

Om den saakaldte Herapathit

og lignende

Acidperjodider.

Af

S. M. Jørgensen.

Vidensk. Selsk. Skr., 5 Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. XII. 1.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri.

1875.

I. Indledning.

Den saakaldte Herapathit er som bekjendt en Forbindelse, der indeholder Chinin, Svovlsyre og Jod. Dens Krystaller have Farve og Glands som Kantharidernes Vingedækker, og den er i Besiddelse af højst mærkelige optiske Egenskaber, idet den plansætter Lyset ligesom de farvede Turmaliner, men langt fuldstændigere. To sammenlagte Herapathitkrystaller, hvis Axer ere parallele, ere aldeles gjennemsigtige og næsten aldeles farveløse; naar derimod Axerne ligge lodret paa hinanden, næsten ganske uigjennemsigtige, selv i særdeles tynde Exemplarer. Da W. B. Herapath i 1852 gjorde opmærksom paa dette Forhold, vare slige Egenskaber noget saa ualmindeligt hos syntetisk dannede Forbindelser, at Haidinger¹⁾, der ligesom Stokes²⁾ nøjere studerede Forbindelsen fra et optisk Synspunkt, deraf fandt sig foranlediget til paa mineralogisk Vis at kalde den Herapathit, fordi det var Herapath, som først leverede en nøjere, paa Analyser støttet Meddelelse om dens Dannelsesmaade, chemiske og fysiske Forhold og Sammensætning. Imidlertid er denne Forbindelse langt tidligere iagttaget af Bouchardat, og da paa den ene Side dens Literatur ikke er synderlig vidtløftig, medens de Angivelser, der foreligge baade om Herapathiten selv og om lignende Forbindelser, indeholde en paafaldende Mængde Unøjagtigheder, skal jeg tillade mig her kortelig at anføre hvad man hidtil har vidst om denne i flere Henseender mærkelige Gruppe af Forbindelser.

Skjønt Herapathiten ikke findes omtalt i chemiske Værker eller Tidsskrifter før 1852, har Bouchardat kjendt den længe før, og ikke blot kjendt den, men anvendt den i Medicinen mod haardnakkede Febre hos Skrofuløse. Allerede 1845 beskriver han³⁾ den som mørkegrønne, særdeles glimrende Krystalskæl, der ere uopløselige i Vand, opløselige i Vinaand, og som dannes, naar man sætter en Opløsning af Jodjern, der indeholder et

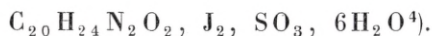
¹⁾ Wien. Akad. Ber. 10, 106.

²⁾ Moigno's Cosmos 1, 574.

³⁾ Bouchardat, Nouveau formulaire magistral, 1845, 261.

Overskud af Jod, til en sur Opløsning af et Chininsalt og omkrystalliserer det brune Bundfald af Vinaand. Bouchardat taler vel her i Almindelighed om «en sur Chininopløsning», og han har heller ingen Forestilling om, at Forbindelsen kun dannes i en svovlsur Opløsning og selv indeholder Svovlsyre; derfor kalder han den Iodure d'iodhydrate de quinine i den Antagelse, at den er af samme Art som de øvrige af ham beskrevne Overjodider¹⁾. Men at han virkelig har anvendt en sur Opløsning af svovlsurt Chinin til dens Fremstilling fremgaaer aldeles tydeligt af den mere detaillerede Beskrivelse af Fremstillingen af og Egenskaberne hos hans Iodure d'iodhydrate de quinine, som findes i hans Farmakologi²⁾. Her foretrækker han desuden bi-iodure de potassium for Jodjern og Jod og sammenligner Forbindelsens Glands med Kantharidernes.

Disse Iagttagelser have aabenbart været Herapath aldeles ubekjendte, da en af hans Elever, Phelps, stødte paa Herapathiten ved tilfældig at sætte Jod til en sur svovlsur Chininopløsning. Herapath³⁾ fremstillede Forbindelsen ved at opvarme 100 Gran svovlsurt Chinin med 3 Uncer Træddikesyre og 2 Drachmer svag Svovlsyre (= omtrent 12 Gran Anhydrid), sætte en Opløsning af 10 Gran Jod i 1150 Gran Vinaand til den kogende Opløsning og lade Blandingen langsomt afkøles, omkrystallisere af kogende Vinaand paa 88° T. og tørre først i Luften, derpaa over Svovlsyre. Han meddeler Forsøg, der antyde, at Jodet her hverken er traadt substituerende ind istedetfor en Del af Chininets Brint (i saa Fald maatte der, mener han, samtidig have dannet sig Jodæthyl, hvilket ikke var Tilfældet) eller er tilstede i Form af Jodbrinte (se herom nærmere nedenfor Pag. 21). Sammensætningen finder han =



Krystalformen angives blot i Almindelighed som rektangulære, kvadratiske, oktagonale og rhombiske Blade, sandsynligvis henhørende til det rhombiske System. Om de optiske Egenskaber meddeles meget detaillerede Oplysninger, som i det hele have bekræftet sig paa en enkelt Undtagelse nær⁵⁾. I flere følgende Afhandlinger⁶⁾ meddeler Herapath væsentlig kun detaillerede Angivelser om Betingelsen for Dannelsen af saa store Plader af denne Forbindelse, at de kunne bruges til optiske Instrumenter. Interessant er det, at han her finder det nødvendigt at jodere de «kunstige Turmaliner» og gjør opmærksom paa, at de herved faae et mere guldgult Skjær. Dette beroer nemlig paa Dannelsen af en anden Forbindelse, som indeholder mere Jod, og som jeg i det følgende skal beskrive. Ogsaa

¹⁾ Sml. S. M. Jørgensen, Overjodider af Alkaloiderne, Kbhvn. 1869, 4 f.

²⁾ Bouchardat, Manuel de Matière médicale, Paris, 1865, 2, 384.

³⁾ Phil. Mag., 4 Serie, 3, 161; 4, 186.

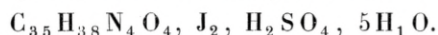
⁴⁾ Denne ligesom Herapath's øvrige Formler har jeg, for at undgaae Forvexlinger, omskrevet til de nyere Atomtal (C = 12, O = 16 o. s. v.).

⁵⁾ Se Zamminer, Ann. Chem. Pharm. 84, 154, Noten.

⁶⁾ Phil. Mag. 4 Serie, 6, 346; 1853. — 7, 352; 1854.

paa Anvendeligheden af Herapathitens Dannelse til at eftervise Chinin, f. Ex. i Urinen, gjør Herapath omtrent samtidig¹⁾ opmærksom. Snart efter meddeler han²⁾ nøjere Oplysninger om Forbindelsens optiske, chemiske og fysiske Forhold. Den har ved 15°,5 Vægtfylden 1,895 og er meget tungtopløselig i Æther, Terebenthinolie og Vand, uopløselig i Chloroform. Kogende Vand opløser 0,001, Vinaand (af Vf. 0,837) ved 13°,9 0,0154, ved Vinaandens Kogepunkt derimod 0,02, Eddikesyre (af Vf. 1,042) ved 15°,5 0,00133, ved Syrens Kogepunkt 0,01667 Dele af Forbindelsen. Svovlsyre af Vf. 1,042 virker ikke opløsende ved sædvanlig Temperatur, men vel i Varmen; koncentreret Svovlsyre opløser let, koncentreret Saltsyre, Salpetersyre og Alkalier sønderdele, Svovlbrinte sønderdeler den vinaandige Opløsning under Udskillelse af Svovl.

Fra nu af begynde Herapaths Arbejder ogsaa at omfatte de andre Chinabaser. Af en Opløsning af Chinidin i et Overskud af svag Svovlsyre, blandet med 2 Rumfang Vinaand og opvarmet til 55°, faaer han saaledes³⁾ ved Tilsætning af Jodtinktur og Afkøling en i røde Naale krystalliserende Forbindelse, der, omkrystalliseret af Vinaand, danner mørkt granatrøde, firsidede Prismer, hvis Sammensætning han finder =



Samtidig omtaler han kortelig en lignende Forbindelse af Cinchonidin, som i høj Grad minder om Chininforbindelsen, men adskiller sig derfra ved at være guldgrøn i reflekteret Lys og ved, at dens Krystalblade i plansat Lys, naar Polarisationsplanet ligger lodret paa Krystallernes Længdeaxe vise sig himmelblaa, indigoblaa eller sorte. Ogsaa Sammensætningen er en anden⁴⁾. Fuldstændigere Oplysninger om disse og andre lignende Forbindelser gav Herapath snart efter⁵⁾ i et større Arbejde.

Det vigtigste Indhold af denne Hovedafhandling er følgende. Alle disse Forbindelser indeholde Svovlsyre, Jod og en organisk Base, «more or less modified in character». Denne sidste Opfattelse spores allerede i den foregaaende Afhandling, idet den organiske Atomgruppe, som Herapath opstiller som forbunden med Svovlsyre og Jod i Chinidinforbindelsen, ikke repræsenterer dette Alkaloids Formel, om end Forholdet mellem de forskellige Grundstofatomers Antal ikke er meget forskjelligt fra det, Formlen angiver. Men her i Hovedafhandlingen bliver denne Opfattelse, at Alkaloidernes Atomgrupper i disse Forbindelser ere spaltede og Atomerne ordnede paa en anden Maade, fuldstændig gennemført.

¹⁾ Phil. Mag. 4 Ser. 6, 171.

²⁾ Phil. Mag. 4 Ser. 9, 366; J. f. prakt. Chem. 65, 380.

³⁾ Chem. Gaz. 1857, Nr. 345, 96; J. f. prakt. Chem. 72, 104.

⁴⁾ I Cinchonidinforbindelsen finder han 39,3 Proc. Jod, 8,6 Svovlsyreanhydrid, medens Chininforbindelsen indeholder 32,6 Proc. Jod og 10,6 Svovlsyreanhydrid.

⁵⁾ The Quart. Journal of the chem. Soc. 11, 130; 1858.

Alle Forbindelser krystallisere med særdeles karakteristiske fysiske og optiske Egenskaber. Betingelserne for deres Dannelse skal senere blive omtalt.

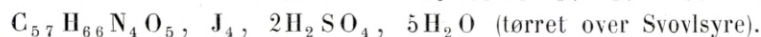
Chininformbindelsen (Herapathit) danner rhombiske Blade paa 115° og 65° ¹⁾, hvis optiske Charakter kan udtrykkes: \parallel den lange Diagonal: næsten uigjennemsigtig, + bleg grønlig²⁾. — Chinidinformbindelsen har de ovenfor nævnte krystallografiske Egenskaber og meget svag Absorptionsevne overfor det plansatte Lys. — Pasteurs Cinchonidin danner flere Forbindelser: 1° Et optisk Salt, der minder meget om Chininsaltet, og som optræder i rhombiske Blade paa 137° og 43° og med de allerede i den foreløbige Meddelelse angivne optiske Egenskaber³⁾. 2° Gule, silkeglindsende Naale med svag Absorptionsevne overfor plansat Lys, og som ved Omkrystallisation af kogende Vinaand give det optiske Salt. 3° Et mørkt olivengrønt Salt, som faaes ved at tørre det gule Salt over Svovlsyre eller ved 100° . Ogsaa dette giver ved Omkrystallisation det optiske Salt. — Cinchoninformbindelsen danner lange Naale, der ere dybt purpurrøde i gennemfaldende Lys, og som reflektere purpurblaat Lys. Deres optiske Egenskaber ere stærkere fremtrædende end Chinidinformbindelsens, langt svagere end alle de øvrige⁴⁾.

Med Hensyn til disse Forbindelsers chemiske Forhold meddeler Herapath følgende:

De ere alle mere eller mindre letopløselige i Vinaand med mørk sherrybrun Farve. Af disse Opløsninger fældes de ved Tilsætning af Vand som amorfe, mørkebrune, kanelbrune eller purpurbrune Bundfald. De ere tungtopløselige i svag Vinaand, næsten uopløselige i Vand, Æther, Terebinthinolie og Chloroform. De paavirkes kun i ringe Grad af Eddikesyre, svag Saltsyre eller Svovlsyre, men de to sidstnævnte virke i koncentreret Tilstand sønderdelende. Salpetersyre og Alkalihydrater dekomponere allerede i Kulden. Svovlbrinte, opløselige Svovlmetaller, Svovlsyring og svovlsyrlede Salte affarve øjeblikkeligt de vinaandige Opløsninger under Dannelse af Jodbrinte. Ogsaa Chlorvand affarver de brune Opløsninger. I de fortyndede vinaandige Opløsninger giver Stivelse Reaktion paa frit Jod. Sølvnitrat frembringer et hvidgult Bundfald af Jodsølv, blandet med en organisk Substans, som kun ved Kogning med koncentreret Salpetersyre fuldstændig kan fjærnes. Barytsalte vise Tilstedeværelse af Svovlsyre i alle Forbindelserne.

Herapaths analytiske Resultater bringer ham til at opstille følgende Formler for disse Forbindelser:

Chininformbindelsen, der tidligere var $C_{20}H_{24}N_2O_2, J_2, SO_3, 6H_2O$, bliver nu:



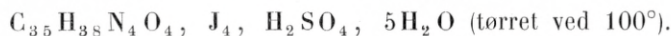
¹⁾ Nærmere om forskjellige optrædende Kombinationer s. Abstracts of the Papers communic. to the R. Soc. of Lond., 6, 398.

²⁾ Om Betydningen af denne forkortede Betegnelse se Overjodid. af Alkal., 11.

³⁾ Noget nærmere om disse s. Proceed. R. Soc. of London, 9, 12.

⁴⁾ Herapath, Proceed. R. Soc. of London, 9, 19.

Chinidinformbindelsen, der har en Vægtfylde af 1,7647 ved 15°,5, og hvoraf 1 Del opløses i 121 Dele Vinaand (af Vf. 0,837) ved 15°,5, i 31 ved 82°,3, har efter Herapaths og Muspratts overensstemmende Analyser Sammensætningen:



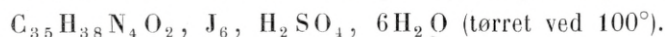
Af de 3 Cinchonidinformbindelser finder Herapath

den optiske, guldgrønne = $C_{57}H_{66}N_4O_5, J_6, 2H_2SO_4, 5H_2O$ (tørret ved 100°),

de guldgyldige Naale = $C_{57}H_{66}N_4O_5, J_6, 2H_2SO_4, 9H_2O$ (lufttørrede),

den olivengrønne Forb. = $C_{57}H_{66}N_4O_5, J_6, 2H_2SO_4, 3H_2O$ (tørr. over Svovls. ell. ved 100°).

Cinchoninformbindelsen har efter Herapaths Analyse følgende Formel:



Som man vil see, indgaae i ingen af disse Formler Atomgrupper, som udtrykke vedkommende Alkaloiders Sammensætning. Hvis det derfor lader sig godtgjøre, at disse Forbindelser indeholde de paagjældende Alkaloider i uforandret Tilstand — og dette kan kun godtgjøres ved at eftervise, at man ved simple Processer, der ikke kunne antages at gribe dybere ind i Atomgruppernes Architektur, igjen kan udskille Alkaloiderne med alle deres sædvanlige Egenskaber — saa kunne Herapaths Formler kun for saa vidt være rigtige, som de stemme med Analyserne, men de kunne ikke betragtes som Udtryk for Forbindelsernes virkelige Sammensætning. Det vil nu i det følgende blive eftervist ikke blot, at Forbindelserne virkelig indeholde vedkommende Alkaloider i uforandret Tilstand, men tillige, at Herapaths Analyse ikke have givet Resultater, der stemme med Forbindelsernes Sammensætning.

I den sidste Afhandling¹⁾, Herapath har offentliggjort om dette Emne, beskriver han løseligt Dannelsen af et nyt, optisk virksomt Chinidinsalt, som under visse Betingelser synes at kunne gaae over til et tredie, ligeledes optisk virksomt Salt; fremdeles analoge Forbindelser af Æthylchinin og Æthylchinidin. Af Æthylchinin kan man saaledes under forskjellige, ikke nøjere angivne Betingelser faae: 1° Tynde Naale, der i de tykkeste Exemplarer ere fuldstændig uigjennemsigtige, i tyndere gjennemsigtige med mørk purpurrød Farve, metalgrønt glindsende i reflekteret Lys og med ringe Absorptionsevne overfor det plansatte Lys; 2° mørke- eller orangerøde Blade, der ere gjennemsigtige med orangegul Farve og ligeledes svagt absorberende; 3° en Forbindelse, der i flere Henseender har Lighed med det nys omtalte nye Chinidinsalt, og som ved Omkrystallisation giver de under 2° nævnte Blade. Ingen af disse Forbindelser ere analyserede.

Naar jeg endnu tilføjer, at Hauers²⁾ 1865 væsenlig konstaterede Rigtigheden af

¹⁾ The Chem. Soc. Qu. J. 11, 180; J. f. prakt. Chem. 76, 364.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 481.

Herapaths Analyse af Herapathiten par excellence og mener at have godtgjort, at intet af det Jod, denne Forbindelse indeholder, er tilstede som Jodbrinte, saa troer jeg at have nævnet næsten alt, hvad der hidtil er bleven bekendt om denne ejendommelige Gruppe af Forbindelser.

Det vil af dette korte historiske Resumé, hvori dog alt væsenligt er medtaget, sees, hvor overordenlig mangelfulde vore Kundskaber ere paa dette Omraade, og det vil af det følgende blive klart, hvilken ualmindelig Mængde fejlagtige Angivelser, unøjagtige Forsøg og urigtige Fortolkninger af Forsøgenes Resultater, der findes i de Arbejder, som tidligere have behandlet dette Æmne. Aarsagerne hertil ere flere. Paa den Tid, hvorfra Størstedelen af disse Undersøgelser skrive sig, var Chinaalkaloidernes Chemi et næsten ufremkommeligt Vilderede. Hvert Aar saae nye Chinaalkaloider dukke frem for næste Aar at blive forkjætrede igjen, Blandinger af de ældre Alkaloider bleve under nye Navne opførte som nye Forbindelser, og det var hverken muligt i Handelen at skaffe sig nogenlunde rene Chinaalkaloider eller at rense de Blandinger, man fik fra Fabrikerne, tilstrækkeligt, fordi paalidelige Metoder fattedes. Tilmed manglede Forbillede for og Analogier til saadanne komplicerede Forbindelser som de ovennævnte ganske; og naar jeg i det følgende haaber at kunne godtgjøre, at disse Legemer vel danne en ny Række af Forbindelser, men en saadan, som staaer i nøje Sammenhæng med allerede bekendte, saa skyldes dette for en stor Del to Omstændigheder. Dels er det nu muligt at skaffe sig forholdsvis rene og vel karakteriserede Chinaalkaloider, og man har nu sikre og paalidelige Metoder til at rense dem fuldstændigt; dels er det for nogle Aar siden lykkedes mig at opklare en anden og simplere Række Forbindelser, de rene Overjodider, hvis Existens da var saa at sige ganske ubekjendt, men som danne en næsten nødvendig Forudsætning for Forstaaelsen og Fortolkningen af den langt mere indviklede Herapathitgruppe. Og naar disse Undersøgelser dog have kostet mig flere Aars Arbejde, saa hidrører dette dels fra, at naar man kommer til Resultater, der afvige saa stærkt, som det her er Tilfældet, fra tidligere Iagttageres, maa man variere Forsøgene, fordoble Analysernes Antal og ikke alene søge at finde det rigtige, men ogsaa Grunden til de ældre Forfatteres Fejltagelser, dels fra, at de Betingelser, hvorunder flere forskellige af disse Forbindelser dannes, ligge hverandre saa nær, at der hører en høj Grad af Taalmodighed til ikke at trættes ved at gjentage Forsøgene med smaa Variationer, indtil man endelig finder Dannelsesbetingelserne for hver enkelt; desuden fra — hvad der staaer i nøje Forbindelse med det nys nævnte — at mange af disse Forbindelser, skjønt de krystallisere smukt og villigt, dog ikke kunne renses ved Omkrystallisation, fordi de da omdannes til andre eller Blandinger af andre. Følgen af sidstnævnte Forhold er nemlig, at man for at være vis paa, at man har med et selvstændigt chemisk Individ at gjøre, maa fremstille det samme Legeme mange Gange og analysere Produktet af hver enkelt Fremstilling. Endelig har det kostet mig adskillig Tid at finde paalidelige analytiske Metoder,

noget, hvormed man ved en ny Gruppe af Forbindelser ikke kan være forsigtig nok. Det er i Virkeligheden paa dette Skjær, at Herapaths Undersøgelser kun altfor ofte have lidt Skibbrud nær ved Havnen.

II. De analytiske Metoder.

Medens Herapaths Analyser, hvad Kulstof og Brintmængden angaaer, i det hele stemme ret godt med mine, ere hans Svovlsyrebestemmelser gjennemgaaende 0,5 til 1 Proc. (af Forbindelsens Vægt) for høje. Da ingen af disse Forbindelser (af Chinaalkaloiderne) indeholde mere end 10,2 Proc. Svovlsyreanhydrid, er denne Afvigelse temmelig betydelig, og den faaer en saa meget desto større Betydning, som Svovlsyremængderne i flere forskellige Forbindelser af samme Alkaloid, f. Ex. Chinin, ikke indbyrdes ere saa forskellige. Imidlertid ere disse Afvigelser dog for intet at regne mod dem, der findes i den nævnte Forfatters Jodbestemmelser. Her stiger Forskjellen mellem den Mængde Jod, Herapath finder, og den, Forbindelsen indeholder, i nogle Tilfælde til 5 Proc., i andre endog til 8 ja 10 Proc. af Forbindelsens Vægt. Saadanne Afvigelser kunne ikke ligge i Iagttagelsesfejl. De maa søges enten i, at det er helt forskellige Forbindelser, der ere undersøgte, eller i en aldeles ubrugelig analytisk Methode. At det ikke er det første, der er Tilfældet, fremgaaer dels af den overfor omtalte ret gode Overensstemmelse mellem Herapaths og mine Tal for Kulstofs, Brints og Svovlsyres Vedkommende, dels af, at i det overvejende Antal Tilfælde hans Beskrivelse af de paagjældende Forbindelsers fysiske Egenskaber ganske eller dog næsten ganske stemmer med mine Iagttagelser. Fejlen ligger uomtvisteligt i hans analytiske Methode til Jodbestemmelsen, hvad jeg nu nærmere skal eftervise.

I sit første Arbejde sønderdeler Herapath den efter ham opkaldte Chininforbindelse med Svovlbrintevand og bestemmer Jodet med Sølvnitrat; der angives ikke noget nærmere om, hvorledes Overskuddet af Svovlbrinte er blevet fjærnet; sandsynligvis er det sket paa sædvanlig Maade med Ferridsulfat. Virkningen af et Overskud af dette Salt kunde neutraliseres med Svovlsyrlingvand. Denne Methode kan sikkert give paalidelige Resultater. Herapath finder 32,6 Proc. Jod, medens Forbindelsen i Virkeligheden indeholder 32,37 Proc.

Men i sine senere Arbejder¹⁾ forlader Herapath denne Methode for en anden, der end ikke kan give tilnærmelsesvis nøjagtige Resultater. Efter denne opløses Forbin-

¹⁾ Se navnlig The Chem. Soc. Quart. Journ. 11, 134.

delsen i kogende Vinaand, og den endnu varme Opløsning fældes med Sølvnitrat. Efterat Bundfaldet har sat sig — hvad der efter mine Iagttagelser sker meget langsomt — dekantheres den klare Vædske gennem et Filtrum. Bundfaldet i Bægerglasset bliver «treated with concentrated nitric acid as before described», derpaa samlet paa samme Filtrum og behandlet som sædvanligt. Men nu meddeler Herapath et Par Sider iforvejen, at Sølvnitrat med disse Forbindelsers vinaandige Opløsninger giver et hvidgult Bundfald af Jodsølv og et organisk Stof, hvilket sidste kun kan fjernes ved koncentreret Salpetersyre. Denne Reaktion er ledsaget af en heftig Udvikling af nitrose Dampe, «but it requires boiling to wholly decompose the compound».

Denne Methode maa nødvendig give for lave Jodbestemmelser. Jeg har analyseret det guldgrønne Cinchonidinsulfatperjodid og fundet en Jodmængde, der meget nærmer sig til den af Herapath fundne, men som er omtr. 6 Proc. lavere end den, Saltet indeholder.

0 $\frac{6365}{10000}$ Substans, tørret over Svovlsyre, gav mig 0 $\frac{4805}{10000}$ Jodsølv eller 40,80 Proc. Jod. Herapath fandt i denne Forbindelse 39,73, 39,46, 39,25, 38,49 Proc. Jod. Forbindelsen indeholder, hvad nedenfor skal blive vist, 46,2 Proc.

Jeg maa dog bemærke, at jeg ikke har gaaet frem nøjagtigt som Herapath. Jeg har dekantheret Jodsølvet med Vand, til al Vinaand var fjærnet, og det er sandsynligvis af denne Grund, at jeg ikke har erholdt den af Herapath omtalte heftige Udvikling af nitrose Dampe, som vel nok kunne have bidraget til at forøge Jodsølvets Opløselighed i Salpetersyren. Dernæst har jeg anvendt 25 Ccm. Salpetersyre af Vf. 1,397, dog har jeg ikke kogt Jodsølvet dermed, men nøjedes med at opvarme 10 Min. paa et kogende Vandbad. Da jeg ikke havde nogen Udvikling af røde Dampe, kunde jeg let iagttage, hvad disse sandsynligvis skjulte for Herapath, at Jodsølvet allerede ved denne Behandling afgiver Jod, som dels farver Salpetersyren rød, dels gaaer bort i Dampform, og at der altsaa opløses Sølv. Noget Jodsølv synes at opløses som saadant, idetmindste bliver Vædsken ved Fortynding stærkt uklar. At Jodsølv opløses af Salpetersyrehydrat ($\text{NHO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$) var allerede iagttaget af ældre Chemikere¹⁾ og er i den senere Tid stadfæstet af Naquet²⁾. For at faa et Begreb om, i hvilket Omfang denne Sønderdeling finder Sted, foretog jeg dog følgende Forsøg.

Jodsølvet af 25 Ccm. $\frac{1}{10}$ normalt Sølvnitrat behandlede 15 Minuter med 15 Ccm. Salpetersyre af Vf. 1,390 (ved 15 $^{\circ}$)³⁾ paa et kogende Vandbad. Vædsken fortyndedes stærkt med Vand, og i Filtratet bestemtes det opløste Sølv. Jeg fandt 0 $\frac{0195}{10000}$ i Chlor glødet Chlorsølv. Dette vil sige, at der af 0 $\frac{5875}{10000}$ Jodsølv var opløst (sønderdelt) 0 $\frac{0319}{10000}$ eller 5,3 Procent.

¹⁾ Se Gmelins Handb. 4 Aufl. 3, 613.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 1860, 123.

³⁾ Efter Kolb (Ann. Chim. Phys., 4 Série, 10, 140) indeholder denne Syre: $\text{NHO}_3 + 1,9$ Molekuler Vand.

Hvis Herapath altsaa blot har arbejdet under disse Forhold, saa er det nok til at lade ham finde over 5 Proc. af hele Jodmængden for lidet. Men for nogle af disse Forbindelsers Vedkommende træde andre Forhold til, som medføre Fejl, der gaa i samme Retning.

Det har allerede rum Tid været bekjendt, at Jod med Sølvnitrat omsætter sig til Jodsølv og Sølvjodat¹⁾. At dette ogsaa gaaer for sig i vinaandige Opløsninger bemærkede Weltzien²⁾, og jeg har selv i et tidligere Arbejde³⁾ vist, at ogsaa det Jod, der i de normale Overjodider ikke er tilstede som Jodbrinte, ved Indvirkning af Sølvnitrat kan give Anledning til Dannelse af baade Sølvjodat og Jodsølv. Det laa da nær at antage, at det samme vilde finde Sted ved de Forbindelser, her skulle omtales. Imidlertid dannes her i mange Tilfælde, som nærmere skulle betegnes nedenfor, intet Sølvjodat, det er kun i enkelte Tilfælde, dette Salt optræder, hvilket let lader sig vise ved at behandle det ved gjentagen Rystning med koldt Vand for fri Syre befrie Bundfald med Jodkalium og Saltsyre, hvorved der ved Tilstedeværelse af Jodsyre optræder frit Jod i rigelig Mængde. Dette er netop Tilfældet med den Chinidin- og den Cinchoninforbindelse, Herapath har analyseret, og det kan næppe være Tvivl underkastet, at man i den Omstændighed, at Sølvjodat endnu langt lettere opløses af varm, stærk Salpetersyre end Jodsølv, maa se Grunden til, at hans Jodbestemmelser netop her afvige saa overordenlig stærkt fra det rette. I det førstnævnte Salt finder nemlig Herapath 39,57, 39,74, 39,88 og Muspratt⁴⁾ (der sandsynligvis har brugt samme Methode som Herapath) 39,73, 39,83 Proc. Jod, men Forbindelsen, der i alle fysiske og chemiske Egenskaber stemmer med Herapaths Angivelser, ligesom de af ham fundne Procenttal for de øvrige Bestanddele passe meget godt med mine, indeholder i Virkeligheden 50,46 Proc. Jod. Paa samme Maade indeholder den Cinchoninforbindelse, hvori Herapath har fundet 50,34, 50,59, 50,30 Proc. Jod, i Virkeligheden 58,66 Proc.

Overfor disse Angivelser synes det imidlertid meget paafaldende, at Herapaths Jodbestemmelser for den egenlige Herapathit, om de end afvige noget stærkt indbyrdes (30,20; 30,03; 30,50; 31,73; 31,69), dog stemme ret godt med hans første Analyse, der er udført efter en ganske sikkert paalidelig Methode (jfr. S. 9), og tildels heller ikke ere meget lavere end den tørre Herapathits virkelige Jodmængde (32,37 Proc.). Men hermed hænger det ganske forunderligt sammen. I sit første Arbejde anvender Herapath til Fremstilling af Herapathiten en Opløsning af neutralt svovlsurt Chinin i Eddikesyre med Tilsætning af meget lidt Svovlsyre og en vinaandig Jodopløsning. (Herapath kalder vel det anvendte Chininsalt «disulphate of quinine», men af Konteksten⁵⁾ fremgaaer det tydeligt, at han mener

¹⁾ Preuss, Ann. Chem. Pharm. 29, 325.

²⁾ Ibid. 91, 43.

³⁾ Overs. over K. D. V. Selsk. Forh. f. 1866, 98.

⁴⁾ I Herapaths Afhandl.

⁵⁾ I The Chem. Soc. Qu. J. 11, 133 hedder det: In the former process employed by the autor a mixture

det Salt, vi nu kalde neutralt svovlsurt Chinin). Jeg har overbevist mig om, at man paa denne Maade med de af Herapath anvendte Forhold faaer dannet den ægte Herapathit. Krystaller, fremstillede saaledes og ganske af Herapathitens Egenskaber, have givet følgende analytiske Resultater:

0^g,4542 (tørret over Svovlsyre) gav 0^g,2733 Jodsølv;

0^g,6973 (ligel.) gav 0^g,2092 Baryumsulfat.

Fundet:	Theori:
32,54 Proc. Jod.	32,47
10,30 — SO ₃ .	10,20

Derimod er det aldrig lykkedes mig af en vinaandig Opløsning, der kun indeholdt Svovlsyre, Chinin og Jod, at faa dannet denne Forbindelse, og dog er det af en saadan Vædske, Herapath vinder den i sine senere Arbejder (sml. Noten under Siden). Under disse Forhold har jeg altid faaet andre Jodider, der vel ligne Herapathiten i høj Grad, men dog vise andre Egenskaber og specielt en flere Proc. højere Jodmængde. Selv af 1 Mol. neutralt svovlsurt Chinin, 2 Mol. Svovlsyre og 1½ Atom Jod (hvad der kun svarer til Herapathitens halve Jodmængde) har jeg kun faaet et Produkt med henved 36 Proc. Jod. Det forekom mig derfor tvivlsomt, om det af Herapath i hans senere Arbejder analyserede Legeme ogsaa virkelig var Herapathit. Jeg har da fremstillet denne Forbindelse nøjagtig efter Herapaths senere Angivelser, idet jeg endog har valgt netop de af ham benyttede absolute Vægtmængder, for at endog Afkølingsforholdene kunde være saa vidt muligt de samme. Men man faaer ad denne Vej ikke dannet Herapathit, men en anden Forbindelse med en betydelig højere Jodmængde. Krystallerne vise sig som oftest som sønderrevne Blade, men man finder dog uden Vanskelighed de samme Former, som den ægte Herapathit frembyder, og det er sandsynligvis dette, der har bragt Herapath til at antage, at ogsaa dette Produkt var Herapathit. Og det er formodenlig den Omstændighed, at dette Produkt efter hans nye analytiske Methode har givet ham tilnærmelsesvis samme Resultat som den tidligere, der har bragt ham til at anse de nye Jodbestemmelser for nøjagtige. Jeg skal imidlertid senere vise, at Krystalformen ikke er noget paalideligt Kjendemærke paa disse Forbindelsers Identitet, og hvad Sættningen angaaer, da indeholder det af Herapath analyserede Produkt 38,10 Proc. Jod og 9,12 Proc. Svovlsyreanhydrid, idet

0^g,4917 gav 0^g,3466 Jodsølv, og 0^g,5208 gav 0^g,1384 Baryumsulfat.

of acetic acid and alcohol was employed to dissolve the di-sulphate of quinine, and convert it into the neutral salt. — It was thought desirable to omit the acetic acid in the present instance and employ diluted sulphuric acid which attained the same end. Men dengang kjendtes kun to svovlsure Salte af Chinin, dem, vi nu kalde det neutrale (ogsaa vel det basiske) og det sure: $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, xH_2O$ og $C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 7H_2O$ (Hesse, Ann. Chem. Pharm. 146, 221). Og skal det ene af disse overføres til det andet ved Hjælp af svag Svovlsyre, kan Talen kun være om det første. Alle Oversættere have overset dette.

De Analyser, Herapath har udført af dette Produkt, der tilnærmelsesvis har samme Sammensætning som en Forbindelse, jeg senere skal beskrive, men næppe er ganske ublandet, danne altsaa ingen Undtagelse fra den almindelige Regel, at hans Jodbestemmelser ere betydelig for lave, hans Svovlsyrebestemmelser ikke lidet for høje. I det omtalte Legeme finder han nemlig 10,25, 9,35, 9,63, 9,85 Proc. Svovlsyreanhydrid.

Efter saaledes, som jeg troer, fyldestgjørende at have godtgjort, at Herapaths senere Methode til at bestemme Jodmængden i disse Forbindelser er meget langt fra at svare til sit Formaal, skal jeg beskrive de Methoder, jeg selv har benyttet i dette Øjemed.

En Del Analyser ere udførte efter en lignende Methode som den, jeg har benyttet til Jodbestemmelserne i de normale Overjodider¹⁾, men det har her ikke været muligt at arbejde med Zink og vandigt Ammon, idet Sønderdelingen i Kulden ikke er fuldstændig, medens der i Varmen hyppigt indtræder lignende Forhold som ved Chininchloroverjodid²⁾. Derimod kan man opløse Forbindelserne i Vinaand, opvarme Vædsken med Zink og Ammon til livlig Brintudvikling og filtrere fra det uopløste Zink. Til Filtratet sættes da Vand, Vinaanden bortkoges, og man filtrerer fra det udskilte, i Reglen mere eller mindre modificerede Alkaloid. Dette Filtrat neutraliseres eller endnu bedre gjøres ganske svagt surt med Salpetersyre, derpaa tilsættes Sølvnitrat og mere svag Salpetersyre, man opvarmer dernæst og behandler det udskilte Jodsølv som sædvanligt. Dog indeholder dette ofte en ringe Mængde organisk Stof. Imidlertid har jeg bestandigt, hvor denne Methode er bleven anvendt, behandlet det smeltede Jodsølv med Zink og fortyndet Eddikesyre. Efter 48 Timer findes da alt Jod som Jodbrinte i Filtratet fra Zink og Sølv, og bestemmes heri paa ny som Jodsølv.

Om Jodsølvets Sønderdeling med Zink foreligger der temmelig ufuldstændige Angivelser. H. Rose meddeler³⁾ kortelig, at Jodsølv kan sønderdeles ligesom Chlorsølv ved Zink eller Jern, men om Chlorsølv bemærker han⁴⁾, at man ved at reducere det med Zink og svag Svovlsyre ikke faaer noget ganske nøjagtigt Resultat, idet det udskilte Sølv, selv om Chlorsølvet har været 5 Dage i Berøring med Zink, dog indeholder noget Chlorsølv, der i Forening med den Zinkmængde, saadant Sølv altid indeholder, kan løbe op til over 1 Proc. af det anvendte Chlorsølv. Fresenius⁵⁾ angiver kun, at Jodsølv ikke sønderdeles fuldstændigt af Zink og Vand. Af de anførte Ytringer af H. Rose fremgaaer det, at man maa komme til et rigtigere Resultat ved at bestemme Chloret i Filtratet end ved at veje det udskilte Sølv, men denne Fremgangsmaade lader Rose uomtalt. At Jodsølv sønderdeles saa fuldstændigt ved Zinkspaner og svag Eddikesyre, at man ved at bestemme Jodbrinten

1) Overjod. af Alkal. S. 8—9.

