

Die Eigenschaft der Citronensäure mit Kalk, Baryt und andern Basen unter gewissen Umständen auflösliche Verbindungen zu bilden, die beim Kochen augenblicklich zersetzt werden, indem sich ein unauflösliches Salz niederschlägt, ohne daß immer ein saures gelöst bleibt, scheint bei immer weitergehenden Vergleichen dieser Salze mit den äpfelsauren, noch manche Entdeckung zu versprechen.

Neue Versuche über Opium;

von

Pelletier. *)

Erster Theil. **)

Ein Kilogramm brüchiges smyrnaisches Opium wurde zerschnitten und zu vier wiederholten Malen jedesmal mit zwei Kilogrammen destillirtem Wasser macerirt. Die vereinten und filtrirten Flüssigkeiten wurden mit der größten Sorgfalt zu einem festen Extract abgeraucht.

Das Opium war hierdurch in zwei Theile getheilt, wovon der eine, das Extract, im Wasser löslich, der andere, das Opium-Mark, darin unlöslich ist. Das Verhältniß zwischen dem Mark und dem Extract ist in allem Opium verschieden, wir fanden es nie über 12 zu 4.

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 240.

**) Dieser Abhandlung geht eine Geschichte des Opiums voraus, da wir die dieselbe betreffenden Thatsachen bei unsern Lesern als bekannt voraussetzen, so haben wir diese nicht mit aufgenommen. Eine vorläufige Notiz von den neueren im Opium gefundenen Substanzen ist bereits im 2. und 3. Bande S. 272. 121. dieser Annalen abgedruckt. d. R.

Das Opium-Extract.

Dieses wurde wieder in destillirtem Wasser aufgelöst, wobei eine glänzende und wie krystallinische Substanz zurückblieb, die gewaschen, getrocknet und im Alkohol gelöst, in platten, perlmutterartigen Prismen krystallisirte und Narcotin ohne Spuren von Morphin waren. Durch eine solche Behandlung des Opium-Extracts hat Derosne zum ersten Mal das Narcotin erhalten. Wir werden später sehen, daß der größte Theil des im Opium enthaltenen Narcotins im Mark zurückbleibt.

Die Lösung des Opium-Extracts, woraus man auf diese Weise das Narcotin, wenn auch nicht völlig, doch wenigstens größtentheils abgeschieden hatte, wurde bis zu 100° erwärmt, worauf man Ammoniak zutropfelte, dessen erste Tropfen einen Niederschlag hervorbrachten, welcher sich in der Flüssigkeit sogleich wieder auflöste; man setzte deshalb einen Ueberschuß von Ammoniak hinzu, um sicher zu seyn, alles Morphinsalz zu zersetzen; da aber das Morphin im Ammoniak sich leicht auflöst, so wurde die Flüssigkeit zehn Minuten lang gekocht, um allen Ueberschuß des Alkali's möglichst zu verjagen. Beim langsamen Erkalten schied sich das Morphin im krystallinischen Zustande aus. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit hatte sich eine Kruste von Morphin gebildet, eingehüllt in eine, dem Anscheine nach, resinöse Materie.

Filtrirt man die mit dem Ueberschuß von Ammoniak versetzte Opiumlösung kochend heiß, so krystallisirt aus der hell abgelaufenen Flüssigkeit durch Erkalten eine sehr beträchtliche Menge Morphin, größer, als die geringe Löslichkeit des Morphins im Wasser sie vermuthen ließ. Diese Thatsache läßt sich durch eine Beobachtung von Buisson, die meine Versuche bestätigen, erklären, daß nämlich bei der Siedhitze das Morphin die Ammoniaksalze zum Theil zer-

setzt und damit Tripelsalze bildet, welche unter dem Einfluß von Ammoniak und der Cohäsionskraft durch das Erkalten selbst wieder zersetzt werden.

Das aus der kochend heifs filtrirten Flüssigkeit auskrystallisirte Morphin ist bereits sehr schön, das auf dem Filter zurückgebliebene hingegen ist schwarz und mit vieler resinoidischer Substanz gemengt. Das aus der wässerigen Lösung durch Ammoniak abgeschiedene Morphin ist noch lange nicht rein; behandelt man dasselbe mit Schwefeläther, so färbt sich dieser gelb und hinterläßt nach freiwilligem Verdunsten eine ölichte Substanz mit Krystallen von Narcotin und einer Substanz, worüber wir später unter dem Namen Meconin handeln werden.

Die Mittel, das Morphin zu reinigen, sind bekannt; man löst dasselbe mehrmals in kochendem Alkohol, dem etwas Thierkohle zugesetzt ist, und läßt krystallisiren; reibt es darauf zum feinsten Pulver und behandelt dies mit Schwefeläther, welcher das Narcotin auflöst. Jedoch ist es sehr schwer, auf diese Weise völlig Narcotin-freies Morphin zu erhalten. Ich ziehe es vor, das Morphin durch Auflösen in Schwefelsäure in ein Sulfat umzubilden, welches leicht krystallisirt. Auf diese Weise scheidet man das Narcotin völlig ab; denn setzt man keinen Ueberschuß von Säure zu, so bleibt das Narcotin ungelöst, und ist es durch überschüssige Säure aufgelöst, so bleibt es, als unkrystallisirbar, in der Mutterlauge zurück. Zur Abscheidung des Morphins aus dem Sulfat wendet man vortheilhaft die Bittererde an. Die schwefelsaure Bittererde wird durch das Aussüßen weggenommen und das Morphin von der überschüssigen Bittererde durch Alkohol gesondert.

Nach Abscheidung des größten Theils des in der Opiumlösung enthaltenen Morphins mittelst Ammoniak concentrirt man die Flüssigkeit bis zur Hälfte ihres Volums. Durch

vollständiges Erkalten scheidet sich noch eine gewisse Menge Morphin ab, welches nach einer der obigen Methoden gereinigt werden muß. Die Flüssigkeit, woraus das Morphin abgeschieden ist, gab durch Zusatz von Barytwasser sogleich einen neuen Niederschlag, ähnlich dem, aus welchem Seguin die Opiumsäure abgeschieden hat. Sertürner erhielt bei Anwendung von salzsaurem Baryt einen Niederschlag von derselben Natur.

Um die mit dem Baryt verbundene Meconsäure abzuscheiden, schreiben Sertürner und Robiquet vor, den Niederschlag mit destillirtem Wasser abzuwaschen und durch einen geringen Ueberschuß von mit Wasser verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, welche sich mit dem Baryt verbindet. Durch vorsichtiges Abrauchen der Flüssigkeiten und Erkalten erhält man krystallisirte Meconsäure, die man durch Waschen mit wenig kaltem Wasser reinigt, und bei gelinder Wärme austrocknet; man kann sie alsdann durch vorsichtiges Erhitzen in einem Glasretörtchen sublimiren.

