

nung betrachtet werden muß, weil es allein neutrale Salze bilden kann. Daß drei Substanzen im Opium electronegativ sind, oder Säure-Funktionen besitzen: die Meconsäure, die braune Säure oder extractivförmige Substanz, und die fetto Säure. Vielleicht muß man diesen noch die Substanz hinzufügen, welcher ich den Namen Harz gelassen habe; daß endlich im Opium das Cautchuc, das Gummi, Bassorin, und die Holzfaser als völlig chemisch indifferente Substanzen betrachtet werden müssen.

Chemische Geschichte des Meconins;

v o n

J. P. Couërb e *).

Das Meconin ist eine organische Substanz, fähig, regelmäßige krystallinische Formen anzunehmen; ich entdeckte sie 1830, als mir in der Fabrik des Herrn Pelletier die Leitung eines Theils der chemischen Arbeiten übertragen war; in dieser Zeit erhielt ich diese Substanz, aber nur in sehr geringer Menge, die eben hinreichte, um einige ihrer Eigenschaften zu bestimmen, welche ich in besonderen Noten mittheilte, um später ihr Studium zu vollenden. Ich theilte meine Entdeckung Hrn. Robiquet mit, welcher noch einen Brief besitzt, den ich ihm über diesen Gegenstand zu schrei-

*) *Annal. de Ch. et de Ph.* L. 337. — Diese und die vorhergehende Abhandlung hätten eigentlich vor derjenigen von Robiquet im vorhergehenden Hefte bekannt gemacht werden sollen. Allein da uns Robiquet seine interessanten Entdeckungen unmittelbar zur Bekanntmachung für die Annalen zusendete, so wollten wir sie unsern Lesern nicht länger vorenthalten. d R

hen die Ehre hatte. Damals wußte ich nicht, wann ich diese Substanz würde gehörig untersuchen können; ich vernahm, daß sie schon von einem geschickten Apotheker aufgefunden sey, aber erst als ich eine Note über diesen organischen Stoff bekannt gemacht hatte, erfuhr ich mit Erstaunen, daß Dublanc d. j. in einer nicht edirten Abhandlung *) darüber gesprochen hatte.

Diese Substanz, welche Dublanc als neu beschrieb, enthält nach ihm Stickstoff, verbrennt ohne sich zu entzünden und liefert dadurch Produkte, welche die animalischen charakterisiren, und enthält viel mehr Wasserstoff als das Narcotin.

Obgleich die Substanz, welche ich mit dem Namen Meconin bezeichnet habe, sich ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt und unverändert überdestillirt; obgleich sie nicht die geringste Spur von Stickstoff und weniger Wasserstoff enthält, als das Narcotin, so glaube ich dennoch, daß das Meconin dieselbe krystallinische Substanz ist, welche Dublanc untersucht hat, die er aber ohne Zweifel in zu geringer Menge erhielt, um die wahren Eigenschaften derselben zu erkennen.

Jedenfalls werde ich bei dem von mir befolgten Studium über diese sonderbare Substanz mich nicht betrachten, als wolle ich der Geschichte eines Körpers nur einige Thatfachen hinzufügen, denn wohl erkennend, daß Dublanc eine eigenthümliche Substanz im Opium gefunden hat, glaube ich mich gleichfalls als den Entdecker des Meconins ansehen zu können, wovon ich schon einige Eigenschaften angegehen

*) Diese sehr interessante Abhandlung ist in einer der Nummern der *Annal. de Ch. et de Ph.* mitgetheilt worden, worin sich meine Note findet. Man sieht darin wirklich die Ankündigung einer neuen Substanz, aber die Geschichte derselben läßt vieles zu wünschen übrig.

habe, und worüber ich zu der Akademie eine Reihe von Versuchen vorlegen werde.

Das Meconin ist eine, bei der gewöhnlichen Temperatur feste Substanz, völlig weifs, ohne Geruch, sie zeigt anfangs keinen Geschmack, der aber in dem Maafse, wie man sie im Munde kaut, sehr merklich scharf wird. Sie ist im Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt sehr leicht aus der einen oder der andern dieser Flüssigkeiten.

Die krystallinische Form dieser Substanz ist ein sechseitiges Prisma, dessen zwei breite und parallele Seiten in eine diëdrische Zuspitzung endigen.

Bei 90° C. kommt das Meconin in Flufs, und schmilzt völlig bei 90°,5; in diesem Zustande bildet es eine ungefärbte helle Flüssigkeit. Es bleibt bei Erniedrigung der Temperatur bis zu 75° geschmolzen. Bei 155° C. wird das Meconin in Dampf verwandelt und kann, wie eine andere Flüssigkeit, ohne irgend eine seiner primitiven Eigenschaften zu verlieren, destillirt werden; durch Erkalten gesteht es zu einer weissen Masse, ähnlich einem sehr reinen Fette.

Diese Eigenschaft des Meconins, sich zu verflüchtigen und unverändert überzudestilliren, ist äufserst merkwürdig; ich erstaunte, dafs Duhlanc, welcher diese Substanz der Einwirkung des Feuers ausgesetzt zu haben scheint, diese Erscheinung nicht beobachtet hat; denn es ist unmöglich, sie bei freier Luft zu erhitzen, ohne sie spurlos verschwinden zu sehen, wenn man sorgfältig operirt, und mit einer geringen Verkohlung, wenn man zu viel Masse nimmt, und die Wärme ohne Aufmerksamkeit wirken läfst.

Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig Meconin auf; warmes Wasser löst mehr davon. Es erfordert 265,77 Theile kaltes und nur 18,55 Theile kochendes Wasser bei 0,76 Druck.

Seine Auflösung im Wasser bietet eine sehr hübsche Erscheinung dar, die ich erwähnen zu müssen glaube; so wie das Wasser sich erhitzt, wird die Substanz opalisirend, die Krystalle verlieren ihre Form, erhalten eine weiße Consistenz und schwimmen in Flocken auf der Oberfläche der Flüssigkeit; so wie die Temperatur sich mehr erhebt, erhält die Substanz das Ansehen von ölichten und gefärbten Tropfen, welche allen Bewegungen des Wassers folgen und sich endlich auflösen.

Alkohol und Aether lösen das Meconin in viel größerer Menge auf als Wasser und auch wie die ätherischen Oele. Dieses letztere Lösungsmittel liefs mir das Meconin als die von Dublanc vor mir untersuchte Materie erkennen.

Essigsäures Blei brachte in einer wässerigen Lösung des Meconins keinen Niederschlag hervor, das basische Acetat hingegen präcipirt es und geht damit eine Art Verbindung ein, welche vielleicht zur Bestimmung der Sättigungscapacität wird dienen können.

Die Alkalien zeigen mit diesem unmittelbaren vegetabilischen Stoff keine merkwürdige Erscheinungen; die meisten lösen ihn auf, scheinen aber damit keine bestimmte Verbindungen einzugehen: das Kali und Natron gehören in diese Reihe. Das Ammoniak kann diesen Körper weder in der Kälte noch in der Wärme auflösen, und das kohlensaure Ammoniak präcipitirt das Meconin aus seinen Auflösungen in den kaustischen Alkalien.

Die Säuren verhalten sich verschieden zu dem Meconin, mehrere lösen es in jedem Zustande der Concentration unverändert auf, wie die Salzsäure, die Essigsäure u. s. w. Andere hingegen verändern die Natur desselben und bringen Phänomene hervor, welche unsere ganze Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen verdienen, wie die Schwefelsäure und die Salpetersäure.

Wirkung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt, löst das Meconin in der Kälte auf; die Auflösung ist klar und ungefärbt. Durch Erhitzen bei einer gelinden Wärme wird sie concentrirt und bei einem gewissen Punkt der Säuerung bilden sich grünliche Streifen, welche sich so vermehren, daß die Flüssigkeit bald das schöne Dunkelgrün des Chlorophylls annimmt. Steigert man die Hitze nicht weiter, so hat man eine Flüssigkeit, deren Farbe sich sehr lange erhalten kann. Das Meconin ist in diesem Zustande völlig zersetzt und kann folglich nicht wieder hergestellt werden; die Masse ist aber nicht verkohlt. Setzt man diesem grünen Meconin-Sulfat Alkohol zu, so mengt er sich damit, löst es auf und die früher grüne Farbe der Flüssigkeit geht in die hell-rosenrothe über; in diesem Zustande ist aber die primitive Farbe nicht zerstört, denn nach Verdunsten des Alkohols mittelst Wärme stellt sich die grüne wieder her. Setzt man statt des Alkohols Wasser zu dem grünen Meconin-Sulfat, so fällt man augenblicklich eine braune flockige Substanz, welche in dem Gemenge, selbst beim Hochen nicht aufgelöst wird. Werden diese röthlichen Flocken durch Filtriren abgesondert, so erhält man eine rosenrothe hellere Flüssigkeit.

Durch Concentration bei einer gemäßigten Wärme läßt diese Flüssigkeit die schon erwähnte grüne Farbe wieder erscheinen; durch einen zweiten Zusatz von einer bestimmten Menge Wasser, wird nochmals braune Substanz gefällt, die man sammeln kann, und die rosenrothe Auflösung ist wieder hergestellt; durch Concentriren und Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser kann man endlich die Farben wieder hervorbringen, so lange noch von organischen Substanzen vorhanden ist, und man gelangt endlich zu einem Punkte, wo die Säure nur noch unmerkliche Spuren dieser Substanz zu-

rückhält. Ammoniak präcipitirt aus der rosenrothen Lösung nichts und erhöht auffallend die Farbe.

Die auf diese Art abgeschiedene kastanienbraune Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und färbt sie, gelinde erhitzt grün. Im Wasser ist sie unlöslich; sie löst sich hingegen sehr leicht in den Alkalien, in Alkohol und Aether. Diese Auflösung in diesen beiden Flüssigkeiten ist sehr schön dunkel-rosenroth. Die Salze von Blei, Alaunerde, Zinn fallen aus einer alkoholischen Lösung, die mit so viel Wasser verdünnt ist, als es die Substanz erlaubt, dieselbe in Form eines Lacks, ähnlich einer großen Anzahl Farbstoffe. Weiter habe ich die Untersuchung dieser braunen Substanz nicht fortgesetzt.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich leicht, daß die braune Substanz, welche man aus der rosenrothen Flüssigkeit durch Filtriren abscheidet, dieselbe Substanz ist, welche diese Flüssigkeit, je nachdem in derselben Wasser zugegen ist oder nicht, im ersten Falle rosenroth, im zweiten grün färbt. Diese sehr merkwürdige Reihe von Erscheinungen erinnert mich an die gefärbten Hydrate des Narceins, welche Pelletier entdeckt und so sinnreich erklärt hat. Jedenfalls wird man bemerken, daß dieses Phänomen nicht so allgemein ist, als diejenigen, welche Pelletier bei dem von ihm entdeckten organischen Produkte angegeben hat, welches er wohl nicht zu stark vegetabilisches Chamäleon hätte nennen können.