2) Smst. S. 33.

3) H. Rose. *Traité complet de chimie analytique*, Paris 1862, 2, 829.

4) Smst. 804. Finkener gjentager næs. en ordret det samme i sin nye Udgave af *Roses Værk*, 2, 604.

5) Fresenius. *Anleit. z. quantit. Analyse*. 1873, S. 209.

i Filtratet, faaer næsten absolut den Jodsølv-mængde, hvorfra man er gaaet ud, vel at mærke, naar man lader Stofferne 48 Timer i Berøring med hinanden og jævnlig presser Brinten ud af den opsvømmende Sølvsvamp, saa at denne holdes i stadig Berøring med Zinkspaanerne, det fremgaaer nøjsom af følgende Bestemmelser:

Af 0^g,5891 rent, smeltet Jodsølv, fremstillet ved Ophedning af Sølvjodat, til det dannede Jodsølv begyndte at fordampe, erholdt jeg ved hin Behandling 0^g,5890 Jodsølv.

0^g,6752 smeltet Jodsølv, fremstillet ved Fældning af Jodkalium med Sølvnitrat, gav efter Behandling med Zink og Eddikesyre 0^g,6750 Jodsølv.

I en af Analyserne af det 3die Cinchonidinsulfatperjodid gav en vis Mængde af denne Forbindelse ved en anden Methode til Jodbestemmelse, som jeg strax skal omtale, og hvorved Jodsølvet ikke indeholder nogen mærkelig Mængde organisk Stof, 0^g,6093 Jodsølv, som, omdannet til Jodzink og fældet paany, gav 0^g,6090 Jodsølv.

Mange flere Exempler ville findes i de i det følgende meddelte Analyser.

De Alkaloider, der udskilles ved Bortkogning af Vinaanden fra Behandlingen med Zink og Ammon, ere stadig blevne prøvede paa Jod efter at være opløste i svag Salpetersyre. Man faaer vel en gul Opløsning, men denne farver aldeles ikke Svovkulfstof og giver ikke mindste Bundfald med Sølvnitrat. Et Par Analyser, der ved Omstændigheder, jeg ikke kjender, have vist en svag Jodreaktion i denne Opløsning, ere ikke blevne fuldendte.

Men medens den nævnte Methode ganske vist ved omhyggeligt Arbejde giver gode Resultater, saa er den dog meget omstændelig, hvor man skal foretage et større Antal Analyser, og ikke mindst derved, at Jodsølvet altid maa bestemmes to Gange. Jeg har da forsøgt, da de her omhandlede Forbindelser let sønderdeles allerede ved svag Opvarmning med vandigt Sølvnitrat, at benytte dette Forhold til Jodbestemmelsen, men her indeholder det dannede Jodsølv altid organisk Stof i endnu større Mængde, og da oftere en Del af Jodet udskilles som Sølvjodat, faaer man hyppigt et altfor lavt Resultat.

Derimod har jeg fundet, at alle disse Forbindelser meget let sønderdeles allerede i Kulden med svagt Svovlsyringvand (8 til 10 Draaber mættet Svovlsyringvand paa omtrent 80 Ccm. Vand). Herved omdannes, idetmindste ved nogle Timers Henstand, alt Jod til Jodbrinte, og naar man nu fælder med Sølvnitrat, derpaa tilsætter ikke for meget Salpetersyre og opvarmer paa Vandbad, til Svovlsyringlugten ganske har tabt sig, faaer man let og hurtigt fuldstændig paalidelige Bestemmelser. Tilstedeværelsen af den organiske Base i Opløsningen forhindrer aldeles ikke Jodsølvet i at udskilles fuldstændigt, hvad jeg oftere har overbevist mig om ved i to jævnsides udførte Analyser af samme Forbindelse at fælde den ene Opløsning direkte, den anden først efter at Alkaloidet næsten fuldstændig var udskilt ved Ammon. Det udskilte Jodsølv er rent; det giver efter Behandling med Zink og Eddikesyre saa at sige absolut den rigtige Mængde Jod, hvad allerede fremgaaer af et ovennævnt Exempel, som vil blive stadfæstet af mange følgende. Denne Methode er derfor

bleven benyttet i det langt overvejende Antal Tilfælde, og overalt, hvor andet ikke udtrykkelig er bemærket.

Allerede ovenfor er nævnt, at medens Herapaths Jodbestemmelser ere for lave, ere hans Svovlsyrebestemmelser noget, om end langt fra ikke i samme Grad for høje. Da Svovlsyre jo saa at sige altid bestemmes som Baryumsulfat, og dette som bekjendt drager andre Barytsalte ned med sig, vil dette vel som oftest være Tilfældet i ringe Grad. Men naar Herapath naaer op til Afbigelser af 0,5 til 1 Proc., ja derover, paa 5 til 10 Proc. Svovlsyreanhydrid, saa har dette sin naturlige Grund i, at han fælder Svovlsyren med Chlorbaryum i den Vædske, han har filtreret fra sit Jodsølv, og hvoraf han har udskilt Sølvet med Saltsyre. Dette Filtrat indeholder nemlig betydelige Mængder Salpetersyre. I nogle Analyser fældedes Svovlsyren endog med Baryumnitrat. At under disse Forhold Baryumsulfatet indeholder Nitrat, har længe været bekjendt og er yderligere blevet stadfæstet ved nye Undersøgelser af Fresenius¹⁾.

Mine Svovlsyrebestemmelser ere, hvor andet ikke udtrykkelig er anført, udførte ved at udrøre de fintpulveriserede Forbindelser med Vand eller Svovlbrintevand og tillede Svovlbrinte, til den udrørte Forbindelse var forsvunden for et aldeles hvidt Bundfald af Svovl, opvarme Vædsken, filtrere, fælde med det mindst mulige Overskud af Chlorbaryum o. s. v. At Svovlsyren her udskilles fuldstændig ogsaa ved Tilstedeværelse af Alkaloidet, har jeg oftere overbevist mig om ved først at fælde dette med svagt Ammon og først da bestemme Svovlsyren i Filtratet. Imidlertid var det mig paafaldende, at Vaskevandet fra Baryumsulfatet ved Forbindelser af de fluorescerende Baser paa et vist Punkt begyndte at fluorescere, medens det dog kun kunde indeholde sure jod- eller chlorbrintesure Salte, og disse Saltopløsninger ikke fluorescere. Men jeg har overbevist mig om, at skjønt f. Ex. surt saltsurt Chinin ikke fluorescerer, ja skjønt man endog, ved at dryppe Saltsyre til en meget stærkt fluorescerende Opløsning af surt svovlsurt Chinin, kan bringe Fluorescensen til ganske at forsvinde, saa begynde paa den anden Side rene Opløsninger af surt chlor- eller jodbrintesurt Chinin at fluorescere ved en bestemt, temmelig betydelig Fortyndingsgrad²⁾.

Herapaths tidligere Vandbestemmelser ere udførte ved at blande Stoffet med reduceret Jern, opvarme til 204°,4 i en tør Brintstrøm og opsamle Vandet i et vejet Chlorkalciumsrør. Denne Methode findes dog ikke anvendt i hans oftere citerede Hovedafhandling. Han har vel forsøgt at bestemme Vandet i det guldgrønne Cinchonidinsulfatperjodid paa denne Maade, men fundet den ubrugelig, idet Chlorkalciumsrøret tiltog 32,22 Proc. af Forbindelsens Vægt som en Følge af, at der samtidig overdestillerede Chinolin. Det er sand-

¹⁾ Ztschr. f. anal. Chemie 9, 52.

²⁾ Ogsaa surt svovlsurt Chinin viser jo iøvrigt et lignende Forhold, idet koncentrerede Opløsninger næsten ikke fluorescere.

synligvis ogsaa af denne Grund, at han i sin første Herapathitanalyse ad denne Vej fandt omtr. 14 Proc. Vand¹⁾ i det over Svovlsyre tørrede Salt, der, som jeg senere skal vise, er vandfrit. Senere bestemmer Herapath Vandet ved at tørre i en tør Luftstrøm ved 100°. Herved gaaer imidlertid som oftest samtidig Jod bort, og derfor ere de Vandbestemmelser, han har udført ad denne Vej, i Almindelighed lidt for høje. Disse ere dog meget faa. Saaledes har han ikke eftervist, at der virkelig findes Krystalvand i alle de ovenfor (S. 7) opførte Forbindelser, ved hvilke det er bemærket, at de ere tørrede ved 100°. Det er kun af Elementæranalysens og de øvrige analytiske Resultater, at han ledes til at antage dette Krystalvand tilstede. Men hans Elementæranalyser ere udførte med Blychromat, hvorved det næppe er muligt at undgaa for høje Brintbestemmelser, da dette Stof er endnu mere hygroskopisk end Kobberilte²⁾. Beregnes dette Overskud af Vand som Brint, bliver den procentiske Fejl ikke stor, men opføres Overskuddet som Vand, bliver Afgangens betydelig og vilde næppe være undgaaet Herapaths Opmærksomhed, hvis ikke hans Jodbestemmelser havde været saa betydeligt for lave. Men da Ilten bestemmes som Tab, og han finder Brinten noget for høj, saa ledes han til at dække Tabet i Jod med et tilsvarende Kvantum Vand og Ilt.

Jeg har udført mine Vandbestemmelser ved at veje Stoffet i et lille U-formet Rør, som derpaa blev opvarmet til 100—125° i et Glas med koncentreret Svovlsyre, idet der samtidig lededes en tør Luftstrøm derigjennem. Før Vanddampene opsamledes i et Chlorcalciumsrør, bleve de førte gennem et svagt glødende Rør med Sølvspaaner, som absorberede det Jod, Forbindelserne hyppigt tabe allerede ved denne Temperatur, undertiden i betydelig Mængde. Da imidlertid den Vandmængde, Forbindelserne indeholde, sædvanlig er meget lille (omtr. 1 til 3 Proc.), medens deres Molekuletal ere meget store, saa blev det særdeles vigtigt ogsaa ved Elementæranalysen at faa saavidt muligt absolut nøjagtige Brintbestemmelser, fordi man herigjennem kunde faae en ønskelig Kontrol med Vandbestemmelserne. Dette kunde næppe opnaaes med Blychromat, jeg maatte stræbe hen til at udføre Elementæranalysen i en tør Iltstrøm, den eneste Methode, der garanterer fuldt paalidelige Brintbestemmelser. Men der indtraadte her en Vanskelighed, idet disse Stoffer ere kvælstofholdige. Det lader sig vel gjøre at bringe en dobbelt Spiral af fin Kobbertraad eller et sammenrullet Kobbertraadsnet næsten uberørt af Luftens Fugtighed ind i det glødede og afkølede Forbrændingsrør, men en saa stor, i Brint reduceret og afkølet, porøs Kobberoverflade holder en mærkelig Mængde Brint absorberet, der i Luft- eller Iltstrømmen danner Vand, og herved gaaer man for en Del glib af den udmærkede Nøjagtighed i Brintbestemmelserne, denne analytiske Methode ellers tilsteder. Mindre Betydning har det, at man

¹⁾ De nærmere analytiske Data fattes.

²⁾ Se Rentzsch, J. f. prakt. Chem. 81, 180.

gaaer glip af den Fordel, at Røret efter en Analyse netop er i den Stand, at det kan anvendes til en ny.

Jeg har derfor henvendt min Opmærksomhed paa et Forhold, som Stein først har fremhævet, og som senere er blevet nøjere undersøgt af Calberla¹⁾. Det er det, at fintdelt Tressesølv ved lys Rødgledhede er istand til at reducere (spalte) Kvælstofilter. Det forekom mig imidlertid, at Calberlas Forsøg kunde trænge til en yderligere Stadfæstelse, før der med Sikkerhed kunde bygges paa dem. Han glødede nemlig 0^g,050 Blynitrat i et Forbrændingsrør, hvori de dannede Luftarter maatte passere et 20 Cm. langt Lag af faststoppe fine Sølvspaaner, derpaa ledede han Luftarterne gennem et Will-Varrentrappsk Rør med 20 Ccm. $\frac{1}{5}$ normal Natronlud og fandt da, ved at titrere denne Natron tilbage, at intet Natron var blevet mættet af dannet Salpetersyre. Det ligger nu nær, hertil at bemærke, at 50 Mg. Blynitrat, selv om alle de udviklede Kvælstofilter vare blevne optagne af Natronopløsningen i Form af Salpetersyre, kun repræsentere 0^g,0163 Salpetersyreanhydrid eller 0,3 Ccm. normal Natron. At Calberla anvendte $\frac{1}{5}$ normal Natron gjør ikke Forsøget nøjagtigere, thi som bekjendt ere de Titrermethoder, der beroe paa Lakmusfarvens Forandring, ikke dem, der give de skarpeste Resultater. Men der var megen Mulighed for, at en Del af Kvælstofilterne kunde have gaaet uabsorberet gennem en saa fortyndet Natronopløsning. Den indeholdt jo nemlig i Alt kun 0^g,124 Natronanhydrid, medens den Væskemængde, der sædvanlig anvendes i et Liebigsk Absorptionsrør ved Elementæranalysen, indeholder omtrent 9^g,5 Kalianhydrid. Jeg har derfor anstillet nogle Forsøg i større Maalestok, hvorved iøvrigt Sølvspaanernes ovennævnte Egenskab fuldkomment har stadfæstet sig. Tørt Kvælstoftveilte, blandet med et Overskud af tør og kulsyrefri Luft, blev langsomt ledet gennem et med fine Sølvspaaner stoppet Forbrændingsrør og derpaa gennem et Liebigsk Absorptionsrør, der var monteret aldeles som til en Elementæranalyse, og som vejedes før og efter Forsøget. Uagtet Kvælstoftveiltestrømmen var saa langsom, at der kun gik 15 Bobler gennem Svovlsyren i Minutet, saa at det varede omtrent 24 Timer at lede 1 Litre Kvælstoftveilte igjennem, var det vel ikke muligt at sønderdele den fuldstændigt ved Sølv, men følgende Tal vise dog, at dette virker kraftigt sønderdelende paa Kvælstoffets Ilt.

1 Litre Kvælstoftveilte blev, blandet med Luft, ledet gennem det tomme, lyserødgledende Rør og bragte Kaliapparatet til at tiltage 1^g,349 i Vægt.

1 Litre Kvælstoftveilte, ledet paa samme Maade gennem et Rør med Sølv, lod Kaliapparatet tiltage 0^g,032, 0^g,035, 0^g,020 i 3 forskjellige Forsøg.

Det fremgaaer heraf, at man, idetmindste ved Analyser af Stoffer, der som de, her er Tale om, i Almindelighed kun indeholde højst 4 til 5 Proc. Kvælstof, med tilstrækkelig Sikkerhed kan anvende Sølv istedetfor Kobber, noget, der desuden frembyder den Fordel,

¹⁾ J. f. prakt. Chem. 104, 232.

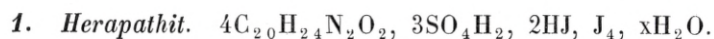
at Spor af Jod, som kunde være blevne revet med, fuldstændig ville tilbageholdes. Anordningen ved Elementæranalysen var da følgende: de forreste 20 Cm. af Forbrændingsrøret holdtes tomme, derpaa fulgte Substansen i en Platinbaad, saa 8 Cm. Sølvspaaner, som optog næsten alt Jod, derpaa 25 Cm. af en Blanding af kornet og pulverformet Kobberilte, saa 8 Cm. Blychromat i smaa Stykker (da Forbindelserne jo for største Delen indeholde Svovlsyre), endelig 20 Cm. faststoppede Sølvspaaner.

Analytiske Metoder, der kun have fundet Anvendelse i specielle Tilfælde, ville findes beskrevne paa vedkommende Sted i den specielle Del.

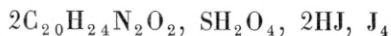
III. Perjodidsulfater.

A. Chininforbindelser.

Det er allerede i det foregaaende antydet, at Chinin foruden Herapathit danner flere andre, lignende Forbindelser. Disse falde naturligt i to Rækker. Den første, hvortil den egenlige Herapathit hører, indeholder paa 4 Mol. Chinin 3 Mol. Svovlsyre, den anden paa 2 Mol. Chinin 1 Mol. Svovlsyre. Den første Række danner temmelig konstante Forbindelser, hvorimod Forbindelserne af den anden Række allerede ved Omkrystallisation sønderdeles under Dannelse af Forbindelser, der høre til den første Række.



Forbindelsen kan fremstilles paa flere Maader, saaledes 1° ved at opløse neutralt svovlsurt Chinin i Eddikesyre, tilsætte Vinaand, opvarme til Kogning og derpaa tilsætte en varm, vinaandig Opløsning af et Underskud af Jod. Ved langsom Afkøling udskilles da temmelig store, mørkt græsgrønne, kantharideglindsende Blade, hvis Farve ikke kan forveksles med de øvrige Forbindelsers af denne Gruppe. — 2°. Herapathiten faaes ogsaa ved at omkrystallisere Forbindelsen



af kogende Vinaand. Imidlertid er den saaledes fremstillede ikke ganske ren, idet den selv efter flere Omkrystallisationer indeholder et Overskud af Jod¹⁾. — 3°. Simplest og næsten

¹⁾ 0g.4645 saaledes vunden og ikke omkrystalliseret Herapathit gav, tørret over Svovlsyre 0g.2916 Jodsølv = 33,91 Procent Jod.

0g.7073 af samme Produkt gav 0,2050 Baryumsulfat = 9,95 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0g.4590 (to Gange omkrystalliseret og tørret over Svovlsyre) gav 0g.3050 Jodsølv = 33,50 Proc. Jod. Herapathit indeholder 32,37 Proc. Jod og 10,20 Proc. Svovlsyreanhydrid.

fuldstændig i den beregnede Mængde faaes Forbindelsen dog ved at opløse neutralt svovlsurt Chinin i den beregnede Mængde Svovlsyre, opvarme med en rigelig Mængde Vinaand til Kogning, tilsætte den beregnede Mængde Jodbrinte og Jod, den første i vandig, det sidste i varm, vinaandig Opløsning og lade det hele langsomt afkøles. Jeg har i Almindelighed her og ved mange lignende Forsøg i det følgende anvendt normal Svovlsyre og en Jodbrinteopløsning, der paa 1 Ccm. indeholdt omtr. 0^g,15 tør Jodbrinte. Anvendes rene Stoffer, er Forbindelsen efter een Omkrystallisation ren. Hyppigere Omkrystallisation er snarere skadelig end nyttig, idet Forbindelsen derved taber smaa Mængder Jod. Men det er vigtigt at vaske med kold Vinaand paa omtr. 70 Proc. Anvendes svagere, lide Krystallerne en begyndende Sønderdeling af samme Art som med Vand (s. S. 24 f.). Den Mængde af Forbindelsen, der opløses af kold Vinaand, er meget ubetydelig. 1 D. Vinaand paa 90°,2 T. opløste ved 16° i to Forsøg 0,0012 og 0,0013 D. Herapathit¹⁾. Efter Udvaskningen maa Forbindelsen helst strax presses mellem Papir og derpaa tørres over Svovlsyre ved sædvanlig Temperatur, men det varer meget længe, før man paa denne Maade opnaaer konstant Vægt. Med Vandet taber Forbindelsen sin smukke grønne Farve og bliver mørkt olivenbrun, men beholder Glandsen. Henstillet over Vand, antager den meget snart igjen sin græsgrønne Farve under Optagelse af Vand. Med Hensyn til Krystalform og optiske Egenskaber kan jeg i det hele ganske bekræfte Herapaths Angivelser. Næsten alle Krystaller ere rhombiske Tavler, begrændsede af Formerne $\overline{P\infty} \cdot \infty \overline{P\infty}$, ofte ogsaa af OP. $\overline{P\infty} : \overline{P\infty}$ har jeg i Gjennemsnit af 25 Maalinger paa 7 Krystaller af forskjellig Oprindelse fundet = 64°, $\overline{P\infty} : \infty \overline{P\infty}$ i Gjennemsnit af 5 Maalinger paa 2 Krystaller = 148°,2. Ved meget hurtig Afkøling udskilles Forbindelsen som yderst tynde, i Masse rødbrune Blade, paa hvilke ogsaa $\frac{1}{2} \overline{P\infty}$ forekommer. $\overline{P\infty} : \frac{1}{2} \overline{P\infty}$ fundet i Gjennemsnit af 5 Maalinger paa 2 Krystaller = 160°,5. Det optiske Forhold er: $\parallel \infty \overline{P\infty}$ uigjennemsigtig, i yderst tynde Blade blodrød; + svagt olivengul, næsten farveløs.

Allerede af Herapaths første Analyse fremgaaer det, at Herapathit indeholder Svovlsyre og Jod i Atomforholdet 1 : 2. Herapath fandt nemlig 10,6 Proc. Svovlsyreanhydrid og 32,6 Proc. Jod og

$$10,6 : 32,6 = 80 : 246,0 = 1 \text{ At. } SO_3 : 2,09 \text{ At. J.}$$

Hauers har senere stadfæstet dette Forhold mellem Jod og Svovlsyre og ved Elementæranalyse fundet Tal, der, under Forudsætning af, at Forbindelsen indeholder uforandret Chinin, føre til Atomforholdet: 4 At. Chinin : 3 At. Svovlsyrehydrat : 6 At. Jod.

Forsaavidt kan jeg ganske stadfæste disse Forskeres Resultater. Men Hauers mener at have godtgjort, at den over Svovlsyre tørrede Forbindelse desuden indeholder

¹⁾ Forsøgene anstilledes ved at opvarme et Overskud af Herapathit med Vinaand i en lukket Flaske til 40° og lade Opløsningen afkøles til 16°. Vejede Mængder af den ovenstaaende klare Vædske bleve da titrerede med Natriumhyposulfit ved Vejning. Sml. nedenfor.

3 Mol. Vand (fundet 2,48 Proc.; Theori 2,24), som den først taber ved 100°, idet den bliver brunlig. Efter alt, hvad jeg har iagttaget, taber imidlertid Herapathit alt Vand ved Henstand over Svovlsyre, om end meget langsomt. Omtrent 10% af Forbindelsen viste først efter 27 Dages Henstand over jævnlig skiftet Svovlsyre konstant Vægt; 0%,5 maa i Reglen tørres flere Dage paa denne Maade, før Vægten bliver konstant. Den saaledes tørrede Forbindelse er næsten sort og taber aldeles intet i Vægt ved flere Timers Opvarmning til 100° i et Luftbad. Men da Hauers har bestemt Vandmængden i sin Forbindelse ved at opvarme til 100° i en tør Luftstrøm, og en saadan ikke sjældent virker anderledes end en simpel Opvarmning, har jeg heller ikke villet undlade at forsøge dette. Jeg har derfor opereret i en tør Luftstrøm paa den ovenfor (S. 16) angivne Maade og arbejdet med omtr. 1% Herapathit, som saaledes efter Hauers skulde afgive over 0%,020 Vand, en Mængde, der maatte være meget synlig i Chlorkalciumsrøret, men hverken viste der sig her Spor af Fugtighed, ej heller havde Røret tiltaget mere end 0%,0004 i Vægt, ligesom den anvendte Herapathit kun havde tabt 0%,0009, og det endskjønt Temperaturen i den sidste Time (Forsøget lod jeg vare to Timer) holdtes ved 107°.

Af den saaledes tørrede Herapathit henstilledes 0%,8245 over Vand i en Klokke. Efter 4 Timer havde Stoffet optaget 0%,047 = 5,7 Proc.; efter 24 Timer 0%,0721 = 8,73 Proc. Efter derpaa at have henstaaet omtr. 8 Dage ved 18° til 20° i almindelig Luft og utildækket, havde det atter tabt 0%,0296, saa at det i alt havde optaget 4,91 Proc. Vand (6 Mol. Vand = 4,59 Proc.). — I et andet Forsøg blev frisk fremstillet og udvasket Herapathit presset mellem Papir, derpaa tørret 24 Timer over Svovlsyre og tilsidst flere Dage i aabent Kar i almindelig Luft ved 20°. Saaledes beholder den næsten fuldstændig sin græsgrønne Farve. Af disse Krystaller tabte 0%,8739 ved Henstand over Svovlsyre til konstant Vægt 0%,0418 = 4,78 Proc. Vand (6 Mol. = 4,38). Mulig indeholder derfor den lufttørrede Herapathit 6 Mol. Vand, noget, jeg dog henstiller med alt muligt Forbehold.

Ogsaa mine øvrige Analyser af den over Svovlsyre fuldstændigt udtørrede Forbindelse tale for, at denne ikke indeholder Vand. Da mine analytiske Forsøg iøvrigt fuldstændig stemme med Hauers' Antagelse, at Herapathiten paa 4 At. Chinin indeholder 3 At. Svovlsyre og 6 At. Jod, skal jeg her nøjes med at anføre mine fundne Middeltal:

	Fundne Proc.	Theori for vandfri Herapathit,	for Her. + 3H ₂ O
C	40,59	40,78	39,87
H	4,60	4,42	4,57
SO ₃	10,37	10,20	9,97
J	32,53	32,37	31,64

Men ved et Legeme af en saa kompliceret Formel er Elementæranalysen ikke nok til at afgjøre Sammensætningen. Herapath selv har jo, støttet paa analytiske Resultater,

der i høj Grad nærme sig Hauers's, opstillet en ganske anden Formel for Forbindelsen, og man maa bekjende, at ved Legemer med saa store Molekuler slaa vore kvantitative Metoder alene ikke til for at faststille den virkelige Sammensætning. Jeg har derfor ladet mig det være magtpaaliggende at undersøge, om Herapathiten virkelig indeholder uforandret Chinin, og om den, saaledes som baade Herapath og Hauers antage, indeholder alt Jod som saadant og intet som Jodbrinte.

Herapathit indeholder uforandret Chinin. Af den i ganske svagt, koldt Svovlsyrlingvand opløste Forbindelse kan man, efter at det ringe Overskud af Svovlsyrling er fjærnet ved svag Varme, med fortyndet Ammon udfælde amorft, i Æther let og fuldstændig opløseligt Chinin, der efter Opløsning i svag Saltsyre og gjentagen Udfældning (for at fjærne al Jodbrinte) giver Chininets bekjendte Reaktionen og blandt andet ogsaa igjen lader sig om-danne til Herapathit.

En Del af den fuldstændig jodfri, saltsure Chininopløsning gav med Platinchloridbrinte et amorft, chamois Bundfald, der ved Opvarmning med svag Saltsyre opløste sig og ved Afkøling og Henstand udskiltes krystallinsk. Af det vel 125° til 130° tørrede Salt gav 0^z,5202 ved 145° 0^z,0120 Vand og efterlod ved Glødning 0,1358 Platin.

	Theori.	Fundet.
C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ , H ₂ Cl ₆ 539	71,48	
Pt 197,4	26,13	26,11
H ₂ O 18	2,39	2,33
<hr/>		
C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ , 2HCl, PtCl ₄ , H ₂ O 754	100,00	

Herapathit indeholder 1/3 af sit Jod i Form af Jodbrinte. Da begge de Forskere, der tidligere have undersøgt Herapathit, have haft deres Opmærksomhed henvendt paa Spørgsmaalet om, hvorvidt en Del af Forbindelsens Jod var tilstede som Jodbrinte, og begge have anstillet Forsøg, ifølge hvilke det synes at maatte besvares benægtende, saa skal jeg her tillade mig nogle Bemærkninger til disse Forsøg, der i Virkeligheden ikke synes anstillede paa en saadan Maade, at de kunne tillægges Beviskraft. Naar jeg gaaer nøje ind paa dette Spørgsmaal, er det, fordi det tydeligt nok er afgjørende med Hensyn til Bedømmelsen af disse komplicerede Forbindelsers Konstitution.

Herapath meddeler i sin første Afhandling *et* Forsøg, ifølge hvilket Herapathiten i fortyndet vinaandig Opløsning ved Tilsætning af Stivelse udskiller alt Jod, saaledes at Filtratet ikke mere fældes af Sølvnitrat, og dette synes at være hans eneste Grund til at nægte Tilstedeværelsen af Jodbrinte ikke blot i denne Forbindelse, men i hele Gruppen. Jeg ved nu ikke, om Herapath har anvendt Stivelsepulver; jeg antager det, fordi en Stivelseopløsning jo er saa fortyndet, at man derved ganske sikkert vil fælde al Herapathit, og jeg tvivler om, at man ad denne Vej vil kunne opnaa noget brugbart Resultat. Det

er da vist, at man ved at ryste en fortyndet vinaandig Opløsning af Herapathit med Stivelsepulver og med Luft efterhaanden kan fjerne næsten alt Jod, naar man gjentager Behandlingen med frisk Stivelse, til denne ikke længere farves violet. Men naar man opererer uden Luftens Adgang, er Resultatet et helt andet. Jeg anvendte 0^g,7113 Herapathit, opløst i varm Vinaand paa 89° T. og satte til den endnu kogende Vædske i en Halvitrekolbe omtrent samme Rumfang udkogt og i lukket Kar afkølet Vand. Derpaa forsynedes Kolben med en Prop, hvorigjennem gik to Glasrør, a og b, og en lukket Skilletragt med udkogt Vand, og nu lededes gennem a stadig Kulsyre, vasket med Natriumcarbonat, til under Afkølingen. Ved 15° fyldtes ved Hjælp af Skilletragten op til Mærket, derpaa hældtes (idet der stadig lededes Kulsyre til gennem a) Vædsken gennem b over i en med Kulsyre fyldt Flaske, der indeholdt omtr. 30^g tørt Stivelsepulver. I denne lukkede Flaske henstod den omtr. 24 Timer under jævnlig Omrystning. Den ovenstaaende, klare Vædske pressedes derpaa ved Kulsyre over i en 3die, ligeledes med Kulsyre fyldt Flaske, der indeholdt 20^g frisk Stivelse. Denne farvedes vel, men saa svagt, at jeg, efter at Vædsken havde henstaaet deri nogle Timer, maatte antage alt frit Jod for udskilt. Den ovenstaaende Vædske blev nu filtreret i en Kulsyre-atmosfære ned i en Kolbe paa 250 Ccm. Efter at denne var fyldt til Mærket, blev 25 Ccm. tagne ud, hvori det ikke var muligt at eftervise Jod med Svovlkulstof i en med Kulsyre fyldt lille Flaske, men da denne samme Vædske var bleven hældt nogle Gange gennem Luften fra et Glas til et andet, farvedes Svovlkulstoffet tydeligt og ikke svagt rødt. De øvrige 225 Ccm. fældedes med Sølvnitrat; efter Tilsætning af lidt Salpetersyre og Opvarmning satte Bundfaldet sig, Vædsken (der indeholdt surt svovlsurt Chinin) hældtes fra, Bundfaldet opvarmedes med ganske svag Salpetersyre og behandledes som sædvanligt. Saaledes fik jeg 0^g,0530 Jodsølv, som omdannedes til 0^g,0325 Chlorsølv. Dette svarer til 9,02 Proc. Jodbrinte. Under Forudsætning af, at Herapathiten indeholder 2 At. Jodbrinte, skulde jeg have erholdt 10,88 Proc., men ved en Analyse af denne Art er en saadan Overensstemmelse dog ret tilfredsstillende, saa meget mere, som det nedenfor skal blive vist, at Herapathit sønderdeles af Vand paa en saadan Maade, at en langt mindre Mængde Jodbrinte gaar i Opløsningen, og det nok er troligt, at her en delvis Sønderdeling af denne Art har fundet Sted.

Yderligere eftervistes Jods Tilstedeværelse som Jodbrinte i ovennævnte, med Stivelse affarvede Vædske derved, at der ved Tilsætning af Stivelseopløsning til 50 Ccm. kun fremkom en svag rødlig Farve, som fuldstændig forsvandt ved 1 Draabe $\frac{2}{100}$ normal Opløsning af Natriumhyposulfit, men da der til andre 25 Ccm. blev sat et Par Draaber svagt Chlorvand, frembragte Stivelseopløsning en dyb blaa Farve. Det fremgaaer heraf, at Herapathis eget Forsøg, anstillet paa en saadan Maade, at der kan drages Slutninger deraf, godtgjort Tilstedeværelse af Jodbrinte i Herapathiten.

Hauers vil bevise, at denne Forbindelse ikke indeholder Jodbrinte, men kun Jod

i en friere Form, deraf, at den, rystet med Kvægsølv og Vand, alene giver Kvægsølvjodure, medens der, naar den indeholdt Jodbrinte, efter al Rimelighed maatte dannes et af de Kvægsølvdobbeltojodider, Alkaloiderne ere saa tilbøjelige til at danne. Imidlertid godtgjør han kun — eller rettere mener at godtgjøre — dette deraf, at Filtratet fra det grønlig Bundfald ikke indeholder Jod. Det er indlysende, at, selv om dette var Tilfældet, vilde det kun bevise, at et saadant Dobbelsalt, ifald det dannedes, var uopløseligt i Vand. Men de Forsøg, jeg nu skal beskrive, vise baade, at der dannes et i Vand uopløseligt Dobbelsalt, at Filtratet derfra ikke er jodfrit, og at Herapathiten indeholder Jodbrinte.

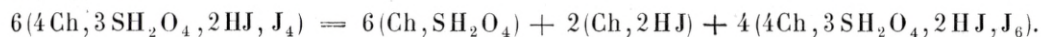
Jeg har henstillet ren, over Svovlsyre tørret Herapathit, med udkogt Vand og noget Kvægsølv i en Flaske, som fyldtes fuldstændig deraf og iforvejen var bleven fyldt med Kul-syre for at udelukke alle sekundære Virkninger af Luften, og rystet det hele hyppigt og stærkt. Der dannes Kvægsølvjodure, men kun i ringe Mængde. Efter de første 24 Timer kan det vel see ud, som om der var dannet en større Mængde deraf, men det er kun den fintdelte og delvis sønderdelte Herapathit, der tager sig saaledes ud. Thi efter at Behandlingen var fortsat 4 Gange 24 Timer, viste det sig, at der vel var dannet noget Kvægsølvjodure, men at Størstedelen af Herapathiten var omdannet til et næsten aldeles hvidt (svagt grønligt) Dobbelsalt (eller mulig en Blanding af flere Dobbelsalte), der under Mikroskopet viste sig svagt gult, amorf, med indblandede temmelig korte, dobbeltbrydende Naale. Slæm-met fra Kvægsølvet og udvasket med Vand, er det opløseligt i varm Vinaand og fældes deraf med Vand. — Det vandige Filtrat fra Kvægsølv, Kvægsølvjodure og Jodiddobbelsalt er surt; det indeholder Chinin og Svovlsyre, og det er ikke, som Hauers angiver, jodfrit. Det indeholder Jod i Form af Jodbrinte. Sølvnitrat giver vel ikke strax Bundfald, men ved Henstand og Rystning eller ved Tilsætning af Syre (svag Salpetersyre eller Svovlsyre) eller ved Opvarmning udskilles Jodsølv¹⁾. Tilstedeværelse af Jodbrinte blev yderligere godtgjort derved, at Svovlkulstof ikke farvedes ved Rystning med denne Vædske, men tydeligt efter Tilsætning af lidt Chlor eller Salpetersyre. Derimod har det ikke været mig muligt i den omhandlede Vædske at eftervise Kvægsølv.

At der samtidig med Kvægsølvjodiddobbelsalt dannes Kvægsølvjodure er vist, dog optræder det i temmelig underordnet Mængde. Imidlertid viser dets Dannelse, at Kvægsølvets Virkning paa Herapathit og Vand er forskjellig fra dets Virkning paa en vinaandig

¹⁾ Dette Forhold er ejendommeligt for Opløsninger af surt svovlsur Chinin, der indeholde noget Jodbrinte, naar de kun ere fortyndede og ikke indeholde Overskud af fri Syre. Sætter man saaledes til neutralt svovlsurt Chinin meget Vand og nogle faa Draaber svag Svovlsyre, saaledes at en stor Del af det neutrale Salt forbliver uopløst, saa kan man være vis paa, at Vædsken indeholder surt svovlsurt Chinin uden Overskud af fri Syre. Naar man nu til dette Filtrat føjer en Draabe Jodkaliumopløsning, saa frembringer Sølvnitrat intet Bundfald, kun antager Vædsken et gulligt Skær, men kan næppe engang kaldes svagt opaliserende. Først ved Opvarmning eller Tilsætning af Syre fremkommer Bundfald, og Fældningen er da fuldstændig.

Opløsning af dette Perjodid (smlgn. nedenfor). Jeg har derfor undersøgt Indvirkningen af Vand paa Herapathit lidt nøjere, og det har vist sig, at Herapathitens Forhold overfor Vand og Kvægsølv er en hel Del mere indviklet, end Hauers antager.