Dieser Methode fügte ich nur eine einzige Modification hinzu, die ich aber für wichtig halte. Ich behandelte nämlich den meconsauren Baryt vor der Zersetzung mittelst Schwefelsäure mehrmals mit kochendem Alkohol. Hierdurch wurde der meconsaure Baryt von einem braunen Farbstoff befreit, welcher sonst mit der Meconsäure zurückbleiben und ihrer Krystallisation hinderlich seyn würde. Man darf auch nicht zu viel Schwefelsäure zusetzen, weil diese im Moment der Concentration der Flüssigkeiten auf die Meconsäure wirkt und sie verkohlt. Ich glaube eben so wenig, daß man die Meconsäure sublimiren müsse, weil die sublimirte Säure der nicht sublimirten nicht völlig gleich zu seyn scheint. *)

Die Auflösung des Opium-Extracts, woraus ich drei krystallisirbare Bestandtheile, das Narcotin, das Morphin und

*) Vgl. hierüber Robiquet in dem vorhergehenden Heft S. 91. ff. d. R.

die Meconsäure abgeschieden hatte, wurde mit basischem kohlensaurem Ammoniak behandelt, um den überschüssig zugesetzten Baryt abzuscheiden. Nach dem Verflüchtigen des Ueberschusses vom basischen kohlensauren Ammoniak durch Erhitzen der Flüssigkeit wurde dieser bis zur Consistenz eines dicken Syrups abgeraucht und an einem kühlen Orte mehrere Tage hingestellt, worauf sie eine pulpöse Masse bildete, auf deren Oberfläche man Krystalle bemerkte. Die pulpöse Masse wurde zum Abtröpfeln hingestellt und darauf zwischen Leinwand stark ausgepreßt. In diesem Zustande wurde sie mit Alkohol von 40° kochend behandelt, welcher sie zum Theil auflöste; es blieb nur eine schwarze schleimige Substanz zurück, auf die wir später zurückkommen werden.

Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden durch Destillation zu einem kleinen Volumen zurückgeführt; nach dem Erkalten erhielt ich eine krystallinische Substanz, die sich durch mehrmaliges Auflösen und Krystallisiren bis zu einer glänzenden Weisse leicht reinigen liefs. Diese Substanz, die ich durch ihre Leichtlöslichkeit in kochendem Wasser als eine völlig neue erkannte, konnte durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren sehr leicht gereinigt werden und durch Behandlung mit gereinigter Thierkohle erhielt man sie sehr leicht weifs. Ich habe dieser Substanz den Namen Narcein gegeben, sie wird in dem zweiten Theile dieser Abhandlung der Gegenstand eines besondern Paragraphen seyn, in welchem ich durch Anführung ihrer Eigenschaften zeigen werde, dafs sie vom Morphin, Narcotin und von einer dritten krystallinischen Substanz, welche mein Freund Couërbe entdeckt und mit dem Namen Meconin bezeichnet hat, wesentlich verschieden ist.

Ich will hier von dieser letzteren Substanz reden, welche stets das Narcein begleitet, mit ihm krystallisirt und sich in den Mutterlaugen, welche diese Krystalle erzeugt haben, findet.

Da das Meconin im Aether auflöslich ist, so kann man diese beiden Substanzen, wenn sie zugleich krystallisiren, leicht von einander isoliren. Couërbe, welcher 1830 als Vorsteher meiner Fabrik von chemischen Präparaten, mit beträchtlichen Massen Opium zur Abscheidung des Morphins operirte, erhielt bei Behandlung der, in der Fabrik mit dem Namen fette Materie von Morphin bezeichneten Substanz mit Aether zum ersten Mal das Meconin. Nach diesen Daten war es natürlich, in den Mutterlaugen des Narceins das Meconin zu suchen; wir behandelten diese Mutterlaugen und diejenigen, welche die pulpöse Substanz gebildet hatte, mit Schwefeläther. Der Aether färbte sich stark gelb; abgeraucht lieferte er Krystalle, die auf der fetten Substanz aufgelagert waren. Diese Krystalle sind Meconin, das man durch eine zweite Krystallisation weiß darstellen kann; um aber von seiner Reinheit versichert zu seyn, muß man dasselbe mit kochendem Wasser behandeln, worin es löslich ist, die fette Substanz und etwas Narcotin bleiben ungelöst zurück. Man kann darauf das Narcotin durch Salzsäure von der fetten Substanz abscheiden.

Das Meconin besitzt sehr ausgezeichnete chemische Eigenschaften und verdiente wohl, der Gegenstand eines besondern Artikels in dem zweiten Theile dieser Abhandlung zu werden, wenn ich es nicht für angemessener hielt, die Untersuchung Hrn. Couërbe völlig zu überlassen, welcher in diesem Augenblick mit dieser Arbeit beschäftigt ist, und sie nächstens der Akademie vorlegen wird.

Wenn aber auch das Meconin von dem Morphin, vom Narcotin und Narcein völlig verschieden ist, so scheint es mir doch mit der von Dublanc d. j. im Opium gefundenen eigenthümlichen Substanz identisch zu seyn, welche den Gegenstand einer Abhandlung ausmacht, die dieser geschickte Apotheker 1826. der königlichen Akademie der Medicin vor-

gelegt und in den *Annales de Physique et de Chimie* mitgetheilt hat.

Es ist dies nicht das erste Mal, daß dieselbe Substanz durch zwei einander fremde Chemiker entdeckt worden ist. Ich kann jedenfalls versichern, daß Couërbe die Abhandlung von Dublanc d. j. nicht kannte; was mich betrifft, so werde ich mich hier darauf beschränken, die Existenz des Meconins als unmittelbaren Bestandtheil zu bestätigen und seine Gewinnung mit dem regelmäßigen Gange verknüpfen, den ich der Analyse des Opiums aufzudrücken gesucht hatte *).

Ich werde aber in dem zweiten Theile meiner Abhandlung von dem Meconin nur reden, um es mit dem Narcein zu vergleichen und zu zeigen, daß es von diesem letzteren völlig verschieden ist.

Im Verfolg der Analyse des im Wasser löslichen Theils vom Opium, aus welchem ich schon Narcotin, Morphin, Meconin, Narcein und Meconsäure abgeschieden hatte, blieb mir noch die Untersuchung der schwarzen viskösen Substanz übrig, aus welcher der Aether das Narcein ausgezogen hatte. Diese Substanz hinterläßt beim Auflösen im Wasser einen unlöslichen Rückstand, welcher dem Opium-Mark analog war. Dieser an sich unlösliche Theil kann als aufgelöst durch die übrigen Bestandtheile des Opiums betrachtet werden; wir fügten ihn dem Opium-Mark zu, nachdem wir uns mit den letzten Partien des auflöslichen Theils beschäftigt hatten, welcher sich jetzt auf die schwarze zähe im Wasser lösliche Substanz reducirte. Diese Substanz schien insbesondere eine Materie mit sauren Eigenschaften zu enthalten, sich nämlich mit salzföhrigen Basen zu verbinden und gewisse Metallsalze zu fällen. Diese saure Materie ist von einer braunen Substanz eingehüllt, welche sie in allen ihren Verbindungen begleitet;

*) Vergl. Dublanc im B. III. 121. dieser Annalen:

es ist selbst schwer zu entscheiden, ob nicht diese braune Substanz die Säure-Function besitzt. Wie dem auch sey, so ist diese Substanz noch von einer gummigten Materie und mehr oder weniger von den verschiedenen im Opium schon bezeichneten Substanzen eingehüllt. Um sie in einem der Reinheit mehr genäherten Zustande zu erhalten, füllten wir sie durch ein Bleisalz. Nach Abscheidung einer in Alkohol unlöslichen gummigten Substanz wurde der Niederschlag ausgesüßt und mit Schwefelwasserstoff behandelt; die Flüssigkeit wurde nicht nur wieder sauer, sondern war noch sehr gefärbt. Ich werde auf diese Substanz am Ende des zweiten Theils dieser Arbeit zurückkommen.

Uebrigens werde ich mich nicht über diese Säure aussprechen, ehe ich sie nicht weiß, krystallisirt oder flüchtig, oder endlich mit charakteristischen Eigenschaften werde erhalten haben.

