

Untersuchung der in den Opiumtincturen sich ablagernden Niederschläge;

von

Wittstock, Provisor der Königlichen Hofapothek
in Berlin *).

Opiumtincturen, die sehr lange unberührt standen, zeigten in ihren Niederschlägen ausgebildete Krystalle von Opian, andere hingegen, deren Standgefäße häufig gebraucht wurden, ließen diese Krystallisationen nicht wahrnehmen. Ihre Niederschläge waren indessen fast eben so zusammengesetzt als die ersten, wie die damit vorgenommene Zerlegung es bewies. Auf ähnliche Weise sind mehrere dieser aus den Opiumtincturen gesammelte Niederschläge zerlegt worden.

Zuerst wurden sie mit Wasser gewaschen, wodurch die Morphiumpsalze, welche die noch anhängende Opiumtinctur enthält, entfernt wurden. Dann wurde der Niederschlag mit höchst verdünnter Salzsäure digerirt, hierauf filtrirt und dann mit Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag getrocknet und mit absolutem Alkohol digerirt, gab reines Opian. Es ließ sich in dieser alkoholischen Extraction keine Spur Morphinum entdecken. Der absolute Alkohol hinterließ, nachdem er das Opian und einen Theil Farbestoff aufgelöst hatte, ein braunes Pulver. Wurde dieses mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, so erhielt man eine Extraction, welche durch die oxybirten Eisensalze kirschroth gefärbt wurde, eine Anzeige für die Gegenwart der Mesconsäure.

*) Die Veränderungen und Zusätze, welche in der neuesten Preussischen Pharmacopoe enthalten sind; von Dr. Bremer. Berlin 1828.

Die salpetersauren Extractive wurden nun mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag gewaschen und mit destillirtem Wasser gekocht. Aus der Auflösung krystallisirte äpfelsaures Blei. Ein Theil des Niederschlags verbrannt, hinterließ phosphorsaures Blei, ein anderer Theil mit Schwefelsäure digerirt, schied Mekonsäure aus. Das braune Pulver für sich verbrannt, hinterließ phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Der Rückstand, welcher nach der Behandlung mit salpetersaurem Wasser übrig blieb, löste sich in Aetzkalilauge vollkommen auf, eben so in den starken Säuren. Aether, Alkohol und Wasser hatten fast keine Einwirkung darauf, ein Beweis, daß wir hier nur mit dem harzigen Farbstoffe des Opiums zu thun hatten. Die Zerlegung der Niederschläge in den Opiumtincturen quantitativ zu veranstalten, ließen die kleinen Mengen derselben nicht zu; so viel ist gewiß, daß selbst die Ausscheidung des Opiums kaum in Rechnung zu ziehen, wenn das Verhältniß zwischen Tinctur und Niederschlag gegeben ist. Der harzige Farbstoff beträgt beinahe die ganze Menge des Niederschlags.

Nach dieser Arbeit sind demnach diese Niederschläge zusammengesetzt aus: harzigen Farbstoff, äpfelsaurem, phosphorsaurem, mekonsauren Kalk und Opian.

Eben so wenig wie Vorstehendes darf ich dem Leser folgende werthvolle Mittheilung des Herrn Wittstock entziehen, welche mit andern interessanten Bemerkungen ebenfalls neue Belege zum Vorstehenden giebt.

Ueber die Absonderungen, welche sich in den Opiumtincturen finden, wenn sie längere Zeit ruhig gestanden haben.

Ehe wir zur Untersuchung schreiten, ist es nöthig, uns zuerst über die Bestandtheile des rohen Opiums zu unter-

richten, und indem wir die Lösungsmittel derselben kennen lernen, wird sich die Antwort leichter entwickeln.

Bestandtheile des Opiums.

- 1) Mekonsaures Morphinum;
- 2) Aepfelsaures Morphinum;
- 3) Opian, auch Narkotin genannt;
- 4) Aepfelsaurer, mekonsaurer, phosphorsaurer Kalk und Kalk;
- 5) Harziger Farbestoff (eine dem Chinarothe sehr ähnliche Materie);
- 6) Federharz ähnliche Materie;
- 7) Fetttes Del;
- 8) Wachs.

Das Opium enthält $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ reines Morphinum und $\frac{1}{32}$ Gran Opian *). Im reinen Zustande ist das Morphinum im kalten Alkohol schwerlöslich, vom siedenden erfordert es 31 Theile. Opian ist in 120 Theilen kalten, in 24 Theilen kochenden Alkohol auflöslich. Aber in dem rohen Opium ist das Morphinum an Mekonsäure und Aepfelsäure gebunden, in welcher Verbindung es in allen Verhältnissen sowohl in Wasser als in Weingeist löslich ist. Diese Löslichkeit der Morphinumsalze zeigt zugleich, daß es ziemlich gleichgültig ist, welches Lösungsmittel man sich bediene, indem stets der wirksame Bestandtheil ausgezogen wird.