Efter Herapath opløses Herapathit i 1000 D. Vand. Dette stemmer aldeles ikke med mine Iagttagelser. Herapathit sønderdeles nemlig af Vand, et Forhold, der hyppigere viser sig ved Perjodiderne. Det er i Virkeligheden temmelig almindeligt, at et lavere Perjodid, naar dets vinaandige Opløsning fældes af Vand, spaltes i et højere og det jodbrintesure Salt. Saaledes kan f. Ex. Atropinrijodid spaltes under Dannelse af Pentajodid, Æthylbrucinrijodid ligeledes, og selv Herapathiten giver, naar man tilsætter svag Svovlsyre og Vinaand, hvorved den kan opløses i temmelig lidt Vinaand, opvarmer til Kogning og tilsætter rigeligt Vand, ved langsom Afkøling et andet Overjodid, nemlig $4\text{Ch.}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, \text{J}_6$, idet:



Overgydes Herapathit med Vand, ser man strax, at den græsgrønne Farve forandres til en bronzegulgrøn, som netop findes hos det nævnte, højere Perjodid, og at det i Virkeligheden er en Forbindelse med en større Jødmængde, der dannes, overbeviser man sig let om ved at sætte et Par Draaber Svovlsyringvand til, hvorved den forandrede Herapathit igjen antager sin oprindelige Farve.

For at komme til Klarhed over dette Forhold har jeg anstillet følgende Forsøg:

2 $\frac{1}{2}$ over Svovlsyre tørret Herapathit blev i en med Kulsyre fyldt Halvlitrekolbe overhældt med udkogt Vand; efter Omrystning fyldtes op til Mærket, og Flasken henstod nu tilproppet under jævnlig Rystning i 3 Timer.

150 Ccm. af Filtratet gav 0 $\frac{1}{2}$,1257 Barymsulfat. De 500 Ccm. indeholde altsaa saameget Svovlsyreanhydrid, som svarer til 5,94 Proc. af den anvendte Herapathits Vægt.

250 Ccm. gav 0 $\frac{1}{2}$,0748 Jodsølv σ : den anvendte Herapathit har afgivet 3,37 Proc. af sin Vægt Jodbrinte til Vandet.

Det Filtrat, hvori disse Bestemmelser foretoges, farvede Svovlkulstof yderst svagt (Indvirkning af Luften), den fra Svovlkulstof dekantherede Vædske farvede derimod, efter Tilsætning af Salpetersyre, Svovlkulstof stærkt. Til 50 Ccm. af det oprindelige Filtrat blev sat Stivelseopløsning, som gav en tydelig blaa Farve, men denne forsvandt allerede ved 2 Draaber af en $\frac{2}{100}$ normal Opløsning af Natriumhyposulfit. Da nu 1 Ccm. af denne Opløsning = 20 Draaber = 0 $\frac{1}{2}$,00127 Jod, kan Mængden af frit Jod i Vædsken kun have været 0 $\frac{1}{2}$,0006 paa 250 Ccm. og altsaa uden Skade negligeres ved Jodbestemmelsen.

En anden lignende Vædske blev vunden ved at sammenrive 1 $\frac{1}{2}$,8995 Herapathit med Vand for at faae en saa fuldstændig Sønderdeling som mulig og derpaa bringe det Hele over i en Halvlitrekolbe, fylde op til Mærket og lade staae hen 6 Timer under jævnlig Rystning. Herved kunde navnlig ventes en nøjagtig Svovlsyrebestemmelse, medens det var

at forudsee, at en Del af Jodbrinten vilde iltes. Dette fandt dog kun Sted i forholdsvis ringe Grad paa Grund af Vædskens store Fortynding.

200 Ccm. af Filtratet gav 0 g ,1512 Baryumsulfat O : for alle 500 Ccm. 0 g ,1316 Svovlsyreanhydrid eller 6,93 Proc. af Herapathitens Vægt.

200 Ccm. gav 0 g ,0425 Jodsølv eller for alle 500 Ccm. 0 g ,0579 Jodbrinte O : 3,01 Proc. af den anvendte Mængde Herapathit.

Der kan ingen Tvivl være om, at den første Jodbestemmelse og den sidste Svovlsyrebestemmelse ere de nøjagtigste. Herapathit sønderdeles altsaa saaledes af Vand, at Vædsken indeholder 6,9 Proc. Svovlsyreanhydrid og 3,4 Proc. Jodbrinte af Herapathitens Vægt. Nu indeholder vandfri Herapathit, efter hvad nedenfor nærmere skal godtgjøres, 10,20 Proc. Svovlsyreanhydrid og 10,88 Proc. Jodbrinte. Det er altsaa tydeligt nok $\frac{2}{3}$ af Svovlsyren (6,8; fundet 6,9) og $\frac{1}{3}$ af Jodbrinten (3,6; fundet 3,4), der gaa i Opløsningen. At de her findes som sure Chininsalte, kan slttes af at Vædsken fluorescerer og indeholder en rigelig Mængde Chinin. For at faae et fuldstændigt Overblik over Processen, maatte jeg imidlertid ogsaa analysere den tilbageblivende uopløste Del. Denne danner en bronzebrun, tilsyneladende krystallinsk Masse, der under Mikroskopet viser sig som gennemhullede Pseudomorfoser efter Herapathit. Udvasket nogle Gange med Vand under Tryk, blev den presset og tørret over Svovlsyre til constant Vægt.

0 g ,5710 gav 0 g ,5469 Jodsølv = 51,77 Proc. Jod.

0 g ,6355 gav 0 g ,1120 Baryumsulfat = 6,07 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0 g ,4277 forbrugte, overhældt med omtr. 70 Ccm. kold Vinaand paa 90° T., til Affarvning 13 g ,18 af en Opløsning af Natriumhyposulfit, hvoraf 80 g ,8 = 1 g frit Jod, O : Forbindelsen indeholdt 38,2 Proc. Jod i en friere Form (sml. nedenfor).

Nu er $\frac{51,77}{127} = 0,408$

og $0,076 : 0,408 = 3 : 16,105$; fremd. $51,77 : 38,2 = 4 : 2,952$.

$\frac{6,07}{80} = 0,076$

Hele Sønderdelingen stiller sig da saaledes:

$$3(4\text{Ch}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, \text{J}_4) = \begin{cases} 6(\text{Ch}, \text{SH}_2\text{O}_4) + \text{Ch}, 2\text{HJ} \text{ (i Opløsningen)} \\ + 5\text{Ch}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 4\text{HJ}, \text{J}_{12} \text{ (i Resten)}. \end{cases}$$

Efter denne Ligning skal Opløsningen indeholde i Proc. af Herapathitens Vægt:

Fundet:

6,79 SO₃ (5,95) 6,93

3,62 HJ 3,37 (3,01).

Den uopløselige Rest skal indeholde: Fundet:

6,01 Proc. SO₃ 6,07

51,44 J 51,77

38,58 frit Jod 38,2

Det er altsaa paa en saadan Blanding af opløselige og uopløselige Bestanddele, at Kvægsølvet virker i Hauers' Proces. At udrede Detaillen af denne Virkning turde være vanskeligt. Saameget er imidlertid vist, at man ikke af denne Kemikers Forsøg kan drage den Slutning, han drager; det fremgaaer tværtimod af Forsøget, at Herapathiten indeholder Jodbrinte.

Det fortjener at fremhæves, at Hauers har forsøgt at bestemme Jodmængden i Herapathit ved at sønderdele denne Forbindelse med Natriumhyposulfit og titrere tilbage med Jod. Han har paa denne Maade faaet vekslede Resultater, i Almindelighed dog kun $\frac{2}{3}$ af Herapathitens hele Jodmængde. Dette tyder unægtelig stærkt paa, at Herapathiten indeholder $\frac{1}{3}$ af sit Jod i Form af Jodbrinte, $\frac{2}{3}$ i en friere Form, hvori det kan brintes med Natriumhyposulfit. Hauers drager dog ikke denne Slutning af sit Forsøg, men opstiller den Formodning, at der ved Siden af Tetrathionsyre i dette Tilfælde ogsaa dannes Svovlsyre.

Jeg har gjentaget disse Forsøg, som kunne give ret tilfredsstillende Resultater, dog aldrig fuldt paalidelige, fordi man for at opløse Herapathit og de fleste af de følgende Forbindelser i en saa fortyndet Opløsning af Natriumhyposulfit som en $\frac{2}{10}$ normal, maa varme, men da disse Perjodider med Natriumhyposulfit give en sur Opløsning, kunne Sidevirkninger ikke undgaaes.

0g,8585 tør Herapathit opvarmedes svagt med $\frac{2}{10}$ normalt Natriumhyposulfit og titreredes efter Tilsætning af en Stivelseopløsning tilbage med Jod. Der forbrugtes saaledes i Alt til Brintning af Herapathitens frie Jod 13,85 Ccm. Natriumhyposulfit = 20,5 Proc. frit Jod.

0g,8615 Herapathit forbrugte paa samme Maade 14,00 Ccm. = 20,6 Proc. frit Jod.

Jeg har ogsaa varieret Methoden ved at opløse dette og flere følgende Perjodider i varm Vinaand, lade Opløsningen afkøles og nu affarve med Natriumhyposulfit. Herved undgaaes Varmens sønderdelende Virkning paa dette Salt, men Methoden i denne Form giver lidt for lave Resultater, fordi Perjodidernes frie Jod allerede ved Opvarmning med Vinaand for en ringe Del gaaer over til Jodbrinte (sml. S. 31).

Særdeles gode Resultater faaes derimod ved at overgyde 0g,5 til 1g af Perjodidet med omtr. 70 Ccm. kold Vinaand paa 90° T., tilsætte Natriumhyposulfit til Affarvning, omryste, hvorved en ny Mængde Perjodid opløses, affarve paa ny o. s. v. Den gule Farves Forsvinden er i vinaandige Opløsninger en meget sikker Indikator. En Draabe $\frac{1}{10}$ normal Jodopløsning farver den affarvede Vædske tydelig gul. I vandige Vædsker viser denne Farveforandring sig ikke med saadan Skarphed.¹⁾

¹⁾ Hvor sikkert Titrationen af Jod kan udføres ved Tilstedeværelse af Vinaand og blot med Affarvning eller Farvning som Indikator, ville efterfølgende Forsøg vise:

0g,7230 tør Herapathit brugte paa denne Maade 12g,53 af en Opløsning af Natriumhyposulfit, hvoraf 81g,0 = 1g Jod \propto : indeholdt 21,4 Proc. frit Jod.

0g,8123 brugte paa samme Maade 14g,17 Natriumhyposulfitopløsning \propto : indeholdt 21,5 Proc. frit Jod.

Fundet frit Jod:				$\frac{2}{3}$ af Herapathitens Jodmængde:
20,5	20,6	21,4	21,5 Proc.	21,58 Proc.

Men paa Grund af den store Vigtighed, det Spørgsmaal, om Herapathiten indeholder $\frac{1}{3}$ af sit Jod i Form af Jodbrinte, har for hele Herapathitgruppens Theori, har jeg troet at burde besvare det ogsaa ved andre Midler, og jeg troer ikke, at efterfølgende Forsøg i saa Henseende ville lade nogen Tvivl tilbage.

For det første har jeg ved Herapathitens Synthese af de beregnede Mængder neutralt svovlsurt Chinin, Svovlsyre, Jodbrinte og Jod faaet Forbindelsen i den næsten nøjagtigt theoretiske Mængde.

8g,720 kemisk rent, neutralt svovlsurt Chinin (Saltet tabte ved 120° 14,44 Proc. Vand; beregnet af Formlen $2C_{20}H_{21}N_2O_2, SH_2O_4, 7H_2O : 14,45$ Proc.¹⁾ blev overhældt med Vinaand paa 90° T., derpaa tilsattes 10 Ccm. normal Svovlsyre, og det hele opvarmedes til Kogning. Efter Tilsætning af 8,55 Ccm. af en Jodbrinteopløsning, der i 1 Ccm. indeholdt 0g,1497 HJ, og 2g,54 rent (over Jodkalium omsublimeret) Jod i vinaandig Opløsning blev det hele afkølet, den udskilte Herapathit samlet paa et over Svovlsyre tørret Filtrum, vasket med kold Vinaand paa 70° T. og tørret over Svovlsyre. Herved fik jeg 10g,803 Herapathit. Filtrat og Vaskevand affarvedes med Svovlsyring, efter Tilsætning af Vand bortdampedes Vinaanden, og Vædsken fædedes med et meget ringe Overskud af Ammon. Det udskilte Chinin vaskedes med koldt Vand; det vejede, tørret over Svovlsyre, hvorved Chinin bliver vandfrit, 0g,3076 (= 0g,414 af ovennævnte svovlsure Salt). Følgelig have 8g,206 Sulfat

0g,6700 rent Jod blev opløst i Jodkalium; der blev tilsat Vinaand og derpaa Natriumhyposulfit, til den gule Farve netop forsvandt. Hertil medgik 54g,10 af Opløsningen af Natriumhyposulfit \propto : 1g Jod = 80g,75 af denne Opløsning.

1g,0220 Jod forbrugte 82g,61 Natriumhyposulfitopløsning eller 1g Jod = 80g,83 af denne Opløsning.

Af en efter Rumfang tilsvarende Jodopløsning forbrugte efter Tilsætning af Vinaand:

14g,97: 14g,68 Natriumhyposulfitopløsning eller 100g Jodopløsning = 98g,06 Hyposulfitopløsning.

14g,46 forbrugte 14g,19, eller 100g Jodopløsning = 98g,13 Hyposulfitopløsning.

Som Kontrol udførtes følgende Forsøg med Stivelseopløsning som Indikator:

0g,3957 Jod brugte 31g,97 Hyposulfitopløsning eller 1g Jod = 80g,79 af denne Opløsning.

8g,02 Jodopløsning brugte 7g,87 Hyposulfitopløsning eller 100g Jodopløsning = 98g,13 Hyposulfitopl.

23g,77 Jodopløsning brugte 23g,35 Hyposulfitopløsning eller 100g Jodopløsning = 98g,19 Hyposulfitopl.

¹⁾ Hermed skal ikke være sagt, at dette Salt krystalliserer med 7 Mol. Vand. Det her anvendte var tydelig nok allerede forvittret, og jeg er ganske enig med Hesse (Ann. Chem. Pharm. 166, 221) i, at det rene Salt maa indeholde mere end de 7 Mol. Vand, Regnault tilskriver det. Ovennævnte Vandbestemmelser har jeg kun udført for at vide, hvorvidt Forvittringen var skreden frem. Iøvrigt viste Saltet sig rent ved den ypperlige Prøve, Kerner (Ztschr. anal. Chem. 1, 150) har angivet.

givet 10^g,803 Herapathit (Theori: 11^g,076). Tabet er let forklarligt. Men hvis Herapathit ikke indeholdt 2 At. Jod som Jodbrinte, saa kunde der, da der blev taget alle Forsigtighedsregler mod Jodbrintens Iltning ved Luftens Indvirkning, kun være blevet dannet $\frac{2}{3}$ af 11^g,076 eller 7^g,384, medens jeg har fundet 3^g,419 mere, en Størrelse, der udelukker enhver Tanke om en Iagttagelsesfejl.

Dernæst har jeg fundet, at der ved Rystning af en vinaandig Herapathitopløsning med metallisk Kvægsølv, snart dannes et Kvægsølvjodiddobbeltsalt uden Spor af Kvægsølvjodure. Hvis nu 1 Mol. Herapathit ved denne Reaktion kun forbruger 2 At. Kvægsølv, kan det betragtes som vist, at Herapathit indeholder $\frac{1}{3}$ af sit Jod som Jodbrinte. Det er i Virkeligheden dette Resultat, Forsøget har givet.

3^g,5975 tør Herapathit opvarmedes med Vinaand i en lukket Flaske til 50°, derpaa tillsattes en vejet Mængde Kvægsølv, og det hele afvexlende rystedes og dyppedes i varmt Vand, til al Herapathit var forsvunden for det farveløse Dobbeltsalt. Ved Opvarmning med mere Vinaand opløstes dette og bragtes Kvægsølvet til at samle sig. Dette sidste blev vasket med Vinaand, tørret over Chlorcalcium og vejet. Det viste sig da, at der var forbrugt i alt 0^g,6140 Kvægsølv, eller at 1 Mol. Herapathit havde optaget 2,023 At. Kvægsølv (Hg = 200).

3^g,1535 Herapathit brugte paa samme Maade 0^g,556 Kvægsølv eller 2,08 Atomer paa 1 Molekule.

Det saaledes dannede Dobbeltsalt viser sig under Mikroskopet som yderst tynde, farveløse (i Masse svagt bleggule) Naale, der ofte ere krummede og sammenfiltrede som Haar. Ved langsom Afkøling af den vinaandige Opløsning faaes det i Rosetter af i Vædsken søvlglyndsende, smukt dobbeltbrydende rhombiske Tavler, begrændsede af $\overline{P}\infty \cdot \infty \overline{P}\infty$, og hvori $\overline{P}\infty : \overline{P}\infty = 107^{\circ},5$ til 108° , $\overline{P}\infty : \infty \overline{P}\infty = 126^{\circ}$ til $125^{\circ},5$. De ere ofte tæt sribede parallelt med Axen, sparsomt i den derpaa lodrette Retning. Saltet er uopløseligt i Vand, tungt opløseligt i kold, langt lettere i varm Vinaand. Ved Kogning med Vand smelter det under Vædsken. Dette Salt har ikke, som man skulde vente, Formlen $4Ch, 3SH_2O_4, 2HJ, 2HgJ_2$, men er sammensat $3Ch, 2SH_2O_4, 2HJ, 2HgJ_2$, som nedenstaaende Analyse viser¹⁾. Da Saltet imidlertid før Analysen maa omkrystalliseres (sml. S. 29), var det tænke-

¹⁾ Ved Tørring over Svovlsyre beholder Forbindelsen sin Glands. Saaledes tørret, taber den højest ubetydeligt ved 100°.

0^g,8894 gav efter Digestion med Svovlammonium 0,1691 Baryumsulfat = 6,53 Proc. Svovlsyreanhydrid. 0^g,8368 kogtes, opløst i Vinaand, med Zink, hvorved alt Kvægsølv udskiltes. Af Filtratet fjærnedes Vinaand og Chinin. Derpaa gav det 0,5027 Jodsølv, som efter Behandling med Zink og Eddikesyre gav 0,5019 Jodsølv.

Theori for 3 Chinin, 2SH ₂ O ₄ , 2HJ, 2HgJ ₂ :	Fundet:
6,86 Proc. SO ₃	6,53
32,68 — J	32,40

ligt, at det først var ved denne Proces, at det ene Mol. surt svovlsurt Chinin spaltedes fra. Jeg har derfor foretaget følgende Forsøg.

Ved Rystning af 2 $\frac{1}{2}$,1996 tør Herapathit med Kvægsølv og 200 Ccm. Vinaand i en lukket Flaske ved en Temperatur, der ikke oversteg 45°, dannedes Kvægsølvdobbeltsaltet, som efter fuldstændig Afkøling filtreredes fra. 100 Ccm. af Filtratet gav ved Tilledning af Svovlbrinte 0 $\frac{1}{2}$,0221 Svovlkvægsølv. Af Filtratet fjernedes Svovlbrinte og Vinaand saavidt muligt, derpaa fældedes med Chlorbaryum. Herved fik jeg 0 $\frac{1}{2}$,1425 Baryumsulfat. Beregnes det fundne Svovlkvægsølv som Dobbelt salt 3Ch., 2SH₂O₄, 2HJ, 2HgJ₂, saa svarer hertil 0 $\frac{1}{2}$,0222 Baryumsulfat, hidrørende fra Kvægsølv saltet. Resten 0,241 Baryumsulfat (for alle 200 Ccm.) repræsenterer for 1 Mol. Herapathit 1,03 Mol. Baryumsulfat. Da nu Filtratet fra Baryumsulfatet indeholder en betydelig Mængde Chinin, maa det betragtes som vist, at der allerede ved Kvægsølv saltets Dannelse spalttes 1 Mol. surt svovlsurt Chinin fra Herapathitens Molekule.

Denne Methode til Bestemmelsen af den Mængde Jod, disse Forbindelser indeholde i en friere Form, er imidlertid temmelig besværlig, især fordi der maa arbejdes med temmelig store Kvantiteter, naar Analyserne skulle give et sikkert Resultat, og fordi de dannede Kvægsølvdobbeltsalte hyppig ere saa tungtopløselige, at der maa anvendes særdeles megen Vinaand til deres Opløsning, og opløses maa de, ellers kan man være vis paa, at de indeholde mekanisk indblandede Kvægsølvkugler. Ved en Del af disse Forbindelser kan Methoden slet ikke benyttes, fordi de udskille en Del af deres Jod i Form af Kvægsølvjodure, medens der samtidig dannes et Kvægsølvjodid dobbelt salt, svarende til et lavere Perjodid. Paa den anden Side er en simpel Analyse af disse Perjodider ikke fuldstændig, og de fundne Resultater tilstede flere Fortolkninger, naar ikke Forholdet mellem frit Jod og Jodbrinte bestemmes. Jeg har derfor søgt et Stof, der kunde erstatte Kvægsølvet, og det er lykkedes mig at finde et saadant.

Jeg har tidligere vist, at Jodthallium opløses ved Digestion med en Opløsning af Jod i Jodbrinte¹⁾, som ogsaa af en vinaandig Jodopløsning, og fremdeles, at det herved dannede Thalliumtrijodid med forskellige alkaloidlignende Forbindelser danner vel karakteriserede Dobbelt salte²⁾. Det laa da nær at forsøge at anvende en vejet Mængde Thalliumjodure, der let kan fremstilles i ren Tilstand, istedetfor Kvægsølv i hint Øjemed. Da alle herved dannede Thalliumjodid dobbelt salte ere temmelig letopløselige i Vinaand, og disse Opløsninger have en meget stor Farveevne, behøver man kun at vaske det uforbrugte Thalliumjodure med Vinaand, til Filtratet er farveløst, og veje det paa et ved 110° tørret og vejet Filtrum. Differensen mellem det oprindelig anvendte og det uforbrugte Thallium-

¹⁾ Jørgensen, Das Thallium, Heidelberg, 1871, 24.

²⁾ Id. Ueber einige Thalliumverbind. J. f. prakt. Chem., 2 Serie, 6, 82.

jodures Vægt er da et ligefremt Maal for Mængden af frit Jod, idet 1 Mol. Thalliumjodure, TIJ, optager 2 At. Jod. De Vanskeligheder, der ere forbundne med at bestemme Jod eller Thallium som Jodthallium i vandige Opløsninger, indtræde ikke her, idet Thalliumjodure, som jeg har overbevist mig om, baade er aldeles uopløseligt i stærk Vinaand og under disse Omstændigheder ingen Tilbøjelighed har til efter næsten fuldstændig Udvaskning at gaa igjennem Filtret. Jeg har derfor anvendt denne Methode ved Siden af den S. 26 anførte Form af Methoden med Natriumhyposulfit ved mange af de følgende Forbindelser, og navnlig ved alle de af Herapath tidligere undersøgte, saaledes ogsaa ved Herapathit.

1 $\frac{1}{2}$,2076 tør Herapathit digereredes ved omtr. 50° med Vinaand paa 90° T. og en bekjendt Mængde Thalliumjodure, til Vædsken havde antaget Thalliumjodiddobbeltsaltens intensiv orangerøde Farve, og da endnu en halv Time ved 30° til 40°. Derpaa behandlede som ovenanført, og det viste sig da, at den anvendte Herapathit havde opløst 0 $\frac{1}{2}$,3341 Thalliumjodure eller 1,99 At. paa 1 Mol. Herapathit.

Thalliumdobbeltsaltet krystalliserer ved Afkøling af den vinaandige Opløsning i smaa gule Plader af lignende Form som Kvægsølvdobbeltsaltet, men med andre Vinkler. $\overline{P\infty} : \overline{P\infty} = 137^{\circ}$. $\overline{P\infty} : \infty\overline{P\infty} = 111^{\circ},5$ til 111° .

Det tør efter alle disse Forsøg, der ere anstillede paa saa forskjellige Veje, men have ført til samme Resultat, ansees for fuldkommen vist, at Herapathit indeholder $\frac{1}{3}$ af sit Jod i Form af Jodbrinte og kun de $\frac{2}{3}$ i samme friere Form som i de normale Overjodider. Herapathiten er altsaa en blandet Forbindelse af lignende Natur som de, den nyere Chemie paa saa mangfoldige Punkter har paavist. Den er halvt Perjodid, halvt Sulfat. Dens rationelle Formel er:



Imidlertid bliver der dog endnu et Spørgsmaal at besvare, nemlig hvorledes den Jodbrinte dannes, der indgaaer i denne Forbindelse, naar den fremstilles af svovlsurt Chinin, Eddikesyre og Jod, eller naar aldeles analoge Forbindelser dannes af surt svovlsurt Chinin og Jod i vinaandige Opløsninger, thi ogsaa de saaledes dannede indeholde Jodbrinte, som det vil fremgaa af det følgende. Det synes i Virkeligheden at være denne Vanskelighed, der har bragt de tidligere Undersøgere til at antage, at alt Jod i denne Forbindelse var tilstede som frit. Imidlertid maa det erindres, at allerede Guibourt¹⁾ erklærede, at en Opløsning af Jod i Vinaand efter kort Tids Forløb indeholder Jodbrinte. I Anledning af Du Pasquiers Forslag²⁾ at benytte en vinaandig Jodopløsning til Bestemmelsen af Svovlbrintemængden i Mineralvandene, bemærker Berzelius³⁾, at Jod virker paa Vinaandens

¹⁾ Gmelin, Handbuch 4,

²⁾ Ann. Chim. Phys. 73, 310.

³⁾ Berz. Jb. 21, 158.

Bestanddele, saaledes at der dannes Jodbrinte, som opløser Jod. Mange senere Forfattere gjentage dette. Det er i Virkeligheden heller ikke vanskeligt at overbevise sig derom. Da 10^g Jod blev opløst i kold Vinaand paa 90° T. i Mørke, og Opløsningen fyldt op til 200 Ccm., reagerede den, affarvet med fuldkommen neutralt Natriumhyposulfit, endnu næsten fuldstændig neutralt. 25 Ccm. forbrugte, efter Behandling paa denne Maade, kun 1 Draabe normalt Natron til sin Neutralisation. Men da andre 25 Ccm. havde været opvarmede til Kogepunktet nogle Minutter, behøvede de efter Afkøling og Affarvning 0,7 Ccm. normalt Natron til Neutralisation α : de indeholdt 0^g,0896 Jodbrinte. At der samtidig maa dannes et Iltningsprodukt er tydeligt, men hvilket er det vanskeligt at afgjøre med Sikkerhed. Det turde være rimeligt, at det er Æthylacetat, men at eftervise en ganske ringe Mængde af denne Forbindelse ved Siden af meget Jod og Vinaand lader sig ikke vel gjøre. Saa meget er dog klart, at naar der kan dannes Jodbrinte i ikke ganske ringe Mængde allerede ved simpel Kogning af en vinaandig Jodopløsning, saa maa denne Syre efter al Rimelighed langt lettere dannes, naar den, som ved Fremstillingen af disse Perjodider, strax bindes. At der dannes Jodbrinte ved Indvirkning af Vinaand paa Jod, fremgaaer ogsaa af en Iagttagelse af A. Vogel¹⁾. Han rev nemlig Chlorsølv sammen med Jod, opløste efter længere Tids Henstand Jodoverskuddet med varm Vinaand og fandt da, at en Del af Chlorsølv var omdannet til Jodsølv. Vogel slutter rigtignok deraf, at Jod er istand til at uddrive Chlor af Chlorsølv (!), men Forholdet beroer aabenbart paa Dannelse af Jodbrinte. Sml. ogsaa hvad der nedenfor er anført om Dannelsen af Platindiammoniumjodid og den Bemærkning, jeg i Gmelin-Kräuts Handbuch III, 1223 har gjort med Hensyn til Palladiumreaktionen med Jodtinktur.

2det Chininperjodidsulfat. $8C_{20}H_{24}N_2O_2, 6SH_2O_4, 4HJ, J_{10}$.

Forbindelsen dannes 1° ved Omkrystallisation af den følgende, som derved taber 1 At. Jod. Ved gjentagen Omkrystallisation tabes ikke kjendeligt mere Jod. — 2°. Ved at opløse 1 Mol. neutralt svovlsurt Chinin og 2 Mol. Svovlsyre i Vinaand, opvarme til Kogning og tilsætte 1 At. Jod i varm, vinaandig Opløsning. — 3°. Endelig kan den fremstilles ved at opløse 1 Mol. neutralt svovlsurt Chinin i varm Vinaand, lade Opløsningen næsten fuldstændig afkøles og derpaa tilsætte 2 At. Jod i varm, vinaandig Opløsning. Efter et Par Timers Henstand findes da udskilt røde Naale af det 5te Chininperjodidsulfat. Filtratet herfra afsætter ved videre Henstand det Perjodid, hvorom her er Tale. Ogsaa ved Omkrystallisation af de nævnte røde Naale dannes metalglindsende grønne Blade, der efter deres mikroskopiske Forhold synes at bestaa af samme Forbindelse, men dem har jeg af Mangel paa Stof ikke analyseret. — Forbindelsen renses som Herapathit.

¹⁾ Neues Repert. für Pharm. 20, 129; J. B. 1871, 341.

Dette Perjodid danner tynde rhombiske Blade, begrændsede af $\overline{P\infty} \cdot \infty \overline{P\infty}$. Ikke sjældent forekommer ogsaa $\frac{1}{2}\overline{P\infty}$, men næsten altid kun partielt udviklet. I Gjennemsnit af 9 Maalinger paa 3 Krystaller har jeg fundet $\overline{P\infty} : \overline{P\infty} = 64^{\circ},25$, i 3 Maalinger paa samme Krystal fandt jeg $\overline{P\infty} : \frac{1}{2}\overline{P\infty} = 160^{\circ},5$. Det optiske Forhold er: \parallel Axen, sortviolet til dybt indigoblaa (omtrent som Garvesyreblæk), + farveløs. I Masse ere Krystallerne metalglindsende og af en olivengraalig Mellemparve mellem Herapathitens græsgrønne og det følgende Perjodids bronzegule Farve. Det efter 3die Dannelsesmaade fremstillede danner i Reglen rectangulære, hyppig uregelmæssig brudte Blade af samme optiske Egenskaber som de nys nævnte.

Forbindelsen taber ved Henstand over Svovlsyre alt Vand, om end langsomt, og bliver derved mørk olivenbrun. Saaledes tørret taber den ikke i Vægt ved Opvarmning til 100° .

Analyserne have givet følgende Resultater af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse:

1ste Dannelsesmaade:	1 Fremst.	0g,4145	gav	0g,2760	Jodsølv	=	35,99	Proc.	Jod.
		0g,3787	-	0g,2521	—	=	35,96	—	—
	2 Fremst.	0g,3820	-	0g,2519	—	=	35,64	—	—
	2 Fremst.	3 Gange	omkrystalliseret.	0g,4891	gav	0g,3185	Jodsølv		
						=	35,19	Proc.	Jod.
2den Dannelsesmaade:		0g,6523	gav	0g,4155	Jodsølv	=	35,96	—	—
3die Dannelsesmaade:	1 Fremst.	0g,3995	-	0g,2517	—	=	35,40	—	—
	2 Fremst.	0g,3184	-	0g,2119	—	=	35,38	—	—
1ste Dannelsesm.:	1 Fremst.	0g,7685	gav	0g,2142	Baryumsulfat	=	9,57	Proc.	Svovlsyreanhydrid.
	2 Fremst.	0g,6963	-	0g,1936	—	=	9,56	—	—
2den Dannelsesm.:		0g,6662	-	0g,1895	—	=	9,76	—	—
3die Dannelsesm.:		0g,5740	-	0g,1615	—	=	9,66	—	—

0g,8623 forbrugt paa den S. 29 angivne Maade 0g,2865 Jodthallium.

	Theori:	Fundet:
160 C	1920	38,70
16 N	224	4,51
208 H	208	4,19
22 O	352	7,10
6 SO ₃	480	9,67 9,57 9,56 9,76 9,66
14 J	1778	35,83 35,99 35,96 35,64 35,19 35,96 35,40 35,38

$8C_{20}H_{24}N_2O_2$, $6SH_2O_4$, $4HJ$, J_{10} 4962 100,00

1 Mol. af Forbindelsen har forbrugt 4,93 Mol. Thalliumjodure, Theorien fordrer 5.

Forbindelsen er tungtopløselig i kold Vinaand, langt lettere i varm, dog ogsaa heri tungere opløselig end Herapathit. Den farver næppe Æther, selv ved Kogning. Chloroform farves næppe synligt rødt, selv ved Kogning; derimod farves Svovlkulstof temmelig stærkt rødt, især ved Kogning.

Rystes den vinaandige, varme Opløsning med metallisk Kvægsølv, saa dannes vel Kvægsølvjodure, dog ikke meget. Filtratet giver ved Afkøling et Kvægsølvjodiddobbeltsalt med de samme Vinkler som det, Herapathiten danner. $\overline{P}\infty : \infty \overline{P}\infty$ fundet i Gjennemsnit af 4 Maalinger paa 3 Krystaller $126^{\circ},6$.

Dette Perjodid bør sikkert opfattes som 2 Mol. Herapathit, sammenbundne ved 1 Mol. Jod.

3die Chininperjodidsulfat. $4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3SH_2O_4, 2HJ, J_6, 2H_2O$.

Efter de Formler, Herapath giver for Herapathit og det guldgrønne Cinchonidinperjodidsulfat (s. S. 7), adskille disse to Forbindelser sig i Sammensætning kun ved, at den sidste indeholder 2 At. Jod mere end den første. Man skulde derfor, mener Herapath¹⁾, antage, at man ved at behandle Chininforbindelsen med Jodtinktur maatte kunne omdanne den til Cinchonidinforbindelsen; dette lykkedes ham dog ikke, Chininsaltet krystalliserer igjen i sin oprindelige Form. Imidlertid har jeg fundet, at her dannes en jodrigere Forbindelse end Herapathit; den ligner ganske vist denne noget, men er ganske forskjellig derfra. Den kan fremstilles 1^o ved at sætte Jodtinktur til en varm Herapathitopløsning, bedst omtrent 1 Del Jod til $3\frac{1}{2}$ Dele Herapathit. — 2^o Ogsaa af Chinin, Svovlsyre og Jod i varm vinaandig Opløsning faaes den hyppig, saaledes af 4 Mol. Chinin, 3 Mol. Svovlsyre og 8 At. Jod. — 3^o. Af Chinin, Svovlsyre, Jodbrinte og Jod i de beregnede Forhold eller i saadanne, som ligge disse nær (f. Ex. 5 Mol. Chinin, 4 Mol. Svovlsyre, 2 Mol. Jodbrinte og 8 At. Jod). — 4^o. Endelig kan man fremstille den ved at opløse Herapathit i en Blanding af varm Vinaand og svag Svovlsyre, hvorved Herapathiten opløses langt lettere end ellers, fortynde med Vand og lade det hele langsomt afkøles.

Dette Perjodid krystalliserer snart i lange, flade Naale, snart i Blade af samme Form som Herapathit, kun er Formen $\frac{1}{2}\overline{P}\infty$ her langt hyppigere. I Gjennemsnit af 8 Maalinger paa 3 Krystaller har jeg fundet $\frac{1}{2}\overline{P}\infty : \frac{1}{2}\overline{P}\infty = 102^{\circ},5$. I 3 Maalinger paa 2 Krystaller fandtes $\overline{P}\infty : \overline{P}\infty = 64^{\circ},3$; $\frac{1}{2}\overline{P}\infty : \infty \overline{P}\infty$ fandtes i 4 Maalinger paa 2 Krystaller = $128^{\circ},75$ og $\overline{P}\infty : \frac{1}{2}\overline{P}\infty$ i 5 Maalinger paa 2 Krystaller = $160^{\circ},5$. Det optiske Forhold er: || Axen, uigjennemsigtig, + lysegul til lys olivenbrun. I Masse er Forbindelsen metal-

¹⁾ Chem. Chem. Gaz. 1858, 70 (Nr. 368); J. f. pr. Chem. 74, 413.

glindsende bronzegul og ligner aldeles ikke Herapathit. Over Svovlsyre taber den Vand og bliver mørk olivenbrun.

Analyserne af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

1ste Dannelsesmaade:	1 Fremst. 0g,4641	gav 0g,3329 Jodsølv eller 38,76 Proc. Jod.
	2 Fremst. 0g,4270	- 0g,3040 — — 38,45 — —
	2 Fremst. 0g,3761	- 0g,2674 — — 38,43 — —
	3 Fremst. 0g,4360	- 0g,3072 — — 39,33 — —
2den Dannelsesmaade:	0g,3715	- 0g,2702 — — 39,31 — —
3die Dannelsesmaade:	0g,4133	- 0g,2963 — — 38,74 — —
4de Dannelsesmaade:	0g,5806	- 0g,4101 — — 38,18 — —

1ste Dannelsesm.:	1 Fremst. 0g,6673	gav 0g,1760 Baryumsulfat eller 9,06 Proc. Svovlsyreanhydrid.
	2 Fremst. 0g,6125	- 0g,1631 — — 9,14 — —
	2 Fremst. 0g,5925	- 0g,1593 — — 9,23 — —
	3 Fremst. 0g,8610	- 0g,2242 — — 8,94 — —
3die Dannelsesm.:	0g,7655	- 0g,2076 — — 9,31 — —

0g,7878 afgav ved 100° under samtidigt Jodtab, 0g,0108 Vand, der vejedes som saadant, = 1,37 Proc.

1g,0602 gav paa samme Maade 0g,0162 Vand = 1,55 Proc.

0g,9537 gav 0g,0135 Vand = 1,41 Proc.

0g,7934 forbrugte til Dannelse af Thalliumjodiddobbelt salt 0g,3014 Thalliumjodure.