Untersuchung des Opium-Marks.

Bekanntlich erhält man durch direkte Behandlung des Opiums mit Schwefeläther eine Tinktur, die nach freiwilligem Verdunsten drei Substanzen zurückläßt, welche man, wiewohl unvollständig, mechanisch von einander scheiden kann. Die erste ist das Narcotin, die zweite eine Art ölichter Substanz, und die dritte ist die von Bobiquet mit dem Namen Cautchuc belegte. Das auf gleiche Weise behandelte Opium-Mark gibt dieselben Produkte. Ich habe jedoch diesen Weg nicht befolgt, weil die so erhaltenen Substanzen stets mit einander verunreinigt waren.

Das Opium-Mark wurde mit Alkohol von 36° bei gelinder Wärme, die nicht den Hochpunkt erreichte, völlig ausgezogen, und die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten filtrirt. Da die Cautchuc benannte Substanz, wie mir der Versuch zeigte, im heißen Alkohol kaum etwas löslich war, das Auf-

gelöste durch Erkalten aber sich wieder abschied, so ließ ich vorläufig das Cautchuc bei dem Mark.

Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden zu $\frac{3}{4}$ abdestillirt, durch Erkalten gaben sie eine große Menge Narcotin. Die zu wässrig gewordenen alkoholischen Mutterlaugen wurden im Wasserbade bis zur Trockne abgeraucht; der Rückstand gab durch Behandlung mit kochendem Alkohol von 36° und Erkalten noch Narcotin. Wie durch dasselbe wiederholte Verfahren kein Narcotin mehr erhalten wurde, wurde der Rückstand, welcher eine weiche, fettige, schwärzlich braune Masse darstellte, mehrmals mit kochendem Wasser behandelt; die ersteren Flüssigkeiten waren stark schwärzlich braun gefärbt, die letzteren ungefärbt. Diese Flüssigkeiten gaben beim Abrauchen auf ihrer Oberfläche Krystalle, welche, so wie sie entstanden, mit einer Silberplatte, die wie ein Schaumlöffel durchlöchert war, weggenommen wurden. Der Rückstand nach dem Abrauchen war ein Extractivstoff, welcher alle Eigenschaften des gummösen Opium-Extractes besaß; die Krystalle waren Narcotin.

Das Opium-Mark hatte also ungeachtet des zahlreichen wiederholten Auswaschens dennoch etwas Extractivstoff zurückgehalten, welches beweist, daß nach erschöpfter Wirkung eines Auflösungsmittels auf eine vegetabilische Substanz dasselbe Agens von neuem angewandt werden muß, wenn gewisse Stoffe, die durch ihre Masse dessen Wirkung verhindern, durch nachfolgend angewandte Lösungsmittel entfernt sind.

Die auf diese Weise von den Extractivstoff-Theilen gereinigte fette Substanz löste sich völlig in Alkohol, selbst von 40° auf. Ich muß hier eine Beobachtung anführen, die für Chemiker, welche sich mit Analysen vegetabilischer Körper beschäftigen, nicht ohne Interesse seyn wird. Bevor ich bemerkt hatte, daß die fette Substanz Opium-Extract zurück-

hielt, welches man durch wiederholtes Abwaschen mit kochendem Wasser, vorzüglich nachdem sie zwei oder dreimal in schwachem Alkohol zur Erneuerung ihrer Oberfläche aufgelöst war, abscheiden konnte, glaubte ich, sie der Wirkung von Alkohol von 40° kochend aussetzen zu müssen; da sich nun durch Erkalten eine scheinbar resinöse Substanz absonderte, während ich durch Abrauchen der kalt filtrirten Flüssigkeiten eine in kaltem Alkohol lösliche resinöse Substanz erhielt, wurde ich zur Annahme zweier Harze im Opium geführt, obgleich es doch nur eine Substanz gibt, der man diesen Namen geben könnte, wie man später sehen wird. Ich hatte also ein Gemenge, oder eine unbestimmte Verbindung der fetten Substanz mit Opium-Extract für ein besonderes durch seine Unlöslichkeit in kaltem absoluten Alkohol charakterisirtes Harz gehalten. Ich komme jetzt zu der fetten, vom Extractivstoff gereinigten Substanz zurück. Diese Substanz sonderte sich bei Behandlung mit Schwefeläther in zwei Theile, wovon der eine sich in Aether auflöst und der andere spröde, braune, geschmacklose Theil, wie ich im zweiten Theile dieser Abhandlung zeigen werde, das wahre Opiumharz ist, welches man bisher nicht isolirt und mit dem Cautchouc und mit der ölichten Substanz vermenget hatte; diese hier erhält man durch freiwilliges Verdunsten des Aethers. Diese wirklich ölichte Substanz ist weich und beinahe flüssig, löst sich in Alkohol und in Oelen; ihr Geschmack ist scharf und brennend, welcher eine gewisse Wirkung derselben auf den thierischen Körper vermuthen läßt. Wir werden auf diese Substanz zurückkommen. Da sie stets noch Narcotin zurückhält, welches die im Aether löslichen Substanzen begleitet, und das wir nicht völlig durch Krystallisation in Alkohol abscheiden konnten, so muß man, um die fette Substanz völlig davon zu reinigen, diese mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser behandeln, worin sich das Narcotin auflöst,

während die fette Substanz völlig gereinigt von diesem Stoffe auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt.

Der Theil des Opium-Marks, dem der Alkohol nichts mehr entzog, wurde der Einwirkung des Aethers ausgesetzt, welcher sich stark färbte; es bedurfte wiederholter Behandlungen, um dieses Mark zu erschöpfen und ihm alles im Aether Auflöslliche zu entziehen. Durch freiwilliges Verdunsten des Aethers erhielt ich eine braune und sehr elastische Substanz, das Cautchuc Robiquet's. Durch Behandlung mit kochendem Alkohol konnte ich daraus noch eine gewisse Menge der ölichten Substanz und etwas Narcotin abscheiden; sie war darauf viel fester, hing weniger an den Fingern an, und glich völlig, wenigstens durch ihre physischen Charaktere, dem wahren Cautchuc. Im zweiten Theile dieser Abhandlung werde ich eine comparative Untersuchung mit dem käuflichen Cautchuc, und eine Elementar-Analyse mittheilen.

Obleich es nicht mein Plan ist, die Eigenschaften der unmittelbaren Bestandtheile des Opiums, so wie ich sie erhielt, anzuführen, wodurch der Gang der Analyse unterbrochen würde, so glaube ich jedoch hier bemerken zu müssen, daß die aus dem Opium-Mark durch Alkohol und Aether abgeschiedenen Substanzen schon dadurch von einander verschieden sind, daß das Harz im Alkohol löslich und im Aether unlöslich; daß das Cautchuc im Aether löslich und im Alkohol unlöslich und daß die ölichte Substanz im Aether und im Alkohol löslich ist.

Das durch Alkohol und Aether erschöpfte Opium-Mark wurde mit Steinöl behandelt, wodurch aber nichts aufgelöst wurde. Läßt man das Steinöl vor dem Aether auf das Opium-Mark wirken, so löst es Cautchuc daraus auf. Zur Abscheidung des Cautchucs wendet man jedoch besser den Aether an, weil das Steinöl dem Cautchuc zu sehr anhängt und dieses stets eine gewisse Menge davon zurückhält.

