ANNALEN DER PHARMACIE.

VII. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Zusammensetzung der Mecon- und Metameconsäure (Robiquets Para- meconsäure)

von

Justus Liebig.

Ich verdanke der Gefälligkeit des Herrn Robiquet eine kleine Quantität, der von ihm in dem Opium zuerst genau characterisirten so merkwürdigen Säuren und ich benutzte sie, um durch die Analyse derselben einige Zweifel über ihre Zusammensetzung zu heben, welche die aufmerksame Beachtung der Entstehung der einen Säure aus der andern, wohl einem Jeden eingeflößt haben wird.

In der That ergaben sich aus meinen Versuchen Resultate, welche nicht allein bewiesen, daß beide Säuren nicht isomerisch sind, sondern die auch die Entstehung der einen Säure aus der andern ganz befriedigend erklärten. Ich benachrichtigte Herrn Robiquet von meinen Versuchen und entschloß mich nicht eher zu ihrer Bekanntmachung, als bis dieser ausgezeichnete Gelehrte, der durch körperliche Leiden am Selbstarbeiten gehindert ist, durch Wiederholung seiner früheren Analysen sich die Ueberzeugung verschafft hatte, daß durch einen Fehler in dem Wasserstoffgehalte dieser

Substanzen seine Analysen unrichtig geworden waren. Auch in dieser Hinsicht hat sich die Wichtigkeit der Anwendung der kleinen Luftpumpe des Herrn Gay-Lussac und ihre Unentbehrlichkeit in der organischen Analyse zu erkennen gegeben.

Außer der Meconsäure des Herrn Robiquet habe ich noch eine andere Portion analysirt, die ich selbst aus meconsaurem Kalk, den ich der Güte des Hrn. Merck verdankte, dargestellt hatte. Ich habe der Darstellung der Meconsäure nichts hinzuzufügen; der Weg, den Herr Robiquet angegeben hat, liefert sie frei von fremden Substanzen. Die Meconsäure so wie der saure meconsaure Kalk lassen sich durch Blutkohle sehr gut entfärben; allein Hr. Robiquet hat schon darauf aufmerksam gemacht, daß beide eine außerordentliche Neigung haben, eine sehr innige Verbindung mit der Kohle einzugehen. Man verliert den größten Theil der Meconsäure, wenn man die Kohle die zum Entfärben gedient hat, nicht zuletzt durch Kochen mit kohlensaurem Kali ausziehen würde.

Da die beiden Meconsäuren nicht wie man aus früheren Analysen geschlossen hatte, gleiche Zusammensetzung besitzen, so kommt der einen Meconsäure, die durch Kochen mit Wasser aus der andern entsteht, der Name *Parameconsäure* nicht mehr zu. Ich habe sie einstweilen, bis sich ein besserer Name findet, *Metameconsäure* genannt.

Wenn man eine Auflösung von Meconsäure in Wasser anhaltend im Kochen erhält, so entwickelt sich reine Kohlensäure und es bildet sich eine extractartige Materie, welche die Auflösung zuletzt dunkelbraun oder schwarz färbt. Uebergießt man krystallisirte Meconsäure mit Wasser und erhitzt die Mischung zum Sieden, so sieht man daß das Wasser was die Meconsäure umgiebt, bei der ersten Einwirkung des Feuers sich citronengelb färbt, ohne daß sich Kohlensäure

entwickelt; bei fortgesetztem Kochen wird die Mischung trübe und dunkelbraun, aber die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure ist ohne Vergleich geringer als wenn man krystallisirte Meconsäure mit rauchender Salzsäure kocht. Im letzteren Falle und auch wenn man ein meconsaures Salz durch kochende Salzsäure zersetzt, entsteht von der Entwicklung der Kohlensäure ein Aufschäumen, wie bei der Zersetzung eines kohlensauren Salzes, aber die Bildung der extractartigen Materie bleibt alsdann gänzlich aus; man erhält Metameconsäure, die kaum gefärbt und nur dann etwas röthlich erscheint wenn die angewendete Salzsäure Spuren von Eisen enthielt.

Die Entstehung dieser braunen Materie ist also nicht unmittelbar an die Bildung der Metameconsäure gebunden, sie ist ohnstreitig ein Product der Zersetzung der Meconsäure, das aber in keiner Beziehung zur Zusammensetzung der Metameconsäure steht, denn diese entsteht unter beiderlei Umständen und mit vollkommen gleichen Eigenschaften.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die krystallisirte Meconsäure in dem Bd. V. S. 139 beschriebenen Apparate bei 100 bis 120° entwässert. 2,566 Grm. verloren 0,549 Wasser; dies giebt 21 p. c., was mit dem Versuch von Robiquet übereinstimmt.