0g,7293 forbrugte paa samme Maade 0g,2802 Thalliumjodure.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
80C 960	36,31	
8N 112	4,24	
104H 104	3,93	
11O 176	6,65	
3SO ₃ 240	9,08	9,06 9,14 9,23 8,94 9,31
8J 1016	38,43	38,76 38,45 38,43 39,33 39,31 38,74 38,18
2H ₂ O 36	1,36	1,37 1,55 1,41

$4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3SH_2O_4, 2HJ, J_6, 2H_2O$ 2644 100,00

1 Mol. af Forbindelsen har i Gjennemsnit forbrugt 3,05 Mol. Thalliumjodure; Theorien fordrer 3.

Hvormeget Vand den bronzegule Forbindelse indeholder, er det ikke let at afgjøre med Sikkerhed. Dog har jeg anstillet et Forsøg i saa Henseende.

Det mellem Papir pressede Salt blev tørret 24 Timer over Svovlsyre og derpaa i

Luften ved 18 til 20°. Herved beholdt det fuldstændig sin bronzegule Farve. 1g,0535 af det saaledes behandlede Salt tabte over Svovlsyre, 0g,0329 Vand = 3,12 Proc. Indeholdt Forbindelsen 6 Mol. Vand og tabte 4 over Svovlsyre, skulde Vægttabet være 2,65 Proc.; indeholdt den 7 Mol. Vand og tabte 5 over Svovlsyre, vilde det theoretiske Vægttab være = 3,29 Proc.

Denne Forbindelse er opløselig i varm Vinaand, men tungere opløselig end Herapathit. Dog kan den ikke omkrystalliseres af Vinaand; den taber derved 1 Atom Jod og gaaer over til den foregaaende Forbindelse. Overfor Æther, Chloroform og Svovlkulstof forholder den sig aldeles som den foregaaende. Ved Rystning af den vinaandige Opløsning med Kvægsølv, dannes vel Kvægsølvjodure, men det varme Filtrat afsætter ved Afkøling et Kvægsølvjodiddobbeltsalt af samme Form som det, Herapathiten danner. Vinklen $\overline{P\infty} : \infty\overline{P\infty}$ fandt jeg = 125°,5 paa en, = 126° paa en anden Krystal. Derimod synes Thalliumjodiddobbeltsaltet at være ganske forskjelligt fra Herapathitens. Det optræder i tykke, temmelig store, men uregelmæssigt uddannede Krystaller af Farve som Kaliumdichromat.

Ade Chininperjodidsulfat. $8C_{20}H_{24}N_2O_2, 6SH_2O_4, 4HJ, J_{14}, 4H_2O.$

Denne Forbindelse faaes, naar man forsøger at fremstille det 7de Chininperjodidsulfat (S. 39) af de beregnede Mængder svovlsurt Chinin, Svovlsyre, Jodbrinte og Jod, blander disse i kogende vinaandig Opløsning og lader staa hen til langsom Afkøling.

Forbindelsen danner glimrende, bronzegulbrunlige Blade, der i høj Grad minde om den foregaaende Forbindelse, men have en endnu mere udpræget Metalglands. De ere stærkt udviklede efter Hovedaxen og faa derved Udseende af lange Naale. Forbindelsen er isomorf med de foregaaende Forbindelser, dog synes her alene at forekomme Combinationen $\frac{1}{2}\overline{P\infty} . \overline{0P} . \infty\overline{P\infty}$. Vinklen $\frac{1}{2}\overline{P\infty} : \infty\overline{P\infty}$ er maalt = 128°,5 til 129°. Det optiske Forhold er: || uigjennemsigtig, + rødliggul. Ved Tørring over Svovlsyre bliver Forbindelsen først mørkegrøn, derpaa mørk olivenbrungraa, næsten sort, men vedbliver at være glindsende.

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Salt har givet følgende Resultater:

- 1 Fr. 0g,4305 gav 0g,3318 Jodsølv = 41,65 Proc. Jod.
 0g,6465 gav 0g,1655 Baryumsulfat = 8,79 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0g,4491 forbrugte til Affarvning 11g,91 Natriumhyposulfit (81g = 1g Jod) = 32,5 Pr. frit Jod.
- 2 Fr. 0g,9033 gav 0g,2292 Baryumsulfat = 8,71 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0g,5625 forbrugte 14g,59 af den nævnte Natriumhyposulfitopløsning = 32,0 Pr. frit Jod.
 1g,2496 afgav ved 100—105° 0g,0178 Vand = 1,41 Proc.
 0g,8150 afgav ved 100—110° 0g,0119 Vand = 1,46 Proc.

Over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:	
160 C	1920	34,64		
216 H	216	3,90		
16 N	224	4,04		
26 O	416	7,51		
6 SO ₃	480	8,66	8,79	8,71
18 J	2286	41,25	41,65	

8C₂₀H₂₄N₂O₂, 6SH₂O₄, 4HJ, J₁₄, 4H₂O 5542 100,00

Theori: 1,20 Proc. Vand. Fundet: 1,41 1,46
 — 32,05 — frit Jod. — 32,5 32,0

Forbindelsen er sikkert at opfatte som 2 Mol. af foregaaende Perjodid, sammenbundne ved 1 Mol. Jod.

Den minder ogsaa deri om den foregaaende Forbindelse, at den ikke uforandret lader sig omkrystallisere af varm Vinaand, men giver 2det Chininperjodidsulfat i Form af graalig olivengrønne Blade, der ere meget tynde, ofte rektangulære, ofte rhombiske med de bekjendte Vinkler og med det optiske Forhold: || mørkeblaa, + næsten farveløs.

Det kunde derfor synes rimeligt, at det 4de Chininperjodidsulfat ikke var noget bestemt karakteriseret chemisk Individ, men kun 3die Chininperjodidsulfat med noget vedhængende Jod. Dette er dog ikke Tilfældet, thi ved Rystning af Forbindelsen med Æther farves den her omhandlede Forbindelse kun yderst svagt brunlig, Chloroform bliver kun svag rødlig; Svovlkulstof bliver ret tydelig rød allerede i Kulden, men det er ganske umuligt, at over 4½ Proc. indblandet Jod ikke skulde farve de førstnævnte Vædsker stærkere, end Tilfældet er. Til samme Resultat kommer man ved Opvarmning af Forbindelsen. Ovennævnte Vandbestemmelser ere udførte paa den S. 16 udførte Maade, hvad der her er saa meget mere nødvendigt, som Forbindelsen taber Jod ved 100°. Ved den første Vandbestemmelse viste det sig nu, at Stoffet havde tabt i Alt 0,0302 (Jod + Vand) = 2,38 Proc. Fradrages Vandtabet, 1,41 Proc., har Forbindelsen altsaa ved 3 Timers Opvarmning til 100—105° i en tør Luftstrøm kun afgivet 0,97 Proc. Jod. Men de 2 Jodatomer, den indeholder mere end 3die Chininperjodidsulfat repræsenterer 4,58 Proc. Selv ved 5 Timers Opvarmning til 100—110° i tør Luftstrøm (2den Vandbestemmelse) afgav Stoffet paa langt nær ikke Halvdelen af denne Jodmængde.

Jeg troer derfor med fuld Sikkerhed at turde betegne ogsaa dette Perjodid, det sidste i den egenlige Herapathitrække, som en bestemt chemisk Forbindelse. Et højere Led, der vilde afslutte denne Række, har jeg derimod ikke kunnet isolere. Sandsynligvis falde de Betingelser, hvorunder det skulde dannes, meget nær sammen med dem, under hvilke man faaer 7de Chininperjodidsulfat.

Hvad der frapperer, og hvad der ganske vist har været Grunden til, at Herapath har overset Existensen af denne og de to foregaaende Forbindelser, det er, at fire Forbindelser af Formlerne:

$4\text{Ch}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, \text{J}_4$ $4\text{Ch}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, \text{J}_5$ $4\text{Ch}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, \text{J}_6$ og $4\text{Ch}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, \text{J}_7$ have samme Krystalform. Dette er imidlertid ikke noget enestaaende; lignende Forhold forekomme paafaldende hyppigt mellem Jodider og Perjodider og mellem Perjodider indbyrdes. Jeg har allerede tidligere¹⁾ antydnet dette og skal i en Note ved Slutningen af denne Afhandling give en Oversigt over en temmelig betydelig Række analoge Tilfælde.

5te Chininperjodidsulfat. $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, \text{J}_2$.

Naar man til en Opløsning af 1 Mol. neutralt svovlsurt Chinin i Vinaand paa 93° T. efter næsten fuldstændig Afkøling sætter 2 At. Jod i varm, vinaandig Opløsning, saa findes efter et Par Timers rolig Henstand udskilt lange, røde, diamantglindsende Naale, som ved Udvaskning med Vinaand paa 60° T. og Tørring i Luften tabe deres Glands og efter nogle Dages Henliggen i et tørt, lukket Glas blive sorte. Men denne Forbindelse dannes kun i ringe Mængde. Af en vis Mængde svovlsurt Chinin, som indeholdt 7%,46 vandfrit Salt, fik jeg kun 1%,6 af dette Perjodid, og det var nødvendigt allerede da at dekanthere Vædsken, fordi der allerede begyndte at udskilles grønne, glimrende Blade af en anden Forbindelse (2det Chininperjodidsulfat). Den frahældte Vædske udskilte alene disse.

Perjodidet viser sig under Mikroskopet som 4-sidede, stærkt tilspidsede Prismer, der virke yderst svagt absorberende paa plansat Lys. Efter Opløsning i varm Vinaand udskilles ved Henstand glimrende, olivengrønne, yderst tynde, men stærkt polariserende Blade, sandsynligvis af 2det Chininperjodidsulfat.

Paa Grund af den ringe Mængde, hvori Forbindelsen dannes, var jeg først tilbøjelig til at antage, at den indeholdt et andet Alkaloid end Chinin, og da et hidtil ubekendt, thi det svovlsure Chinin, der blev anvendt, var frit for alle andre bekendte Chinaalkaloider. Dette synes dog ikke at være Tilfældet. Idetmindste var det Alkaloid, der blev vundet af Filtratet fra nedenstaaende Svovlsyrebestemmelse, efter at det ringe Overskud af Baryt først var fjærnet, ikke til at skjelne fra Chinin, det gav med største Sikkerhed alle Chininets Reaktioner; det med Ammon udskilte Alkaloid var amorf og letopløseligt i Æther. Tilmed tilhører Omkrystallisationsproduktet ifølge Krystalform og optiske Egenskaber tydelig nok den foregaaende Række Acidperjodider.

0%,3401 Sulfatperjodid gav 0%,2519 Jodsølv.

0%,4071 gav 0%,0762 Baryumsulfat.

¹⁾ J. f. pr. Chem. 2 Serie, 2, 369

Luftrørets:	Theori:	Fundet:
$2C_{20}H_{24}N_2O_2$	648	} 53,19
H_4O	20	
SO_3	80	6,37
4 J	508	40,44
$2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 2HJ, J_2$	1256	100,00

6te Chininperjodidsulfat. $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 2HJ, J_4.$

Denne Forbindelse faaes bedst ved at opløse neutralt svovlsurt Chinin i kogende Vinaand, tilsætte 2 Mol. Jodbrinte og 4 At. Jod ligeledes i varm vinaandig Opløsning og derpaa saa megen Jodbrinte, at der selv ved Afkøling ikke udkrystalliserer noget. Ved forsigtig Fældning med Vand udskilles da olivengrønne Blade, der vaskes med Vinaand paa omtr. $50^\circ T.$ og tørres over Svovlsyre. Ogsaa naar man opløser Herapathit i kogende Vinaand under Tilsætning af rigelig Jodbrinte udkrystalliserer denne Forbindelse ved Afkøling, men faaes paa denne Maade ikke ren; selv om man omkrystalliserer den af stærk jodbrinteholdig Vinaand, indeholder den endnu en rigtignok ikke betydelig Mængde Herapathit.

Krystallerne ere i reflekteret Lys mørkt olivengrønne, i gjennemfaldende brune. Hyppigt ere de rektangulære Blade, hyppigere forekommer Kombinationen $OP.\bar{P}\infty.\infty\bar{P}\infty$, ikke sjældent tillige $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$, men denne Form findes yderst sjældent alene. Forbindelsen er isomorf med Herapathit. I Gjennemsnit af 11 Maalinger paa 4 Krystaller har jeg fundet $\bar{P}\infty:OP = 123^\circ,25$, i 4 Maalinger paa 3 Krystaller fandt jeg $\bar{P}\infty:\bar{P}\infty = 65^\circ,5-66^\circ$, i 6 Maalinger paa 3 Krystaller fandtes $\bar{P}\infty:\frac{1}{2}\bar{P}\infty = 160^\circ-160^\circ,5$. Det optiske Forhold er: || Axen, purpurbrun, i tynde Blade lys rødbrun, + grønlig lysegul, i tynde Blade næsten farveløs.

Den over Svovlsyre fuldstændig tørrede Forbindelse afgiver ikke Spor af Vand ved 100° .

Analyser af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse:

0g,4220	gav	0g,3905	Jodsølv =	50,02	Proc. Jod.
0g,6387	-	0g,5923	— =	50,11	—
0g,6360	-	en vis Mængde Jodsølv, der omdannedes til		0g,3614	Chlorsølv = 50,30 Proc. Jod ¹⁾ .
0g,7278	-	0g,1150	Baryumsulfat =	5,41	Svovlsyreanhydrid.
0g,5783	-	0g,0927	— =	5,48	—

¹⁾ Det af Herapathit og Jodbrinte fremstillede gav følgende Resultater:

0g,3945 gav 0g,3498 Jodsølv = 47,93 Proc. Jod.

0g,8819 - 0g,1500 Baryumsulfat = 5,82 Svovlsyreanhydrid.

Efter Omkrystallisation af jodbrinteholdig Vinaand gav

0g,6312 mig 0g,5607 Jodsølv = 48,01 Proc. Jod.

0^g,4479 gav 0^g,5255 Kulsyre = 32,00 Proc. Kulstof og 0^g,1423 Vand = 3,51 Proc. Brint.
 0^g,3473 forbrugte paa den S. 26 angivne Maade 9^g,11 af en Opløsning af Natriumhyposulfit,
 hvoraf 81^g,0 = 1^g Jod, o: 32,7 Proc. frit Jod.
 0^g,8185 — 0^g,3621 Thalliumjodure.

Over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:		
40 C	480	31,79	32,00		
52 H	52	3,44	3,51		
4 N	56	3,71			
5 O	80	5,30			
SO ₃	80	5,30	5,41	5,48	
6 J	762	50,46	50,02	50,11	50,30

2C₂₀H₂₄N₂O₂, SH₂O₄, 2HJ, J₄ 1510 100,00 50,02

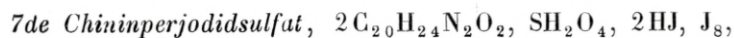
Forbindelsen indeholder ifølge Forsøget med Natriumhyposulfit 32,7 Proc. frit Jod (Theori: 33,65). 1 Mol. forbrugte 2,02 Mol. Thalliumjodure (Theori: 2). Jeg slutter heraf, at Forbindelsens rationelle Formel er:



thi det af Filtratet fra Svovlsyrebestemmelserne udskilte Alkaloid viser alle Chininets Reaktionen.

Forbindelsen er tungtopløselig i kold Vinaand, langt lettere i varm; dog kan den ikke omkrystalliseres heraf; ved Afkøling af Opløsningen udskilles Herapathit, om end denne Forbindelse paa denne Maade næppe kan faaes i ren Tilstand (sml. S. 18). I koldt og kogende Svovlkulstof eller Chloroform er Forbindelsen uopløselig, heller ikke kogende Æther farves kjendelig deraf. Ved Rystning af Forbindelsen med varm Vinaand og Kvægsølv dannes ikke Spor af Kvægsølvjodure, men Filtratet giver ved langsom Afkøling store, næsten farveløse Rosetter af rhombiske Blade, der ikke ere til at skjelne fra det Kvægsølvjodiddobbelsalt, Herapathit under samme Forhold danner $(\overline{P}\infty : \infty \overline{P}\infty)$ fundet = 126°. Om det er identisk dermed kan ikke afgjøres uden en Analyse, thi da Perjodiderne trods deres forskellige Sammensætning ere isomorfe, kunde det samme vel tænkes at være Tilfældet med Kvægsølvdobbeltsalte af forskjellig Formel.

Thalliumdobbeltsaltet krystalliserer ved frivillig Fordampning i flere Centimetre lange, cinnoberrøde Naale, der ved længere Tids Henliggen blive matte.



dannes 1° ved til en varm, vinaandig Herapathitopløsning at sætte en rigelig Mængde Jodtinktur, fortynde noget med Vand og lade det hele henstaa i længere Tid. Derfor dannes den næsten altid, naar man sætter Jodtinktur til Moderluden fra 3die Chininperjodidsulfat

(1ste Dannelsesmaade) og lader Vædsken staa hen. 2° Ogsaa af de beregnede Mængder neutralt svovlsurt Chinin og Jodbrinte eller af den varme Opløsning af den foregaaende Forbindelse faaes ved Tilsætning af rigelig Jodtinktur de samme Krystaller. 3° Endelig dannes de af en varm, vinaandig Opløsning af neutralt svovlsurt Chinin ved et meget stort Overskud af Jodtinktur og Henstand.

Det er altid rigtigt at lade Krystaldannelsen foregaa ved lav Temperatur, altsaa ikke at anvende saa koncentrerede Opløsninger, at Forbindelsen udskilles allerede i Varmen; i dette Tilfælde dannes nemlig let samtidig sorte, tjærelignende Produkter. Vaskningen maa ske med saa svag Vinaand som muligt, ellers blive Krystallerne matte.

Forbindelsen danner diamantglindsende, sorte Blade og Naale med et grønligt Skær. Har man vasket med lidt vel stærk Vinaand, have de ofte en rødlig Bronzeglands, omtrent som Kaliumpermanganat. Hyppigt optræde over 5 Cm. lange, skjøre Naale. Baade Blade og Naale ere hyppigt rektangulære, dog findes næsten ligesaa almindeligt Kombinationen $\overline{P\infty} \cdot \infty \overline{P\infty}$. I Gjennemsnit af 9 Maalinger paa 2 Krystaller (tyndere Blade, gjennemsigtige med brun til brungul Farve) fandtes $\overline{P\infty} : \infty \overline{P\infty} = 109^{\circ},5$; i Gjennemsnit af 8 Maalinger paa 3 Krystaller (ganske uigjennemsigtige, lange Naale) fandtes $\overline{P\infty} : \infty \overline{P\infty} = 109^{\circ}$. De virke svagt absorberende paa plansat Lys: || mørkere brun til uigjennemsigtig, efter Tykkelsen, + lysere brun.

Den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav ved Analysen følgende Resultater:

1ste Dannelsesmaade: 0g,4920 gav 0g,5709 Jodsølv = 62,71 Proc. Jod.

0g,9197 - 0g,1095 Baryumsulfat = 4,08 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0g,3416 - 0g,2951 Kulsyre og 0g,0848 Vand = 23,65 Proc. Kulstof og
2,74 Proc. Brint.

2den Dannelsesmaade: 0g,2225 - 0g,2569 Jodsølv = 62,49 Proc. Jod.

0g,7962 - 0g,0958 Baryumsulfat = 4,14 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0g,3130 affarvedes af 12g,45 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 79g,45
= 1g Jod, o: 50,1 Proc. frit Jod.

3die Dannelsesmaade: 0g,3148 gav 0g,3670 Jodsølv = 63,00 Proc. Jod.

Over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:		
40 C	480	23,79	23,35		
52 H	52	2,57	2,74		
4 N	56	2,78			
5 O	80	3,97			
SO ₃	80	3,97	4,08	4,14	
10 J	1270	62,92	62,71	62,49	63,00

$2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 2HJ, J_8$ 2018 100,00

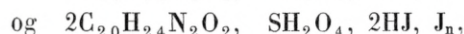
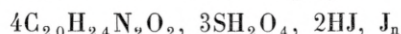
Theori 50,35 Proc. friere Jod. Fundet 50,1.

Forbindelsens rationelle Formel er følgende:



Dette Stof lader sig ikke omkrystallisere. Det opløses vel af kogende Vinaand, dog gaaer den fuldstændige Opløsning temmelig vanskeligt for sig. Men ved Afkøling udskilles en anden, ikke nærmere undersøgt Forbindelse som et sort krystallinsk Pulver, der under Mikroskopet viser sig som Rosetter af meget smaa, rhombiske, stærkt polariserende Blade¹⁾, men ved længere Tids Henstand under Moderluden igjen synes at gaa over til det oprindelige Salt. Den oprindelige Forbindelse farver næppe kold Æther eller Chloroform, selv ved Kogning bliver Ætheren kun ganske svag brungul, Chloroform svagt rosa. Overfor Svovlkulstof forholder den sig som overfor Chloroform, dog er Farven lidt stærkere. Ved Rystning med metallisk Kvægsølv under svag Opvarmning dannes rigeligt Kvægsølvjodure. Filtratet afsætter ved Henstand hvidgule Vorter af et højt utydeligt krystalliserende Kvægsølvjodid-dobbeltsalt.

Foruden de nu beskrevne to Rækker Chininperjodidsulfater:



synes der at existere en 3die, nemlig:



men de herhen hørende Forbindelser har jeg ikke kunnet undersøge saa nøje, som ønskeligt var, fordi det trods utallige Forsøg ikke er lykkedes mig at finde Metoder, der give disse, iøvrigt vel karakteriserede Forbindelser, i fuldstændig ublandet Tilstand, saa at Analyserne hverken stemme saa godt indbyrdes eller med de Formler, jeg anseer for sandsynlige, at jeg tør betragte disse sidste som paalidelige. Jeg vil dog her anføre mine Iagttagelser, saa ufuldkomne de ere, da de i alt Fald ville kunne være til Nytte for den, der senere vil behandle dette Æmne.

1. $3C_{20}H_{24}N_2O_2, 2SH_2O_4, 2HJ, J_3$? — Ved Omkrystallisation af den følgende Forbindelse udskilles et næsten sort Perjodidsulfat. Da baade denne og den følgende Forbindelse er yderst tungtopløselig, behøves hertil en meget stor Mængde Vinaand. Under Mikroskopet viser denne Forbindelse (Nr. 1) sig som Rosetter af yderst fine Naale; disse ere blaa i gjennemfaldende Lys, hvad der dog kun er synligt i meget tynde Lag. De sorte Rosetter synes derfor omgivne af en blaa Rand. Ogsaa naar man sønderdeler dem mekanisk, f. Ex. ved Gnidning med en Glasstang, vise Glassets Vægge blaa Striber. Forbindelsen farver hverken Æther eller Chloroform, selv Svovlkulstof farves næppe synligt.

¹⁾ Disse ligne i høj Grad den nedenfor (S. 42) under Nr. 2 beskrevne Forbindelse.

- 1 Fremst. 0,4520 gav 0,2900 Jodsølv = 34,67 Proc. Jod.
 0,4575 - 0,1193 Baryumsulfat = 8,95 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0,4600 - 0,1193 — = 8,93 — —
 0,3198 affarvedes ved 5^g,53 Natriumhyposulfit (hvoraf 81^g = 1^g Jod) = 21,3 Proc. frit J.
- 2 Fremst. 0,4096 gav 0,2749 Jodsølv = 36,28 Proc. Jod.
 0,3403 affarvedes ved 6,11 af samme Natriumhyposulfit = 22,2 Proc. frit Jod.
 0,7058 gav 0,1749 Baryumsulfat = 8,50 Proc. Svovlsyreanhydrid.
- 3 Fremst. 0,6094 - 0,1607 — = 9,05 — —
 0,4835 affarvedes ved 8^g,25 Natriumhyposulfit (77^g = 1^g Jod) = 22,1 Proc. frit Jod.
- 4 Fremst. 0,5705 gav 0,3848 Jodsølv = 36,45 Proc. Jod.

Theori:		Fundet:			
34,63 Proc. J		34,67	36,28	36,45	—
8,86 — SO ₃		8,95	8,50	—	9,05
21,11 — frit Jod		21,3	22,2	—	22,1

2. $3C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2H_2SO_4$, $2HJ$, J_5 , H_2O ? — Af surt svovlsurt Chinin i varm vinaandig Opløsning faaes ved Tilsætning af varm Jodtinktur i meget forskjellige Forhold ved langsom Afkøling højst utydelige, olivengraa, i Masse og tørrede over Svovlsyre næsten sorte Rosetter af Blade, hvoraf dog kun de yderste Spidser vise sig gjennemsigtige, $\frac{m}{n}$ og som polarisere meget kraftigt: $\parallel mn$, brungul, + uigjennemsigtig. Kold Æther farves ganske svagt ved Rystning med disse Krystaller, Svovlkulstof temmelig stærkt, Chloroform næppe synligt. Ved Omkrystallisation dannes den foregaaende Forbindelse. Med Kvægsølv dannes Kvægsølvjodure og et amorf Kvægsølvjodiddobbeltsalt.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse have givet følgende Resultater:

Af 2 Mol. neutralt svovlsurt Chinin, 3 Mol. Svovlsyre og 8 At. Jod:

- 0,3605 gav 0,2827 Jodsølv = 42,10 Proc. Jod.
 0,4330 affarvedes ved 10^g,19 Natriumhyposulfit (81^g = 1^g Jod) = 29,0 Proc. frit Jod.
 0,5979 gav ved 100° 0,0058 Vand = 0,97 Proc.
 0,6061 - 0,1396 Baryumsulfat = 7,91 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0,5993 - 0,1380 — = 7,91 — —
 0,3450 - 0,4340 Kulsyre og 0,1203 Vand = 34,35 Proc. Kulstof og 3,89 Brint.

Af 1 Mol. neutralt svovlsurt Chinin, 4 Mol. Svovlsyre og 6 At. Jod:

- 0,6129 gav 0,4917 Jodsølv = 43,42 Proc. Jod.

Af surt svovlsurt Chinin og et temmelig rigeligt Overskud af Jod:

- 0,5845 gav 0,4692 Jodsølv = 43,36 Proc. Jod.

Af 1 Mol. neutralt svovlsurt Chinin, 3 Mol. Svovlsyre og 6 At. Jod:

- 0,4925 gav 0,3865 Jodsølv = 42,41 Proc. Jod.

0,5497 gav 0,1335 Baryumsulfat = 8,34 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0,5264 affarvedes ved 13^g,16 Natriumhyposulfit (81^g = 1^g Jod) = 30,8 Proc. frit Jod.

Theori:	Fundet:			
34,67 Proc. C	34,35			
3,85 — H	3,89			
7,70 — SO ₃	7,91	7,91		8,34
42,80 — J	42,10	43,42	43,36	42,41
0,87 — H ₂ O	0,97			
30,57 — frit Jod	29,0			30,8

3. $3 C_{20}H_{24}N_2O_2, 2SH_2O_4, 2HJ, J_8?$ — Denne Forbindelse har jeg kun en Gang faaet i fuldstændig ren Tilstand, nemlig af 1 Mol. neutralt svovlsurt Chinin (= 8^g,72), 2 Mol. normal Svovlsyre og 200 Ccm. stærk, gammel Jodtinktur, som ved Titring med Natriumhyposulfit viste sig at indeholde 16^g,8 frit Jod. Hvor megen Jodbrinte (sml. S. 30), den har indeholdt, er jeg desværre ikke istand til at meddele, da jeg ikke, før Beholdningen var opsluppen, havde nogen Forestilling om Vigtigheden af denne Bestemmelse. Alle Forsøg paa at fremstille Forbindelsen ved Hjælp af frisk Jodtinktur ere glippede. Ved hint Forsøg blev Chininsaltet og Svovlsyren opløst i 400 Ccm. Vinaand paa 92° T., denne Vædske opvarmet, dog ikke til Kogning, og sat til den ligeledes opvarmede Jodtinktur. Jeg fik da ved Afkøling en Mængde olivengrønne, metalglindsende, spidse Naale, let kjendelige paa, at de polarisere Lyset i modsat Retning af Herapathit, nemlig: || lys brungul, + uigjennemsigtig. I uren Tilstand, blandet med 3die og 4de Chininperjodidsulfat, undertiden ogsaa med den foregaaende Forbindelse, faaes den meget let. Indblandingerne kjendes øjeblikkelig under Mikroskopet, og man iagttager i Almindelighed allerede med blotte Øje, at Forbindelsen ikke er homogen. Naalene frembyde Kombinationen $\overline{P}\infty : \infty\overline{P}$ og meget hyppigt en Form, der synes at være $5\overline{P}\infty$. $\overline{P}\infty : \infty\overline{P}$ maalt = 121° til 121°,5, $5\overline{P}\infty : \infty\overline{P}$ maalt = 161° til 162°, $5\overline{P}\infty : 5\overline{P}\infty$ maalt = 36° til 37°. Stilles derfor Krystallerne saaledes, at de optiske Forhold blive analoge med Herapathitens og 7de Chininperjodidsulfats, saa synes denne Forbindelse at være isomorf med begge.

Denne Forb. har nemlig: $\overline{P}\infty : \overline{P}\infty = 117^\circ,5$ og $5\overline{P}\infty : 5\overline{P}\infty = 36^\circ,5$
 Herapathit har: $\overline{P}\infty : \overline{P}\infty = 64^\circ$, og 7de Chininperjodidsulfat har: $\overline{P}\infty : \overline{P}\infty = 142^\circ$

$181^\circ,5$		$178^\circ,5$
---------------	--	---------------

Denne Forbindelse farver Æther svagt brunlig, Svovlkulstof temmelig stærkt, Chloroform svagt, men aldeles tydelig rød. Den er tungtopløselig i kold, langt lettere i varm Vinaand, men kan ikke uforandret omkrystalliseres heraf. Man faaer istedetfor dette det 3die Chininperjodidsulfat med de bekjendte Vinkler ($\overline{P}\infty : \infty\overline{P}$ maalt = 147°,5, $\frac{1}{2}\overline{P}\infty : \infty\overline{P}$

maalt = $127^{\circ},5$; optisk Forhold: || meget mørk olivengraa, + bleggul). Desuden forbrugte:

0,3516 af det saaledes dannede 3die Chininperjodidsulfat, tørret over Svovlsyre, til Affarvning $7^{\circ},84$ Natriumhyposulfit ($77^{\circ} = 1^{\circ}$ Jod) o: indeholdt 29,0 Proc. frit Jod (Theori: 28,82) og gav ved Omkrystallisation det olivengraa 2det Chininperjodidsulfat.

Den Forbindelse, hvorom her er Tale, giver, naar den rystes med varm Vinaand og Kvægsølv, Kvægsølvjodure og et hvidt Kvægsølvjodiddobbelt salt i flade dobbeltbrydende Naale af samme Form som det, Herapathitrækken danner ($\overline{P}_{\infty} : \overline{P}_{\infty}$ maalt = 109°).

Analysen af det i spidse Naale krystalliserende Perjodid gav følgende Resultater:

0,4792 gav 0,4671 Jodsølv = 52,68 Proc. Jod.
 0,5170 - 0,1003 Baryumsulfat = 6,65 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0,5609 - 0,1069 — = 6,64 — — —
 0,5043 brugt til Affarvning $17^{\circ},53$ Natriumhyposulfit ($81^{\circ} = 1^{\circ}$ Jod) = 42,92 frit Jod.

Theori:	Fundet:
52,05 Proc. J	52,68
6,56 — SO_3	6,95 6,54
41,72 — frit Jod	42,92

B. Methylchininforbindelser.

1ste Methylchininperjodidsulfat. $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{J}, \text{SH}_2\text{O}_4, \text{J}_4.$

Denne Forbindelse dannes af de beregnede Mængder Jodmethylchinin og Svovlsyre og et Underskud af Jod (omtr. $\frac{2}{5}$ af den theoretiske Mængde; ellers dannes let den følgende Forbindelse) i en vinaandig Opløsning, der har en Temperatur af omtr. 60° . Ved langsom Afkøling udskilles Knipper af ofte flere Cm. lange, rødbrune Naale. Som oftest ere de ret afskaarne, hyppig vifteformet forenede. De virke absorberende paa plansat Lys: || mørkebrun til uigjennemsigtig, + gul til lysebrungul, alt efter Naalenes Tykkelse.

0 $^{\circ}$,4474 gav, tørret over Svovlsyre, 0 $^{\circ}$,4088 Jodsølv.

0 $^{\circ}$,7907 gav 0 $^{\circ}$,1232 Baryumsulfat.

0 $^{\circ}$,3551 forbrugte til Affarvning $9^{\circ},35$ Natriumhyposulfitopløsning ($79^{\circ},45 = 1^{\circ}$ Jod).

Over Svovlsyre:	Theori :	Fundet :	
42 C	504	32,79	
56 H	56	3,63	
4 N	56	3,63	
5 O	80	5,20	
SO ₃	80	5,20	5,34
6 J	762	49,55	49,38
<hr/>			
2C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ .CH ₃ .J, SH ₂ O ₄ , J ₄	1538	100,00	

Rationel Formel: J₂.JCH₃.Ch.HO.SO₂.OH.Ch.CH₃J.J₂. Forsøget med Natriumhyposulfit viser nemlig, at Forbindelsen indeholder 33,1 Proc. Jod i en friere Form; Theorien fordrer 33,03 Proc.

Forbindelsen er tungtopløselig i kold, let i kogende Vinaand, uopløselig i kold og kogende Æther, Chloroform og Svovlkulstof. Ved Afkøling af den vinaandige Opløsning udkrystalliserer Størstedelen uforandret i smukke Rosetter af centimeterlange Naale. Dog findes altid samtidig udskilt Blade af den følgende Forbindelse, om end i ringe Mængde.

Rystet med Kvægsølv affarves den varme vinaandige Opløsning, uden at der dannes Spor af Kvægsølvjodure. Filtratet giver ved langsom Afkøling bleggule, tykke, rektangulære, smukt dobbeltbrydende Prismer af et Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der ved en utilstrækkelig Mængde Vinaand smelter under den kogende Vædske til gule Draaber. Dette Salt danner let overmættede Opløsninger. Den vinaandige Opløsning, som har henstaaet et helt Døgn uden at krystallisere, udskiller, naar den hældes fra et Glas til et andet, i Løbet af et Par Minuter rigeligt Krystaller. — Ved Opvarmning af Perjodidet med Thalliumjodure og Vinaand, dannes et Thalliumjodiddobbeltsalt, der ved Afkøling krystalliserer i smukke, orange-gule, diamantglindsende, rektangulære eller kvadratiske Plader, hvis Hjørner sjældent ere afstumpede af en Form, der under Forudsætning af, at Systemet er det kvadratiske, er ∞P∞ (∞P : ∞P∞ fundet = 133 til 134°). Krystallerne ere dobbeltbrydende og absorbere mærkeligt nok plansat Lys, om end svagt: || ∞P orange, + lysegul.

2det Methylchininperjodidsulfat. 2C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃.J, SH₂O₄, J₆.

Denne Forbindelse danner 1° i ringe Mængde ved Omkrystallisation af den foregaaende, derimod 2° let ved Omkrystallisation af de to følgende. 3° Simplest faaes den af de beregnede Mængder Jodmethylchinin, Svovlsyre og Jod ved langsom Afkøling af den kogende vinaandige Opløsning. Bedst anvendes et ringe Overskud af Jod (omtr. 1/5 af den beregnede Mængde) for ganske at undgaa Dannelsen af det foregaaende Perjodid. Paa

denne Maade faaes Forbindelsen i meget smukke, flere Ccm. lange brune, diamantglindende Blade. 4° Ved flere Maaneders Henstand af den foregaaende Forbindelse under den sure Moderlud med begrændset Adgang af Luft, dannes der udmærket smukke, sorte, glimrende og ret vel udviklede Prismer, der imidlertid have samme Sammensætning som hine brune Blade. 5° Ogsaa ved Henstand af den følgende Forbindelse under Moderluden dannes efter ganske kort Tids Forløb den her omhandlede.

Jeg skylder Dr. Topsøes Velvillie følgende krystallografiske Oplysninger om den efter 4de Dannelsesmaade fremstillede Forbindelse:

«*Rhombisk.* $a : b : c = 1 : 0,9786 : 0,6307$. Krystallerne ere naaleformige, stærkt riflede Prismer — Formerne (110) . (210) . (010), denne sidste dog svagt eller hyppigt endog ikke ikke udviklet — der begrændses af Domaet (011), afstumpet af Fladeparret (001). Foruden disse Former er paa et Par enkelte Krystaller iagttaget et Doma (021) samt en enkelt Flade af Pyramiden (213), begge Former dog svagt udviklede.

Maalingerne ere paa Grund af Stribningen ikke fuldstændig nøjagtige. Hovedvinklerne ere:

	Maalt:	Beregnet:	
{	110 : $\bar{1}\bar{1}0$	91° 15'	—
	210 : $\bar{2}\bar{1}0$	88° 58'	88° 45'
	110 : 010	44° 30'	44° 22',5
{	110 : 011	67° 13'	—
	110 : 213	39° 24'	39° 15'
{	011 : $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$	65° 56'	65° 36'
	011 : 001	33° 14'	32° 48'
	011 : 021	c. 19° 40'	19° 23',5

Fortrinlig Gjennemgang parallel Fladeplanet (010). Fladerne ere i Besiddelse af stærk Glasglads.»