Nach allen diesen Operationen war das Opium-Mark auf ein sehr geringes Volumen zurückgeführt. Da es noch nicht der Einwirkung des kochenden Wassers ausgesetzt war, und ich mich überzeugen wollte, ob, wie Seguin angegeben hat, eine stärkmehlartige Substanz darin enthalten sey, so ließ ich es mit destillirtem Wasser kochen; das Wasser wurde schäumend und schwach opalisirend; es trübte sich leicht durch Alkohol und durch basisches essigsaures Blei, erhielt aber durch Jodtinktur, oder durch hydriodsaures Kali und Chlor keine blaue Farbe. Es war also kein Stärkmehl darin enthalten und die geringe Menge der vom kochenden Wasser gelösten Substanz war also viel mehr gummöser, als stärkmehlartiger Natur. Endlich konnte man hier nur Spuren von Gummi darin finden, denn das Gummi mußte durch das kalte Wasser aufgelöst seyn; ohne Zweifel macht es einen Bestandtheil der unkrystallisirbaren Substanzen aus, welche die braune Säure des Opiums begleiten, auf welchen Gegenstand wir zurückzukommen denken. Der nach allen diesen Behandlungen gebliebene Rückstand schien, dem Ansehen nach, aus zwei verschiedenen Substanzen zu bestehen; die eine war bestimmt Holzfaser; die andere, welche das Ansehen von Kleie hatte, konnte nicht so leicht durch ihre äußeren Eigenschaften erkannt werden, weshalb ich einige Versuche damit anstellen mußte. Auf Kohlen verbrannt verbreitete sie einen Geruch, ähnlich dem der vegetabilisch thierischen Materien und der Holzfaser; in kalihaltigem Wasser blähte sie sich auf und löste sich endlich darin auf, in mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser bildete sie eine braune Auflösung. Durch diese Eigenschaften und durch andere, die ich zu erwähnen für überflüssig halte, erkannte ich eine Substanz wieder, welche ich bei der Analyse mehrerer vegetabilischer Substanzen und besonders von Gummibarzen gefunden hatte, die

wie das Opium eigenthümliche Säfte sind und welcher Substanz ich den Namen **Bassorin** gegeben habe, weil sie die Grundlage des von Vauquelin untersuchten **Bassora-Gummi** ist.

Ich beende hier die Analyse des Opiums und den ersten Theil dieser Abhandlung. Wenn wir jetzt die erhaltenen Resultate zusammenstellen, so finden wir, daß das Opium wenigstens aus zwölf Substanzen zusammengesetzt ist. Fünf derselben können völlig weiß und im krystallinischen Zustande dargestellt werden, nämlich das **Narcotin**, das **Morphin**, **Meconin**, **Narcein** und die **Meconsäure**. Die anderen zeigen sich nicht in krystallinischer Form, diese Substanzen müssen jedoch, wenn man die braune Säure und vielleicht die gummöse Materie ausnimmt, nicht weniger als unmittelbare Bestandtheile betrachtet werden; dieß werde ich übrigens im zweiten Theile dieser Abhandlung darzuthun suchen, und am Ende desselben werde ich allgemeine Betrachtungen über verschiedene Bestandtheile des Opiums mittheilen.

Tafel über die Bestandtheile des Opiums.

Narcotin,
Morphin,
Meconsäure,
Meconin,
Narcein,
braune Säure und extractivartige Substanz,
eigenthümliches Harz,
fettes Oel,
Cautchuc,
Gummi,
Bassorin,
Holzaser.

N. S. Das Opium scheint ein flüchtiges Oel zu enthalten, womit sich das Wasser beim Destilliren über diese Substanz beladet. Ich werde dieses destillirte Wasser, auf dessen Oberfläche man keine Spur von ölichten Substanz bemerkt, untersuchen.

Zweiter Theil.

Nachdem ich den bei dieser Analyse des Opiums befolgten Weg auseinander gesetzt habe, werde ich einige der erhaltenen unmittelbaren Bestandtheile wieder aufnehmen, um die bei der Untersuchung derselben gemachten Beobachtungen mitzutheilen und werde mit dem Narcein beginnen, weil ich auf diese neue und von mir entdeckte Substanz meine vorzügliche Aufmerksamkeit richten mußte.

Vom Narcein.

Das reine Narcein ist stets weiß und seidenartig glänzend, aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt es in feinen länglichten Nadeln, aus einer wässerigen Lösung in mehr platten und verfilzten Nadeln; unter dem Microskop beobachtet scheinen die Krystalle vierseitige Prismen zu seyn. Das Narcein hat keinen Geruch, der Geschmack ist schwach bitter, unterscheidet sich aber ganz vorzüglich von dem Geschmacke des Morphins und des Narcotins dadurch, daß er mit einem Gefühl begleitet ist, welches einige Aehnlichkeit mit demjenigen hat, wenn man die Zunge zwischen zwei sich berührende Metallplatten, die eine von Zink, die andere von Silber, legt. Das Narcein erfordert zu seiner Auflösung 230 Theile kochendes Wasser und 375 kaltes bei einer Temperatur von 14° C. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch nicht fähig ist, das Narcein zu zersetzen, schmilzt dieses; man kann seinen Schmelzpunkt zu 92° C. bestimmen; beina

Gerinnen bildet dasselbe eine weiße, durchscheinende Substanz mit Vegetationen auf ihrer Oberfläche, welche Krystallisation anzeigen; bei 110° wird es gelb, und bei einer höhern Temperatur wird es, ohne zu sublimiren, zersetzt. Später werde ich die Resultate der Zersetzung durch Feuer angeben, indem ich hier nur die physischen und organoleptischen Eigenschaften anführe. Die Schmelzbarkeit des Narceins übertrifft die des Morphins und des Narcotins. Die concentrirten mineralischen Säuren wirken auf das Narcein sehr kräftig und zersetzen dasselbe vollständig. Dieselben Säuren, die durch eine bestimmte Menge Wasser nur bis zu dem Punkte, daß sie nicht mehr auf die Elemente des Narceins wirken, verdünnt sind, verbinden sich damit, wie mit einer organischen salzfähigen Base der zweiten Ordnung *); aber die Verbindung des Narceins mit den verdünnten Säuren, z. B. mit der rauchenden, mit $\frac{1}{4}$ Wasser verdünnten, Salzsäure, findet unter sehr merkwürdigen Phänomenen statt; in dem Augenblicke, wo die Säure das Narcein berührt, nimmt dieses eine schöne blaue Farbe an, ein mehr oder weniger dunkler Azurblau mit einem glänzenden Schein; setzt man hinreichend Wasser zu, um die Verbindung aufzulösen, so erhält

*) Ich theile die organischen Basen in drei Klassen; in die erste bringe ich diejenigen, welche mit den meisten Säuren neutrale, oft krystallisirbare Salze bilden; in die zweite diejenigen organischen salzfähigen Basen, welche mit den Säuren niemals neutrale Salze bilden, sich aber in bestimmten Verhältnissen damit verbinden und oft krystallisirbare Salze bilden. In die dritte Klasse bringe ich die organischen Substanzen welche alkalische Reactionen zeigen, sich mit den Säuren verbinden, jedoch ohne sie zu sättigen, welche sich oft allein durch Cohäsion davon abscheiden und selbst mit schwachen Säuren sich nicht verbinden können. Als in diese dritte Klasse gehörend will ich das Chinin (? d.R.), Delphinin und das Narcotin (d.R.) anführen.