Die Salpetersäure verhält sich zu dem Meconin in Bezug auf das dadurch entstehende Produkt auf eine nicht weniger merkwürdige Art. Bei gewöhnlicher Temperatur löst die concentrirte Salpetersäure das Meconin auf und die Lösung hat eine schön hellgelbe Farbe; bei diesem Punkte hat die organische Substanz eine sehr große Modification erlitten; Wasser fällt aus der Lösung vegetabilische Substanz in einem

unbekannten Zustande der Zersetzung und läßt davon eine merkliche Menge in der Auflösung zurück, diese Thatsachen sind aber nicht so wichtig, um sie zu verfolgen. Wird die salpetersaure Auflösung einer gelinden Wärme ausgesetzt, so entweicht die Säure ohne Auftreten von nitrosem Gase und es bildet sich um die Hapsel, worin der Versuch angestellt wird, ein Anflug von gelblichten Krystallen. Man kann das Abrauchen bis zur Trockne fortsetzen, ohne Zersetzung der neuen Substanz befürchten zu müssen; gegen Ende der Evaporation und wenn die Säure völlig verjagt ist, bleibt die Masse durch die Wirkung der Wärme geschmolzen zurück, durch Abkühlen krystallisirt sie in gelblichten Krystallen.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure hoffte ich Oxalsäure zu bekommen, die erhaltenen Krystalle aber konnten schon nach ihrem Aeußeren nicht mit diesem genau bekannten Körper verwechselt werden, noch mit dem, welcher ihre Bildung veranlaßt hatte.

Diese, durch die Reaction der erwärmten Salpetersäure auf das Meconin, gebildete neue Substanz besitzt eigenthümliche Eigenschaften, welche sie unter die neuen Substanzen einzuordnen erlauben. Ihre krystallinische Form ist sehr einfach. Ich werde sie ~~später~~ beschreiben.

Die Wirkung des Chlors auf das Meconin ist gleichfalls sehr merkwürdig. Bei der gewöhnlichen Temperatur zeigt sich keine sehr merkliche Wirkung, man bemerkt nur, daß die Krystalle, obgleich sehr langsam, sich schwach gelb färben. Erhitzt man das Meconin bis zu seinem Schmelzpunkt, und läßt alsdann einen Strom von sehr reinem und trockenem Chlor durchstreichen, so beobachtet man eine rothe Färbung in dem Maasse, wie das Gas von dem Meconin absorhirt wird. Dieser für mich sehr interessante Versuch veranlaßte mich, alle Vorsichtsmaafsregeln zu ergreifen, um die bei diesem Versuche sich bildenden Erscheinungen der Reaction auf-

zählen zu können. Ich operirte in kleinen Probirröhrchen und der ganze Apparat bestand aus diesen einfachen Instrumenten. Die Menge des Meconins betrug 0,010 Grm.; nach der Operation betrug sie 0,013 Grm. Ich stellte einen zweiten Versuch in größerem Maaßstabe auf folgende Weise an. In einer  förmig gekrümmten Röhre, die nahe an ihrer Basis und an der Seite, wo das Gas ausströmt, schwach aufgeblasen, an einem Ende in einen Trichter endigt, und am andern rechtwinklich gebogen ist, gab ich 0,245 Grm. Meconin, befestigte an dem Theile A der Röhre einen Cylinder mit Chlorcalcium und am andern Ende dieses Cylinders eine rechtwinklich gebogene Röhre, die aus einer Flasche mit Wasser, das zum Reinigen des, aus einem hinreichend bekannten Apparate entwickelten Chlors diente, dieses Gas zuleitete. Bei dieser Vorrichtung gelangte das Chlor vollkommen ausgewaschen und getrocknet auf das Meconin. Um den Einfluß desselben auf das geschmolzene Meconin zu untersuchen, tauchte ich die Convexität der Röhre, worin sich das Meconin befand, in ein Gefäß mit Oel, welches hinreichend erhitzt war, um dasselbe im flüssigen Zustande zu erhalten. In diesem Zustande bildete das Meconin eine kleine gekrümmte flüssige Säule, welche ein sehr langsamer Strom von Chlor durchstrich, wodurch sie bis in den erweiterten Theil aufstieg, sich daselbst theilte, um das nicht absorbirte Gas entweichen zu lassen. Nach dem Versuche hatte das geschmolzene Meconin eine blutrothe Farbe und war völlig durchsichtig, es erforderte zur Erhaltung im flüssigen Zustande eine höhere Temperatur, als die zum Schmelzen erforderliche.