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

2den	Dannelsesmaade:	0 g ,4241	Perjodid, dannet ved Omkrystallisation af den følgende Forbindelse, gav 0 g ,4440 Jodsølv = 56,58 Proc. Jod.
3die	—	0 g ,3696	gav 0 g ,3885 Jodsølv = 56,80 Proc. Jod.
4de	—	0 g ,4251	- 0 g ,4457 — = 56,66 — —
3die	—	0 g ,5975	- 0 g ,0799 Baryumsulfat = 4,59 Proc. Svovlsyreanhydrid.
4de	—	0 g ,4896	- 0 g ,0652 — = 4,57 — —
3die	—	0 g ,8365	forbrugte 0 g ,4600 Thalliumjodure.

Over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:	
42 C	504	28,14		
56 H	56	3,12		
4 N	56	3,12		
5 O	80	4,46		
SO ₃	80	4,46	4,59	4,57
8 J	1016	56,70	56,58	56,80 56,66



Rationel Formel: $J_2 \cdot JCH_3 \cdot Ch.HO \cdot SO_2 \cdot OH \cdot Ch.CH_3J \cdot J_4$. Forsøget viser nemlig, at 1 Mol. af Forbindelsen har opløst 2,98 Mol. Thalliumjodure. Formlen fordrer 3.

Forbindelsen er temmelig tungtopløselig selv i kogende Vinaand. Opløsningen giver ved Rystning med Kvægsølv ikke lidet Kvægsølvjodure. Filtratet afsætter ved Afkøling et Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der i enhver Henseende synes identisk med det, den foregaaende Forbindelse danner. Ogsaa Thalliumjodiddobbeltsaltet synes at være det samme som det under den foregaaende Forbindelse beskrevne. Perjodidet farver ikke kold eller kogende Æther eller Chloroform, selvkogende Svovlkulstof farves næppe synligt deraf.

3die Methylchininperjodidsulfat, $4C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J, 2SH_2O_4, J_{14}$.

1°. Naar man opvarmer en vinaandig Opløsning af det 1ste Methylchininperjodidsulfat til 60° og derpaa tilsætter en vinaandig Jodopløsning, der indeholder 4 At. Jod og har meget nær samme Temperatur, saa udskilles efter kort Tids Henstand en Mængde glimrende, næsten sorte Blade, som, inden Opløsningen endnu er bleven kold, maa filtreres fra og vaskes med lunken Vinaand paa omtr. 60 Proc. T. Blot ved Henstand under Moderluden omdannes de delvis til den foregaaende Forbindelse; efter et Par Dages Forløb er Omdannelsen næsten fuldstændig, og har man ved Fremstillingen opvarmet til Kogning eller henimod Kogning, saa faaes heller ikke 3die, men kun eller dog hovedsagelig kun 2det Methylchininperjodidsulfat. Men efter Udvaskning og Presning kunne Krystallerne tørres over Svovlsyre uden væsenlig Forandring, kun synes de at sprænges og spaltes paa meget uregelmæssig Maade. — 2°. Ogsaa kan Forbindelsen dannes af de beregnede Mængder Jodmethylchinin, Svovlsyre og Jod ved omtr. 60°.

Frisk fremstillet danner denne Forbindelse aflange, sexsidede, efter al Sandsynlighed rhombiske Blade, begrændsede af Formen $OP \cdot \overline{P\infty}$, men hyppigt ere de brudte, spaltede og højest uregelmæssigt udviklede. $OP : \overline{P\infty}$ fandt jeg i Gjennemsnit af 6 Maalinger paa 4 Krystaller = 108°,5, $\overline{P\infty} : \overline{P\infty}$ i Middel af 5 Maalinger paa 3 Krystaller = 35°,5. De absorbere kraftigt det plansatte Lys: || Axen, uigjennemsigtig, + klart og smukt brun.

Analyser af det over Svovlsyre tørrede Perjodid:

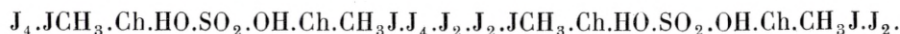
1ste Dannelsesmaade:	0 $\frac{g}{g}$,3420	gav	0 $\frac{g}{g}$,3755	Jodsølv	=	59,33	Proc. Jod.
2den	—	0 $\frac{g}{g}$,3452	-	0 $\frac{g}{g}$,3794	—	=	59,68 — —
1ste	—	0 $\frac{g}{g}$,4521	-	0 $\frac{g}{g}$,0559	Baryumsulfat	=	4,27 Proc. Svovlsyreanhydrid.
2den	—	0 $\frac{g}{g}$,6745	-	0 $\frac{g}{g}$,0833	—	=	4,24 — —

0 $\frac{g}{g}$,3195 forbrugte til Affarvning 11 $\frac{g}{g}$,68 af en Opløsning af Natriumhyposulfit, hvoraf 79 $\frac{g}{g}$,45 = 1 $\frac{g}{g}$ Jod.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:		
42 C	504	26,26		
56 H	56	2,92		
4 N	56	2,92		
5 O	80	4,17		
SO ₃	80	4,17	4,27	4,24
9 J	1143	59,56	59,33	59,68



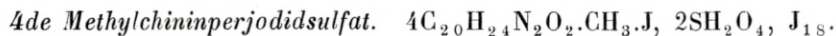
Rationel Formel:



Forsøget med Natriumhyposulfit viser nemlig, at Forbindelsen indeholder 46,0 (Theori: 46,33) Proc. Jod i en friere Form.

Forbindelsen opløses temmelig vanskeligt selv i kogende Vinaand, og næppe uforandret; idetmindste udkrystalliserer ved Afkøling af Opløsningen det foregaaende Perjodid. Ved Rystning med kold Vinaand og Kvægsølv dannes Kvægsølvjodure og et næsten hvidt Kvægsølvjodiddobbelsalt, der efter Opløsning i kogende Vinaand viser samme Forhold som det Dobbeltsalt, de to foregaaende Forbindelser danne. Ogsaa Thalliumdobbeltsaltet synes identisk med disse.

Perjodidet farver Æther brunlig, dog svagt selv ved Kogning, Chloroform svagt rød, betydeligt mørkere ved Kogning. Svovlkulstof farves stærkt allerede ved sædvanlig Temperatur.



1°. Sætter man til den varme, vinaandige Opløsning af det første Perjodid i denne Række et stort Overskud af kold Jodtinktur, saa faaes ved Henstand af den lunkne Opløsning en rigelig Mængde lange, tynde, næsten sorte Naale med grønlig Metalglands. De vaskes med Vinaand paa 55 til 60 Proc. T., til denne løber næsten farveløs igjennem. 2°. Den samme Forbindelse faaes af 2 Mol. Jodmethylchinin, 1 Mol. Svovlsyre og mindst 12 At. Jod i ikke for varm vinaandig Opløsning. Anvendes ikke det nævnte Overskud af

Jod, saa indeholder Forbindelsen vexlende Mængder af den næstforegaaende som Indblanding, hvad let kjendes under Mikroskopet. — Naalene ere som oftest ret afskaarne, sjældnere af lignende Form som det andet Perjodid i denne Række; i dette Tilfælde lade Vinklerne sig dog paa Grund af Naalenes ringe Gjennemsnit ikke maale med nogenlunde Sikkerhed. I tynde Exemplarer virke Naalene absorberende paa plansat Lys: || Længdeaxen: uigjennemsigtig, + brun.

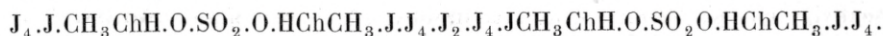
Analyse af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse:

1ste Dannelsesmaade: 1ste Fremst. 0g,3538 gav 0g,4209 Jodsølv = 64,29 Proc. Jod.
 2den — 0g,4112 - 0g,4900 — = 64,40 — —
 2den — 0g,4765 gav 0g,565 Jodsølv = 64,08 Proc. Jod.
 1ste — 0g,6581 - 0g,0697 Baryumsulfat = 3,64 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 2den — 0g,8263 - 0g,0876 — = 3,64 — —
 0g,4509 affarvedes af 18g,71 af en Opløsning af Natriumhyposulfit, hvoraf 79g,45 = 1g Jod.

		Theori:	Fundet:		
42 C	504	23,19			
56 H	56	2,58			
4 N	56	2,58			
5 O	80	3,68			
SO ₃	80	3,68	3,65		3,64
11 J	1397	64,29	64,29	64,40	64,08



Rationel Formel:



Forsøget med Natriumhyposulfit viser nemlig, at Forbindelsen indeholder 52,2 Proc. Jod i en friere Form (Theori: 52,60 Proc.).

Selv i kogende Vinaand er Forbindelsen ikke letopløselig. Ved Afkøling udkrystalliserer det 2det Perjodid af denne Række. Den 4de Methylchininforbindelse farver Æther brunlig. Chloroform farves meget svagt i Kulden, mere, skjønt ikke stærkt, ved Kogning. Svovlkulstof farves derimod stærkt rødt allerede ved sædvanlig Temperatur, endnu mørkere ved Opvarmning. Ved meget hyppig gjentagen Behandling med koldt Svovlkulstof, saalænge dette farvedes (tilsidst henstod Krystallerne med Svovlkulstof henved en Maaned), dannedes mærkeligt nok ikke det ellers saa konstante 2det Methylchininperjodidsulfat, men det første Led i Rækken, og de dannede rødbrune Naale vare blanke og glindsende. De bleve analyserede med følgende Resultat:

0g,3902 gav 0g,3586 Jodsølv.

0^g,3215 forbrugte til Affarvning 8^g,46 af en Opløsning af Natriumhyposulfit, hvoraf
79^g,45 = 1^g Jod.

	Theori:	Fundet:
Proc. Jod	49,55	49,68
Proc. frit Jod	33,03	33,1

Det har ikke været mig muligt, at fremstille Forbindelser, der i Analogi med saa mange Chininperjodidsulfater indeholde 4 At. Methylchinin paa 3 At. Svovlsyre. Dette hænger uden Tvivl sammen med, at Methylchiningruppen er usymmetrisk, den divalente Chiningruppe derimod symmetrisk bygget.

Jeg har arbejdet med Methylchinin, fordi dette er en Del lettere tilgængeligt end Æthylchinin. Dog er der næppe Tvivl om, at de analoge Forbindelser ville gjenfindes i Æthylrækken. Det synes klart, at de af Herapath (s. S. 7) i Æthylrækken iagttagne metalgrønne, næsten uigjennemsigtige Naale svare til min 4de Methylforbindelse, at det sammesteds omtalte optiske Salt svarer til mit 3die Perjodid i Methylrækken, og at de mørkebrune til orangerøde Blade, Herapath fik ved Omkrystallisation af det optiske Salt, ere analoge med mit 2det Methylchininperjodidsulfat, der kan vindes paa aldeles tilsvarende Maade.

C. Chininmethylchininforbindelse.

I det Haab at kunne fremstille en Herapathit, hvori Jodbrinten var substitueret med Jodmethyl, har jeg blandet svovlsurt Chinin, Jodmethylchinin, Svovlsyre og Jod i de beregnede Mængder og i varm vinaandig Opløsning. En egenlig Herapathit dannedes vel ikke, men en anden Forbindelse af samme Art, og som i Virkeligheden indeholder baade Chinin og Jodmethylchinin¹⁾.

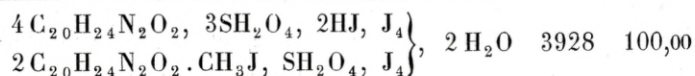
Den krystalliserer i utydelige, mørk chokoladebrune Vorter, der under Mikroskopet vise sig at bestaa af yderst fine, i Masse karmoisinrøde, krøllede Haar. Presset og tørret over Svovlsyre er Forbindelsen olivengrøn, pulveriseret mørk olivengraa.

¹⁾ Af en varm Opløsning af 1ste Methylchininperjodidsulfat og 2 Mol. surt svovlsurt Chinin afsættes vel en Del herapathitlignende Krystaller, men ved Afkøling tillige ovenstaaende Forbindelse. Anvendes derimod 6 Mol. surt svovlsurt Chinin og et lille Overskud af Svovlsyre paa 1 Mol. af 1ste Methylchininperjodidsulfat, saa faaes alene metalgrønne Blade af Herapathitens Farvenuance, Form og Sammensætning, og i hvilke det ikke — Sagen er ikke uden Vanskelighed — er lykkedes mig at paavise Methylchinin ved Siden af Chinin. Der er for ringe Forskjel paa Herapathits og en saadan Methylherapathits Sammensætning, til at de kvantitative Forsøg her kunne give paalidelige Udslag.

Analyse af det over Svovlsyre tørrede Perjodid:

0g,4449	gav	0g,3181	Jodsølv	=	38,63	Proc.	Jod.
0g,4602	-	0g,3291	—	=	38,65	—	—
0g,5690	-	0g,1351	Baryumsulfat	=	8,15	Proc.	Svovlsyreanhydrid.
0g,9812	-	0g,2404	—	=	8,24	—	—
1g,1936	-	ved 100°	0g,0108	Vand	=	0,90	Proc.
0g,9732	-	-	100°	0g,0089	—	=	0,91 —
0g,3211	affarvedes	ved	6g,54	Natriumhyposulfit	(79g,45	=	1g Jod).
0g,3100	gav	0g,4217	Kulsyre	og	0g,1157	Vand	= 37,10 Proc. Kulstof og 4,14 Proc. Brint.

Tørret over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:	
122 C	1464	37,29	37,10	
164 H	164	4,17	4,14	
12 N	168	3,27		
18 O	288	7,33		
4 SO ₃	320	8,14	8,15	8,24
12 J	1524	38,80	38,63	38,65



Ovenstaaende Formel fordrer 0,92 Proc. Vand; fundet: 0,905 Proc.
25,86 — frit Jod; — 25,6 —

Ved frivillig Fordampning af den i længere Tid kogte vinaandige Opløsning udkrystalliserer en Blanding af metalgrønne Blade og rødbrune Naale, tydelig nok Herapathit og 1ste Methylchininperjodidsulfat.

Forbindelsen er tungtopløselig i kold, lettere i kogende Vinaand. Den farver ikke Æther, Svovlkulstof eller Chloroform. Ved Rystning med Kvægsølv giver den vinaandige Opløsning intet Kvægsølvjodure, men et svagt gulligt, næsten hvidt Dobbelt salt, som er tungtopløseligt i kold, let i varm Viinand, og som ved langsom Afkøling krystalliserer i Vorter eller stilbitlignende Grupper af fine Naale.

Thalliumdobbelt saltet krystalliserer i højest uregelmæssigt udviklede, ofte paa mange Maader brudte og sammenvoxede Blade.

D. Chinidinformbindelser.

Ved Chinidin forstaaes her det Alkaloid, som van Heijningen¹⁾ kaldte β Chinin, Pasteur²⁾ Chihidin, og som til forskjellige Tider ogsaa er optraadt under Navnene Pitayin, β Chinidin, B Chinin, krystalliseret Chinoidin og Cinchotin, indtil Hesse³⁾, der sidst har undersøgt det, har troet at burde forøge disse Navne med et nyt, Conchinin. Alkaloidet er vel karakteriseret ved at krystallisere i let forvittrende Prismer, ved ligesom Chinin at danne et stærkt fluorescerende Sulfat og give de bekjendte Farver med Chlorvand og Ammon, og med Chlorvand, Ferrocyankalium og Ammon, medens det ligesom Cinchonin drejer Polarisationensplanet til højre. Særdeles karakteristisk er det vandfri, i koldt Vand meget tungtopløselige Jodid, og af dette Salt er alt det Chinidin fremstillet, der er benyttet til nedenstaaende Undersøgelse.

1ste Chinidinperjodidsulfat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 2HJ, J_4$.

Denne Forbindelse er fremstillet af Herapath og analyseret af ham og Muspratt med det ovenfor (S. 7) angivne Resultat. Den faaes let og sikkert ved at opløse Chinidin i den beregnede Mængde normal Svovlsyre og varm fortyndet Vinaand og tilsætte den Mængde Jodbrinte og Jodtinktur, Formlen fordrer. Ved Afkøling udskilles Forbindelsen og er efter én Omkrystallisation ren. Den danner da centimeterlange, granatrøde Naale med blaalig Glands. Prismerne ere stærkt glindsende, men ofte sribede, riflede og uregelmæssigt uddannede. Ved hurtig Krystallisation faaes dog hyppigt tyndere Blade, begrænsede af $\infty\bar{P}\infty$ og flere makrodiagonale Domer. Hvis de plansatte Lyset, er det i alle Tilfælde yderst svagt. Foruden $\bar{P}\infty$, for hvilket jeg har fundet, i 6 Maalinger paa 4 Krystaller, $\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 120^\circ - 119^\circ,5$, har jeg iagttaget $\frac{3}{2}\bar{P}\infty$, $\frac{2}{3}\bar{P}\infty$ og $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$, undertiden alle paa samme Krystal, hvis Ender da synes afrundede. Med $\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 120^\circ$ beregnes:

$$\begin{array}{l} \frac{3}{2}\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 130^\circ,9. \quad \text{Fundet i Gjennemsnit } 131^\circ,5. \\ \frac{2}{3}\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 111^\circ. \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad 110^\circ. \\ \frac{1}{3}\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 100^\circ,1. \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad 101^\circ,5. \end{array}$$

Opvarmes Forbindelsen til 100° , saa dekrepiterer den stærkt ved Afkøling, hvad Herapath ogsaa bemærker, saa at Dele af Krystallerne springe om og kunne kastes langt bort. Allerede dette antyder, at Forbindelsen er vandfri. Den over Svovlsyre tørrede Forbindelse afgiver ved 100° ogsaa i Gjennemsnit kun 0,4 Proc. Vand (fra 0,36 til 0,45 Proc.). Dette Indhold af Vand er bragt i Afregning ved de følgende Analyser.

¹⁾ Schik. Ontlerzock. V, 4. Stuk, 233; Ann. Chem. Pharm. 72, 302.

²⁾ Compt. rend. 36, 26.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 146. 357.

- 0^g,4858 gav 0^g,4500 Jodsølv = 50,06 Proc. Jod.
 0^g,4976 - 0^g,2815 Chlorsølv (idet Jodsølvet ved Glødning i Chlor omdannedes til Chlorsølv) eller indeholdt 50,07 Proc. Jod.
 0^g,5101 - 0^g,4725 Jodsølv = 50,06 Proc. Jod. Analysen udførtes med Zink og Ammon, og i det smeltede Jodsølv bestemtes Jodmængden ved Behandling med Zink og Eddikesyre.
 0^g,5370 - 0^g,4982 Jodsølv = 50,13 Proc. Jod.
 0^g,7333 - med Svovlbrinte osv. 0^g,1140 Baryumsulfat = 5,34 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0^g,5297 - efter Behandling med Zink og Ammon osv. 0^g,0838 Baryumsulfat = 5,43 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0^g,8073 digereredes med Vinaand og Thalliumjodure og opløste 0^g,3487 af dette Salt.
 0^g,3098 opløstes i kogende Vinaand; den afkølede Opløsning forbrugte 8^g,00 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 79^g,45 = 1^g Jod, \therefore indeholde 32,9 Proc. frit Jod.
 0^g,4310 behandlede i Kulden (sml. S. 26) med Natriumhyposulfit og forbrugte da 11^g,53 af samme Opløsning = 33,7 Proc. frit Jod.
 0^g,3627 gav 0^g,4171 Kulsyre og 0^g,1168 Vand = 31,36 Proc. Kulstof og 3,58 Proc. Brint.
 0^g,4409 - 0^g,5102 — - 0^g,1442 — = 31,56 — — - 3,61 — —

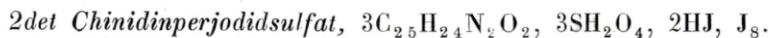
Tørret ved 100°		Theori:		Fundet:		Herapath Muspratt fandt i Gjennemsnit:	
40 C	480	31,79	31,36	31,56		32,76	32,15
52 H	52	3,44	3,58	3,61		3,98	3,97
4 N	56	3,71				4,44	
5 O	80	5,30					
SO ₃	80	5,30	5,34	5,43		6,34	6,26
6 J	762	50,46	50,06	50,07	50,06 50,13	39,73	39,78

$2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, SHJ, J_4$ 1510 100,00

	Theori:	Fundet:
Forbrugt Thalliumjodure:	2 Mol.	1,97 Mol.
Proc. Jod i friere Form:	33,65	33,7

Det laa med Hensyn til Herapaths og Muspratts Jodbestemmelser nær at antage, at det maatte være to forskellige Forbindelser, de og jeg havde undersøgt. Men foruden den Omstændighed, at de af Herapath angivne fysiske Egenskaber stemme med mine Iagttagelser (bl. A. ogsaa det højst ejendommelige Dekrestitutionsfænomen) og foruden hvad jeg ovenfor S. 9 f. har anført, skal jeg her tilføje, at man selv af de beregnede Mængder (Chinidin, Svovlsyre og Jodbrinte men kun halvt saa meget Jod, som Formlen fordrer, endnu bestandig faaer den samme Forbindelse. Den 3die af de ovenanførte Jod-

bestemmelser er netop udført med et saadant Produkt. Jeg skal ogsaa bemærke, at flere Forsøg paa at bestemme Jodet i denne Forbindelse ved at koge den i fintpulveriseret Tilstand med vandigt Sølvnitrat og tilsidst med svag Salpetersyre, altsaa under Forhold, der dog vare betydelig gunstigere end de, hvorunder Herapath og (sandsynligvis) Muspratt arbejdede, have givet mig altfor lave Resultater (44 til 46 Proc. Jod). At Jodsølvet i ovenstaaende Analyse har været rent fremgaaer med utvivlsom Sikkerhed af den 2den og 3die Jodbestemmelse. At den af mig analyserede Forbindelse ikke indeholde Spor af frit Jod viste sig ved, at den ikke i mindste Maade farvede hverken Æther, Svovlkulstof eller Chloroform, ligesaa lidt som den varme, vinaandige Opløsning gav Spor af Kvægsølvjodure ved Rystning med metallisk Kvægsølv. Der dannedes derimod her et Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der er opløseligt i varm Vinaand (ved en utilstrækkelig Mængde Vinaand smelter den uopløste Del af Saltet under den kogende Vædske til gule Draaber) og ved langsom Afkøling afsætter sig som Rosetter af rektangulære, temmelig store, men stærkt stribede og riflede Prismer. For at sikre mig et fuldstændig rent Chinidin blev selve det omkrystalliserede Perjodid udrørt med Vand, sønderdelt med Svøvlbrinte, og af det ved Henstand for Svøvlbrinte befriede Filtrat blev Alkaloidet fældet med Ammon, udvasket og opløst i svag Salt-syre. Af den med Ammon neutraliserede Vædske blev det tungtopløselige Jodid fældet med Jodkalium, omkrystalliseret og benyttet til Fremstilling af Perjodidet¹). Den 4de af de ovenanførte Jodbestemmelser er udført med dette Præparat. Endelig har en i alle fysiske Egenskaber med dette Perjodid overensstemmende Selensyreforbindelse, som nedenfor skal beskrives, den aldeles analoge Sammensætning.



Allerede i Indledningen (S. 7) er det antydet, at der fra Herapaths Haand foreligge løselige Meddelelser om et optisk virksomt Chinidinsalt af denne Gruppe. Han indleder disse Meddelelser med den Bemærkning, at en koncentreret Opløsning af surt svøvl-surt Chinidin ved Kogning bliver grønlig, hvilket synes at beroe paa en Forandring i Chinidinet's Molekule, og da han i umiddelbar Fortsættelse heraf bemærker, at det er af saadanne koncentrerede Opløsninger, og kun af saadanne, man faaer det optisk virksomme Salt, medens fortyndede Opløsninger altid give den Forbindelse, der nys er beskrevet som 1ste Chinidinperjodidsulfat, og han udtrykkelig tilføjer, at man aldrig faaer begge Salte udskilte af samme Opløsning, saa synes det klart, at det er hans Mening, at der i det optiske Salt forekommer en anden Modifikation af Chinidinet end den sædvanlige. Dette forholder sig imidlertid ikke saaledes, idetmindste, hvis den Forbindelse, jeg nu skal beskrive, virkelig er identisk med den, H. har havt i Hænde, og med hvilken den stemmer i alle de af

¹) 0g,4331 af det ved 100° tørrede Jodid gav 0g,2240 Jodsølv eller 28,0 Proc. Jod (Theori: 28,09).

ham opgivne fysiske Egenskaber. Da H. ikke har analyseret sin Forbindelse, lader Identiteten sig ikke eftervise med fuld Sikkerhed. De Betingelser, til hvilke Dannelsen af min optisk virksomme Chinidinforbindelse ere knyttede, ere, at Vædsken er stærk svovlsur, at den indeholder en meget ringe Mængde Jodbrinte og mindre frit Jod, end der svarer til Forbindelsens Sammensætning, og at Vædskens Temperatur holdes betydelig under Kogepunktet, omtrent ved 60° . Er Vædsken ikke sur nok, eller indeholder den formegen Jodbrinte, saa dannes tillige eller alene det 1ste Chinidinperjodidsulfat; indeholder den for meget Jod, eller arbejder man ved for høj Temperatur, saa faaes vel Saltet, men sædvanlig blandet med tjærelignende Produkter, hvorfra det ikke kan skillés. Virkningen af for megen Jodbrinte er saa stor, at jeg aldeles har maattet undlade at tilsætte denne Syre, men maattet lade mig nøje med den Mængde deraf, som Jodtinkturen, efter Opvarmning til Kogning, selv indeholder. Af de mangfoldige forskjellige Blandinger, jeg under ulige Betingelser har forsøgt, kan jeg anbefale 3 $\frac{1}{2}$ Chinidin (med 8—10 Proc. Vand), 25 Ccm. svag Svovlsyre (paa 17 Proc. Svovlsyreanhydrid) og 60 Ccm. Vinaand paa 92 Proc. T.; hertil sættes 2 $\frac{1}{2}$ Jod, opløste i 60 Ccm. Vinaand af samme Styrke. Jodopløsningen bør være afkølet til omtr. 50° , og meget højere bør heller ikke den sure Vædskes Temperatur være. Ved Omrøring begynder da Blandingen næsten strax at udskille Krystaller, og ved langsom Afkøling og Henstand forøges disses Mængde meget betydeligt, om man end aldrig (bl. a. fordi man maa arbejde i en saa sur Vædske) faaer et Udbytte, der blot tilnærmelsesvis naaer det theoretiske. Forbindelsen vaskes med kold, svag Vinaand og tørres over Svovlsyre.

Den danner i Masse olivenbrune (under Vædsken metalglindsende) rhombiske Blade eller smaa, flade Prismet. Sjældent eller aldrig findes $\overline{P}\infty$ udviklet med mere end en Flade ved hver Ende af Prismet, saa at disse faa Form af Rhomber eller Parallelogrammer med Vinklen $111^{\circ},33$ (Middeltal af 18 Maalinger paa 5 Krystaller). De absorbere det polariserede Lys meget kraftigt: || en af Rhombens Sider eller Prismets Længdeaxe: ganske lys olivengul, + uigjennemsigtig.

Den over Svovlsyre tørrede Forbindelse taber ikke kjendeligt i Vægt ved flere Timers Tørring ved 100° .

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Salt har givet følgende Resultater. Analyserne ere udførte med Produkter af forskjellige Fremstillinger, og som alle under Mikroskopet have vist sig fuldkommen frie for den foregaaende Forbindelse.

1 Fremst. 0 $\frac{5}{8}$,8760 gav 0,2329 Baryumsulfat = 9,38 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0,5709 - 0,1565 — = 9,41 — —

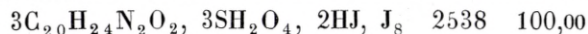
0,3620 - 0,3333 Jodsølv = 49,77 Proc. Jod.

1,1240 forbrugte 0,5953 Thalliumjodure = 4,06 Molekule.

0,8105 — 0,4311 — = 4,09 —

- 2 Fremst. 0,4775 affarvedes ved 15^g,43 Natriumhyposulfat (hvoraf 80^g,8 = 1^g Jod)
= 40,0 Proc. frit Jod.
0,4684 — - 15^g,24 Natriumhyposulfat (hvoraf 80^g,8 = 1^g Jod)
= 40,1 Proc. frit Jod.
- 3 Fremst. 0,6104 gav 0,1693 Baryumsulfat = 9,54 Svovlsyreanhydrid.
- 4 Fremst. 0,5691 - 0,5245 Jodsølv = 49,80 Proc. Jod.
- 5 Fremst. 0,7730 - 0,2148 Baryumsulfat = 9,47 Proc. Svovlsyreanhydrid.
0,3768 - 0,3474 Jodsølv = 49,83 Proc. Jod.
0,2762 - 0,2865 Kulsyre og 0,0817 Vand = 28,29 Proc. Kulstof og 3,29 Proc. Brint.
- 6 Fremst. 0,4298 affarvedes ved 13^g,44 Natriumhyposulfat (76^g,9 = 1^g Jod) = 40,7 Pr. frit Jod.
0,4100 — - 12^g,81 — (76^g,9 = 1^g Jod) = 40,6 Pr. frit Jod.
0,6667 gav 0,1808 Baryumsulfat = 9,31 Proc. Svovlsyreanhydrid.

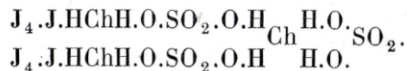
	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:			
60 C	720	28,37	28,29			
80 H	80	3,15	3,29			
6 N	84	3,31				
9 O	144	5,67				
3 SO ₃	240	9,46	9,38	9,41	9,54	9,47
10 J	1270	50,04	49,77	49,80		49,83



Theori: 40,03 Jod i friere Form; fundet 40,0; 40,1; 40,7; 40,6.

4 Mol. Thalliumjodure; fundet 4,06, 4,09.

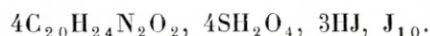
Med Hensyn til, at Chinabaserne hyppigt danne oversure Salte f. E. $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2SH_2O_4$, hvori Alkaloidet, forbundet med 4 At. Brint, altsaa kan antages at optræde tetra-
valent, vil den sandsynlige rationelle Sammensætning derfor være:



Ved Opbevaring synes Forbindelsen at undergaa en ejendommelig Forandring, hvorved Mængden af det Jod, der er tilstede i friere Form, efterhaanden formindskes, uden at dog den samlede Jodmængde formindskes kjendeligt. I et Præparat, der havde henstaaet over et Aar, var saaledes Mængden af frit Jod sunken til 35,5 Proc., medens den frisk fremstillede Forbindelse altid indeholder meget nær 40 Proc. Jeg har kunnet forfølge denne Aftagen af det friere Jods Mængde, idet det samme Præparat, som frisk fremstillet indeholder 39,9 Proc., efterhaanden, hver Gang med en Maanedes Mellemrum, viste et Indhold af 38,8, 37,8, 36,9 Proc. frit Jod.

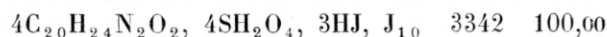
Dette Forhold har nødvendiggjort en oftere gjentagen Fremstilling og Analyse, end

ellers vilde have været nødvendig, og det saa meget mere, som en anden Formel, men som kun fordrer 38,02 Proc. frit Jod, passer næsten ligesaa godt til de fundne Procenttal; det er nemlig:



Der var tilmed saa meget større Grund til at antage Muligheden af denne Sammensætning, som en meget lignende Selensyreforbindelse (s. nedenf.), der ovenikjøbet syntes isomorf med Svovlsyreforbindelsen, har givet Tal, der næppe lade sig forene med anden Formel, end den, der er analog med den nys anførte. Denne Formel for Svovlsyreforbindelsen fordrer:

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundne Middeltal:
80 C = 960	28,73	28,29
107 H	107	3,20
8 N	112	3,35
12 O	192	5,75
4 SO ₃	320	9,57
13 J	1651	49,40



Ikke desto mindre troer jeg ikke, at denne sidste Formel er den rette, og det af følgende Grunde. Jodbestemmelserne falde sædvanlig lidt for lavt, Svovlsyrebestemmelserne lidt for højt ud. Men med den nys angivne Sammensætning skulde det modsatte være Tilfældet. I den frisk fremstillede Forbindelse har jeg altid fundet omtrent 2 Proc. mere frit Jod, end denne sidste Formel fordrer, og en saadan Fejl troer jeg det næppe muligt at begaa med den af mig anvendte Methode. Endelig er den ovenomtalte Isomorfi af en egen Art. Hos Selensyreforbindelsen forekomme Plader, begrændsede af $\overline{P\infty}$ (alle 4 Flader) og $\infty\overline{P\infty}$, og $\overline{P\infty}:\overline{P\infty}$ er maalt = 103° ; hos Svovlsyreforbindelsen forekommer $\overline{P\infty}$ (med 2 parallelle Flader) og $\infty\overline{P\infty}$, og $\overline{P\infty}:\overline{P\infty}$ er maalt i Gjennemsnit = $111^\circ,33$. Sættes nu $\overline{P\infty}$ hos Seleniatet som Grundform, bliver den tilsvarende Form hos Sulfatet = $\frac{1}{2}\overline{P\infty}$ (ber. $111^\circ 40'$). Men der skulde da her finde det ejendommelige Forhold Sted, at Seleniatet skulde vise det optiske Forhold: || uigjennemsigtig, + lys olivengul, Sulfatet netop det omvendte: || lys olivengul, + uigjennemsigtig, noget, der forekommer mig i højeste Grad usandsynligt.

At Forbindelsen indeholder uforandret Chinidin har jeg godtgjort paa samme Maade som ved 1ste Chinidinperjodidsulfat, idet jeg af Forbindelsen har fremstillet det karakteristiske, tungtopløselige, jodbrintesure Chinidin og analyseret det.

0g,3711 gav 0g,1922 Jodsølv = 27,97 Proc. Jod, Theori: 28,09 Proc.

Det følger desuden af, at denne Forbindelse let lader sig omdanne til den foregaaende. Herved er det tillige godtgjort, at disse to Forbindelser ikke indeholde to for-

skjellige Modifikationer af Chinidin, saaledes som Herapath antog. Opløses nemlig det her omtalte Salt i varm Vinaand under Tilsætning af lidt Jodbrinte, saa udskilles ved Fortynding med noget Vand, Afkøling og Henstand rødbrune, temmelig korte Prismer af 1ste Chinidinperjodidsulfat med alle dettes fysiske Egenskaber.

0,2478 forbrugte til Affarvning 6%,27 Natriumhyposulfit (hvoraf 77^g = 1^g Jod.

0,3000 gav 0,2766 Jodsølv.

Fundet:	Theori for 1ste Chinidinperjodidsulfat:
32,2 Proc. frit Jod	33,65
49,82 — Jod	50,46

2det Chinidinperjodidsulfat farver næppe koldt, svagt kogende Svovlkulstof, men hverken Chloroform eller Æther. Det er temmelig letopløseligt i varm Vinaand. Allerede ved Rystning med kold Vinaand og Kvægsølv danner det Kvægsølvjodure og et næsten hvidt Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der opløses ved Opvarmning, men ved Afkøling afsætter sig som et hvidt, fuldkommen amorft Bundfald, som under Mikroskopet viser sig at bestaae af gærcelelignende Kugler.

Forbindelsen selv lader sig ikke omkrystallisere, idetmindste ikke af kogende Vinaand. Ved langsom Afkøling udskiller Opløsningen dels et rødbrunt Pulver, blandet med sorte, halvsmedede Masser, dels Grupper af diamantglindsende, brune Prismer med blaalig Reflex, der aldeles ligne 1ste Chinidinperjodidsulfat, og ogsaa indeholde temmelig nær samme Mængde frit Jod (fundet 34,3 Proc.; Theori 33,65) men som dog bestaa af en ganske anden Forbindelse. De tabe nemlig deres Glands allerede ved Vaskning med svag Vinaand, og de virke kraftigt absorberende paa plansat Lys: || sortebrun til uigjennemsigtig, + gulbrun til brun. Jeg har desværre ikke kunnet undersøge denne Forbindelse nøjere, dels fordi den dannes i forholdsvis ringe Mængde, dels fordi det næppe er muligt at rense den fuldstændig for de Stoffer, der opstaa samtidig med den.

E. Æthylchinidinforbindelse.

Jodæthylchinidin faaes let ved til en vinaandig Opløsning af Chinidin at sætte Jodæthyl med en rigelig Mængde Æther. Ved Henstand fyldes da Flasken med farveløse, silkeglindsende, flere Centimetre lange Naale af Jodæthylchinidin. Til de af Stenhouse¹⁾ givne, temmelig sparsomme Oplysninger om Æthylchinidinforbindelserne, kan jeg føje følgende:

¹⁾ Lond. Royal Soc. Proceed. 12, 491.

Digereres Jodidet med Chlorsølv og Vand, saa faaes en Opløsning af det neutrale Chlorid. Denne fældes hverken af Natron, Ammon eller kulsure Alkalier. Derimod giver

Platinchlorid: et blegorange, næsten uopløseligt Dobbelt salt, der bestaaer af yderst smaa Krystaller. Af stærkt fortyndede, stærkt saltsure og kogende Opløsninger udskilles det i tydeligere Krystaller af noget mørkere Farve. Tørret ved 120° efterlader det ved Glødning 25,70 Proc. Platin (Formlen $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5 \cdot HPtCl_6$ fordrer: 25,81 Proc.).