I. 0,805 Grm. liefert. fern. 1,226 Kohlensäure u. 0,146 Wasser
 II. 0,948 — — — 1,445 — — 0,181 —

Dies giebt für ihre Zusammensetzung in 100 Theilen:

I.	II.
42,11181 —	42,1472 Kohlenstoff
2,01517 —	2,1214 Wasserstoff
55,87301 —	55,7313 Sauerstoff

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde meconsaures Silberoxyd angewendet. Dieses Salz wird leicht erhalten,

wenn man neutrales salpetersaures Silberoxyd mit einer wässrigen Auflösung von Meconsäure vermischt. Man erhält einen blendend weißen Niederschlag, der bei dem Auswaschen und Trocknen sich in glänzende krystallinische Blättchen verwandelt.

Ich habe bei einer andern Gelegenheit erwähnt, daß dieses Salz in etwas concentrirter Salpetersäure sich klar auflöst und daß wenn diese Auflösung erwärmt wird, nach einiger Zeit, eine heftige Zersetzung unter Bildung eines käseähnlichen weißen Niederschlags erfolgt. Dieser Niederschlag ist *reines Cyansilber*; trocken erhitzt schmilzt er, entwickelt reines Cyangas und hinterläßt metallisches Silber.

Das meconsaure Silberoxyd für sich trocken erhitzt, hinterläßt unter schwachem Aufblähen glänzend weißes metallisches Silber. 0,361 Grm. gaben 0,179 Metall. Daraus ergibt sich für das M. G. der Säure die Zahl 1274,2596. Berechnet man darauf die Zahlen der obigen Analysen, so hat man für die theoretische Zusammensetzung:

7 Atome Kohlenstoff	535,059	—	42,460
4 » Wasserstoff	24,936	—	1,979
7 » Sauerstoff	700,000	—	55,561
<hr/>			
1259,965			

Die Metameconsäure verliert in der Wärme kein Krystallwasser, sie liefert durch Verbrennen mit Kupferoxyd folgende Resultate:

- I. 0,403 Grm. lieferten 0,677 Kohlensäure u. 0,095 Wasser
 II. 0,517 — — — 0,868 — — — 0,129 —

Dies giebt für 100 Theile:

I. 46,45	—	II. 46,37 Kohlenstoff
2,61	—	2,77 Wasserstoff
50,94	—	50,86 Sauerstoff

0,217 Grm. metameconsaures Silberoxyd hinterließen nach der Calcination im Porzellantiigel 0,085 Silber; in

einem zweiten Versuche lieferten 0,257 Silbersalz genau 0,100 Grm. Metall. Für das Mischungsgewicht der Säure ergibt sich für die erste Analyse die Zahl 1998, für die andere die Zahl 2021. Berechnet man auf diese Zahlen die Resultate der obigen Analysen, so erhält man für die theoretische Zusammensetzung:

		in 100 Theilen:
12 At. Kohlenstoff	917,244	— 46,62
8 — Wasserstoff	49,872	— 2,53
10 — Sauerstoff	1000,000	— 50,85
	<hr/>	
	1967,116	

Die Entstehung der Metameconsäure und Meconsäure ist nach der Zusammensetzung beider Säuren leicht zu erklären.

Wenn man von der Zusammensetzung der Meconsäure

$$7 \text{ C} + 4 \text{ H} + 7 \text{ O}, \text{ 1 Atom Kohlensäure}$$

abzieht . . . 1 C + 2 O, so bleibt

$$6 \text{ C} + 4 \text{ H} + 5 \text{ O}, \text{ genau entsprechend}$$

einem halben Atom Metameconsäure.

Diese Art der Zersetzung der Meconsäure, bei welcher ihre Sättigungscapacität um die Hälfte vermindert wird, indem sie 1 Atom Kohlensäure verliert, ist sehr merkwürdig und scheint auf ganz interessante Resultate bei einer näheren Untersuchung ihrer Verbindungen schließen zu lassen; ich bin lediglich durch Mangel an Substanz an weiteren Versuchen verhindert worden.

Die Meconsäure bildet mit allen Basen schwerauflösliche leichtkrystallisirbare Salze, nur mit dem Morphin geht sie eine Verbindung ein, die leichtlöslich und nicht krystallisirbar ist.