei der Wiederholung dieses Verfahrens erhielt ich aber nicht mehr Morphin als nach den bekannten Methoden, obgleich ich ein gutes Drittel mehr hätte erhalten müssen, ich wandte mich deshalb an Gregory selbst und verschaffte mir von dem nemlichen Opium, mit welchem er gearbeitet hatte; er bemerkte mir, daß das salzsaure Morphin, so wie es nach seiner Methode gewonnen wird, von den Aerzten in Schottland mit großem Vortheil allen andern Opiumpräparaten vorgezogen und angewendet werde, ohne dieses salzsaure Salz vorher mit Ammoniak zu zersetzen.

Bei einer neuen Wiederholung erhielt ich wieder ein schön krystallisirtes salzsaures Morphin, dessen Ausbeute bei weitem grösser war, als nach der alten Methode. Bei der Zersetzung mit Ammoniak war aber wieder die Menge des erhaltenen Morphins viel kleiner, als sie nach dem Gewicht des salzsauren Salzes hätte seyn dürfen.

Ich schloß daraus, daß das salzsaure Morphin nach der Methode von Gregory einen fremden Körper enthalten müsse; von den bis jetzt bekannten Substanzen des Opiums, oder von unorganischen Basen war aber nichts darin zu entdecken.

Ich ließ diesen Versuch aufs Neue mit 100 $\frac{1}{16}$ Opium wiederholen, und nahm ein Kilogramm des erhaltenen salzsauren Morphins und schlug es mit Ammoniak nieder. Auch jetzt war die Menge des erhaltenen Morphins geringer, als die Zusammensetzung des salzsauren Morphins erwarten ließ, und ich wurde dadurch veranlaßt, die Flüssigkeit, aus welcher sich das Morphin abgesetzt hatte, abdampfen zu lassen; ich erhielt nach dem Erkalten der concentrirten Flüssigkeit Krystalle, welche gepreßt alle Kennzeichen eines Doppelsalzes von Ammoniak, Salzsäure und einer organischen Substanz darboten.

Auf einem Platinblech erhitzt, hinterließen diese Krystalle keinen Rückstand, Ammoniak brachte in der Auflösung derselben keinen Niederschlag hervor; wenn sie aber mit Kalilauge zerrieben wurden, so entwickelte sich Ammoniak in Menge und man sah auf dem Boden des Gefäßes eine kleine durchscheinende und klebrige Masse sich sammeln, welche eine fette Materie zu seyn schien. Ich glaubte endlich das Meconine erhalten zu haben, allein ich erkannte bald darin einen durchaus verschiedenen Körper. Die klebrige Kugel verlor nach und nach ihre Durchsichtigkeit, sie vermehrte ihr Volumen und nahm eine solche Härte an, daß

sie zu Pulver gerieben werden konnte; ein Theil derselben wurde als Pulver mit Wasser gekocht, sie löste sich darin vollkommen auf und die Flüssigkeit erhielt davon eine entschiedene alkalische Reaction; daraus ging hervor, daß dieser Körper mit dem Meconine nicht verwechselt werden konnte.

Ich suchte mir jetzt größere Mengen und im Zustande der Reinheit darzustellen. Die gepresste Krystallmasse gab nach einer neuen Krystallisation seidenartige, vollkommen weiße hügelartige Krystallgruppen, welche jetzt kein Ammoniak mehr enthielten. Die Mutterlauge wurde durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt und eine Quantität dieser Krystalle mit Aetzkali behandelt. Dieselben Erscheinungen wiederholten sich bei dieser Zersetzung wie früher, das abgeschiedene pulverförmige Hydrat mit kaltem Wasser gewaschen, wurde mit Aether behandelt, welchen ich als sein bestes Lösungsmittel erkannt hatte.

Ein Theil des Pulvers löste sich im Aether auf, ein anderer Theil blieb zurück. Die Auflösung, welche geröthetes Lakmus stark bläute, wurde der Verdunstung an der Luft überlassen, und man sah bald in der Flüssigkeit sich einige kleine strahlenförmige Krystalle bilden, welche farblos und durchsichtig waren. Die Verdunstung schien keine Fortschritte mehr zu machen und der Rückstand war dick syrupartig. In der Meinung, daß zur Bildung dieser Krystalle Wasser nöthig sey, wurde eine kleine Quantität zugesetzt und ich sah sogleich darauf eine große Menge kleiner weißer Nadeln niederfallen, welche in dem Grade sich vermehrten, daß die ganze Masse beinahe fest wurde; nachdem noch etwas Wasser zugesetzt worden war, wurden die Krystalle auf einem Filter gesammelt, sie besaßen folgende Eigenschaften:

Auf einem Platinblech erhitzt, verbrannten sie mit Flamme ohne Rückstand, in einer Röhre erhitzt, kamen sie

bei etwa 150° in Fluß und bei größerer Hitze zogen sie sich an den Wänden der Gläseröhre hinauf, ohne sich zu verflüchtigen; in Wasser vertheilt, ertheilten sie diesem eine bemerkbare alkalische Reaction.