Guldchlorid: et smukt gult, osteagtigt Bundfald, som ved Opvarmning med Vædsken tildels opløses, tildels smelter til en brungul Olie. Det frisk fældede Salt er opløseligt i Vinaand.

Kvægsølvchlorid: et hvidt, næsten uopløseligt Bundfald, der ved Opvarmning med Vædsken smelter til en farveløs Olie. Det i Kulden dannede Bundfald opløses let ved Opvarmning med svag Saltsyre; ved Afkøling udkrystallisere da farveløse Naale.

Kaliumkvægsølvjodid: et hvidt, fyldigt Bundfald. Af varme vinaandige Opløsninger udskilles bleggule Naale.

Brintvismutjodid fremkalder i kolde vandige eller kogende vinaandige Opløsninger et skarlagerrødt, amorf Bundfald.

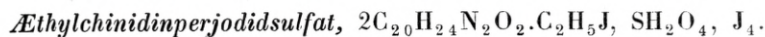
Jodkalium: det hvide i koldt Vand meget tungtopløselige, i kogende opløselige Jodid. Ved Afkøling udkrystalliserer det i pragtfulde, silkeglindsende, dobbeltbrydende Naale af flere Cm.s Længde.

Kaliumperjodid: i varme vinaandige Opløsninger lange, brune Naale af Trijodidet.

Sulfocyankalium: et hvidt, fyldigt, krystallinsk Bundfald, der opløses af kogende Vand og ved ved Afkøling udskilles som fine, diamantglindsende, dobbeltbrydende Naale.

Kaliumchromat giver intet Bundfald; Kaliumdichromat et gult fyldigt, der hurtigt klumper sig sammen.

Sølvulfat og svag Svovlsyre giver et stærkt fluorescerende Filtrat.



Opløses 2 Molekuler Jodæthylchinidin med 1 Mol. normal Svovlsyre (= 20 Ccm.) i 50 Ccm. Vinaand paa 93° Tr. og tilsættes 4 At. Jod i vinaandig Opløsning, saa udkrystalliserer ved langsom Afkøling og Henstand Sulfatperjodidet i temmelig store Krystaller og saa fuldstændigt, at man uden Vanskelighed kan vinde indtil 97 Proc. af den theoretisk mulige Mængde. Krystallerne ere mørkebrune Prismen med Diamant-, næsten Metalglands, men de ere hyppigt stribede og riflede, og, forsaavidt Pyramider og Domer forekomme, ere disse altid utydeligt udviklede. I sit ydre kan denne Forbindelse næppe skjelnes fra 1ste Chinidinperjodidsulfat. Den polariserer Lyset (\parallel mørkere, $+$ lysere brun), om end ikke stærkt. Den lufttørrede Forbindelse afgiver ikke Vand over Svovlsyre.

Analysér af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse:

0g,4012 gav 0g,3610 Jodsølv, som efter Behandling med Zink og Eddikesyre igjen gav 0g,3608

Jodsølv = 48,60 Proc. Jod.

0g,4613 (2den Fremst.) gav 0g,4146 Jodsølv = 48g,57 Proc. Jod.

0g,5556 gav 0g,0842 Baryumsulfat = 5,20 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0g,3402 forbrugte i Kulden 8g,47 Natriumhyposulfitopløsning (76g,9 = 1g Jod) = 32,4 Proc. frit Jod.

0g,6295 blev, da Forbindelsen er saa særdeles tungtopløselig i kold Vinaand, opvarmet med Vinaand og svag Svovlsyre, hvori Opløseligheden er langt større. Efter Afkøling forbruges til Affarvning 14g,99 af samme Natriumhyposulfit = 31,1 Proc. frit Jod.

Tørret over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:	
44 C	528	33,72		
60 H	60	3,83		
4 N	56	3,57		
5 O	80	5,11		
SO ₃	80	5,11	5,20	
6 J	762	48,66	48,60	48,57



Jod i friere Form: Theori: 32,44. Fundet 32,4 (31,1).

Forbindelsen er meget tungtopløselig i kold, tungtopløselig selv i kogende Vinaand. Den farver ikke kold eller kogende Æther, Svovlkulstof eller Chloroform. Kvægsølvdobbeltsaltet (ved hvis Dannelse intet Kvægsølvjodure opstaaer) er tungtopløselig i kold Vinaand, opløselig i varm, og udskilles ved Afkøling i lysegule, klare, tilsyneladende rhombiske Prismer, ofte forenede i Knipper. Med Sølvnitrat danner Perjodidsulfatet baade Sølvjodat og Jodsølv.

F. Cinchoninforbindelser.

1ste Cinchoninperjodidsulfat. $8C_{20}H_{24}N_2O, 6SH_2O_4, 6HJ, J_{10}, 12H_2O.$

Denne Forbindelse faaes let ved at opløse 2 Mol. Cinchonin, 1 Mol. Svovlsyre og 2 Mol. Jodbrinte i varm Vinaand og tilsætte 2 At. Jod i varm vinaandig Opløsning. Har man ikke anvendt mere end omtrent 100 Ccm. Vinaand paa hvert Mol. Cinchonin, saa stivner ved Afkøling hele Blandingen til en Masse af brune, udlignende, højst utydelige Krystalvorter, der dog selv under Mikroskopet næppe frembyde krystallinsk Struktur. Ved

Vaskning med svag Vinaand (50 Proc. T.) sønderdeles Forbindelsen allerede delvis, under Dannelse af det følgende Perjodid, og denne Omdannelse finder i saa Tilfælde i endnu højere Grad Sted under Tørringen over Svovlsyre. Derfor maa Forbindelsen vaskes med iskold, stærk Vinaand, efter Udvaskning strax omkrystalliseres, presses og tørres over Svovlsyre. Paa Grund af Forbindelsens overordenlig fyldige Form er det hensigtsmæssigt at vaske ved Dekanthatation. For at tørre Forbindelsen fuldstændigt er det nødvendigt at pulverisere den, naar den ikke taber mere i Vægt over Svovlsyre, og da tørre paa ny i Exsiccatoren.

Den over Svovlsyre fuldstændigt tørrede Forbindelse taber Halvdelen af sit Vand ved omtr. 100° i tør Luftstrøm (den begynder allerede ved 70° at afgive Vand); ved 120° begynder den paa ny at tabe Vand, dette Vandtab er fuldstændig forbi ved 130°; ved 140° til 145° smelter den og destrueres fuldstændigt under Udvikling af Chinolin allerede ved 160 til 170°.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse har givet følgende Resultater:

- 1 Fremst.¹⁾ 0,8355 gav 0,6024 Jodsølv = 38,96 Proc. Jod.
 1,0455 - 0,2715 Baryumsulfat = 8,92 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0,8628 affarvedes ved 17^g,38 Natriumhyposulfit (81^g = 1^g Jod) = 24,8 Proc. Jod
 i friere Form.
- 2 Fremst. 0,6802 gav 0,4796 Jodsølv = 38,09 Proc. Jod.
 0,7807 - 0,2064 Baryumsulfat = 9,07 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 1,7228 - ved 100° 0^g,0318 Vand = 1,86 Proc.
- 3 Fremst. 0,6059 - 0,4269 Jodsølv = 38,08 Proc. Jod.
 0,3122 affarvedes ved 6^g,01 Natriumhyposulfit (79^g,7 = 1^g Jod) = 24,1 Pr. frit Jod.
- 4 Fremst. 0,5231 gav 0,3669 Jodsølv = 37,90 Proc. Jod.
 0,6885 - 0,1843 Baryumsulfat = 9,18 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 1,0787 - ved 100° 0,0197 Vand = 1,83 Proc.
 0,9373 - - 100° 0,0177 — = 1,89 Pr., derpaa ved 130° 0,0205 = 2,19 Pr.
 0,3540 - 0,4618 Kulsyre og 0,1417 Vand = 36,04 Pr. Kulstof og 4,45 Pr. Brint.
 0,5231 affarvedes ved 9^g,84 Natriumhyposulfit (76^g,9 = 1^g Jod) = 24,1 Pr. frit Jod.

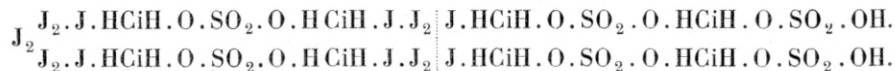
	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:			
160 C	1920	36,21				36,04
234 H	234	4,41				4,45
16 N	224	4,22				
26 O	416	7,84				
6 SO ₃	480	9,05	8,92	9,07		9,18
16 J	2032	38,27	38,96	38,09	38,08	37,90

$\text{SC}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, 6SH₂O₄, 6HJ, 10J, 12H₂O 5306 100,00

¹⁾ Dette Præparat indeholdt smaa Mængder af den følgende Forbindelse.

Jod i friere Form:	Theori	23,94.	Fundet:	24,8	24,1	24,1
Vand ved 100°:	—	2,03.	—	1,86	1,83	1,89
— - 130°:	—	2,03.	—			2,19

En rationel Formel, som tillige tager Hensyn til Forbindelsens Omdannelse til den følgende, vil være:



Ved Behandling med svag Vinaand eller ved lang Tids Henstand under Moderluden omdannes den nemlig saaledes, at det Atomkomplex, der er opført paa højre Side af den punkterede Linie (sure Cinchoninsalte) spaltes fra, medens det paa venstre Side (den følgende Forbindelse), som forholdsvis tungtopløseligt, bliver tilbage. Dette sidstnævnte Salt, optræder iøvrigt her, navnlig naar det dannes ved lang Henstand, i udmærket smukke, flere Mm. store, næsten sorte, glasglindsende Krystaller. Af disse affarvedes:

0,4860 ved 14 $\frac{1}{2}$,52 Natriumhyposulfit (hvoraf 76 $\frac{1}{2}$,9 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod) α : indeholdt 39,0 Proc. friere Jod (Theori for 2det Cinchoninperjodidsulfat: 39,56).

1ste Cinchoninperjodidsulfat er temmelig tungtopløseligt i kold, yderst let opløseligt i kogende Vinaand, hvoraf det uforandret kan omkrystalliseres. Det farver hverken Æther, Chloroform eller Svovlkulstof. Ved Rystning med Kvægsølv giver den vinaandige Opløsning intet Kvægsølvjodure, men et hvidgult, selv i kogende Vinaand temmelig tungtopløseligt Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der ved Afkøling krystalliserer i Blade af samme Form som de andre Cinchoninperjodidsulfaters Kvægsølvdobbeltsalte ($\overline{P}\infty : \infty \overline{P}\infty$ maalt = 136° til 136°,5 paa 3 Krystaller). Ogsaa Thalliumjodiddobbeltsaltet ligner ganske det, den følgende Forbindelse danner.

2det Cinchoninperjodidsulfat. $4\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, 2\text{SH}_2\text{O}_4, 4\text{HJ}, \text{J}_{10}$.

Man opløser Cinchonin i kogende Vinaand under Tilsætning af de beregnede Mængder Svovlsyre og Jodbrinte, men paa hvert Mol. Cinchonin højst 2 At. Jod i varm vinaandig Opløsning. Ved langsom Afkøling udskilles da efter Opløsningens Koncentration tynde, brune, diamantglindsende Blade eller tykkere, næsten sorte Prismer. De vise sig under Mikroskopet retvinklede. I tynde Exemplarer vise de det optiske Forhold: \parallel mørkebrun til brun, + lysebrun til brungul efter Tykkelsen. I tykkere Exemplarer ere de næsten ganske uigjennemsigtige.

Ved Dr. Topsøes Velvillie kan jeg tilføje følgende krystallografiske Oplysninger om det af den foregaaende Forbindelse ved lang Henstand under Moderluden dannede Salt:

«*Monoklinisk*. Krystallerne ere smaa firsidede Tavler, Fladeparret (100) begrænd-

set af Randkantflader, hørende til Formerne (110) . (001) . (101). Fladerne ere matte og næsten aldeles ikke spejlende, Maalingerne derfor kun rent approximative.

$$\left\{ \begin{array}{ll} 100 : 110 & \text{c. } 55^\circ \\ 110 : \bar{1}10 & \text{c. } 70^\circ \\ 100 : 001 & \text{c. } 83\frac{3}{4}^\circ \\ 100 : \bar{1}01 & 42^\circ \\ 001 : \bar{1}01 & \text{c. } 54\frac{1}{4}^\circ \end{array} \right.$$

God Gjennemgang parallel Fladeparret (100).»

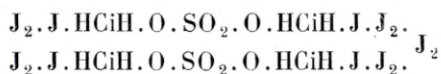
Ved Forsøg paa Omkrystallisation faaes en Blanding af den foregaaende og den efterfølgende Forbindelse, dog troer jeg sikkert, at der tillige dannes Cinchoninrijodid.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse:

- 0,4623 gav med Zink og Ammon osv. 0,4742 Jodsølv, hvoraf efter Glødning og Behandling med Zink og Eddikesyre vandtes 0,4713 rent Jodsølv = 55,09 Proc. Jod.
 0,3885 - med Svovlsyring osv. 0,3990 Jodsølv = 55,24 Proc. Jod.
 0,6404 - med Svovlsyring 0,6550 Jodsølv, og efter Behandling med Zink og Eddikesyre gav dette 0,6545 Jodsølv = 55,23 Proc. Jod.
 1,1941 - 0,1780 Baryumsulfat = 5,12 Proc. Svovlsyreanhydrid.
 0,9015 opløst i varm vinaandig Opløsning 0,4685 Thalliumjodure.
 0,3413 (opløst i varm Vinaand og afkølet) affarvedes af 10g,45 Natriumhyposulfit (79g,45 = 1g Jod) = 38,3 Proc. Jod i friere Form.
 0,4066 (behandlet paa samme Maade) affarvedes af 12,51 af samme Vædske = 38,7 Proc. frit Jod.
 0,4421 (behandlet i Kulden) affarvedes af 13g,50 Natriumhyposulfit (76g,9 = 1g Jod) = 39,7 Proc. frit Jod.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:		
	40 C	480	29,90		
	52 H	52	3,24		
	3 O	48	2,99		
	SO ₃	80	4,99	5,12	
	4 N	56	3,49		
	7 J	889	55,39	55,09	55,23
<hr/>					
2C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O, SH ₂ O ₄ , 2HJ, J ₇	1605	100,00			
Theori:	39,56 Proc. frit Jod.	Fundet:	(38,3)	(38,7)	39,7
	2,5 Mol. Thalliumjodure.	—	2,52 Mol.		

Den rationelle Formel maa antages at være:



Forbindelsen farver ikke kold, næppe kogende Æther; koldt Svovlkulstof farves næppe, kogende svagt, Chloroform farves hverken i Kulden eller ved Kogning. Ved Rystning med metallisk Kvægsølv giver den varme, vinaandige Opløsning baade Kvægsølvjodure og et Jodiddobbeltsalt, der ved Afkøling af Filtratet udskilles som et næppe krystallinsk, hvidgult Bundfald, der sætter sig meget fast paa Glasset. Omkrystalliseres dette af kogende Vinaand, hvori det er temmelig tungtopløseligt, saa udskilles ved langsom Afkøling Rosetter af diamantglindsende, næsten farveløse, centimeterlange rhombiske Blade ($\bar{P}\infty : \infty \bar{P}\infty$ maalt paa 3 Krystaller = 136°). Thalliumjodiddobbeltsaltet danner store, skarlagenerøde, uregelmæssigt udviklede Prismer og fjerformede Blade; ved hurtig Afkøling faaes orangegule, ejendommeligt udviklede, grenede Aggregater af Prismer og Blade, der ved Henstand under Vædsken omdannes til de foregaaende.

Opvarmes det pulveriserede Perjodidsulfat med vandigt Sølvnitrat, dannes en Blanding af Jodsølv og Sølvjodat.

3die Cinchoninperjodidsulfat, $2\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$, SH_2O_4 , 2HJ , J_6 .

1°. Man opløser Cinchonin i de beregnede Mængder normal Svovlsyre og svag Jodbrinte, tilsætter Vinaand, opvarmer, dog ikke stærkt, og tilsætter den beregnede Mængde varm Jodtinktur. Ved langsom Afkøling og Henstand udskilles da sorte Prismer, parallelt sammenvoxede til brede Blade med blaalig Reflex. Saaledes faaes næsten den theoretiske Mængde (af $3^{\text{g}},08$ Cinchonin fik jeg $8^{\text{g}},21$ [Theori: $8,66$]) af den rene Forbindelse. — 2°. Man opløser den foregaaende Forbindelse i varm Vinaand og tilsætter Vand i smaa Portioner og under Omrøring, eller 3°. man opløser de beregnede Mængder af Bestanddelene i varm Vinaand og fælder paa samme Maade med Vand. Paa denne Maade faaes ligeledes næsten den theoretiske Mængde ($95,8$ Proc.).

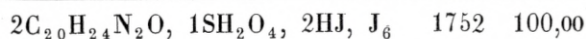
Et syntetisk Forsøg efter 3die Fremstillingsmaade har givet mig følgende Resultater:

$6,165$ rent krystalliseret Cinchonin opløstes i varm Vinaand og neutraliseredes nøjagtigt med Jodbrinte, derpaa tilsattes 20 Ccm. normal Svovlsyre og $7^{\text{g}},620$ Jod i vinaandig Opløsning. Ved Vand kunde udfældes $16^{\text{g}},782$ Perjodidsulfat (udvasket med ganske svag Vinaand og tørret over konc. Svovlsyre). Af Filtrat og Vaskevand fjærnedes Vinaanden ved Afdampning, Jodet omdannedes ved nogle Draaber Svovlsyringvand til Jodbrinte. Det hele neutraliseredes nogenlunde og inddampedes til et ringe Rumfang, derpaa udfældedes ved Tilsætning af Ammon $0^{\text{g}},205$ Cinchonin. Altsaa have $5^{\text{g}},94$ Cinchonin givet $16^{\text{g}},782$ istedetfor $16^{\text{g}},815$ Perjodidsulfat eller $99,80$ istedetfor 100 .

Analysen har givet følgende Resultater:

1ste Dannelsesmaade:	0,6130	gav	0,6653	Jodsølv = 58,65 Proc. Jod.
	1,2122	- med Svovlbrinte osv.	0,1660	Baryumsulfat = 4,72 Proc. Svovlsyreanhydrid.
	0,4227	- 0,4294 Kulsyre og 0,1300 Vand = 27,71 Proc. Kulstof og 3,08 Proc. Brint.		
2den	—	0,5415	- med Zink og Ammon osv.	0,3556 Chlorsølv = 58,3 Pr. Jod.
3die	—	0,5636	- med Svovlsyring osv.	0,6093 Jodsølv = 58,40 Proc. Jod. Jodsølvet behandles med Zink og Eddikesyre og fældedes paa ny. Jeg fik da 0,6090 Jodsølv, altsaa samme Resultat.
	1,1140	- med Zink og Ammon osv.	0,1531	Baryumsulfat = 4,72 Proc. Svovlsyreanhydrid.
	0,7161	opløstes i varm Vinaand, den afkølede Opløsning affarvedes ved 24,0 Ccm. $\frac{2}{10}$ normalt Natriumhyposulfit = 42,6 Proc. Jod i friere Form.		
	0,7330	opløstes ved Rystning med 30,0 Ccm. af samme Vædske og titreredes tilbage med 4,75 $\frac{1}{10}$ normal Jodopløsning = 43,9 Proc. frit Jod.		
	0,2838	gav	0,2860	Kulsyre og 0,0821 Vand = 27,48 Proc. Kulstof og 3,22 Proc. Brint.
	0,3343	affarvedes i Kulden ved 118,49 Natriumhyposulfit (798,45 = 18 Jod) = 43,3 Proc. Jod i friere Form.		
	1,0018	opløstes ved Opvarmning med Vinaand og Jodthallium	0,5811	Thalliumjodure eller 3,04 Mol.

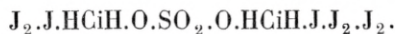
	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:		Herapath fandt i Gjennemsnit:
40 C	480	27,72	27,71	27,48	27,70
52 H	52	3,00	3,08	3,22	3,49
3 O	48	2,77			
SO ₃	80	4,62	4,72	4,72	5,23
4 N	56	3,23			3,31
8 J	1016	58,66	58,65	58,30 58,40	50,41



Theori: 3 Mol. Thalliumjodure. Fundet: 3,04 Mol.

43,49 Proc. frit Jod. — (42,6), 43,9, 43,3 Proc.

Den sandsynlige rationelle Formel er:



Herapaths Analyser lide af de sædvanlige Fejl med Hensyn til Svovlsyre og Jod, medens hans Tal for Kulstof, Brint og Kvælstof passe særdeles godt til den af mig opstillede Formel.

Forbindelsen farver næppe kold Æther, kogende Æther farves svagt, koldt Svovlkulstof tydeligt, kogende noget stærkere, kold Chloroform yderst svagt, kogende omtrent som koldt Svovlkulstof. Forbindelsen opløses temmelig let i varm Vinaand. Den vinaandige Opløsning giver ved Rystning med metallisk Kvægsølv meget Kvægsølvjodure og et Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der i enhver Henseende viser samme Forhold som det, den foregaaende Forbindelse danner ($\bar{P}\infty : \infty \bar{P}\infty$ maalt = 136°). Thalliumdobbeltsaltene synes ligeledes at være identiske. Ogsaa Forholdet overfor vandigt Sølvnitrat er det samme.

Forbindelsen indeholder, i Modsætning til Herapaths Anskuelse, uforandret Cinchonin. Opløsningen af det pulveriserede Perjodidsulfat i svagt Svovlsyrlingvand giver med Ammon et fuldkommen farveløst, krystallinsk Bundfald af Cinchonin, der blev opløst paa ny i Saltsyre og fældet med Ammon for at fjerne Spor af Jodbrinte. Det udvaskede Bundfald forholdt sig i enhver Henseende som Cinchonin; det gav bl. A. det, som jeg har paavist, for dette Alkaloid karakteristiske Trijodid¹⁾ og et Platinchloriddobbeltsalt, hvori jeg har udført en Platinbestemmelse.

0,5430 af det ved 100° tørrede Platinsalt gav 0,1488 Proc.

Theori for Cinchoninplatinchlorid: 27,35 Proc. Fundet: 27,41 Proc.

G. Cinchonidinforbindelser.

Ved Cinchonidin forstaaes her det af Winckler²⁾ opdagede, af ham og senere af Leers³⁾, Pasteur⁴⁾ og flere andre Chemikere, senest og fuldstændigst af Hesse⁵⁾, undersøgte Alkaloid. Winckler, Leers og Hesse kaldte det Chinidin, Pasteur benævned det Cinchonidin, hvilket sidste Navn senere og med Rette blev det almindeligste: Alkaloidet har nemlig samme Sammensætning som Cinchonin. Det ligner ogsaa i den Henseende Cinchonin og adskiller sig derved skarpt fra Chinin og Chinidin, at det ikke med Ammoniak og Chlorvand giver nogen grøn Farve. Det sure Sulfat fluorescerer ogsaa langt svagere

¹⁾ Sml. J. pr. Chem., 2 Række, 3, 148.

²⁾ Rep. Pharm. 85, 392; 98, 384; 99, 1.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 147.

⁴⁾ Compt. rend. 36, 26.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 333.

end de tilsvarende Chinin- og Chinidinforbindelser. Fra Cinchonin adskiller det sig ved at danne et navnlig i Seignettesaltopløsning yderst tungtopløseligt, neutralt, vinsurt Salt. Største Delen af det til de følgende Undersøgelser anvendte Alkaloid er bleven fremstillet af dette karakteristiske Salt. Til yderligere Sikkerhed ere alle Forbindelserne ogsaa fremstillede af det nedenfor beskrevne, messinggule Perjodidsulfat, som i dette Øjemed blev tilberedt i større Mængde og omkrystalliseret af Vinaand.

1ste Cinchonidinperjodidsulfat, $12C_{20}H_{24}N_2O$, $9SH_2O_4$, $8HJ$, J_{24} , $8H_2O$.

Denne Forbindelse dannes let ved langsom Afkøling af en Opløsning af de beregnede Mængder af Bestanddelene i varm Vinaand. Den udkrystalliserer da i udmærket smukke, flere Mm. lange, rhombiske, guldgrønne Blade med et, i Modsætning til Herapatitens græsgrønne, stærkt fremtrædende messinggult Skær. Ogsaa naar der kun anvendes 6 Mol. Jodbrinte paa 12 Mol. Chinchonidin, faaes den samme Forbindelse, men sjældent i tydelig udviklede, heller ikke saa store eller blanke Former. I det hele dannes denne Forbindelse sikkert og smukkest ved Tilstedeværelse af et lille Overskud af Svovlsyre. Den synes at være det af de 4 af mig undersøgte Cinchonidinperjodidsulfater, der har størst Tilbøjelighed til at dannes ved højere Temperatur. Thi selv ved et saa afvigende Forhold som $12Ci : 6SH_2O_4 : 9HJ : 18J$ begynder den at dannes i Nærheden af Vædskenes Kogepunkt. Dog omdannes den da ved langsom Afkøling temmelig hurtig til en Forbindelse, der i det ydre i det mindste har stor Lighed med de olivengrønne Naale, som nedenfor skulle omtales. Om det virkelig er denne Forbindelse, der dannes, kan jeg ikke afgjøre med fuld Sikkerhed, da ogsaa de olivengrønne Naale under disse Forhold, endnu før Vædskenes fuldkomne Afkøling, delvis igjen omdannes til en 3die Forbindelse, der optræder i gule, glindsende Naale, en Omdannelse, der dog først efter nogle Dages Forløb er fuldstændig. Opløses de gule Naale i kogende Vinaand, eller behandles den olivengrønne Forbindelse eller det nedenfor beskrevne 4de Cinchonidinperjodidsulfat paa samme Maade, saa udkrystalliserer ligeledes i Nærheden af Vædskenes Kogepunkt, især ved stærk Omrøring, det messinggule Salt, der dog under disse Forhold igjen temmelig hurtig omdannes paa forskjellig Maade ved Afkøling, hvorom mere nedenfor.

De fuldkomment metalglindsende Blade af 1ste Cinchonidinperjodidsulfat se næsten ud som krystalliseret Messing. Udskilte ved langsom Afkøling vise de $\overline{P\infty}$ alene (regelmæssige rhombiske Plader) eller $\overline{P\infty}.OP$. Den sidste Form er undertiden saa stærkt fremtrædende, at Krystallerne faa Form af flade Naale. Skeer Afkølingen hurtigere, eller har Vædsken en fra Saltets egen meget afvigende Sammensætning, ere de hyppigt yderst tynde, ofte sønderrevne eller højst uregelmæssigt udviklede og sammenvoxede. $\overline{P\infty}:OP$ er i 3 Maalinger paa 1 Krystal fundet = $111^{\circ},7$, i 3 Maalinger paa en anden = 112° . $\overline{P\infty}:\overline{P\infty}$

er i Gjennemsnit af 23 Maalinger paa 6 Krystaller af 4 forskjellige Præparater, fundet = $43^{\circ},9$. Krystallerne virke overordenlig kraftigt absorberende paa plansat Lys: || uigjennemsigtig, i meget tynde Blade mørkeblaa, + lys olivengul til olivenbrunlig, i meget tynde Blade næsten farveløs.

Ved gjentagne Omkrystallisationer taber denne Forbindelse smaa Mængder af Jod og Svovlsyre (s. 3die, 4de og 5te Analyse af 4 Fremstilling). Herved taber Forbindelsen efterhaanden mere af sin Messingglans, bliver mere graalig og krystalliserer tilsidst i utydelige Krystalvorter. Derimod er der intet til Hinder for at udvaske Forbindelsen med svag Vinaand, ja af den vinaandige Opløsning kan man fælde den uforandret ved Tilsætning af Vand. Jeg fremhæver dette, fordi det tilsvarende Perjodidseleniat under disse Omstændigheder spaltes under Dannelse af en ganske anden Forbindelse.

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Perjodidsulfat har givet følgende Resultater:

- 1 Fremst. 0,3100 gav (med Zink og Ammon osv.) 0,2653 Jodsølv, som omdannedes til 0,1625 Chlorsølv. Det første svarer til 46,24, det sidste til 46,39 Proc. Jod.
- 0,3183 - (med Zink og Ammon osv.) 0,2725 Jodsølv, som efter Behandling med Zink og Eddikesyre og gjentagen Fældning gav 0,2723 Jodsølv = 46,23 Proc. Jod.
- 0,3716 - (med Zink og Ammon osv.) 0,0900 Baryumsulfat = 8,32 Proc. Svovlsyreanhydrid.
- 0,2631 - ved Elementairanalyse 0,0927 Vand = 3,91 Proc. Brint. Ved et Uheld gik Kulstofbestemmelsen tabt.
- 0,6254 opløstes let og fuldstændigt allerede i Kulden af $\frac{2}{10}$ normalt Natriumhyposulfit. Den farveløse Opløsning titreredes, efter Tilsætning af Stivelse, tilbage med $\frac{1}{10}$ normal Jodopløsning. I Virkeligheden forbrugtes 17,0 Ccm. Natriumhyposulfit = 34,5 Proc. frit Jod.
- 2 Fremst. 0,2942 gav med Svovlsyring osv. 0,1532 Chlorsølv eller indeholdt 46,36 Pr. Jod.
- 0,2317 - 0,2705 Kulsyre og 0,0802 Vand = 31,8 Pr. Kulstof og 3,85 Pr. Brint.
- 0,6708 gigeredes med Vinaand og Thalliumjodure og opløste 0,3008 af dette Salt eller 12,19 Mol.
- 3 Fremst. 0,4668 gav 0,4015 Jodsølv = 46,45 Proc. Jod.
- 0,5090 - (med Svovlbrinte osv.) 0,1203 Baryumsulfat = 8,11 Proc. Svovlsyreanhydrid.
- 0,2637 - 0,3087 Kulsyre og 4,01 Vand = 32,0 Proc. Kulstof og 4,01 Proc. Brint.
- 0,5934 affarvedes ved 16 $\frac{1}{2}$,51 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 79 $\frac{1}{2}$,45 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod, eller indeholdt 34,7 Proc. friere Jod.
- 0,6962 forbrugte paa samme Maade 19 $\frac{1}{2}$,12 af samme Natriumhyposulfit = 34,6 Proc. friere Jod.

- 0,7602 gav ved 100° 0,0135 = 1,77 Proc. Vand. Ved denne Temperatur tabte Forbindelsen tydeligt Jod.
- 4 Fremst. 0,4465 - 0,3833 Jodsølv, som efter Behandling med Zink og Eddikesyre og gjentagen Fældning gav 0,3829 Jodsølv = 46,34 Proc. Jod.
- 0,6142 - 0,1468 Baryumsulfat = 8,21 Proc. Svovlsyreanhydrid.
- 1,1457 - ved 100° 0,0192 = 1,67 Proc. Vand.
- 4 Fremst. 1 Gang omkrystalliseret. 0,4324 forbrugte til Affarvning 12 $\frac{1}{2}$,00 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 80 $\frac{1}{2}$,8 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod indeholdt 34,3 Proc. friere Jod.
- 4 Fremst. 3 Gange omkrystalliseret. 0,6714 forbrugt paa samme Maade 18 $\frac{1}{2}$,34 af samme Natriumhyposulfit = 33,8 Proc. friere Jod. -- 0,6540 af samme Præparat gav 0,5502 Jodsølv eller indeholdt 45,45 Proc. Jod.
- 5 Fremst. 0,5423 gav 0,4663 Jodsølv, som efter Behandling med Zink og Eddikesyre og gjentagen Fældning gav 0,4650 Jodsølv eller indeholdt 46,34 Proc. Jod.
- 0,8082 - 0,1929 Baryumsulfat = 8,18 Proc. Svovlsyreanhydrid.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
240C	2880	32,75
330H	330	3,75
24N	336	3,82
29O	464	5,28
9SO ₃	720	8,19
32J	4064	46,21
		46,39
		46,23
		46,36
		46,45
		46,34
		46,34

12C₂₀H₂₄N₂O, 9SH₂O₄, 8HJ, J₂₄, 8H₂O 8794 100,00

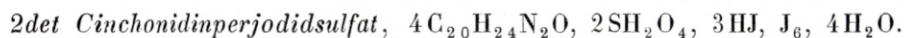
Theori:	Fundet:
1,64 Proc. Vand.	1,77 1,67
12 Mol. Thalliumjodure.	— 12,19
34,66 Proc. friere Jod.	— 34,5 34,7 34,6 34,3 (33,8).

Den overordenlig komplicerede Formel, hvortil de fundne Tal føre, ligesom den Omstændighed, at Herapath, der ogsaa har undersøgt denne Forbindelse, ikke blot som sædvanligt finder altfor lidt Jod (i Gjennemsnit kun 39,23 Proc.) og for megen Svovlsyre (i Gjsn. 8,63 Proc.), men tillige meget afvigende Tal for Kulstof (i Gjsn. 35,49 Proc.) og Brint (i Gjsn. 4,31 Proc.), har været Grunden til, at jeg saa hyppigt har fremstillet og analyseret denne Forbindelse. Med Hensyn til Bestemmelsen af Svovlsyre og Jod henviser jeg til mine almindelige Bemærkninger i saa Henseende (S. 9. f.). Men naar Herapaths Kulstof- og Brintbestemmelser her ere altfor høje, saa har det en særegen Grund. Det af ham analyserede Præparat blev nemlig tørret «at 212° F. during 4 heures, untill the weight remained constant». Men ved 4 Timers Opvarmning til 100° C. taber Forbindelsen efter den Mængde, der tages i Arbejde, 5 til 7 Proc. i Vægt, idet der samtidig gaer Vand og

Jod bort. Og den ophører ingenlunde at tabe i Vægt efter 4 Timers Førløb; hver Times videre Opmaalning til 100° medfører et Vægttab af et Par Mg. Jeg har saaledes bragt Saltet til at tabe over 11 Proc. af sin Vægt. Da afbrød jeg Forsøget, som ikke syntes mig at kunne føre til noget Resultat. Herapath har derfor analyseret en delvis sønderdelt Forbindelse, men er ikke bleven opmærksom derpaa, fordi Stoffet selv efter Tørring ved 100° ikke forandrer sit Udseende synderligt. — At de af mig analyserede Præparater ikke have indeholdt Jod i fri Tilstand, bevises ved, at de, ogsaa i fintpulveriseret Tilstand, ikke gav Spor eller dog et aldeles forsvindende Spor af Farve ved Rystning med Svovlkulstof. Ved Kogning med Svovlkulstof farves dette yderst svagt. Derimod farves hverken Æther eller Chloroform selv ved Kogning.

For den rationelle Formel, hvortil denne og den tilsvarende Selensyreforbindelses Omdannelser føre, skal jeg nedenfor gjøre Rede.

Rystes den varme vinaandige Opløsning med metallisk Kvægsølv, saa dannes Kvægsølvjodure, og Filtratet afsætter ved Afkøling hvide Vorter af et Kvægsølvjodiddobbelt salt, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af yderst smaa Naale. Perjodidet er tungtopløseligt i kold, temmelig letopløseligt i kogende Viinaand. Ved Tilsætning af Jodbrinte opløses det meget let i varm Vinaand, ved Afkøling udskilles i Almindelighed intet, og først ved Henstand dannes de lange olivengrønne Naale af 3die Cinchonidinperjodidsulfat, som lidt efter lidt fyldte hele Vædsken og efterhaanden omdannes til den følgende Forbindelse.



Denne Forbindelse udskilles næsten altid i Moderluden fra den foregaaende og den efterfølgende i Form af lange, tynde, silkeglinsende, rødgule, ofte næsten guldgule Naale. Under Mikroskopet vise de sig som Prismer, hvis Ender altid ere utydeligt modificerede; de ere sribede parallelt med Længdeaxen og virke kun svagt absorberende paa plansat Lys: || lysegul, + brungul. Men om de end som sagt hyppigt vise sig i Moderluden fra den foregaaende Forbindelse, og denne endog ofte fuldstændig omdannes til de gule Naale ved at staa hen længere Tid under den Vædske, hvori den er dannet, og om end denne Moderlud altid er sur, saa beroer Dannelsen af de gule Naale dog ingenlunde, som Herapath antager, paa Tilstedeværelse af et Overskud af Svovlsyre. Thi man faaer netop altid sikkrest og lettest de gule Naale dannede, naar Vædsken indeholder mindre Svovlsyre, end hvad der svarer til det messinggule Salts Sammensætning, ligesom de gule Naale vise et betydelig mindre Procentindhold af Svovlsyre end de messinggule Blade. Derimod er det vigtigt, at Moderluden er sur, helst jodbrintesur, fordi det 1ste Cinchonidinperjodidsulfat er langt lettere opløseligt i Vinaand, der indeholder noget Jodbrintesyre end i ren. Dette beroer nemlig, som ovenfor antydet, paa, at det herved omdannes til det olivengrønne

Perjodidsulfat, og dette omdannes langt lettere til de gule Naale, end Tilfældet er med de messinggule Blade. Dette Forhold maatte imidlertid være Herapath ubekjendt, fordi han ikke har kjendt det olivengrønne Salt, en naturlig Følge af, at han til sine Præparater altid har anvendt Jodtinktur alene, aldrig Jodbrinte. Han omtaler vel ogsaa et olivenfarvet Salt, men dette er noget helt andet end mit 3die Cinchonidinperjodid, hvad der vil fremgaa af det følgende.