Untersuchen wir die Auszüge aus dem Opium mittelst wäßrigem Weingeist oder Wasser veranstaltet, so sehen wir, daß diese sehr sauer reagiren; der große Säureüberguß, womit die Morphinumsalze vorkommen, macht sie nicht

*) Berzelius Lehrbuch der Chemie. 3 B. 1 Abtheilung pag. 247.

allein leichtlöslicher, als sie im neutralen Zustande seyn würden, sondern ist auch die Veranlassung, daß der harzige Farbestoff, das Opian, der äpfelsaure, mekonsaure und phosphorsaure Kalk mit aufgenommen werden, Substanzen, deren Lösung nicht erklärbar seyn würde, sobald nicht freie Säure gegenwärtig wäre. Wird zu einer solchen Lösung des Opiums in Wasser oder Weingeist, Wasser hinzugesetzt, so erfolgt eine Absendung einer braunen harzigen Substanz, welche zusammengesetzt ist aus Opian, harzigem Farbestoff, äpfelsaurem, opiumsaurem und phosphorsaurem Kalk und Talk. Das Wasser hat eine nähere Anziehung zu der freien Säure, worin jene Substanzen gelöst waren, und so wird deren Ausscheidung nothwendig. Ganz dieselbe Ausscheidung der eben genannten Substanzen erfolgt von selbst, obwohl in geringerer Menge, wenn wässerige oder weingeistige Extraktionen des Opiums einige Zeit hindurch ruhig hingestellt werden, und zwar sogar in fest verschlossenen Gefäßen, wo keine Verdunstung des Lösungsmittels denkbar ist. Wir wollen versuchen, den Grund aufzusuchen, und die Erklärung dieser Erscheinung hieraus folgern. Alle Bestandtheile im Opium befinden sich in der innigsten Verbindung, und mithin in der größten Vertheilung; man kann es eine Anhäufung der verschiedenen Bestandtheile des Opiums nennen, sie gehorchen nicht den Gesetzen der anorganischen Chemie, und in ihnen ist die organische Lebenskraft gewiß noch thätig. Diese große Vertheilung der verschiedenen Bestandtheile (die gleichsam außer dem Gesetz der anorganischen Chemie stehen) ist es nun, welche die Auflösung so begünstigt. In der anorganischen Chemie haben wir sehr viele Beispiele, wo große Vertheilung der Materie nur Auflösung hervorbringt. So wird nur frisch gefälltes, nicht trocknes Eisenoryd von der Essigsäure gelöst; frisch gefälltes Eisenorydul und Talkerde wer-

den nur von kohlensaurem Wasser aufgenommen u. dergl. mehr. Wird nun eine solche Opiumextraction eine Zeit hindurch ruhig hingestellt, so werden die einzelnen Bestandtheile des Opiums sich zu ordnen suchen, d. h. die krystallisirbaren werden Formen annehmen und so sich gleichsam dem Gesetz der Chemie unterwerfen. Daher sehen wir in den Ablagerungen der Opiumtincturen, Opian, Kalk und Talksalze sich aussondern, und der harzige Farbestoff, dessen Auflösung durch jene Substanzen wahrscheinlich bedingt wurde, scheidet sich ebenfalls aus *).

Untersucht man die Rückstände, welche bei Bereitung der Opiumtincturen und des Opiumextracts zurückbleiben, so findet man, außer den unwirksamen Bestandtheilen des Opiums, äußerst wenig Morphinmsalz, aber eine nicht unbeträchtliche Menge Opian.

Würde man den starken Weingeist zur Bereitung der Opiumtincturen anwenden, so würde dies eben keine große Verschiedenheit in Hinsicht der gelösten Substanzen herbeiführen. Die so bereiteten Tincturen würden ebenfalls die

*) Um sich zu überzeugen, wie sehr die große Vertheilung der Bestandtheile im Opio auf die Lösung derselben Einfluß hat, dient folgender Versuch: man verdunstet irgend eine Opiumextraction bis zur möglichsten Trockne, setze dann eben so viel Lösungsmittel hinzu, als verdunstet worden ist, nie wird sich alles wieder auflösen. Der schon oft erwähnte Niederschlag ist es, welcher sich absetzt. So oft man auch diese Abdunstungen und Lösungen versuchen wird, immer wird sich irgend eine kleine Menge dieses Niederschlages zeigen. Solche Operationen zeigen deutlich, wie schwer es ist, die organische Lebenskraft in den Pflanzenbildungstheilen aufzuheben, und die Bestandtheile derselben den Gesetzen der organischen Chemie zu unterwerfen.

mekon, und äpfelsauren Morphinumsalze gelöst enthalten, jedoch mehr Opian und weniger von den opiumsauren und äpfelsauren Kalk- und Talksalzen.

Eine Rechnung anzustellen, wie viel Morphinumsalz in einer gegebenen Menge Opiumtinctur enthalten ist, ist nicht gut möglich. Es ist weder mekonsaures noch äpfelsaures Morphinum dargestellt worden. Da diese Verbindungen keine Form annehmen, außerordentlich leicht in Wasser und Weingeist löslich sind, so hat man die Bestandtheile dieser Salze noch nicht in Zahlen ausdrücken können. Indessen sind die Mengen des reinen Morphiums in einer gegebenen Menge Opium ziemlich sicher bestimmt, nämlich $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ vom Opium pulveratum. Vier Unzen Opium pulveratum enthalten daher 192 Gran Morphinum. Eine Unze Tinct. Opii simplex, nach der neuen Pharmacopoe, würde 4,8 bis 6 Gran reines Morphinum enthalten. Vier Unzen Opium pulv. geben nämlich 40 Unzen Tinctur.

Von der alten Pharmacopoe gaben 4 Unzen Opium comminutum 26 Unzen Tinctur. Opium trocknet aber $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{8}$ ein. $\frac{3}{8}$ Mal oder $\frac{7}{8}$ Mal 192 oder 240 Gran wäre die Menge Morphinum, welche das rohe Opium enthalten würde. Dieses giebt für 4 Unzen 168, $170\frac{2}{3}$, 209,9, $210\frac{1}{3}$ Gr. Morphinum, und die Mittelzahl hiervon ist 190. Diese mit 26 als der Ausbeute von 4 Unzen Opium an Tinctur dividirt, giebt für jede Unze Tinct. Opii simpl. nach der alten Pharmacopoe bereitet $7\frac{1}{3}$ Gran reines Morphinum.