Die Masse besaß überdieß einige besondere Eigenschaften; beim Erhalten z. B. zeigte sie sich in nadelförmigen und sehr dünnen Krystallen, verlor ihre schöne rothe glänzende Farbe und erhielt eine röthlich-gelbe, und hatte darauf ihr Gewicht beträchtlich vermehrt; die zum Versuch verwandten

0,245 Grm. wogen nach der Reaction 0,330. Es ist also ein wahres organisches Chlorür, welches in 100 Theilen besteht aus:

Chlor	—	—	—	25,75
organischer Substanz	74,25			
				<hr/> 100,00

Ich sage für diesen Augenblick ein Chlorür, denn später werden wir sehen, daß das Radical dieses Chlorürs nicht Meconin ist, wie man vermüthen könnte. Ich werde dies Radical später beschreiben, so wie auch das Chlorür, wovon ich hier weiter nichts mittheile.

Ich komme jetzt zu dem genaueren Studium dieser Materie, deren Reactionen auf verschiedene Körper so viele verschiedene Produkte erzeugten. Dieses Studium wurde für mich ein sehr wichtiger Punkt; es mußte mir, so zu sagen, die Geheimnisse der Affinitäten, welche ich im Lauf meiner Versuche beobachtet hatte, erklären; aber die Kenntniß des Verhältnisses ihrer Elemente half mir nicht viel bei der Erklärung aller beobachteten Erscheinungen.

Ich hoffte auch nach der Reaction, welche das Meconin auf das dreifach basische essigsäure Blei auszuüben scheint, dahin zu gelangen, seine Verbindungscapacität aufzufinden; drei Versuche aber, die ich zur Erreichung dieses Zwecks mit Sorgfalt anstellte, haben mich hinreichend überzeugt, daß das Blei durch das Meconin nur zufällig und mechanisch zurückgehalten und daß keine bestimmte und constante Verbindung gebildet war.

Ich behandelte 0,60 Grm. Meconin mit einer Lösung von basischem essigsäuren Blei, dessen Zusammensetzung mir vollkommen bekannt war; die Lösung der Substanz ging bei Anwendung der Wärme sehr gut vor sich und durch Erkalten krystallisirte 0,16 Grm. Substanz, welche nach der angestellten Analyse enthielten 0,045 Bleioxyd, in 100 = 39,13, die 4,06 Sauerstoff repräsentiren.

Bei einem andern Versuche mit 0,46 Grm. unter denselben Umständen krystallisirter Substanz, fand ich nur 0,0355 Bleioxyd, während ich nach dem Resultate des ersteren 0,116 hätte erhalten müssen. In beiden Versuchen versicherte ich mich über den Zustand des Oxydes durch dessen Reduction. Nach diesen nicht übereinstimmenden Resultaten muß man schließen, daß das Meconin sich nicht chemisch mit dem Bleioxyde verbindet, und daß man nothwendig zu einem andern Körper wird seine Zuflucht nehmen müssen, um zur Kenntniß seiner Verbindungscapacität zu gelangen.

Ich mußte demnach die Auflösung dieses wichtigen Problems aufgeben, und beschäftigte mich mit der Bestimmung der Bestandtheile des Meconins. Ich hätte gewünscht, bei diesen delicaten Versuchen wenigstens mit $\frac{1}{2}$ Grm. zu operiren; ich mußte aber Meconin genug zurückhalten, um es den berühmten Männern vorzulegen, welche zur Beurtheilung meiner Arbeit gewählt werden.

Schon im Eingange dieser Abhandlung habe ich angeführt, daß das Meconin keinen Stickstoff enthält; die Analyse desselben war daher sehr leicht. Ich will hier nicht die trocknen Resultate der letzten Analyse anführen, die ich für eine andere Arbeit über mehrere Substanzen von noch unbekannter Zusammensetzung zurückhalte; ich will nur erwähnen, daß ich bei jeder Analyse nur 0,100 Grm. Substanz anwandte, daß ich vier derselben mit verschiedenen Mengen Meconin anstellte, und daß alle, durch ihre große Uebereinstimmung, mir erlaubten, das Mittel anzunehmen, dessen Resultate sind:

Kohlenstoff . . . 60,247

Wasserstoff . . . 4,756

Sauerstoff . . . 34,997

Zahlen, welche 9 Atome Kohlenstoff, 9 Atome Wasserstoff und 4 Atome Sauerstoff correspondiren. Hiernach ist das Gewicht seines Atoms = 1142,102.

Die nach dieser Formel berechnete Analyse gibt beinahe dieselben Resultate des Versuchs, nämlich:

Kohlenstoff	. . .	60,234
Wasserstoff	. . .	4,742
Sauerstoff	. . .	35,023

Krystallinische Substanz, welche durch die Reaction der Salpetersäure auf das Meconin in der Wärme erhalten wurde.

Ich habe bemerkt, daß reine Salpetersäure, concentrirt oder mit Wasser verdünnt, durch ihre Einwirkung auf das Meconin, dasselbe in eine besondere Substanz umändert, die ich weiter zu untersuchen versprach. Von diesem Körper werde ich jetzt reden.