man eine völlig ungefärbte Auflösung; oft nimmt die Substanz vor dem Verschwinden eine violette Farbe an. Diese Farbe zeigt sich nicht immer, vorzüglich wenn das Wasser worin man die blauen Krystalle auflöst, nicht sauer ist; läßt man aber die ungefärbte Auflösung langsam verdunsten, so erhält man eine violettrothe Kruste, welche endlich ganz blau wird, wenn die Flüssigkeit nicht zu viel Säure enthält, in welchem Falle man eine nur gelbe Kruste hat und dann ist die Materie zersetzt. Es war interessant zu erkennen, ob diese drei Farben von Blau, Rosenroth und Weiß, wirklich dem Wasser zuzuschreiben wären, welches mir schon die Rückkehr der Phänomene in umgekehrter Ordnung durch Abreuchen anzuzeigen schien; ich suchte deshalb in einer farblosen Auflösung von salzsaurem Narcein die blaue Farbe durch Absorbiren des Wassers mittelst eines, die Feuchtigkeit anziehenden Körpers hervorzubringen; ich wählte dazu Salze oder Haloide, welche keine saure noch alkalische Reaction ausüben konnten um die Phänomene gehörig analysiren zu können. Ich brachte in eine Hapsel ein Stück von geschmolzenem oder stark ausgetrocknetem Chlorcalcium und befeuchtete es mit einer farblosen Auflösung von salzsaurem Narcein; in dem Maasse wie das Chlorcalcium das Wasser absorbirte, nahmen die Oberflächen die bezeichneten rothen, violetten und blauen Farben an. Dieser Versuch wurde mit gleichem Erfolg mit anderen, die Feuchtigkeit anziehenden Substanzen wiederholt.

Das durch Hilfe einer schwachen Säure, die jedoch concentrirt genug ist, um die blaue Farbe in der größten Intensität hervorzubringen, gelöste Narcein hat keine Veränderung erlitten. Setzt man der Flüssigkeit ein aufgelöstes Alkali, Kali, Natron oder Ammoniak zu, so wird es in weißen verfilzten Nadeln niedergeschlagen, welches das Ansehn des durch Krystallisation aus einer wässrigen Lösung erhaltenen

hat; dieses Narcein hatte keine Veränderung erlitten, es besaß alle seine physischen und chemischen Eigenschaften, unter andern auch die durch Säuren blau zu werden.

In der Absicht, eine concentrirte Auflösung von salzsaurem Narcein zu zersetzen, nahm ich statt der alkalischen Auflösung Bittererde in Pulverform, und erhielt eine teigigte rosenrothe Masse, die durch Austrocknen bläulich wurde. Verdünnte Salzsäure löste sie, ohne sich zu färben, auf; durch Salzsäure, die nur mit $\frac{1}{2}$ Theil Wasser verdünnt war, wurde sie blau; die Bittererde hatte also auf eine entsprechende Weise gewirkt; die ersteren Portionen hatten einen Theil des salzsauren Narceins zersetzt, die salzsaure Bittererde aber hatte durch Verbindung mit dem Wasser den noch nicht zersetzten Theil auf den Salzzustand in zwei Grade der Hydratbildung zurückgeführt; die Masse war fest geworden und die Zersetzung dadurch eingestellt. Nimmt man statt Salzsäure Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man dieselben Reihen von Erscheinungen; nur muß man die Salpetersäure mit 2 Theilen und die Schwefelsäure mit 4 oder 5 Theilen Wasser verdünnen, um das Narcein nicht zu verändern oder selbst zu zersetzen. Die kieselhaltige Flußsäure erzeugt dieselben Resultate.

Mit den Auflösungen der vegetabilischen Säuren konnte ich die blaue Färbung nicht hervorbringen; als ich aber Krystalle von Oxalsäure, von Citronen- und Weinsteinsäure mit einer Auflösung von salzsaurem Narcein anfeuchtete, so zeigte sich die Färbung durch violette und blaue Zonen. Die concentrirte Citronensäure löst das Narcein ohne Färbung auf, setzt man aber der Auflösung Chlorcalcium hinzu, so erscheinen die violetten und blauen Farben bald. Wie oben angeführt, zersetzen die concentrirten Säuren das Narcein; indem ich auf diesen Punkt zurückkomme, will ich hinzufügen, daß ich die Wirkung der Salpetersäure specieller untersucht habe.

In der Kälte löst die concentrirte Salpetersäure das Narcein mit gelber Farbe auf, ohne irgend eine rothe Färbung, wenn es keine Spur von Morphin zurückhält. Beim Erhitzen entweichen nitröse Dämpfe, jedoch nicht häufig; die concentrirten Flüssigkeiten endlich geben durch Abkühlen sehr deutliche Krystalle von Oxalsäure, die Flüssigkeit ist merklich bitter.

Die Metalllösungen zeigten mit dem Narcein kein merkwürdiges Phänomen. Die neutralen oder schwach sauren Eisensalze wirken nicht auf das Narcein und zeigen darin keine Spur von Morphin, wenn es durch zwei oder drei Krystallisationen gehörig gereinigt war. Bei dieser Gelegenheit überzeugte ich mich, daß zwischen der, durch die Auflösung von Eisensalzen dem Morphin ertheilten blauen Farbe und derselben Farbe durch Wirkung der Säuren auf das Narcein hervorgebracht, keine Beziehung statt fand; denn Eisenaufösungen, welche eine sehr bezeichnete Wirkung auf das Morphin ausübten, brachten im Narcein keine Veränderung hervor, während die Säuren, welche das Narcein blau färbten, mit dem Morphin keine Färbung hervorbrachten. Ich habe oben angeführt, daß das Narcein bei 92° unverändert schmolz, bei einer Temperatur über 100° braun wurde und sich zersetzte. Vermehrt man die Hitze, erhitzt man über freiem Feuer, so blähet es sich auf, verbreitet weißse Dämpfe, darauf gelblichte und läßt eine voluminöse Kohle zurück; in dem Recipienten findet man eine saure, wenig gefärbte Flüssigkeit und eine braune, bituminöse, balsamisch riechende Substanz im Retortenhalse; man bemerkt auch darin weißse krystallinische Nadeln, welche ich anfangs für kohlenaures Ammoniak hielt, indeß weit entfernt ein alkalisches Salz zu seyn, erschienen diese Nadeln sauer, rötheten stark die Lakmustinktur, waren im Wasser und Alkohol löslich und färbten endlich die Auflösungen von Eisenoxydsalzen schwärzlich-

blau. Sind diese Krystalle Gallussäure? Ich glaube es. Da jedoch die geringe Menge, die ich nur davon erhalten habe, keine fortgesetzte Versuche erlaubte, so wage ich nicht, mich darüber auszusprechen. Wie dem auch sey, die Phänomene knüpften sich an die Geschichte des Narceins und ich mußte sie erzählen. Es reichte nicht hin, das Narcein in seinen physischen und chemischen Charakteren zu untersuchen; um seine Geschichte zu vervollständigen, und um darzuthun, daß es von andern Bestandtheilen des Opiums wesentlich verschieden ist mußte man seine Zusammensetzung untersuchen und die Natur und das Verhältniß seiner Bestandtheile bestimmen. Ich habe deshalb die Elementar-Analyse nach Gay-Lussacs Methode vorgenommen, mit Berücksichtigung aller der Vorsichtsmaafsregeln, die in der Abhandlung aufgeführt sind, welche ich die Ehre hatte in der Akademie zu lesen, gemeinschaftlich mit meinem Freunde Dumas, und vorzüglich unter Anwendung der von Gay-Lussac zur genauen Bestimmung der Gas-Volumen erfundenen Apparate. Ich habe sechs Versuche angestellt, drei zur Bestimmung des Gas-Volumens und drei zur Bestimmung der Zusammensetzung. Das Mittel aus den erhaltenen Resultaten ist Folgendes:

Kohlenstoff . . .	54,73
Stickstoff . . .	4,33
Wasserstoff . . .	6,52
Sauerstoff . . .	34,42
	<hr/>
	100,000

Berechnet man nach dieser Analyse die Zusammensetzung nach Atomen, so erhält man:

Kohlenstoff . . .	16 Atome
Stickstoff . . .	1 »
Wasserstoff . . .	24 »
Sauerstoff . . .	3 »

Dieses gibt mit Vorbehalt der Correction durch Bestimmung der Sättigungscapacität des Narceins, für das Atomgewicht desselben 2261,31. Berechnet man nach diesen Thatsachen, was die Analyse in 100 Theilen geben müßte, so wird man finden:

Kohlenstoff . . .	54,08
Stickstoff . . .	3,92
Wasserstoff . . .	6,62
Sauerstoff . . .	35,37

Zahlen, welche sehr wenig von denen durch den Versuch gefundenen verschieden sind.

Beobachtungen über das Narcotin.

Berzelius sieht das Narcotin als eine organische salzfähige Base an; ich theile diese Meinung und bringe das Narcotin unter die Alkaloide, nämlich unter die organischen Basen der zweiten Ordnung. Die Verbindungen des Narcotins mit den Säuren sind nur bei stärkeren Säuren stabil. Ich habe zuerst dargethan, daß das essigsaure Narcotin sich durch die Wärme zersetze, und die Anwendung der Essigsäure zur Abscheidung des Narcotins vom Morphin angezeigt. Ich betrachte das Narcotin im Opium existirend als frei von jeder Verbindung mit einer Säure, es sey dann wenigstens, daß die fette Materie, welche es stets begleitet, die Rolle einer Säure übernehme.

Den Fall ausgenommen, wo man diese Meinung zulassen wurde, scheinen alle, in dem ersten Theile dieser Abhandlung angeführten Thatsachen das Narcotin als frei im Opium existirend darzuthun. Diese Meinung wird übrigens in Frankreich allgemein angenommen, während in Deutschland die entgegengesetzte Meinung den Vorzug zu haben scheint. Man liest wirklich in einem berühmten Werke, welches in der gelehrten Welt verdient Autorität zu machen, daß, wenn

man pulverförmiges Opium, oder wässeriges Opium-Extract mit Schwefeläther behandelt, dieser die Narcotinsalze auflöst; daß man nach Verdunsten des Aethers unter andern Produkten eine braune salinische Masse erhält, welche das Lackmuspapier röthet, und ein Narcotinsalz einschließt, dessen Säure noch nicht erkannt worden ist; daß man dieses Salz in heißem Wasser oder in kochenden Alkohol auflöst und durch Zusatz von Ammoniak das Narcotin daraus fällt *).

Ich wiederholte diesen Versuch mit vieler Sorgfalt und beobachtete, daß die aus der ätherischen Tinktur sich abscheidenden Krystalle, die man durch Abwaschen mit wenig sehr kaltem Aether fast weiß erhalten kann, in kochendem Wasser unlöslich sind und aus reinem oder mit wenig fetter Substanz verbundenen Narcotin bestehen. Der Aether, welcher über den Krystallen sich befand, hinterließ nach völligem Abrauchen Cautchuc, fette Substanz, und Narcotinkrystalle, das Ganze war mit einer wässerigen schwach sauren Flüssigkeit imprägnirt. Diese Flüssigkeit bestand aus Wasser und Essigsäure, welche das Narcotin in Auflösung erhielt, das Narcotin, welches man durch Ammoniak fällen kann, wie in dem oben erwähnten Werke angegeben ist, dessen Menge aber nicht den zwanzigsten Theil von dem durch directes Abrauchen des Aethers erhaltenen beträgt. Ich glaube selbst, daß die Essigsäure durch die Zersetzung einer geringen Menge Aether entsteht, denn ich habe oft diese Bildung von Essigsäure bei Behandlung vegetabilischer Substanzen mit Schwefeläther beobachtet. Das Narcotin verbindet sich mit allen kräftigen mineralischen Säuren. Nie habe ich eine dieser Verbindungen krystallisirt erhalten können, als nur das schon von Robiquet beschriebene salzsaure Narcotin.

*) Vergl. diese Annalen II. 274. und III 129.

Da Liebig in seinen schönen Versuchen über die Elementar-Zusammensetzung der vegetabilischen Alkalien für das Narcotin Zahlen gefunden hat, die von denen, welche wir, Dumas und ich, in unserer Abhandlung über die Analyse der organischen Alkalien angeführt haben, etwas verschieden sind, so glaubte ich, die Analyse des Narcotins mit allen möglichen Vorsichtsmaafsregeln wiederholen zu müssen. Das Narcotin, womit ich operirte, war mit der grössten Sorgfalt gereinigt worden, es enthielt keine Spur von Morphin und war vollkommen frei von fetter Substanz; es war völlig krystallisirt und glänzend weifs, ich erhielt: *)

Kohlenstoff . . .	65,16
Stickstoff . . .	4,31
Wasserstoff . . .	5,45
Sauerstoff . . .	25,08

oder:

		berechnete Analyse.
Kohlenstoff . . .	17 Atome	65,17
Stickstoff . . .	1 »	4,33
Wasserstoff . . .	17 »	5,31
Sauerstoff . . .	5 »	25,07

Dieser Analyse nähert sich in der Bestimmung für den Kohlenstoff und Wasserstoff den von Liebig erhaltenen Resultaten; ich finde aber mehr Stickstoff und erhielt diesen Ueber-

*) Die Analysen, welche Pelletier in dieser Abhandlung beschreibt, sind nach einer Methode angestellt, von der es bewiesen ist, daß sie gerade bei Narcotin u. s. w. durchaus unrichtige Resultate in Hinsicht auf den Stickstoffgehalt dieser Substanzen liefert; er hat es nicht der Mühe werth gehalten, uns von dem Detail seiner Versuche zu unterrichten, so daß alle Vergleichung und eine Beurtheilung derselben abgeschnitten ist. Seine frühere, in Gemeinschaft mit Dumas nach derselben Methode angestellte Analyse, hatte 7,21 p. Ct. Stickstoff und 68,88 p. Ct. Kohlenstoff geliefert. J. L.

schuß von Stickstoff bei mehrmals wiederholten Analysen stets wieder. Ueberzeugt von der Sorgfalt, die ich angewandt hatte, und die Geschicklichkeit Liebig's kennend, mußte ich auf eine Verschiedenheit des von Liebig und von mir analysirten Narcotins schließen; vielleicht hielt das Narcotin Liebig's etwas fette Substanz zurück. Ich lege ihm diese Idee vor.

Beobachtungen über das Morphin.

Das Morphin ist von allen unmittelbaren Bestandtheilen, die man im Opium findet, der am besten untersuchte; jedoch müssen noch einige Punkte seiner Geschichte aufgeklärt werden. So ist z. B. die Art, wie das Chlor, das Jod, das Brom und ihre Verbindungen auf das Morphin wirken, noch wenig bekannt; jedoch werde ich mich hiermit jetzt nicht beschäftigen, obgleich ich schon Beobachtungen über diesen Punkt gesammelt habe; weil ich über diesen Gegenstand und über die Wirkung derselben Körper auf die anderen vegetabilischen Alkalien eine besondere Arbeit zu liefern gedenke. Ich werde jetzt nur Versuche über die Reactionen zwischen Morphin und den Eisensalzen im Maximum der Oxydation mittheilen.