1000	Theile	Wasser	lösten	bei	15°	—	12,6
—	—	—	—	—	43°	—	37,0
—	—	—	—	—	100	—	58,8.

Wenn man zu kochendem Wasser mehr hinzusetzt als es auflösen kann, so wird der Ueberschuß flüssig und bildet wie das Meconine eine Art von öliger Schicht auf dem Boden des Gefäßes; aus der Auflösung setzen sich nach dem Erkalten durchsichtige und wohlausgebildete Krystalle ab.

Diese Substanz, welche ich Codeine nenne, ist in den Alkalien unauflöslich, sie verbindet sich leicht mit den Säuren und bildet wahre Salze; unter diesen krystallisirt das salpetersame Salz besonders leicht.

1 Grm. trockne Salzsäure sättigt 7,837 Codeine. Dasselbe Gewicht Säure sättigt 7,88 Morphin. Man sieht, daß diese beiden Sättigungscapacitäten einander unendlich nahe stehen.

Galläpfeltinctur bringt in den Auflösungen von Codeine einen häufigen Niederschlag hervor, wodurch es sich wesentlich von dem Morphin unterscheidet, von welchen es aber noch durch viele andere Eigenschaften abweicht, so z. B. wird es durch Salpetersäure nicht geröthet, es färbt die Eisenoxydsalze nicht blau etc. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

Kohlenstoff	71,339
Stickstoff	5,353
Wasserstoff	7,585
Sauerstoff	15,723.

Wenn man jede dieser Zahlen durch die correspondierenden Atomgewichte dividirt, so erhält man

Kohlenstoff	0,9333c
Stickstoff	0,06047
Wasserstoff	1,21550
Sauerstoff	0,15720.

Wenn man, wie Liebig, von zwei Atomen Stickstoff ausgeht, *) und die folgenden Proportionen setzt

$$0,06047 : 0,9333 = 2 : X$$

etc. etc. etc.

so erhält man

Kohlenstoff	30,86
Stickstoff	2,00
Wasserstoff	40,20
Sauerstoff	5,19

oder in runden Zahlen $C^{31} + Az^2 + H^{40} + O^5$. Berechnet darnach das Atomgewicht des Codeins, so erhält man die Zahl 3206,706.

Das Atomgewicht aus seiner Verbindung mit Salzsäure bestimmt, ist 3250,93.

Der Versuch ergibt, daß 100 Theile Codeine 6,5 Procent Wasser enthalten, daraus geht hervor, daß das Codeinhydrat 2 Atome Wasser enthält.

*) Die Berechnung, welche Kobiquet hier giebt, beruht auf ganz falschen Grundlagen, ich habe nicht nöthig, sie näher auseinanderzusetzen, man kann sich aber leicht überzeugen, daß diese Zusammensetzung des Codeins nicht die richtige ist. Die Berechnung ist auf den Stickstoffgehalt basirt, der am schwierigsten zu bestimmen ist und den meisten Fehlern unterliegt. Diese vervielfachen sich natürlich in den Zahlen der andern Bestandtheile. Das Atomgewicht aus der Verbindung des Codeins mit Salzsäure berechnet, ist 3565,7 und nicht 3250,93. Berechnet man nun nach dem ersteren die Data der Analyse, so ergeben sich für die Zusammensetzung des Codeins folgende Atomverhältnisse:

33,3	Atome	Kohlenstoff
43,	—	Wasserstoff
2,	—	Stickstoff
5,5	—	Sauerstoff.

Daraus ergibt sich, daß entweder die Analyse des Codeins oder das gefundene Mischungsgewicht falsch ist. d. R.

Man hat nun in dem Codeine wieder eine neue in dem Opium enthaltene Substanz, die ich mit einer ganz natürlichen Partheilichkeit für noch wichtiger halte, als alle andern; man wird nach den Gründen urtheilen, die mich zu diesem Glauben berechtigen.

Ich erinnere vorher, daß dieses neue Produkt direct erhalten wird, ohne die Umwege, welche mehr oder weniger große Veränderung in seiner Natur fürchten lassen. Es begleitet das Morphin und geht mit demselben in seine Verbindungen mit Salzsäure ein, man hat deshalb keinen Grund, Zweifel über die Präexistenz des einen oder andern Stoffes zu hegen, es ist alkalischer Natur und man weiß, daß die Körper dieser Art eine entschiedene Wirkung auf den Organismus haben. Man weiß nun, daß das Morphin, welches man bis jetzt als das einzige wirksame Princip des Opiums betrachtet hat, die Eigenschaften dieses Körpers bei weitem nicht in sich vereinigt, schon lange sind wir durch die Physiologen aufmerksam gemacht worden, daß hierin noch eine Lücke auszufüllen ist.

Das Codeine beweist nun die Richtigkeit ihrer Beobachtung, ich kann schon mittheilen, daß Herr Kunkel, dem ich eine kleine Quantität dieser Base mitgetheilt habe, sich versichert hat, daß sie eine sehr entschiedene Wirkung auf das Rückenmark besitzt und daß sie nicht wie das Morphin die Hintertheile paralytirt, sie nähert sich nach der Meinung des Herrn Kunkels in ihren Wirkungen dem Opium selbst und ist in stärkerer Gabe giftig.

Man sieht, man hat von dieser Substanz viel zu erwarten und wenn diese Hoffnung in Erfüllung geht, so hat man auch den Grund, warum die Practiker von Edinburgh den Gebrauch des salzauren Opiums nach Gregory allen andern Opiumpräparaten vorziehen.