Behandelt man das Meconin mit Salpetersäure in der Wärme; und setzt man die Einwirkung bis zum völligen Verschwinden der Salpetersäure fort, so erhält man eine schmelzbare Substanz, die beim Erkalten krystallisirt; die Substanz enthält etwas Salpetersäure, die man durch Feuer nicht hätte verjagen können, ohne die organische Substanz zu zersetzen, um sie von diesem fremder Körper zu trennen, löste ich dies Produkt in kochendem destillirtem Wasser; diese Auflösung war hellgelb und schied durch Erkalten die Materie in Form schöner Krystalle ab. Durch Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren in dieser Flüssigkeit, erhielt man die Substanz völlig rein. Durch diese zweite Reinigung gelangte ich nicht dahin, die sehr langen nadelförmigen, sehr zerbrechlichen Krystalle völlig weiß darzustellen. Bei beiden Reinigungen stellte ich die Mutterlauge, die ich hatte krystallisiren lassen, bei Seite, aus Furcht, daß darin Spuren von freier Salpetersäure zurückgehalten seyen. Die Krystalle der ersteren Krystallisation enthielten, wie ich mich überzeugte,

weder freie noch gebundene Salpetersäure. Mit diesen letzteren stellte ich Versuche an, um zur Kenntniß dieser Substanz zu gelangen.

Im Zustande der Reinheit ist diese Substanz schwach gelblich und bildet lange zarte vierseitige Prismen mit vierseitiger Grundfläche, die kein Wasser gebunden enthalten.

Diese neue Substanz schmilzt bei 150° und verflüchtigt sich größtentheils bei 190° C.; der andere Theil trocknet bei dieser Temperatur aus und wird bei Erhöhung der Wärme zersetzt, unter Entwicklung eines Geruchs nach bittern Mandeln. Auf glühende Kohlen gebracht, verbrennt sie und verbreitet einen Geruch nach Weißdorn.

Sie ist im Wasser und im Alkohol löslich; diese letztere Flüssigkeit muß man stets anwenden, wenn man lange und schöne Krystalle erhalten will, nachdem man sie jedenfalls schon mittelst Wasser krystallisirt dargestellt hat.

Der Aether löst diese Substanz ebenfalls auf, und merkwürdiger Weise ist diese Auflösung völlig farblos, was nicht der Fall ist, wenn man zur Auflösung Wasser oder Alkohol anwendet; ein noch merkwürdigerer Umstand ist der, daß eine alkoholische Auflösung dieser Substanz durch Zusatz von einigen Tropfen Aether augenblicklich weiß wird. Diese gelbe Farbe erscheint also sehr flüchtig und unabhängig von der Hauptsubstanz.

Die concentrirten Säuren zersetzen diesen Körper nicht; sie lösen ihn bei einer gelinden Wärme auf und lassen ihn krystallisiren. Verdünnt man die Auflösung mit Wasser, so erscheint sie ungefärbt, wie die ätherische und es bilden sich lange glänzend weiße Prismen.

Kali, Natron und Ammoniak, wie auch alle Alkalien, lösen diesen neuen Körper mit großer Leichtigkeit auf; die Kali-Verbindung ist sehr löslich. Durch den Einfluß der Alkalien wird die oben erwähnte Farbe zum höchsten Grade,

bis zu dem Punkte, daß sie beinahe in die rothe übergeht, gesteigert. Ein Zusatz von Säure zu dem alkalischen Salze präcipitirt die Substanz mit ihren ursprünglichen Eigenschaften.

Nach allen diesen Eigenschaften nähert sich diese Substanz sehr den Säuren, um so mehr als ihre Reaction auf die vegetabilischen Tinkturen sauer ist; wirklich werden das Lackmus- und das Veilchenpapier durch diesen Körper, wie durch eine schwache Säure, geröthet.

Die Eisen- und Kupfersalze werden, die ersteren röthlich gelb und die letzteren zart grün gefällt; die von Braunstein, Kalk, Quecksilber, Gold, Blei werden durch diese neue Säure nicht zersetzt.

Die Menge, welche ich von dieser Substanz hatte, betrug 0,515 Grm. und war zu gering, um sie gehörig zu untersuchen und eine Elementar-Analyse damit anzustellen; jedoch wünschte ich das Verhältniß ihrer Elemente kennen zu lernen, da ich aber nur eine Analyse damit anstellen konnte, so theile ich sie nur nebst ihren möglichen Irrthümern mit, um so mehr, als diese Substanz Stickstoff enthält und in diesem Falle die Schwierigkeiten der Analyse bei weitem größer sind; jedenfalls war ich glücklich genug, ein Gas, welches nicht mit nitrosen Gase gemengt war, erhalten zu haben, ein Umstand, der bekanntlich sehr schwer zu erreichen ist. Nach meinen Resultaten ist die eben beschriebene Säure zusammengesetzt aus:

	Atome.		berechnetes Resultat.	
Kohlenstoff . .	49,76	. . 18	. . .	49,68
Stickstoff . . .	9,50	. . 3	. . .	9,57
Wasserstoff . .	4,78	. . 21	. . .	4,72
Sauerstoff . .	35,96	. . 10	. . .	36,06

Wahrlich, wenn ich glücklich genug war, die wirklichen Verhältnisse dieser Säure erhalten zu haben, so würden einige

Erscheinungen der Reaction, welche sie uns zeigte, sich jetzt erklären lassen; denn man kann diesen Körper ansehen als eine Verbindung von 3 Atomen Ammoniak und 3 Atomen Bernsteinsäure, deren Formel seyn würde $\text{Az}^3 \text{H}^9 + \text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{O}^9$, oder besser $3\text{Az} \text{H}^3 + 3\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^3$, und eine organische Substanz, deren Formel seyn würde $\text{C}^6 \text{O}^1$. Diese ist wahrscheinlich die gelbe flüchtige Substanz, welche im Aether und in den Säuren verschwindet, und die sich beim Einfluß der Alkalien entwickelt. Ohne Zweifel beruht es auch auf der Gegenwart des Ammoniak-Bisuccinats, welches die Formel anzeigt, daß die neue Säure so merklich auf die Eisensalze wirkt.