Eine charakteristische Eigenschaft des Morphins ist die Entwicklung einer sehr schönen blauen Farbe durch Berührung mit einem Eisenperoxyd-Salze. Diese merkwürdige Eigenschaft hat Stephan Robinet aufgefunden, aber so viel ich weiß hat weder dieser noch irgend ein anderer Chemiker den Vorgang bei dieser auffallenden Reaction zu bestimmen gesucht. Man weiß nicht, ob die blaue Farbe von einer Verbindung des Morphins mit den Eisensalzen ohne Veränderung herrührt; oder ob das Morphin zersetzt wird, und eine neue Verbindung veranlaßt. Um diese Lücke in der Ge-

schiechte des Morphins auszufüllen, habe ich einige Versuche angestellt.

Ich behandelte Morphin mit einer möglichst neutralen und sehr concentrirten Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd, das Morphin nahm sogleich eine dunkelblaue Farbe an, die bald schwächer wurde. Nach Verlauf von 24 Stunden bildete das Ganze eine krystallinische, wie warzenartige, schmutzig weiße Masse, dem salzsauren Morphin ähnlich; durch allmählichen Zusatz von Wasser erhielt die krystallinische Masse die blaue Farbe wieder und löste sich im Wasser auf; man filtrirte schnell, es hatte sich aber kein Atom von Eisenoxyd abgeschieden; die Flüssigkeit wurde darauf bei einer gelinden Wärme abgeraucht: bis zu einem gewissen Punkte concentrirt und an einen kühlen Ort hingestellt, bildete sie Krystalle, welche, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen oder durch Auflösen und darauf folgende Krystallisation gereinigt, als aus sehr reinem salzsauren Morphin bestehend, gefunden wurden. Diese salzsaure Verbindung brachte durch Behandlung mit Eisenchlorid die schon beobachteten Erscheinungen wieder hervor.

Mit der blauen Flüssigkeit, welche keine Krystalle mehr gab, wurden einige Versuche angestellt; mit vielem Wasser erdünnt nahmen sie eine sehr deutliche rosenrothe Farbe an; durch längere Einwirkung der Luft schied sie Eisenoxyd ab und wurde entfärbt. War sie mit gehörig von Luft befreitem Wasser bereitet und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so erhielt sich die Farbe und es schied sich kein Eisenoxyd ab. Bevor wir weiter gehen, wollen wir bemerken, daß wegen der Bildung von salzsaurem Morphin in merklicher Menge bei Berührung des Morphins mit einer möglichst neutralen Auflösung von salzsaurem Eisen im Maximum, nothwendig Salzsäure dem Eisenoxyd entzogen seyn muß, da sich aber kein Eisenoxyd abscheidet, so muß dieses

im Zustande einer neuen Verbindung in der Flüssigkeit zurückbleiben. Wir wollen noch bemerken, daß das Eisen in dieser Verbindung nicht im Zustande des Peroxydes enthalten seyn kann, denn wenn man die Flüssigkeit der Luft aussetzt, und dadurch das Eisen in Peroxyd übergeht, so scheidet sich dieses ab und die Flüssigkeit wird entfärbt. Es scheint also, daß bei der Wirkung, welche das Morphin auf das salzsaure Eisenperoxyd ausübt, unabhängig von der Menge, welche sich unverändert mit der Salzsäure verbindet, ein Theil Morphin oder einige seiner Elemente sich eines Theils des Sauerstoffs des Eisenperoxydes bemächtigen und einen electronegativen Körper bilden, welcher sich mit dem Eisenoxyde verbindet; man könnte diese Verbindung mit dem Namen Eisen-Morphit bezeichnen. Wir wollen unsere Versuche sowohl in der Absicht, diese Theorie zu bestätigen, als auch in der, das Eisen-Morphit zu erhalten, fortsetzen. Die blaue Flüssigkeit, welche keine Krystalle von salzsaurem Morphin mehr lieferte, wurde zur Trockne abgeraucht, und hinterließ eine braune, feucht werdende, dem Eisen-Weinstein ähnliche Masse; diese Masse wurde vom Alkohol nur in geringer Menge gelöst und es blieb noch eine Substanz zurück, welche sich im Wasser sehr leicht wieder auflöste und dasselbe violett färbte. Die freiwillig abgerauchten alkoholischen Tinkturen hinterließen eine violette Substanz, die vom Schwefeläther wieder aufgenommen wurde; der Aether hatte sich mit einem Theile der Substanz beladen und schwach grünliche Farbe angenommen. Durch freiwilliges Abrauchen des Aethers erhielt man zwei verschiedene Produkte, das eine nicht-krystallisirte war Eisenchlorid, das zweite, in geringer Menge, war aus kleinen durchsichtigen grünlichten Krystallen gebildet; diese Krystalle lösten sich im Wasser, dem sie eine schöne blaue Farbe ertheilten. Es bedarf nur eines Atoms dieser Substanz, um das Phänomen der Färbung in einer beträcht-

lichen Menge Wasser hervorzubringen. Diese Concentration der färbenden Eigenschaft in dieser Substanz und ihre Eigenschaft zu krystallisiren, läßt vermuthen, daß sie die blaue Substanz sey, die durch die Eisensalze auf das Morphin im Zustande der größten Reinheit, worin man es erhalten kann, erzeugt wird. Als Resumé aus diesem Artikel erhellet, daß bei der Reaction des Morphins auf die Eisenperoxydsalze ein Theil des Morphins durch Verbindung mit einem Theile des Sauerstoffs des Eisenperoxydes seine Natur verändert und mit dem Eisenoxyd, auf einem niedrigeren Oxydationsgrade, eine Verbindung bildet, welche bei Vereinigung mit dem Wasser sehr intensiv blau wird.

Vom Opiumharz.

Dadurch, daß ich die aus dem Opium-Mark ausgezogene, im Alkohol lösliche und im Aether unlösliche, Substanz, welche von der fetten Materie und vom Cautchuc gereinigt ist, mit dem Namen Harz benannte, habe ich vielleicht auf ihre Eigenschaften mehr Rücksicht genommen, als auf ihre elementare Zusammensetzung. Ich gestehe auch, daß ich befürchtete, die Anzahl der unmittelbaren Bestandtheile der Vegetabilien zu sehr zu vermehren.

Wie es auch mit dem Namen sich verhalte, womit man diese Substanz bezeichnen zu müssen glaubt, so ist diejenige, welche mich in diesem Augenblick beschäftigt, braun, geruchlos, geschmacklos, im Wasser unlöslich, auflöslich im Alkohol in allen Verhältnissen; sie erweicht in der Wärme und wird beinahe flüssig; bei offenem Feuer erhitzt blähet sie sich auf, gibt viel brenzliches Oel und Doppelkohlenwasserstoff.

Sie löst sich sehr gut in Alkalien, selbst in der Kälte, ihre Auflösung in Ammoniak ist permanent. Betrachtet man sie als ein Harz, so müßte sie nach der Classification von

Unverdorben, die von Berzelius angenommen ist, einen Platz unter den stark electronegativen Harzen einnehmen. Die harzige Substanz löst sich in Kali und in Natron ohne Entwicklung von Ammoniak, obgleich die Substanz Stickstoff enthält; aber das Morphin entwickelt beim Auflösen in Kali eben so wenig Ammoniak.