De gule Naale faaes vel af de beregnede Mængder Cinchonidin, Svovlsyre, Jodbrinte og Jod i varm vinaandig Opløsning, bedst idet man paa 1 Mol. Cinchonidin = 3^g,08 anvender omtrent 150 Ccm. Vinaand (den, der bruges til Opløsning af Jodet, iberegnet). Dog dannes her først, medens Vædsken endnu er varm, de messinggule Blade og ved videre Afkøling de olivengrønne Naale. Ved fuldstændig Afkøling og især ved nogle Dages Henstand omdannes nu vel disse sidste til de gule Naale, og denne Omdannelse er fuldstændig, derimod kan det vare meget længe (flere Maaneder) før de sidste Spor af de messinggule Blade forsvinde. Filtrerer man derimod Vædsken strax efter at den olivengrønne Forbindelse har begyndt at danne sig, saa giver Filtratet enten alene de gule Naale eller, selv om der i Begyndelsen udskilles olivengrønt Salt, saa omdannes dette dog ved mindre end 24 Timers Henstand under Vædsken fuldstændigt til de gule Naale. Ogsaa ved at anvende Cinchonidin, Svovlsyre og Jod i de Forhold, Formlen kræver, men istedetfor 3 Mol. Jodbrinte 4 Mol., faaer man, navnlig naar man ikke lader Temperaturen stige over 60°, slet ikke dannet de messinggule Blade af de Grunde, som findes anført ovenfor, men en Blanding af det olivengrønne og det gule Salt, som ved nogle Dages Henstand under Moderluden fuldstændig omdannes til de gule Naale, der her ved den noget langsommere Dannelse faaes udmærket smukke, flere Cm. lange og sædvanlig noget tykkere og derfor mørkere end ellers.

Af Blandinger, som indeholde de gule Naale med mere eller mindre af de øvrige Cinchonidinperjodidsulfater, kan man i Almindelighed faa de første i næsten ren Tilstand ved at opløse det hele i Vinaand under Tilsætning af noget Jodbrintesyre, hvorved alle disse Forbindelser opløses langt lettere end i ren Vinaand. Naar man nu forsigtig sætter Vand til den varme Vædske, til denne netop begynder at blive uklar og da bringer Uklarheden til at forsvinde ved lidt Vinaand, saa faaes ved Henstand saa at sige altid de gule Naale. Dog synes de altid at indeholde et lille Overskud af Jodbrinte.

Den rene Forbindelse taber alt Vand over Svovlsyre ved almindelig Temperatur. Ved kortere Henstand ved 100° taber den da ikke i Vægt, men ved flere Dages fortsat Opvarmning til 100° afgiver den vedblivende smaa Mængder Jod.

Mine Analyser af det lufttørrede Salt have givet følgende Resultater:

- 1 Fremst. Af Moderluden fra 1ste Cinchonidinperjodidsulfat. 1,6623 tabte over Svovlsyre 0,0413 = 2,49 Proc. Vand, derefter ved 2 Timers Opvarmning til 100° kun Spor.

- 0,6135 gav (med Svovlsyring osv.) 0,4902 Jodsølv, som efter Behandling med Zink og Eddikesyre ved gjentagen Fældning leverede 0,4898 Jodsølv = 43,14 Proc.
- 0,7804 forbrugte til Affarvning 18 $\frac{1}{2}$ Natriumhypersulfit, hvoraf 80 $\frac{1}{2}$ = 1 $\frac{1}{2}$ Jod, hvilket svarer til 28,8 Jod i friere Form.
- 2 Fremst. Af Moderluden fra de olivengrønne Naale. 1,3008 tabte over Svovlsyre 0,0348 = 2,68 Proc. Vand. Ved 24 Timers videre Opvarmning i Vandtørrekassen tabtes kun 0,0045 = 0,34 Proc.
- 0,8976 gav 0,1557 Baryumsulfat = 5,96 Proc. Svovlsyreanhydrid.
- 0,4192 forbrugte til Affarvning 9 $\frac{1}{2}$ Natriumhyposulfit (hvoraf 76 $\frac{1}{2}$ = 1 $\frac{1}{2}$ Jod) svarende til 28,8 Proc.
- 0,3044 gav 0,4003 Kulsyre og 0,1161 Vand = 35,88 Pr. Kulstof og 4,23 Pr. Brint.
- 3 Fremst. Omdannelsesprodukt af de olivengrønne Naale. 0,7302 tabte over Svovlsyre 0,0208 = 2,76 Proc. Vand.
- 0,6884 forbrugte 16 $\frac{1}{2}$ Natriumhyposulfit (80 $\frac{1}{2}$ = 1 $\frac{1}{2}$ Jod), svarende til 28,9 Proc. friere Jod.
- 1,0981 gav 0,1919 Baryumsulfat = 5,94 Proc. Svovlsyreanhydrid.
- 4 Fremst. Som 3die Fremstilling. 0,8597 tabte over Svovlsyre 0,0230 = 2,67 Proc. Vand.
- 0,6552 forbrugte til Affarvning 15 $\frac{1}{2}$ Natriumhyposulfit (80 $\frac{1}{2}$ = 1 $\frac{1}{2}$ Jod), svarende til 29,0 Proc. Jod i friere Form.

	Lufttørret:	Theori:	Fundet:	
	80 C 960	36,28	35,88	
	111 H 111	4,20	4,23	
	8 N 112	4,23		
	10 O 160	6,05		
	2 SO ₃ 160	6,05	5,96	5,94
	9 J 1143	43,19	43,14	

$4C_{20}H_{24}N_2O, 2SH_2O_4, 3HJ, J_6, 4H_2O$ 2646 100,00

4 Mol. Vand. Theori: 2,72. Fundet: 2,49 2,68 2,76 2,67.

6 At. frit Jod. — 28,79. — 28,8 28,8 28,9 29,0

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

- 1 Fremst. 0,5573 gav 0,1032 Baryumsulfat = 6,36 Proc. Svovlsyreanhydrid.
- 0,4555 - 0,3721 Jodsølv = 44,15 Proc. Jod.
- 2 Fremst. 0,6478 - 0,5306 — = 44,45 — —
- 0,7000 - 0,5735 — = 44,27 — —

	Theori:	Fundet:
Svovlsyre	6,22	6,36
Jod	44,41	44,15 44,45 44,27

Disse Resultater afvige aldeles fra Herapaths; han betragter nemlig denne og den foregaaende Forbindelse kun som forskjellige Hydrater af samme Atomkomplex, og i dette indgaaer efter hans Mening (sml. S. 7) aldeles ikke den Atomgruppe, der konstituerer Cinchonidinets Molekule. At denne Forbindelse indeholder Cinchonidin fremgaaer imidlertid af, at man, som jeg har fundet, paa sædvanlig Maade kan udskille rent Cinchonidin deraf med alle dettes Egenskaber. Det saaledes fremstillede Cinchonidin kan bl. a. omdannes til det karakteristiske, tungtopløselige Tartrat, hvori jeg til yderligere Sikkerhed har udført en Vandbestemmelse.

0,7701 tabte ved 115° 0,0350 = 4,55 Proc. Vand.

Theori for $2C_{20}H_{24}N_2O$, $C_4H_6O_6$, $2H_2O$: 4,48 Proc. Vand. Fundet 4,55.

Herapath finder nu, at det lufttørrede gule Perjodidsulfat over Svovlsyre taber 4,71 Proc. i Vægt og derved bliver olivenfarvet, og at det derpaa ved 100° endnu taber 0,73 Proc. I et andet Forsøg — han har kun foretaget disse to — finder han vel, at den lufttørrede Forbindelse ved 100° taber 5,86 Proc. i Vægt, men han mener selv, at dette Præparat ikke har været fuldkommen tørt. Det er den saaledes tørrede, olivenfarvede Rest, hvoraf han har foretaget sine Analyser. I disse finder han:

36,08	35,69	Proc. Kulstof, medens det tørrede Salt efter Ovenstaaende indeholder:	37,29
4,05	4,03 4,07	— Brint,	4,00
2,85		— Kvælstof,	4,35
9,06	8,32	— Svovlsyreanhydrid,	6,22
40,50	40,41	— Jod,	44,41
8,06		— Ilt (som Tab),	3,73
			100,00

Skjønt hans Kulstofbestemmelser ikke stemme meget godt med min Formel, er dog Overensstemmelsen i Betragtning af disse Forbindelsers store Tungtforbrændelighed her ret passabel. Procenttallene for Brint passe fortrinligt, medens Tallene for Jod, Kvælstof og Brint aldeles ikke stemme. Afvigelserne for Jod ere, som jeg troer, tilstrækkelig belyste i det foregaaende. Hvad den ene Kvælstofbestemmelse angaaer, som H. har udført (efter Peligots Methode), da er det klart, at eftersom Forbindelsen indeholder Cinchonidin, hvad jeg ovenfor har bevist, saa maa H.s Kvælstofbestemmelse være fejlagtig, hvis hans Kulstofbestemmelser ere rigtige, og omvendt. Thi i en Forbindelse af Cinchonidin med kulstof- og kvælstoffrie Stoffer svarer til

35,89 (Middeltal) Proc. Kulstof: 4,18 Pr. Kvælstof og til 2,85 Pr. Kvælstof : 24,43 Pr. Kulstof.

Der er nu ingensomhelst Grund til at formode, at H. ved Forbrænding med Blychromat i to Forsøg skulde have fundet over 11 Proc. Kulstof for meget. Der er derfor en overvejende Sandsynlighed for, at det Tal, han har fundet for Kvælstof, lider af en tilfældig Mangel, en Fejlregning eller lign.

Hvad endelig de Procenttal angaaer, H. finder for Svovlsyre, da afvige de særdeles stærkt baade indbyrdes og fra dem, min Formel fordrer. Og Afvigelserne ere saa store, at jeg ikke troer det muligt at forklare dem ved de tidligere (S. 15) omtalte Mangler ved H.s Metoder. Det Præparat, H. har analyseret, har utvivlsomt indeholdt et Overskud af Svovlsyre. H. har, som alt antydet, ment, at et Overskud af Svovlsyre var nødvendigt til Dannelse af denne Forbindelse; han har derfor arbejdet i stærkt svovlsure Vædsker (paa 1 Mol. Cinchonidin 2,25 Mol. Svovlsyre), og efter al Sandsynlighed er hans Præparat ikke blevet fuldstændig udvasket. Derpaa tyde flere Omstændigheder. Først det høje Svovlsyreindhold; dernæst, at ikke blot hans Procenttal for det Vand, Forbindelsen taber over Svovlsyre, er for højt, men at det saaledes tørrede Stof (der henstod i 9 Dage over Svovlsyre) endnu tabte i Vægt ved Opvarmning til 100°; endelig, at den rene Forbindelse, efter mine Iagttagelser, aldeles ikke bliver olivenfarvet, men kun i ringe Grad mørkere ved Tørring over Svovlsyre eller ved 100°, medens den, naar den indeholder en ringe Mængde fri Svovlsyre, netop viser hin Farveforandring. Alt dette i Forening synes mig ikke at tilstede nogen anden Forklaring af de forskellige Resultater, hvortil H. og jeg ere komne med Hensyn til denne Forbindelse, end at hans Præparat har indeholdt en ringe Mængde fri Svovlsyre.

Det rene Perjodidsulfat farver aldeles ikke koldt eller kogende Svovlkulstof, Chloroform eller Æther. Det opløses temmelig let i kogende Vinaand, og denne Opløsning danner ved Rystning med Kvægsølv ikke Spor af Kvægsølvjodure, men et næsten hvidt, i kold Vinaand tungtopløseligt Kvægsølvjodiddobbelt salt, der ved Afkøling udskilles i silkeglindsende Rosetter af svagt gullige, hyppigt rektangulære, flade Naale. Den kogende vinaandige Opløsning giver ved Afkøling først det messingglindsende Salt, som dog ved Afkøling og Henstand efterhaanden igjen omdannes til den oprindelige Forbindelse. Opløses 2det Cinchonidinperjodidsulfat i Vinaand ved svag Varme og under Tilsætning af ganske lidt Svovlsyre, saa udkrystalliser ved Afkøling først det messingglindsende Salt, men derpaa det olivengrønne, til hvilket tilsidst alt omdannes. Opløses Forbindelsen derimod i kogende Vinaand under Tilsætning af Svovlsyre og Jod, saa udkrystalliserer ved Afkøling det messingglindsende Salt alene og meget smukt.

3die Cinchonidinperjodidsulfat, $8C_{20}H_{24}N_2O$, $5SH_2O_4$, $6HJ$, J_{12} , $6H_2O$.

Til Fremstilling af denne Forbindelse kan man opløse 1 Mol. (= 3g,08) Cinchonidin i 100 Ccm. Vinaand paa 93 Proc. T. under Tilsætning af 10 Ccm. normal Svovlsyre og

10 Ccm. normal Jodbrintesyre. Blandes nu Vædsken med en Opløsning af 1,5 At. Jod (= 1g,905) i 50 Ccm. Viinaand, saaledes at den efter Blandingen har en Temperatur af omtr. 55°, saa udskilles meget snart Rosetter af flere Cm. lange, tynde, olivengrønne, halvt metalglindsende Naale. Disse maa filtreres fra, før Blandingen er fuldstændig afkølet (ved omtr. 30°), ellers faaer man dem blandede med den foregaaende Forbindelse. Filtratet afsætter alene denne. Anvendes de samme Forhold, men paa 1 Mol. Cinchonidin kun 1 At. Jod, saa faaes ved en Temperatur af 40° og Henstand alene de olivengrønne Naale, og selv efter 14 Dages Henstand under Moderluden ere de ikke synderligt omdannede til det gule Salt. Det 3die Cinchonidinperjodidsulfat virker meget kraftigt absorberende paa plan-sat Lys: || næsten farveløs, + mørk olivenbrun, næsten uigjennemsigtig. Ved 100 til 110° taber Forbindelsen alt Vand. Af den kogende vinaandige Opløsning af det rene Salt udkrystallisere først grønne Blade, der minde om det messingglindsende Salt, men dog ere mere graalige. Men disse omdannes hurtigt, allerede før fuldstændig Afkøling til de olivengrønne Naale. Dog synes de herved at passere et Overgangsstadium, idet det seer ud, som om der først dannedes den følgende Forbindelse. Jeg har ikke kunnet undersøge Forholdet nøjere, fordi Overgangen sker saa jævnt, at Vædsken samtidig kan indeholde alle 3 Forbindelser.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

- 1 Fremst. (1,5 At. Jod paa 1 Mol. Cinchonidin). 0g,5845 gav 0,4633 Jodsølv = 42,83 Proc. Jod.
0,5555 gav 0,1241 Baryumsulfat = 7,67 Proc. Svovlsyreanhydrid.
0,5260 forbrugte til Affarvning 11g,39 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 76g,85 = 1g Jod. Dette svarer til 28,2 Proc. frit Jod.
0,5195 forbrugte af samme Opløsning 12g,93, svarende til 28,5 Proc. Jod i friere Form.
- 2 Fremst. (1 At. Jod paa 1 Mol. Cinchonidin). 0,7745 gav 0,6093 Jodsølv, som efter Behandling med Zink og Eddikesyre igjen gav 0,6090 Jodsølv = 42,61 Pr. Jod.
0,5122 gav 0,1154 Baryumsulfat = 7,73 Proc. Svovlsyreanhydrid.
0,6783 forbrugte til Affarvning 14g,69 af ovennævnte Natriumhyposulfit = 28,2 Pr. Jod i friere Form.
0,7545 gav ved 100 til 110° 0,0175 = 2,32 Proc. Vand.
- 3 Fremst. (som 2 Fremst.). 0,3775 forbrugte til Affarvning 8g,20 Natriumhyposulfit (hvoraf 77g = 1g Jod), hvilket svarer til 28,2 Proc. friere Jod.
0,4710 forbrugte 10g,23 af samme Natriumhyposulfit = 28,2 Proc. Jod i friere Form.
1,1642 gav ved 110° 0,0240 = 2,06 Proc. Vand.

Over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:						
$8C_{20}H_{24}N_2O$	2464	46,02							
$5SO_3$	400	7,47	7,67				7,73		
$6H, 5H_2O$	96	1,79							
6J	762	14,24	42,83	28,2	28,5	42,61	28,2	28,2	28,2
12J	1524	28,46							
$6H_2O$	108	2,02					2,32		2,06

$8C_{20}H_{24}N_2O, 5H_2SO_4, 6HJ, J_{12}, 6H_2O$ 5354 100,00

Forbindelsen farver ikke Svovlkulstof, Æther eller Chloroform hverken ved almindelig Temperatur eller ved Kogning. Ved Rystning af den varme, vinaandige Opløsning med Kvægsølv dannes intet Kvægsølvjodure, men et Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der ved Afkøling udskilles som gullighvide, smaa Rosetter af hyppigt rektangulære, flade, dobbeltbrydende Naale. Perjodidsulfatet omdannes i sure Vædsker, navnlig i jodbrintesure, ved sædvanlig Temperatur let til 2det Cinchonidinperjodidsulfat.

4de Cinchonidinperjodidsulfat, $2C_{20}H_{24}N_2O, SH_2O_4, HJ, J_4, H_2O$.

Denne Forbindelse, der svarer til 2det Cinchonidinperjodidseleniat (s. nedenf.) faaes let og sikkert af de theoretiske Mængder af Bestanddelene i kogende, vinaandig Opløsning (i Alt omtr. 150 Ccm. Vinaand af $93^\circ T$. paa 3 $\frac{1}{2}$,08 Cinchonidin). Ved langsom Afkøling kan der vel strax udskilles lidt messingglandsende Salt, dog altid kun lidt, men ved fortsat Afkøling omdannes alt til rødbrune eller ved meget langsom Afkøling mørkebrune Rosetter af korte, stærkt glindsende, meget smukke Naale, der i høj Grad minde om Selensyreforbindelsen og som uforandret kunne omkrystalliseres. Forbindelsen absorberer plansat Lys: || brungul, + mørkebrun til uigjennemsigtig. Den taber ikke Vand, men en betydelig Mængde Jod ved 100° . I et Forsøg afgav 1 $\frac{1}{2}$ ved 6 Timers Opvarmning til 100° 0,0842 eller 8,42 Proc., men vedblev at tabe i Vægt i meget lang Tid ved fortsat Opvarmning til denne Temperatur (for hver Time omtrent 0 $\frac{1}{2}$,0005). Ved 110° afgiver Forbindelsen alt Vand.

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Perjodidsulfat gav følgende Resultater:

1 Fremst. 0 $\frac{1}{2}$,4942 gav 0,4252 Jodsølv = 46,49 Proc. Jod.

0,6905 - 0,1215 Baryumsulfat = 6,04 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0,8033 forbrugte 23 $\frac{1}{2}$,00 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 76 $\frac{1}{2}$,9 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod, hvilket svarer til 37,2 Proc. ere Jod.

2 Fremst. 0,6138 forbrugte 17 $\frac{1}{2}$,70 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 77 $\frac{1}{2}$ = 1 $\frac{1}{2}$ Jod, indeholdt altsaa 37,4 Proc. Jod i friere Form.

1,2425 gav rigeligt Jod, men ikke Vand ved 100°; ved 110° afgaves 0,0164 = 1,32 Proc. Vand.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:	
$2C_{20}H_{24}N_2O$	616	45,03		
SO_3	80	5,85		6,05
H, H_2O	19	1,39		
J	127	9,28	} 46,49	37,2 37,4
4J	508	37,14		
H_2O	18	1,32		1,32
<hr/>				
$2C_{20}H_{24}N_2O$, SH_2O_4 , HJ, J_4 , H_2O	1368	100,00		

Forbindelsen farver ikke koldt eller kogende Svovlkulstof, Æther eller Chloroform. Ved Rystning med metallisk Kvægsølv giver den varme, vinaandige Opløsning Kvægsølvjodure og et i kold Vinaand tungtopløseligt, i kogende temmelig letopløseligt Kvægsølvjodid-dobbelt salt, der ved langsom Afkøling udskilles som smaa, silkeglindsende, næsten aldeles farveløse Rosetter af hyppigt rektangulære, meget flade Naale, der minde meget om det Kvægsølvjodiddobbelt salt, den foregaaende Forbindelse danner. Opslemmer man Perjodid-sulfatet i Vinaand og tilsætter lidt svag Svovlsyre og lidt Jodbrintesyre, saa omdannes det allerede ved almindelig Temperatur strax til det messingglindsende Salt, som efter Kogning ved langsom Afkøling udkrystalliserer meget smukt. Opløses 4de Cinchonidinsulfatperjodid i kogende Vinaand under Tilsætning af noget Jodbrintesyre, hvorved Opløsningen gaar meget let for sig, og fortyndes med Vand, saa udskilles ved Henstand smukke gulbrune Naale af 2det Cinchonidinperjodidsulfat.

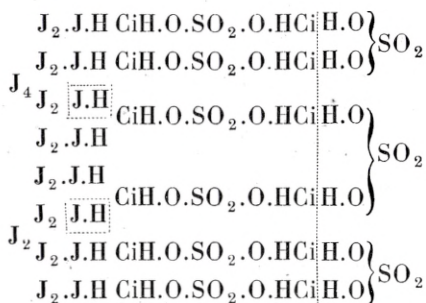
Den til 100° opvarmede Forbindelse, der herved, som alt bemærket, har afgivet meget Jod, smelter tildels ved Kogning med Vinaand. Den langt overvejende Del opløses imidlertid og udskilles ved Afkøling for en Del som et rødbrunt Pulver, men for største Delen i Form af 3die Cinchonidinperjodidsulfat (olivengrønne Naale).

Sammenhængen mellem Cinchonidinperjodidsulfaterne.

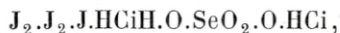
Den rationelle Formel for 1ste Cinchonidinperjodidsulfat skal give et saadant Indblik i denne indviklede Forbindelses Architektur, at det bliver forstaaeligt, hvorledes den under givne Betingelser kan omdannes til de 3 andre. Der er vel ikke i det foregaaende eftervist nogen direkte Sammenhæng mellem den 1ste og 4de af disse Forbindelser, men at der eksisterer en saadan, og det en meget nær, viser den til 1ste Cinchonidinperjodid-sulfat svarende Selensyreforbindelse, som nedenfor skal blive beskrevet. Denne spaltes nemlig paa meget simpel Maade saaledes, at der træder 2 Mol. Jodbrinte og 3 Mol. Selen-syre ud af Forbindelsen, og denne opløser sig derved i 6 Mol. af det Seleniat, der svarer

til 4de Cinchonidinperjodidsulfat. Da 1ste Cinchonidinperjodidsulfat og det tilsvarende Seleniat ellers næsten ikke ere til at skjelne fra hinanden, bør deres rationelle Formler være analoge, og denne mærkelige Spaltning maa ogsaa finde sit Udtryk i Svovlsyreforbindingens Strukturformel. Naar denne Forbindelse, idetmindste efter hvad jeg har iagttaget, ikke selv viser et analogt Forhold, saa ligger det udentvivel, at Selensyren i sine Alkaloidforbindelser er noget løsere bunden end Svovlsyren. I det mindste synes den Omstændighed, at efter Oppenheim¹⁾ hverken Morfin, Cinchonin eller Chinin danne nogen Tellursyreforbindelse, at pege i denne Retning. Naar de 2 Mol. Jodbrinte i det messingglindsende Salt ere løsere bundne end de andre, kan dette vel kun bero paa, at de ere tilstede som oversurt Salt.

Medens det messingglindsende Seleniat saaledes let sønderdeles under Dannelse af en Forbindelse, der ganske svarer til 4de Perjodidsulfat, sønderdeles den analoge Svovlsyreforbindelse let under Dannelse af 2det Cinchonidinperjodidsulfat. Men det er oftere antydet i det foregaaende, at denne Omdannelse altid synes at gaa for sig paa den Maade, at der først dannes de olivengrønne Naale af 3die Cinchonidinperjodidsulfat, og at det derfor egenlig er dette, der sønderdeles til de gule Naale af 2det Perjodidsulfat. Alle disse Omdannelser finde, som jeg troer, det simpleste Udtryk i efterfølgende rationelle Formel for det messingglindsende Salt (uden Krystalvand):



Det følger af sig selv, at den Formel, der skal give et rationelt Billede af en saa indviklet Forbindelses Sammensætning, ikke selv kan være meget simpel. Naar Selensyreforbindelsen spaltes paa ovennævnte Maade, maa det da tænkes at foregaa saaledes, at de 3 Mol. Selensyre tilhøre for den punkterede Linie spaltes fra og ligeledes de to indklammede Jodbrintemolekuler. Resten danner da 6 Mol. af en Forbindelse:



der aldeles svarer til den 4de Forbindelse i Svovlsyrerækken. Den Maade, hvorpaa jeg tænker mig det Jod bundet, som man betegnende kunde kalde molekulært Jod, er den

¹⁾ J. pr. Chem. 71, 266.

samme, jeg har udviklet Principerne for i et tidligere Arbejde, som det her er tilstrækkeligt at henvise til.

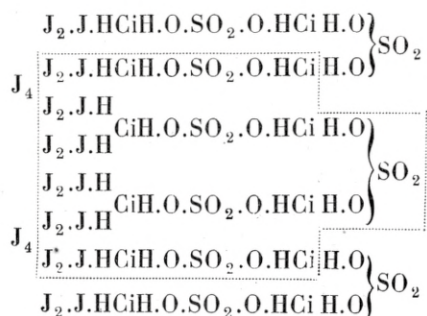
Ovenstaaende rationelle Udtryk for det messingglindsende Salt tilsteder ogsaa en simpel Afledning af 3die Cinchonidinperjodidsulfat. Dette er sammensat



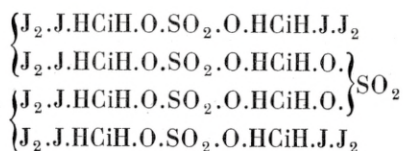
medens det messingglindsende Salt indeholder:



Det er altsaa ved Overgangen fra det messingglindsende til det olivengrønne Salt 4 Mol. Cinchonidin, 2 Mol. Jodbrinte og 12 At. Jod, der skilles fra det førstnævnte. Formlen for det førstnævnte Salt var:

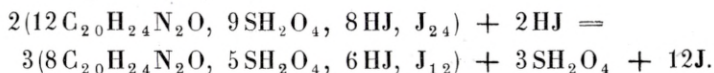


Tænker man sig nu det udenfor den punkterede Linie opførte spaltet fra det messingglindsende Salts Molekule, saa faaes en Rest, der giver et rationelt Udtryk for det 3die Cinchonidinperjodidsulfat, og hvori hele Gruppen sammenholdes paa normal Maade. Det forekommer mig imidlertid mindre sandsynligt, at der i selvsamme Forbindelse skulde optræde Cinchonidin i Form af neutralt og af oversurt Salt. Det hele former sig mere naturligt, naar man antager, at de to Mol. Jodbrinte, som vi i 1ste Cinchonidinperjodidseleniat se løsere bundne, og som derfor vel ogsaa ere mere tilbøjelige til at skifte Plads, træde i Forbindelse med det Cinchonidin, der efter ovenstaaende Udtryk er tilstede som neutralt Salt. Formlen for 3die Cinchonidinperjodidsulfat bliver da:

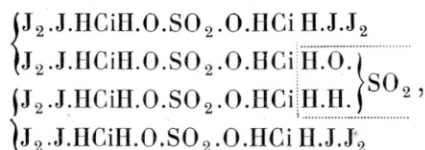


De ved Sønderdelingen af det messingglindsende Salt fraspaltede Atomgrupper forblive mulig opløste i den stærkt sure Vædske. Dog er det ogsaa tænkeligt, at her ved Henstand dannes noget Jodbrinte (sml. S. 31), og at paa denne Maade hele Cinchonidmængden omsætter sig til det olivengrønne Salt. Noget bestemt lader sig ikke anføre til

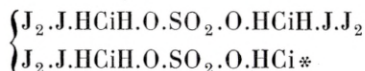
Fordel for den ene eller den anden Opfattelsesmaade. Thi i den sure Vædske vil i begge Tilfælde en ikke ringe Mængde Perjodidsulfat holdes opløst. Tilmed gaar denne Omdannelse af det messingglindsende Salt saare let videre, saa at det end ikke er muligt at isolere de olivengrønne Naale, idet disse, næsten ligesaa hurtig som de dannes, omdannes til de gule Naale af 2det Cinchonidinperjodidsulfat. Det bør dog erindres her, at det messingglindsende Salt langt lettere omdannes til det olivengrønne ved Tilstedeværelse af fri Jodbrinte end ellers, og det turde derfor være sandsynligt, at i dette Tilfælde alt Cinchonidin kommer til at danne olivengrønt Salt, idet



Overgangen fra de olivengrønne til de gule Naale, der foregaar saa saare let, er i Virkeligheden ogsaa meget simpel. Den beroer ligefrem paa, at der spaltes et Molekule Svovlsyre fra den olivengrønne Forbindelse:



hvorved denne sønderdeles i 2 Molekuler af 2det Cinchonidinperjodidsulfat, hvis rationelle Formel altsaa bliver:



At denne Forbindelse kan omkrystalliseres paa den S. 71 omtalte ejendommelige Maade, ligesom at 3die og 4de Cinchonidinperjodidsulfat paa aldeles lignende Maade gaa over til 2det, forklares let ved denne Formel. Efter al Rimelighed dannes i alle disse Tilfælde i den jodbrintesyreholdige Vinaand en sur Forbindelse, idet der træder Jodbrinte ind i den med * betegnede Plads, men ved Tilsætning af Vand spaltes denne Jodbrinte igjen fra, saa at det i kold, svag Vinaand tungtopløselige 2det Cinchonidinperjodidsulfat udskiller sig.

Jeg troer overhovedet ikke, at der imellem alle de mangfoldige Omsætningsfænomener, hvorved disse Forbindelser omdannes til hverandre, findes noget, som ikke ved de her angivne rationelle Formler finder en forholdsvis let og simpel Forklaring.

H. Perjodidsulfater af monovalente Baser.

Anilinperjodidsulfat, $6C_6H_7N$, $3SH_2O_4$, HJ, J₄.

Opløses 6 Mol. Anilin (5 $\frac{5}{8}$) i 6—7 Mol. normal Svovlsyre og 200 Ccm. Vand, opvarmes Blandingen til 3—40° og tilsættes dernæst en ligeledes svagt opvarmet Opløsning af 4 At. Jod (5 $\frac{5}{8}$) i 1 Mol. normal Jodbrinte og 50 Ccm. Vinaand paa 93 Proc. T., saa faaes meget snart et glimrende, herapathitlignende, krystallinsk Bundfald af denne Forbindelse. Det maa vaskes med svag Vinaand (omtr. 40 Proc. T.), da det delvis sønderdeles af Vand, og efter Udvaskning presses mellem Filtrepapir og tørres over Svovlsyre. Herved beholde Krystallerne deres Glands. Saaledes tørrede, tabe de ikke i Vægt ved et Par Timers Opvarmning til 100°. Det er hensigtsmæssigt at opbevare dem og tørre dem i Mørke, da de ligesom de øvrige Anilinsalte delvis sønderdeles i Lyset, om end i forholdsvis ringe Grad.

I Masse er Forbindelsen metalgrøn, næsten nøjagtig af samme Farvenuance som Herapathit. Den danner rhombiske Blade, hvis Evne til at absorbere plansat Lys i alt Fald er saa svag, at jeg anseer den for tvivlsom. I gennemfaldende Lys er Forbindelsen smukt og klart rødbrun, af en ejendommelig, meget karakteristisk Nuance, der spiller noget i det violette. Bladene ere altid begrændsede af $\overline{P\infty} : \infty\overline{P\infty}$. I 20 Maalinger paa 6 Krystaller af forskellige Fremstillinger har jeg fundet $\overline{P\infty} : \infty\overline{P\infty} = 99^{\circ},75$ til 100° og i 5 Maalinger paa 3 Krystaller $\overline{P\infty} : \infty\overline{P\infty} = 130^{\circ}$ til $130^{\circ},5$.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

1 Fremst. 0 $\frac{5}{8}$,4387 gav 0,3439 Jodsølv = 42,36 Proc. Jod.

0,5969 - 0,2842 Baryumsulfat = 16,33 Proc. Svovlsyreanhydrid.

2 Fremst. 0,3900 - 0,1857 — = 16,32 — —

3 Fremst. 0,6632 - 0,5235 Jodsølv = 42,65 Proc. Jod.

0,5445 af den fint pulveriserede Forbindelse blev overgydt med c. 60 Ccm. kold Vinaand paa 93 Proc. T., hvori største Delen opløste sig. Opløsningen skete fuldstændig og Affarvning foregik let ved Tilsætning af Natriumhyposulfit. Til Affarvning brugtes 14 $\frac{5}{8}$,85 af en Opløsning af dette Salt, af hvilken 80 $\frac{5}{8}$,8 = 1 $\frac{5}{8}$ Jod. Dette svarer til 33,8 Proc. frit Jod. Opløsningen blev vel ikke farveløs, men graalig paa Grund af Indvirkning af Lys og Luft, men Overgangen til den gnle Farve var dog kjendelig ved 1 Draabe $\frac{1}{10}$ normal Jodopløsning.

4 Fremst. 0,3687 gav 0,2900 Jodsølv = 42,53 Proc. Jod.

0,6769 - 0,3156 Baryumsulfat = 16,01 Proc. Svovlsyreanhydrid.

0,3415 - 0,3627 Kulsyre og 0,1012 Vand = 28,97 Pr. Kulstof og 3,28 Pr. Brint.

0,6781 forbrugte paa samme Maade som ovenfor 18 $\frac{5}{8}$,56 af samme Natriumhyposulfitopløsning \varnothing : indeholdt 33,9 Proc. friere Jod.

Over Svovlsyre:		Theori:		Fundet:	
36 C	432	29,03			28,97
49 H	49	3,29			3,28
6 N	84	5,65			
3 O	48	3,23			
3 SO ₃	240	16,19	16,33	16,32	16,01
5 J	635	42,60	42,36		42,65 42,53

6C₆H₇N, 3SH₂O₄, HJ, J₄ 1488 100,00

Theori: 34,14 frit Jod. Fundet: 33,8 33,9.

For at godtgjøre, at Forbindelsen indeholdt uforandret Anilin, sonderdelte jeg den i Vand udrørte Forbindelse med Svovlbrinte. Filtratet fra det udskilte (graa) Svovl inddampedes betydeligt, derpaa tilsattes Natron, hvorved Vædsken blev mælket. Ved Rystning med Æther blev Anilinet udtrukket, den anilinholdige Æther rystedes et Par Gange med Vand og derpaa med svag Svovlsyre. Herved udskiltes krystallinsk svovlsurt Anilin, som dog ved Tilsætning af mere Vand og Rystning opløste sig. Denne Opløsning skiltes mekanisk fra Ætheren og gav med Chlornatron den bekjendte Anilinreaktion, med Jodopløsning igjen det oprindelige Salt.

Rent Vand opløser det fintpulveriserede Perjodid i ikke ringe Mængde. Opløsningen er brun, lugter af Jod og tørrer over Svovlsyre eller ved frivillig Fordampning ind til en Hinde, der ligner den, Opløsninger af Rosanilinsalte give under lignende Forhold. Den er nemlig metalgrøn i reflekteret, rød i gennemfaldende Lys, dog af en ganske anden Nuance end Rosanilinsaltene. Ved Kogning med Vand udvikles Joddampe; Forbindelsen synes at smelte; tilsidst opløses den til en farveløs Vædske. — Ogsaa i Vinaand paa 93 Proc. T. er Perjodidet ret opløseligt, i absolut Alkohol opløses det vanskeligere. Æther farves svagt brunlig, Chloroform og Svovlkulstof farves ikke i Kulden og ved Kogning temmelig svagt.

Ved Rystning med varm Vinaand og Kvægsølv dannes meget Kvægsølvjodure. Filtratet indeholder et Kvægsølvjodiddobbelsalt, som ved Henstand udskilles krystallinsk, og som under Mikroskopet viser sig som farveløse, korte, yderst tynde, sammenfiltrede Naale.

Toluidinperjodidsulfat, 6C₇H₉N, 3SH₂O₄, HJ, J₄.

Paratoluidin giver ganske paa samme Maade som Anilin et Perjodidsulfat, der ligner Anilinforbindelsen meget, men sjælden optræder i regelmæssige Former. De metalglindsende Blade, hvori det optræder, ere paa mange Maader brudte og sonderrevne, saa at jeg intet kan angive om Krystalformen. Da tilmed Forbindelsen endnu langt hurtigere end Anilinsaltet bliver mørkt i Luft og Lys, har jeg nøjedes med ved et Par Bestemmelser at godtgjøre, at dens Sammensætning er analog med Anilinforbindelsens.

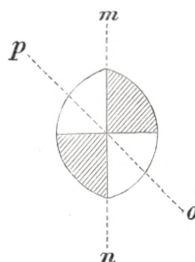
0,4834 af den i Vacuum og Mørke over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav 0,3640 Jodsølv.
0,5143 gav 0,2295 Baryumsulfat.