Aber ich wiederhole es, nichts ist problematischer als diese Hypothese, weil ich eine Analyse, die außerdem so viel Sorgfalt erfordert, nicht wiederholen konnte; da ich mir aber neue Mengen von Meconin bereiten werde, so hoffe ich der erste zu seyn, um durch neue sorgfältig angestellte und mehrmals wiederholte Versuche mit Mengen, welche mir erlauben werden, die Wahrheit zu entschleiern, diese theoretischen Speculationen zu verwerfen oder zu bestätigen. Ich werde auch meine neuen Versuche abwarten, um diese mir neu scheinende Säure auch mit einen besondern Namen zu bezeichnen.

Krystallinisches Produkt, erhalten durch die Reaction des Chlors auf das Meconin.

Wir haben oben gesehen, daß wenn man einen Strom von trockenem Chlor über geschmolzenes Meconin leitete, man eine röthlich-gelbe krystallinische Substanz erhielt, die wir zusammengesetzt fanden aus: 25,75 Chlor und 74,25 organischer Substanz; diese Verbindung und deren Radical wird der Gegenstand dieses kurzen Paragraphen seyn.

Dieser krystallinische Körper ist beinahe unlöslich im Wasser; wenig löslich im Schwefeläther; kochender Alkohol von 36° löst ihn sehr leicht, indessen einmal gelöst, krystallisirt er nur durch Abbrauchen der Flüssigkeit und nicht durch ihr Erkalten; man muß deshalb die langsame Wirkung des Lösungsmittels dem Aggregatzustande zuschreiben, worin sich das Chlorür findet. Aus der sich selbst überlassenen alkoholischen Lösung scheiden sich körnige Krystalle ohne bestimmbare Form, selbst mittelst des besten Microscops. Die sorgfältig gesammelten und gewogenen Krystalle zeigten bis auf einige Tausendtheilchen die Menge des gelösten Chlorürs, welche 0,330 Grm. betrug.

Der erhaltene körnige Niederschlag findet sich durch eine gelbe Substanz verunreinigt, die durch kalten Alkohol von 38° leicht zu entfernen ist und durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels erhalten werden kann. Diese gelbliche Substanz ist nicht krystallisirbar, unlöslich im Wasser, löslich im Aether in allen Verhältnissen, klebt an den Fingern und zeigt alle physischen Eigenschaften eines weichen Harzes. Sie besteht aus einer organischen Substanz und fast allem Chlor des im ersten Versuche erhaltenen Chlorürs.

Die Krystalle (von diesem harzigen und weil er keine geometrische Form zeigt, wenig wichtigen Körper gereinigt) sind weiß, schmecken scharf und sauer, lösen sich sehr wenig im Wasser, sind löslich im Aether und Alkohol, kommen bei 125° C. zum Schmelzen, verflüchtigen sich zwischen 190° und 192°, verbreiten, auf glühende Kohlen geworfen, einen weißen Rauch ohne Flamme, der mit einem, dem des Iasmins ähnlichen, Geruch begleitet ist. Sie enthalten:

Chlor — — — 5,43

organische Substanz 94,57

In einer Probirröhre erhitzt, schmilzt diese Verbindung, erhält eine gelbliche Farbe und krystallisirt bei Verminderung

der Wärme. Bis zu 192° erhitzt, erhebt sie sich längs der Röhrenwände und kann also in Form einer krystallisirbaren gelben Flüssigkeit destillirt werden. Bei dieser Operation verbrennt ein geringer Theil der Substanz, welcher saure Produkte entwickelt und am Boden der Röhre, welche zum Versuche dient, Spuren von Kohle ablagert.

In schwachem Alkohol gelöst, und mit Silberoxyd behandelt, tritt sie diesem ihr Chlor ab, scheidet man durch Filtriren das Silberoxyd und das gebildete Chlorür ab, und unterwirft man die Flüssigkeit der Krystallisation, so erhält man eine weiße perlmutterartige Substanz, in Form von Blättchen, welche sich im Aether auflösen und durch Krystallisation in dieser Flüssigkeit die Form sehr kurzer vierseitiger Prismen annehmen, deren Grundfläche mir quadratisch erschien.

Bei einer Temperatur von 160° C. schmilzt diese Materie und verflüchtigt sich bei 165° , wobei ein geringer Rückstand von Kohle zurückbleibt. Sie ist das Radical des Chlorürs, welches folgende Eigenschaften besitzt:

Sie reagirt sehr sauer auf Lackmuspapier, präcipitirt die auflöslichen Blei- und Kupfersalze, trübt nicht die Silber-, Eisen-, Kalk- und Quecksilbersalze.

Die Schwefelsäure und die Salzsäure verändern sie nicht; die Salpetersäure zersetzt sie, scheint sie aber nicht in Oxalsäure umzubilden.