Durch die Gegenwart des Stickstoffs, die ich durch eine Elementar-Analyse in dieser Substanz bestätigt habe, wird derselbe ohne Zweifel von den Harzen getrennt werden können, von deren großen Anzahl sie sich schon durch ihre Unlöslichkeit im Aether unterscheidet. Diese Unlöslichkeit im Aether, welche sich nicht bei allen Harzen findet, hätte mich nicht von ihrer Benennung abhalten sollen.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Atome.	berechnete Resultate.
Kohlenstoff	59,825 . . . 16	59,51
Stickstoff	4,816 . . . 1	4,30
Wasserstoff	6,813 . . . 23	6,98
Sauerstoff	28,546 . . . 6	29,19

Von der ölartigen Substanz des Opiums.

Diese Substanz, welche das aus dem Opium-Mark abgeschiedene Narcotin begleitet, und wovon man sie durch die im ersten Theile dieser Abhandlung angegebenen Methoden trennt, ist gewöhnlich gelb oder bräunlich; ich glaube jedoch, daß diese gelbe oder braune Farbe ihr fremd ist, und daß sie in ihrem Zustande der völligen Reinheit weiß seyn muß. Ich erhielt sie selbst zwei oder dreimal fast ungefärbt, indem ich weißes aus Opium-Mark durch Alkohol ausgezogenes und mit Thierkohle behandeltes Narcotin in Salzsäure auflöste; durch das Entfärben des Narcotins hatte sich auch die dasselbe begleitende fette Substanz entfärbt. Diese fette oder ölartige Substanz, welche sich in geringer Menge im Opium findet, muß

eher als eine fette Säure, analog der Oelsäure, als wie ein neutraler fester Körper betrachtet werden. Ungeachtet des wiederholten Abwaschens behält die fette Substanz wirklich saure Eigenschaften, die alkoholische Lösung röthet das Lackmuspapier. Auch ihre Auflösung in Alkohol spricht dafür, sie für eine fette Säure zu halten, denn bekanntlich sind im Allgemeinen die nicht-sauren fetten Körper im Alkohol weniger löslich, wie die sauren Fette. Endlich verbindet sie sich fast augenblicklich mit dem Kali und Natron zu wahren Seifen. Zersetzt man diese Seifen durch Weinsteinsäure, so erhält man die fette Materie, in demselben Zustande wie vor der Verbindung mit dem Alkali, wieder.

Mit Kupferoxyd verbrannt gab sie keinen Stickstoff. Sie besteht aus:

	Atomen.	in 100 Theilen.
Kohlenstoff . . .	6 . . .	72,39
Wasserstoff . . .	12 . . .	11,82
Sauerstoff . . .	1 . . .	15,78

Vom Cautchuc des Opiums.

Der Name Cautchuc, welchen Robiquet dieser Substanz gegeben hat *), muß nach meiner Meinung erhalten werden; vergleichende Versuche zeigten mir, daß das käufliche Cautchuc und das aus dem Opium durch ihre Eigenschaften sich zu sehr nähern als daß man sie nicht als zu derselben Art gehörend betrachten sollte; es sind höchstens zwei Varietäten. Ich beobachtete, daß diejenigen Körper, welche das Cautchuc auflösen, wie das Steinöl, die ätherischen Oele,

*) Die Gegenwart des Cautchucs im Opium hat Buchholz schon 1800 auf das Bestimmteste ausgesprochen und bewiesen. S. dessen Analyse des Opiums in Trommsdorff Journ. VIII. 1. St. S. 37. 1800 d. B.

einige Aether, auch das Cautchuc aus dem Opium auflösen; dieses letztere löst sich nur leichter, als das im Handel befindliche; was ohne Zweifel von seiner geringeren Aggregation herrührt. Vielleicht würde das gewöhnliche Cautchuc, indem es aus dem Milchzustande in denjenigen übergeht, worin man anfängt, es zu verschicken, weniger Verschiedenheit zeigen.

Ich habe das Cautchuc aus dem Opium einer Elementaranalyse unterworfen. Das Mittel aus vier Versuchen ist folgendes:

	Atome.	berechnete Produkte.
Kohlenstoff 87,89 . . .	3 . . .	88,025
Wasserstoff 12,11 . . .	5 . . .	11,177

Diese Resultate sind äußerst wenig von denen verschieden, welche Faraday bei der Analyse des gewöhnlichen Cautchucs erhalten hat; dieser geschickte Chemiker fand als Bestandtheile des Cautchucs: 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff.

Ueber einige andere unmittelbare Bestandtheile des Opiums.

Die Bearbeitung, das Kapitel über das Meconin, werde ich meinem Eleven und Freunde Couërbe überlassen, welcher an der Entdeckung desselben so großen Theil hat, und so bleibt mir nur noch übrig zu reden über die Meconsäure, über die braune, extractive, saure Substanz (braune Säure), über das Bassorin, Gummi und Holzfaser. Diese drei letzteren Substanzen sind aber zu wenig wichtig, um uns dabei aufzuhalten. Auch werde ich mich enthalten, über die Meconsäure zu reden, indem Robiquet in diesem Augenblick dieselbe zum Gegenstand einer speciellen Arbeit gemacht hat. Was die braune Säure betrifft, so gestehe ich, mit diesem Theile meiner Arbeit noch nicht weit genug vorgerückt zu

seyn, um sie der Akademie vorlegen zu können; ich bin Schwierigkeiten begegnet, die ich noch nicht überwunden habe. Ich ziehe es vor, diese Arbeit noch zurückzuhalten, als sie zu unvollständig zu geben.

Allgemeine Betrachtungen und Folgerungen.

In dem ersten Theile dieser Abhandlung zeigte ich den analytischen Gang, mittelst welchem ich dahin gekommen bin, die zwölf unmittelbaren Bestandtheile, woraus ich das Opium zusammengesetzt fand, abzuscheiden. In dem zweiten Theile untersuchte ich die Eigenschaften des Meconins, einer noch unbekannten Substanz, speciell, und bemühte mich, seine Geschichte auf den Standpunkt der übrigen unmittelbaren Bestandtheile des Opiums zu bringen; auch habe ich der Geschichte dieser letzteren einige neue Thatsachen hinzugefügt.

Ich nahm mir vor, die Wirkung, welche die verschiedenen unmittelbaren Bestandtheile des Opiums im Zustande ihrer chemischen Reinheit auf den thierischen Körper ausüben, zu untersuchen. Ich mußte bei diesem Theile meiner Arbeit durch einen jungen Arzt, unter meinen Freunden, unterstützt werden; seine Beschäftigungen bei der Epidemie, welche ihre Verheerungen noch nicht eingestellt hat, erlaubten ihm nicht, sich dieser Arbeit zu entledigen, und ich beile mich, den chemischen Theil bekannt zu machen. Wir werden diesen Gegenstand in einer neuen Abhandlung wieder aufnehmen, wenn er nicht vielleicht durch geschicktere Hände behandelt seyn wird. Um die rein chemischen Folgerungen zu beendigen, will ich noch anführen, daß unter den zwölf Substanzen, welche das Opium bilden, vier electropositive sind, nämlich mit Funktionen der Basen. Das Morphin, Narcotin, Meconin und das Narcein; daß unter diesen vier Basen das Morphin allein als eine salzfähige Base der ersten Ord-

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