Kochender Alkohol und Aether lösen diesen Körper auf, scheiden ihn durch Erkalten oder durch Abdunsten in Form der oben erwähnten kleinen, sehr kurzen, Prismen wieder ab.

Kochendes Wasser löst dieses Produkt ebenso gut und läßt es auch Erkalten in Form dünner und langer, völlig weißer Nadeln, die unter dem Microscop vierseitig erscheinen, krystallisiren.

Nach dem Widerstande, welchen dieser Körper der energischen Wirkung der starken Säuren zeigte, glaubte ich mit Benzoëssäure zu tänn zu haben, obgleich sie gegen die Eisensalze unwirksam war; sorgfältig angestellte vergleichende Versuche aber verpflichteten mich, obgleich ich ungern die schon so große Anzahl der vegetabilischen unmittelbaren Bestandtheile vermehre, diesen Körper für eine wirklich neue Säure zu halten, der ich den Namen Mechlorsäure (*acide mechlorique*) gebe, gebildet aus dem Namen der beiden Körper, wodurch sie erzeugt ist.

Extraction des Meconins.

Das Meconin ist im Opium in geringer Menge vorhanden. Auch ist es keineswegs, wie man glauben sollte, das schönste und theuerste Opium, welches sich am besten zur Abscheidung dieser Substanz eignet, sondern mir schien immer das im Handel unter dem Namen Smyrnaisches Opium existirende, am geeignetsten dazu.

Hat man sich eine gewisse Menge von diesem eingedickten Saft verschafft, so behandelt man es in klein geschnittenen Stücken mit kaltem Wasser, bis sich dieses nicht mehr merklich färbt; filtrirt die Auflösungen, raucht sie bis zu einer Consistenz von 8° Baumé ab und setzt darauf, mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht, verdünntes Ammoniak hinzu, bis kein Niederschlag mehr erscheint. Der bekanntlich sehr zusammengesetzte Niederschlag enthält viel Morphin und wenig Narcotin; man scheidet nach ein- oder zweitägiger Ruhe den gebildeten Niederschlag durch Decantiren ab, wäscht ihn mit Wasser aus, bis dieses ungefärbt abläuft. Diese Abwaschflüssigkeiten werden mit dem ammoniakalischen, woraus der beträchtliche Morphin Niederschlag gefällt ist, vereinigt, man raucht sie bei gelinder Wärme bis zur Syrups-Consistenz ab und stellt sie an einen kühlen Ort 14 Tage bis 3 Wochen

hindurch ruhig hin, während dieser Ruhe bildet sich eine Zusammenhäufung von körnigen Krystallen, deren Oberfläche mit einer oft sehr dicken Kruste aus schönen Krystallen bedeckt ist; jetzt gießt man die Flüssigkeit ab, gibt die Krystalle zum Abtropfen auf Leinwand, preßt sie mittelst einer Presse aus und trocknet sie darauf bei einer gelinden Wärme.

Die so erhaltene Masse ist bräunlich; öfters und vorzüglich wenn man zwei oder dreimal auswäscht, hat sie eine gelbliche Farbe und zeigt nadelförmige Krystalle. In diesem Zustande ist die Masse sehr zusammengesetzt, und außer Meconin enthält sie Meconate und andere Substanzen, welche Pelletier in seiner schönen Abhandlung über das Opium bezeichnet hat. Um das Meconin daraus abzuschneiden, behandelt man sie kochend mit Alkohol von 36°, bis diese Flüssigkeit nicht mehr merklich auf die Masse zu wirken scheint; man vereinigt die alkoholischen Flüssigkeiten und destillirt ungefähr $\frac{2}{3}$ ab und gibt den Rückstand in ein passendes Gefäß, worauf sich durch Erkalten ein krystallinischer Bodensatz bildet; man preßt die erhaltenen Krystalle aus und concentrirt die Mutterlaugen, um diese krystallinische Substanz völlig abzuschneiden.

Die durch dieses Verfahren erhaltenen Krystalle sind noch nicht sehr rein, sie enthalten Meconate, Meconin und eine große Menge färbender Substanz; um sie zu reinigen, gibt man sie in einen Ballon von Glas mit hinreichendem Wasser, um sie in der Wärme aufzulösen; so wie diese Flüssigkeit einwirkt, färbt sie sich, und wenn die krystallinische Masse Meconin enthält, sieht man beim Kochen des Wassers eine Substanz, wie Fett, sich an die Wände des Ballons anlegen. Oft, wenn das Meconin in großer Menge darin enthalten ist, bildet diese Substanz einen öligten Kuchen auf dem Boden des Gefäßes; wird diese ölige Substanz bei vollem Kochen des Wassers nicht aufgelöst, so muß man die Menge des

Lösungsmittels bis zum völligen Verschwinden dieser Substanz vermehren; nur alsdann setzt man Thierkohle zu, um die Flüssigkeit zu entfärben und filtrirt sie darauf durch Josephpapier. Die Auflösung läuft nicht völlig farblos durch, die Krystalle aber sind beinahe weiß. Man läßt diese auf Leinen abtropfen und concentrirt die Mutterlauge, um auf's Neue Krystalle zu erhalten, die man nach schwachem Auspressen mit den ersteren vereinigt.

Die bei diesen letzteren Behandlungen erhaltenen Krystalle sind nicht homogen; sie enthalten oft und fast immer Meconate, gemengt mit Meconin; oder auch diese letztere Substanz vereint mit Narcein und oft endlich diese drei Körper zusammen. Ich habe bemerkt, daß, wenn die Meconate häufig in der Masse sind, man äußerst wenig Meconin darin findet, und daß dieses im letzteren Falle dem Beobachter sehr oft entslüpft, so daß man beinahe vermuthen könnte, daß das Meconin auf Kosten der Meconsäure sich bildet. Da aber die Meconsäure wohl bekannt ist, so scheint es nicht wahrscheinlich, daß eine solche Metamorphose existire. In allen Fällen muß man diese Krystalle einer Reinigung unterwerfen, um sie von einander zu isoliren; dazu ist es hinreichend, das erhaltene Produkt mit Schwefeläther kochend zu behandeln, zu filtriren und die ätherische Auflösung einer freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Der Aether löst absolut nur das Meconin auf und man erhält dies durch Erkalten und Verdunsten. Man braucht nicht das völlige Verschwinden des Aethers abzuwarten, um die Krystalle zu sammeln, denn das Meconin zeigt, daß, in welcher Flüssigkeit es auch gelöst ist, wenn es anfängt zu krystallisiren, es sich fast völlig ausscheidet, so daß nur wenig davon in der Flüssigkeit zurückbleibt.

In diesem Zustande kann man das Meconin als völlig rein ansehen; es zeigt alle die oben bezeichneten Eigenschaften

und es kann nicht mit der Substanz vereinigt werden, die der Aether zurückliefs, und die durch Behandlung mit Wasser oder Alkohol hinreichend als die, von Pelletier unter dem Namen Narcein bezeichnete Substanz erkannt werden kann.

Das Meconin findet sich nicht immer gänzlich in den ammoniakalischen Flüssigkeiten, woraus das Morphin abgetrennt ist; sehr oft findet es sich mit diesem zugleich niedergeschlagen und wenn man dieses Morphin nicht hinreichend aussüfst, so bleibt es dabei zurück und begleitet dasselbe bei allen folgenden Behandlungen; in diesem kostbaren Produkte machte ich die erste Entdeckung des Meconins.

Diese beiden vereinten Körper kann man mit der grössten Leichtigkeit und ohne den zur Darstellung des Morphins zu befolgenden Weg zu unterbrechen, von einander sondern. Man behandelt den rohen Morphin-Niederschlag kochend mit Alkohol von 36° bis dieser auf den Rückstand nicht mehr wirkt, und läfst darauf krystallisiren; das Morphin krystallisirt, nur von etwas Narcotin begleitet, und das Meconin bleibt in der Mutterlauge zurück; man destillirt diese Laugen bis zur Hälfte ab, um noch viel Morphin abzuschneiden, welches man mit dem ersteren vereinigen kann; bei dieser zweiten Krystallisation hält das, noch nicht völlig weisse, Morphin nichts von der schwärzlichten und fetten Farbe zurück, welche der überstehende Alkohol enthält. Man concentrirt auf's Neue die alkoholische Flüssigkeit, welche mehr und mehr schwächer wird, und überläßt sie einer dritten Destillation; dieses Mal aber setzt man die erhaltenen sehr braunen Krystalle bei Seite, um sie mit denen durch eine vierte Krystallisation erhaltenen zu vereinigen, wenn man diese vorzunehmen für passend hält, und behandelt alsdann mit Aether, welcher das Meconin und das Narcotin auflöst, welche man durch Abdunsten des Aethers erhalten kann. Das Produkt ist, wie sich voraussehen liefs, sehr gefärbt und erfordert eine neue Reini-

gung, die sich durch Behandlung des Ganzen mit kochendem Wasser und Filtriren der Lösung durch Thierkohle mit der größten Leichtigkeit ausführen läßt; das Wasser löst nun das Meconin mit etwas Farbstoff auf und wirkt nicht auf das Narcotin. Durch Abrauchen der Flüssigkeit erhält man das Meconin, welches man durch eine zweite Behandlung mit Aether völlig rein und krystallinisch darstellen kann.

Ich habe hier angenommen, daß man wenigstens zwölf Pfund Opium verwendet und ich habe das Verfahren beschrieben, welches man in einer Fabrik befolgen kann; denn diese Substanz findet sich in so geringer Menge im Opium, daß man sie in einigen Unzen desselben vergebens suchen würde; ich sage, daß sie selten ist, weil ich davon stets sehr wenig erhalten habe; dies rührt aber von der beträchtlichen Menge der extractivartigen Substanz her, welche sich im Opium findet und sie hartnäckig einschließt, denn wahrscheinlich ist sie in größerer Menge darin enthalten.

Das Mittel aus allen von mir angestellten Versuchen, um diese Substanz zu erhalten, ist ungefähr 0,500 Grm. aus einem Kilogramm Opium; man begreift jetzt, wie leicht man diese Substanz verlieren kann, wenn man nur in dem Verfahren und in der Sorgfalt etwas nachlässig ist. Diese Schwierigkeit der Darstellung dieser Substanz hat mich auch veranlaßt, in die kleinsten Details einzugehen, welche vielleicht den Leser ermüden können, die ihm aber, wie ich glaube, für die Darstellung des Meconins von großem Nutzen seyn werden.