	Theori:	Fundet:
J	40,39	40,70
SO ₃	15,27	15,32

Forsøg paa at bestemme Mængden af friere Jod med Natriumhyposulfit have paa Grund af Forbindelsens store Foranderlighed i Luft og Lys givet ganske utilfredsstillende Resultater, nemlig mellem 30 og 34 Proc. (Theori: 31,7). Ved lang Tids Opvarmning til 100° taber Forbindelsen henved 30 Proc. Jod, men da den samtidig delvis iltes, faaes heller ikke her brugbare Tal.

At give en rationel Formel for disse Forbindelser er meget vanskeligt uden temmelig vovelige Forudsætninger f. Ex. af et Dianilin, som da meget let maatte dannes og spalttes igjen.

Der eksisterer iøvrigt flere herhenhørende Forbindelser, saaledes danner Anilin en meget lignende med Salpetersyre istedetfor Svovlsyre, Toluidin og Anilin danne begge analoge Forbindelser med Fosforsyre i Stedet for Svovlsyre. Ingen af disse er det dog lykkedes mig at faa i en til Analyse skikket Tilstand, da de saare let sønderdeles igjen. Toluidinperjodidfosfat ligner iøvrigt ganske Anilinperjodidsulfat, og dets Krystaller vise meget interessante Forhold. De optræde sædvanligt i Former som hosstaaende:



Optisk Forhold: || mn: mørkebrun, næsten uigjennemsigtig.
+ lysebrun til gulbrun.
X den ene Halvdelen lys, den anden mørk.

|| mn: lys bleggrøn.
+ mn: rødviolet.
|| po: de skraverede Dele bleggrøde, de ikke skraverede rødviolette.
+ po: omvendt.

IV. Perjodidseleniater.

Skjønt Svovl- og Selensyren i saa mangfoldige uorganiske Forbindelser vise den største Overensstemmelse, savner man i høj Grad lignende Analogier i organiske Forbindelser. Det forekom mig derfor interessant at eftervise en lignende Overensstemmelse i saa komplicerede Forbindelser som de alt beskrevne. Tilmed vilde en saadan, om den maatte finde Sted, være en væsenlig Støtte for de Resultater, jeg i det foregaaende er kommet til, og i samme Forhold fra en ny Side godtgjøre Unøjagtigheden af de tidligere Iagttagelser paa dette Omraade. Dette sidste Hensyn er det, der har bragt mig til nærmest at undersøge de Forbindelser i Selensyrerækken, hvis Repræsentanter i Svovlsyrerækken ere undersøgte af Herapath. Det har da vist sig, at paa alle Punkter, hvor Herapaths og mine Undersøgelser have givet afvigende Resultater, bekræfte Iagttagelserne i Selensyrerækken mine Resultater i Svovlsyrerækken, men staa i fuldstændig Strid med Herapaths. Det har ligeledes vist sig, at der, paa ganske enkelte Undtagelser nær, viser sig den største Analogi mellem Svovlsyren og Selensyren, ogsaa i disse indviklede organiske Forbindelser.



Denne Forbindelse faaes overmaade let af de beregnede Mængder af Bestanddelene i varm vinaandig Opløsning. Den er ikke til at skjelne fra Svovlsyreforbindelsen og fuldstændig isomorf med denne. Krystallerne er sædvanlig græsgrønne, metalglindsende Blade, begrænsede af $\infty\bar{P}\infty:\bar{P}\infty.OP$. 7 Maalinger gav $\bar{P}\infty:\bar{P}\infty = 64^\circ$. Det optiske Forhold er: \parallel uigjennemsigtig (i meget tynde Blade mørk brunlig violet), $+$ svagt grønliggul (i meget tynde Blade næsten ganske farveløs). Naar tynde Blade ligge lodret paa hinanden, er den skærende Flade rødbrun. Ved Tørring over Svovlsyre bliver Saltet mørkt under Vandtab.

Analysen af den over Svovlsyre fuldstændig tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

0,4098 gav (med Zink og Ammon osv.) 0,2311 Jodsølv = 30,24 Proc. Jod.

0,5099 gav, efter Behandling med Zink og Ammon og Opvarmning af Filtratet først med Saltsyre, derpaa med Svovlsyring, 0,0472 ved 100° tørret Selen = 9,26 Proc.

0,4400 affarvedes ved 7,05 Ccm. $\frac{2}{10}$ normalt Natriumhyposulfit, indeholdt altsaa 20,3 Proc. Jod i friere Form.

0,5372 affarvedes af 8,60 Ccm. $\frac{2}{10}$ normalt Natriumhyposulfit = 20,2 Proc. friere Jod.

Over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:	
$4C_{20}H_{24}N_2O_2$	1296	51,94		
$H_2, 3H_2O_4$	200	8,02		
3Se	237	9,50	9,26	
2J	254	10,18	} 30,24	20,3 20,2
4J	508	20,36		
$4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3SeH_2O_4, 2HJ, J_4$		2495	100,00	

Forbindelsen er næsten uopløselig i kold, temmelig let opløselig i kogende Vinaand, dog tungere opløselig end Svovlsyreforbindelsen. Hverken Svovlkulstof, Chloroform eller Æther farves ved Rystning eller Opvarmning dermed. Den varme, vinaandige Opløsning giver ved Rystning med Kvægsølv ikke Spor af Kvægsølvjodure, men et farveløst, i kold Vinaand tungtopløseligt, i varm temmelig letopløseligt Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der ved langsom Afkøling udkrystalliserer i næsten søvlglindsende Rosetter af meget flade Naale, begrændsede af $\infty P\infty : P\infty$. $P\infty : P\infty$ maalt = 107° . Saltet er derfor aldeles isomorft med det, den tilsvarende Svovlsyreforbindelse danner.

Sætter man Jodtinktur til den kogende, vinaandige Opløsning af Selensyreherapathit, saa udskilles bronzegule, flade Naale, der vel i Reglen ere rektangulære, men ogsaa hyppigt vise sig begrændsede af Formerne $P\infty$ og $1/2 P\infty$, der undertiden findes paa samme Krystal. $P\infty : \infty P\infty$ maalt = 148° ; $1/2 P\infty : P\infty$ maalt = $159^\circ,5$. De vise det optiske Forhold: || uigjennemsigtig, + lysegul. Skjønt der vel ikke godt kan være Tvivl om, at denne Forbindelse svarer til 3die Chininperjodidsulfat, har jeg dog villet stadfæste dette ved en enkelt Bestemmelse:

0,3025 (tørret over Svovlsyre) affarvedes paa sædvanlig Maade ved 6 $\frac{1}{2}$,50 Natriumhyposulfat (hvoraf 77 $\frac{1}{2}$,1 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod).	
Formlen: $4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3SeH_2O_4, 2HJ, J_6, 2H_2O$ fordrer:	Fundet:
27,36 Proc. frit Jod.	27,8

Opløses dette Salt i kogende Vinaand, saa udkrystalliserer ved Afkøling en olivengraa, halvt metalglindsende Forbindelse, der ikke er til at skjelne fra 2det Chininperjodidsulfat.

Sætter man til Moderluden fra 3die Chininperjodidseleniat en temmelig betydelig Mængde Jodtinktur, saa udkrystalliserer ved nogle Dages Henstand Grupper af centimeterlange, metalglindsende Naale med et grønligt Skjær, der utvivlsomt repræsenterer den til 7de Chininperjodidsulfat svarende Selensyreforbindelse.

Analogien mellem Svovlsyre og Selensyre gaaer altsaa ogsaa her til de yderste Detailler.

1ste Chinidinperjodidseleniat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2$, SeH_2O_4 , $2HJ$, J_4 .

Dette Salt krystalliserer let i rhombiske, rødbrune Prismer, der ganske ligne det tilsvarende Sulfat, af de beregnede Mængder Chinidin, Selensyre og Jodbrinte, derimod er det ikke hensigtsmæssigt at anvende mere end den halve Jodmængde af den, Theorien fordrer; anvender man den hele beregnede Mængde, krystalliserer Saltet slet og vanskeligt. Noget lignende er forøvrigt Tilfældet med den tilsvarende Svovlsyreforbindelse: Krystallerne ere ogsaa her langt smukkere udviklede ved et Underskud af Jod. Seleniatets Prismer ere hyppigt flade, Enderne ere modificerede af $\frac{3}{2}\overline{P}\infty$ (Formen forekommer nemlig ogsaa hos Sulfatet). $\frac{3}{2}\overline{P}\infty : \infty\overline{P}\infty$ maalt = 131° til $129^\circ,5$ (med $\overline{P}\infty$ hos Sulfatet som Grundform betegnes: $\frac{3}{2}\overline{P}\infty : \infty\overline{P}\infty = 130^\circ,9$). Den optiske Virkning er meget svagt fremtrædende: || lysere, + mørkere brun.

Den over Svovlsyre tørrede Forbindelse taber kun højst ubetydeligt, 0,2 til 0,25 Proc. i Vægt ved 100° . Her har jeg ikke bemærket det hos Sulfatet saa ejendommelige Dekreptionsfænomen.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

0,3247 gav 0,2928 Jodsølv eller 48,73 Proc. Jod.

0,6924 forbrugte til Affarvning 18,435 Natriumhyposulfit, hvoraf 81,0 = 1^g Jod, indeholdt altsaa 32,4 Proc. Jod i friere Form.

1,0794 blev opløst i ganske svagt Svovlsyrlingvand som til Jodbestemmelse, Opløsningen blev fældet med Ammon i ganske ringe Overskud, Filtratet overmættet med et Par Draaber svag Saltsyre, derpaa inddampet meget betydelig, endelig paa sædvanlig Maade behandlet med varm Saltsyre og Svovlsyrlingvand. Saaledes erholdtes 0,0594 ved 100° tørret Selen = 5,00 Proc.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
$2C_{20}H_{24}N_2O_2$	648	41,62	
H_2O_4, H_2	68	4,37	
Se	79	5,07	5,00
2J	254	16,31	} 48,73
4J	508	32,63	

$2C_{20}H_{24}N_2O_2, SeH_2O_4, 2HJ, J_4$ 1557 100,00

Forbindelsen er meget tungtopløselig i kold, lettere, dog ikke let opløselig i kogende Vinaand. Hverken kold eller kogende Æther, Chloroform eller Svovlkulstof farves deraf. Rystes den kogende, vinaandige Opløsning med Kvægsølv, affarves den, uden at der dannes Spor af Kvægsølvjodure. Filtratet fra Kvægsølvoverskuddet udskiller ved længere Tids Henstand et Kvægsølvjodiddobbeltsalt i Rosetter af temmelig store, i Reglen parallelt sammenvoxede, hyppigst rektangulære, men ikke godt udviklede Prismer. Dette Salt smelter ikke,

saaledes som det, der under samme Forhold dannes af det analoge Sulfat, naar det opvarmes med en til fuldstændig Opløsning utilstrækkelig Mængde Vinaand.

2det Chinidinperjodidseleniat, $4C_{20}H_{24}N_2O_2$, $4SeH_2O_4$, $3HJ$, J_{10} .

Dannes ganske paa samme Maade og af de samme relative Mængder af Bestanddelen som 2det Chinidinperjodidsulfat (S. 54). De udskilte Krystaller ligne ogsaa i Masse ganske denne Forbindelse, kun ere de noget mørkere. Under Mikroskopet vise de sig som Blade, begrændsede af $\overline{P\infty} \cdot \infty \overline{P\infty}$. Udskilte ved hurtig Afkøling vise de ogsaa OP. I Gjennemsnit af 5 Maalinger paa 5 Krystaller fandtes $\overline{P\infty} : \overline{P\infty} = 103^\circ$; i 2 Maalinger paa 2 Krystaller fandtes $\overline{P\infty} : \infty \overline{P\infty} = 128^\circ,75$. De virke meget kraftigt absorberende paa plansat Lys: || uigjennemsigtig, + lys olivengul. Forbindelsen har ikke samme Formel som 2det Chinidinperjodidsulfat, hvad følgende Analyser, der ere anstillede paa den over Svovlsyre tørrede Forbindelse, noksom godtgjøre.

0,5438 gav 0,4658 Jodsølv α : 46,47 Proc. Jod.

0,7645 gav, analyseret paa samme Maade som den foregaaende Forbindelse, 0,0672 = 8,80 Proc. Selen.

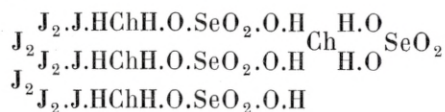
0,3855 forbrugte til Affarvning $11^g,23$ Natriumhyposulfit (hvoraf $81^g = 1^g$ Jod), indeholdt altsaa 36,0 Proc. frit Jod.

0,4381 forbrugte paa samme Maade $14^g,34$ af samme Natriumhyposulfitopløsning = 36,2 Proc. frit Jod.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:	
$4C_{20}H_{24}N_2O_2$	1296	36,72	
$H_3, 4H_2O_4$	267	7,56	
4Se	316	8,95	8,80
3J	381	10,79	} 46,47
10J	1270	35,98	

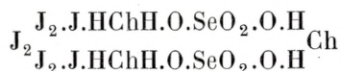
$4C_{20}H_{24}N_2O_2, 4SeH_2O_4, 3HJ, J_{10}$ 3530 100,00

Med Hensyn til Sammensætningen af 2det Chinidinperjodidsulfat turde det rationelle Udtryk for Seleniatets Formel være:



Dette finder en Slags Bekræftelse ved Forbindelsens Forhold overfor Vinaand. Den opløses nemlig i kogende Vinaand, og denne Opløsning kan, naar den staaer rolig hen, afkøles næsten fuldstændig uden at udskille noget, men ved Rystning afsætter den strax et

næsten sort, krystallinsk Pulver, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af Rosetter af ganske smaa, spidse Naale, der virke meget kraftigt paa plansat Lys: || lys olivengul, + uigjennemsigtig. Disse synes at have Sammensætningen:



i det mindste efter de Par Bestemmelser, jeg har maattet lade mig nøje med paa Grund af den ringe Mængde Stof, jeg kunde disponere over. Af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav nemlig:

0^g,3062 : 0,2541 Jodsølv og

0,3020 forbrugte til Affarvning 7^g,88 Natriumhyposulfit (77^g,0 = 1^g Jod).

Theori for ovenstaaende

Formel	Fundet
44,52 Proc. Jod.	44,84
33,42 — frit Jod.	33,8

Rystes den varme vinaandige Opløsning af 2det Chinidinperjodidseleniat med Kvægsølv, saa dannes meget Kvægsølvjodure. Filtratet giver ved Afkøling et gullig hvidt Kvægsølvjodiddobbelsalt, der er tungtopløseligt i kold, letopløseligt i varm Vinaand og ved en til Opløsning utilstrækkelig Mængde Vinaand smelter langt under Vinaandens Kogepunkt til en lysegul Olie. Ved tilstrækkelig Vinaand udskilles ved Afkøling og Henstand et amorft bleggult Salt, der dog ikke ligner det, 2det Chinidinperjodidsulfat danner, men optræder i grenede, afrundede Masser, hvis Form meget minder om Ædelkoraller.

Cinchoninperjodidseleniat, $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, SeH_2O_4 , 2HJ , J_6 .

Denne Forbindelse dannes ganske som 3die Cinchoninperjodidsulfat og ligner dette i enhver Henseende. Analyserne have givet følgende Resultater for den over Svovlsyre tørrede Forbindelse.

0^g,4644 gav 0,4910 Jodølv = 57,13 Proc. Jod.

0,3655 forbrugte til Affarvning 12,695 Natriumhyposulfit (hvoraf 81^g = 1^g Jod), indeholdt altsaa 42,9 Proc. Jod i friere Form.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
$2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	616	34,63	} 57,13
SeH_2O_4	145	8,15	
2H	2	0,11	
2J	254	14,28	
6J	762	42,83	

$2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, SeH_2O_4 , 2HJ , J_6 1779 100,00

1ste Cinchonidinperjodidseleniat, $12C_{20}H_{24}N_2O$, $9SeH_2O_4$, $8HJ$, J_{24} , $8H_2O$.

Ogsaa denne Forbindelse fremstilles ganske som det analoge Sulfat, kun er det nødvendigt at vaske Krystallerne med stærk Vinaand. Ved Behandling med svag Vinaand (40—50 Proc. Tr.) sønderdeles de nemlig meget let, allerede i Kulden, under Dannelse af den følgende Forbindelse. I alle fysiske Egenskaber ligner 1ste Cinchonidinperjodidseleniat ganske Sulfatet. Det krystalliserer i metalglindsende, grønne Blade med udpræget messinggul Reflex. I Reglen ere Krystallerne uregelmæssigt udviklede, dog findes jævnlig de samme Former som hos Sulfatet tydeligt udviklede. $\bar{P}\infty:\bar{P}\infty$ er i Gjennemsnit af 5 Maalinger paa 3 Krystaller fundet = $44^\circ,25$, $\bar{P}\infty:OP$ i 4 Maalinger paa 3 Krystaller = $112^\circ,25$. Det optiske Forhold er: \parallel uigjennemsigtig, + næsten aldeles farveløs (svagt olivengrønlig). Forbindelsen farver næppe Svovlkulstof.

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Salt gav følgende Resultater:

1 Fremst. 0 $\frac{5}{8}$,3497 gav 0,2865 Jodsølv = 44,25 Proc. Jod.

0,4407 forbrugte 11 $\frac{5}{8}$,47 Natriumhyposulfit, hvoraf 77 $\frac{5}{8}$ = 1 $\frac{5}{8}$ Jod, indeholdt altsaa 33,8 Proc. frit Jod.

2 Fremst. 0,5398 forbrugte 14 $\frac{5}{8}$,66 Natriumhyposulfit, hvoraf 81 $\frac{5}{8}$ = 1 $\frac{5}{8}$ Jod, indeholdt altsaa 33,5 Proc. frit Jod.

1,0326 gav 0,0850 Selen = 7,50 Proc.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
$4C_{20}H_{24}N_2O$	3696	40,10	
9Se	711	7,71	7,50
$9H_2O_4$, 8H	602	6,53	
8J	1016	11,02	} 44,25
24J	3048	33,08	
$8H_2O$	144	1,56	33,833,5

$12C_{20}H_{24}N_2O$, $9SeH_2O_4$, $8HJ$, J_{24} , $8H_2O$ 9217 100,00

Selv ved meget lang Tids Henstand af denne Forbindelse under Moderluden, har jeg aldrig iagttaget Dannelsen af det Perjodidseleniat, der skulde svare til 2det Perjodidsulfat af dette Alkaloid. Overhovedet er det ikke lykkedes mig, trods gjentagne Forsøg, at faa andre Cinchonidinperjodidseleniater end dette og det følgende i ren Tilstand. Dog har jeg faaet Blandinger, der utvivlsomt bestod af de til 2det og 3die Cinchonidinperjodidsulfat svarende Seleniater.

2det Cinchonidinperjodidseleniat, $2C_{20}H_{24}N_2O$, SeH_2O_4 , HJ , J_4 , H_2O .

Udvaskes det foregaaende Salt med svag Vinaand eller henstilles det under Vinaand paa 40 Proc. T., saa omdannes det efterhaanden til fine, gule Naale, der i høj Grad minde

om 2det Perjodidsulfat af dette Alkaloid, men ved Analysen og nærmere Undersøgelse vise sig at være den med 4de Cinchonidinperjodidsulfat analoge Selensyreforbindelse. Den faaes ogsaa efter kort Tids Henstand, naar man opløser den foregaaende Forbindelse i kogende Vinaand paa 93 Proc. T. og fortyndet med 1 Rumfang Vand. De paa en af disse Maader dannede gule Naale kunne uforandret omkrystalliseres af kogende Vinaand og faaes da ved langsom Afkøling i rødbrune, glindsende Naale, der ganske ligne Sulfatet i alle fysiske Egenskaber.

Den Maade, hvorpaa denne Forbindelse dannes af den foregaaende, beroer paa en simpel Fraspaltning af Selensyre og Jodbrinte:



Det viser sig ogsaa, at Filtratet fra det saaledes dannede nye Perjodid er stærkt surt, medens det kun indeholder forholdsvis lidet af 2det Perjodidseleniat opløst. Denne Mængde kan titreres ved Natriumhyposulfit, og i den farveløse Vadske kan Syreækvivalentet bestemmes ved Titring med Normalnatron. Dog kan man, da det her drejer sig om meget smaa Størrelser, ikke vente noget meget nøjagtigt Resultat. Følgende Forsøg be- styrker dog fuldstændigt ovenstaaende Forklaring af Processen.

3^g,84 af 1ste Cinchonidinperjodidseleniat blev overgydt med 321 Ccm. Vinaand paa 44 Proc. T. i en Flaske, som fuldstændig fyldtes deraf og nu henstod tilproppet i flere Dage under hyppig Rystning til ingen metalgrønne Blade af den oprindelige Forbindelse længere vare synlige. Derpaa filtreredes 200 Ccm. af Vædsken fra, som affarvedes ved 2^g,46 Natriumhyposulfit, hvoraf 76^g,9 = 1^g Jod. Dette repræsenterer meget nær 0^g,09 af 2det Cinchonidinperjodidseleniat, og da 1 Mol. = 1415 af denne Forbindelse indeholder 1 Æqv. Syre udover det normale Salts Syreindhold, svare 0^g,09 kun til 0,06 Ccm. normal Natron. Ved Tilsætning af Lakmustinktur og Titring med normal Natron, viste det sig nu, at de 200 Ccm. neutraliseredes ved 2,02 Ccm. normal Natron, hvilket med Fradrag af de 0,06 Ccm., som maa antages at skyldes det opløste 2det Cinchonidinperjodidseleniat, for alle 321 Ccm. udgjør 3,15 Ccm. normal Natron, medens Theorien for ovenstaaende Om- sætning fordrer 3,33.

Det lufttørrede 2det Cinchonidinperjodidseleniat taber over Svovlsyre kun noget hygroskopisk Vand (0,4 Proc.). Det saaledes tørrede Salt afgiver ved 100° foruden 1 Mol. Vand en stor Mængde Jod (12 til 13 Proc. i 4 til 5 Timer, derpaa stadig, men langsomt mere). Resten er efter kortere Tids Opvarmning olivengrønlig, men bliver derpaa igjen rødbrun. Den smelter tildels under kogende Vinaand og opløses tildels, men giver ikke mere Krystaller.

Den over Svovlsyre tørrede, oprindelige Forbindelse gav ved Analysen følgende Resultater:

1 Fremst. 0^g,4035 af det ikke omkrystalliserede Salt gav 0,3357 Jodsølv = 44,97 Proc. Jod.

0,3227 af det omkrystalliserede gav 0,2683 Jodsølv = 44,62 Proc. Jod.

1,0665 gav paa samme Maade som 1ste Chinidinperjodidseleniat 0,0575 = 5,39 Proc. Selen.

0,4285 forbrugte til Affarvning 12 $\frac{1}{2}$,435 Natriumhyposulfit, hvoraf 81 $\frac{1}{2}$ = 1 $\frac{1}{2}$ Jod, indeholdt altsaa 35,8 Proc. Jod i friere Form.

0,5310 forbrugte paa samme Maade 15 $\frac{1}{2}$,47 af samme Natriumhyposulfit = 36,0 Proc. friere Jod.

2 Fremst. 0,4405 forbrugte 12 $\frac{1}{2}$,205 Natriumhyposulfit, hvoraf 76 $\frac{1}{2}$,9 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod, indeholdt altsaa 36,0 Proc. friere Jod.

0,7548 gav ved 100° 0,0099 = 1,31 Proc. Vand.

1,1128 - - 100° 0,0146 = 1,37 — —

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:		
2C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O	616	43,53			
Se	79	5,59	5,39		
H ₃ O ₄	67	4,74			
J	127	8,97			
4J	508	35,90	35,8	36,0	} 44,97 44,62 36,0
H ₂ O	18	1,27			
					1,31 1,37

2C₂₀H₂₄N₂O, SeH₂O₄, HJ, J₄, H₂O 1415 100,00

Ved Rystning med Kvægsølv affarves den varme, vinaandige Opløsning under Dannelse af Kvægsølvjodure. Filtratet afsætter ved langsom Afkøling et Kvægsølvjodiddobbelt-salt, der ikke er til at skjelne fra det, det tilsvarende Sulfat danner.

V. Acidperjodider af andre Syrer.

Cinchonidinperjodidfosfat, 2C₂₀H₂₄N₂O, 2PH₃O₄, HJ, J₄.

Denne Forbindelse faaes meget let ved langsom Afkøling af en vinaandig Opløsning af Bestanddelene i de beregnede Mængder. Af 3 $\frac{1}{2}$ rent Cinchonidin vindes med Lethed over 6 $\frac{1}{2}$ af Forbindelsen, idet denne er meget tungtopløselig i kold, temmelig letopløselig i kogende Vinaand. Den optræder i smukt mørkebrune, diamantglindsende Naale med blaalig Reflex, hvilke ofte opnaa en Længde af flere Cm. De absorbere plansat Lys, men meget svagt: || lysere, + mørkere brun. Oftest ere de rektangulære, dog forekommer ikke sjældent Kombinationen $\infty\overline{P}\infty \cdot \overline{P}\infty$, hvori den sidste Form dog kun er partielt udviklet, saa at

Naalene faa Form af lange Parallelogrammer. Som Middeltal af 7 Maalinger paa 5 Krystaller af forskjellige Præparater har jeg fundet $\overline{P\infty} : \overline{P\infty} = 120^\circ$.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

1 Fremst. 0^g,5353 gav 0,4306 Jodsølv = 43,47 Proc. Jod.

0,5615 blev opløst i ganske svagt Svovlsyrlingvand paa sædvanlig Maade; efter Afdampning af Svovlsyrlingen, blev største Delen af Alkaloidet udskilt med Ammon i ganske ringe Overskud. Filtratet blev inddampet til Tørhed og smeltet med Salpeter. Den smeltede Masse blev opløst i Vand og kogt med Saltsyre til Affarvning, derpaa bestemtes Fosforsyren paa sædvanlig Maade med Chlormagnium. Jeg fik 0,0861 Magniumpyrofosfat = 9,81 Proc. Fosforsyreanhydrid.

2 Fremst. 0,4673 gav 0,3781 Jodsølv = 43,73 Proc. Jod.

0,5065 blev behandlet paa samme Maade som ved ovennævnte Fosforsyrebestemmelse. Filtratet fra Alkaloidet blev inddampet til Tørhed paa Vandbadet, Resten udtrukken med svagt Ammon, Filtratet overmættet med Eddikesyre og fældet med Uranacetat. Det glødede Bundfald blev opløst i Salpetersyre i Diglen, inddampet til Tørhed og glødet paany. Saaledes fik jeg 0,2513 Uranfosfat = 9,92 Proc. Fosforsyreanhydrid.

0,4082 forbrugte til Affarvning af den kogte og derpaa afkølede vinaandige Opløsning (sml. S. 26) 10^g,97 Natriumhyposulfit, hvoraf 79^g,45 = 1^g Jod), indeholdt altsaa 33,6 Proc. friere Jod.

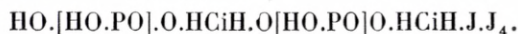
0,4300 forbrugte i Kulden til Affarvning 12^g,24 Natriumhyposulfit (hvoraf 81^g,0 = 1^g Jod), hvilket svarer til 35,2 Proc. friere Jod.

2 Fremst. 0,5907 gav paa samme Maade som ovenfor 0,2948 Uranfosfat = 9,98 Proc. Fosforsyreanhydrid.

0,5970 brugte til Affarvning 16^g,15 Natriumhyposulfit (76^g,9 = 1^g Jod), svarende til 35,1 Proc. frit Jod.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:		
2C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O	616	42,54			
P ₂ O ₅	142	9,81	9,81	9,92	9,98
H, 3H ₂ O	55	3,80			
5J	635	43,45	43,47	43,73	
<hr/>					
2C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O, 2PH ₃ O ₄ , HJ, J ₄	1448	100,00			
4 At. friere Jod.		Theori: 35,08 Proc.	Fundet: (33,6)	35,2	35,1

Den rationelle Formel maa antages at være:



Forbindelsen indeholder uforandret Cinchonidin. Efter Udrøring i Vand sønderdeltes Saltet med Svovlbrinte. Filtratet gav, efter Inddampning, med Ammon et, krystallinsk Bundfald af Cinchonidin, hvis svovlsure Opløsning fluorescerede svagt, ikke gav Chininreaktion med Chlor og Ammon eller med Chlor, Ferrocyankalium og Ammon, men efter Neutralisation med Ammon ved Tilsætning af Seignettesaltopløsning det krystallinske, tungtopløselige Tartrat. Af dette blev igjen fremstillet et Platinchloriddobbelsalt. Dette taber efter Tørring ved 100° intet ved 133° . Efter Hesse¹⁾ skal dette Salt vel tabe 1 Mol. Vand ved 120 til 130° , men jeg har gjentagne Gange overbevist mig om, at det ved 100° tørrede Salt er vandfrit.

0 g ,4438 af det af Perjodidfosfatet fremstillede Cinchonidinplatinchlorid efterlod ved Glødning 0,1217 Platin.

Theori for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, HPtCl_6 :	Fundet:
27,50 Proc. Platin.	27,42

Perjodidfosfatet farver aldeles ikke Svovlkulstof, Chloroform eller Æther, hverken ved almindelig Temperatur eller ved Kogning. Den varme, vinaandige Opløsning giver ved Rystning med Vinaand meget Kvægsølvjodure. Filtratet afsætter ved Afkøling og Henstand Rosetter af smaa, farveløse, silkeglindsende Blade af et Kvægsølvjodiddobbelsalt. Disse ere som oftest rektangulære; naar Enderne ere modificerede, er det med temmelig utydelige Begrænsninger, saa at Maalingerne ikke give overensstemmende Resultater. Krystallerne ere udmærket dobbeltbrydende.

Der existerer i det mindste et Perjodidfosfat til af Cinchonidin. Et Præparat, der var dannet under ikke nøje bekjendte Betingelser (Forskjellen bestaaer sikkert kun i et andet Forhold mellem Bestanddelene, derimod ikke i Koncentration eller Temperatur), gav ved Omkrystallisation af kogende Vinaand mørkebrune, diamantglindsende Blade med et violet Skær. De vise samme Forhold som den beskrevne Forbindelse overfor plansat Lys, men andre Vinkler. $\overline{P\infty} : \infty P\infty$ maalt = $142^{\circ},5$ i Gjennemsnit af 8 Maalinger paa 3 Krydstaller. S sammensætningen er ogsaa en ganske anden:

0 g ,3083 gav (tørret over Svovlsyre) 0,3228 Jodsølv = 56,56 Proc. Jod.

0,4055 forbrugte til Affarvning 13 g ,27 Natriumhyposulfit (76 g ,9 = 1 g Jod), hvilket svarer til 42,5 Proc. friere Jod.

Disse Bestemmelser passe ret godt til Formlen:



som nemlig fordrer:

	Fundet:
57,05 Proc. Jod.	56,56
42,78 — friere Jod.	42,5

¹⁾ Ann. Pharm. 135, 325.

men da den ringe Mængde Stof, jeg kunde disponere over, ikke tillod en Fosforsyrebestemmelse, kræver denne Forbindelse selvfølgelig fornyet Undersøgelse.

Cinchonidinperjodidarseniat, $2C_{20}H_{24}N_2O$, $2AsH_3O_4$, HJ , J_4 .

Dette Salt faaes ganske paa samme Maade som den analoge Fosforsyreforbindelse, hvormed det næsten i alle Henseender viser den største Lighed. De brune, diamantglindsende Prismer vise det samme optiske Forhold og den samme krystallografiske Udvikling som Fosfatet. $\infty\bar{P}\infty:\bar{P}\infty$ er i 8 Maalinger paa 7 Krystaller fundet = 120° til $120^\circ,5$.

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Salt gav følgende Resultater:

0^g,4702 gav 0,3611 Jodsølv = 41,50 Proc. Jod.

0,4303 forbrugte til Affarvning 11^g,77 Natriumhyposulfit, hvoraf 81^g = 1^g Jod, indeholdt altsaa 33,2 Proc. frit Jod.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
$2C_{20}H_{24}N_2O$	616	40,10	
$2AsH_3O_4$	284	18,49	
H	1	0,07	
J	127	8,27	} 41,50
4J	508	33,07	
<hr/> $2C_{20}H_{24}N_2O$, $2AsH_3O_4$, HJ , J_4		1536	100,00

Overfor metallisk Kvægsølv, Æther, Chloroform og Svovlkulstof forholder denne Forbindelse sig som Fosfatet. Opløsningen i Svovlsyringvand giver efter Kogning med Svovlsyring til fuldstændig Reduktion af Arsensyren, med Svovlbrinte gult Svovlarsen, med Svovlammmonium et krystallinsk Bundfald af Cinchonidin, og Filtratet herfra giver med svag Svovlsyre ogsaa Svovlarsen.

Cinchoninperjodidoxalat, $4C_{20}H_{24}O_2O$, $2C_2H_2O_4$, $4HJ$, J_{10} .

Opløses 1 Mol. Cinchonin (3^g,08) i 20 Ccm. normal Oxalsyre og Vinaand og tilsættes en vinaandig Opløsning af 1 Mol. Jodbrinte og 3 At. Jod, saa faaes, naar man ikke anvender for varme Vædsker, denne Forbindelse i sorte, diamantglindsende Prismer. Ved højere Temperatur faaes ingen Krystaller, eller disse ere dog blandede med et tjærelignende Stof. I alle Tilfælde bør Forbindelsen renses ved Omkrystallisation, og det er ogsaa her nødvendigt at anvende saa fortyndede Vædsker, at Krystallerne først udskille sig ved lav Temperatur. Disse danne tilsyneladende rhombiske Kombinationer af $OP \cdot \infty\bar{P}\infty \cdot \bar{P}\infty \cdot 2\bar{P}\infty \cdot \bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty$ fundet i 5 Maalinger paa 3 Krystaller = 120° til $120^\circ,5$; $2\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty$ i 4 Maalinger paa 3 Krystaller = $139^\circ,5$ til 140° ; $\bar{P}\infty : 2\bar{P}\infty = 160^\circ$ til 161° . I Reglen ere Kry-

stallerne ganske uigjennemsigtige. Meget tynde Exemplarer vise det optiske Forhold:
 || mørkebrun, + uigjennemsigtig.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse:

0 g ,4432 gav 0,4583 Jodsølv = 55,88 Proc. Jod.

0,4555 forbrugte til Affarvning 14 g ,04 Natriumhyposulfit, hvoraf 76 g ,9 = 1 g Jod, hvilket svarer til 40,1 Proc. friere Jod.

1,2542 behandlede med Svovlbrinte som til Svovlsyrebestemmelse. Filtratet fra Svovl inddampedes betydelig paa Vandbad og fældedes med svagt Ammon. Filtratet fra det udskilte Cinchonin inddampedes, gjordes surt med Eddikesyre og fældedes med Chlorcalcium. Calciumoxalatet gav ved Hvidglødning 0 g ,0448 Kalk = 5,74 Proc. Oxalsyre.

Krystallerne af en ældre Fremstilling, hvor det anvendte Forhold mellem Bestanddelene ikke er blevet noteret, men som utvivlsomt have bestaaet af ganske samme Forbindelse, have givet følgende Resultater:

0,3087 gav 0,3210 Jodsølv = 55,69 Proc. Jod.

0,3435 forbrugte til Affarvning 10,6 Ccm. $\frac{2}{10}$ normalt Natriumhyposulfit, svarende til 39,2 Proc. frit Jod.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:	
$4\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	1232	38,57		
$2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	180	5,64	5,74	
4H	4	0,12		
14J	1778	55,67	55,88	55,69

$4\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, $2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 4HJ, J_{10} 3194 100,00

Frit Jod. Theori: 39,76. Fundet 40,1. 39,2.

Den rationelle Formel maa antages at være:



Det ved Oxalsyrebestemmelsen udskilte Cinchonin var ikke opløseligt i Æther og gav med Lethed glimrende Blade af Cinchonintrijodid. — Perjodidoxalatet farver næppe Svovlkulstof, selv ved Kogning. Rystes den vinaandige Opløsning med Kvægsølv, dannes Kvægsølvjodure. Filtratet fra dette giver ved Afkøling kun lidet, ved Inddampning ved lav Temperatur mere Kvægsølvjodiddobbelt salt i Form af lysegule, utydelige, afrundede Korn, der selv under Mikroskopet kun vise Spor af krystallinsk Struktur.

Cinchonidinperjodidoxalat, $2C_{20}H_{24}N_2O$, $C_2H_2O_4$, $2HJ$, J_4 .

Opløses Bestanddelene i de beregnede Forhold i varm Vinaand, saa udkrystallisere ved Afkøling tynde Naale, der i Masse vise sig rødbrune. De kunne uforandret omkrystalliseres. De virke kraftigt paa plansat Lys: || gul til brun, efter Tykkelsen, + brun til uigjennemsigtig. Forbindelsen er tungtopløselig i kold, langt lettere opløselig i varm Vinaand.

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Salt gav følgende Resultater:

0^g,4979 gav 0,4712 Jodsølv = 51,23 Proc. Jod.

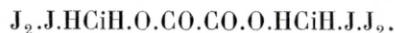
0,8280 gav paa samme Maade som ved den foregaaende Forbindelse 0,0321 brændt Kalk = 6,23 Proc. Oxalsyre.

0,4432 forbrugte til Affarvning 12^g,00 Natriumhyposulfit, hvoraf 77^s = 1^s Jod, hvilket svarer til 35,2 Proc. frit Jod.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:	
$2C_{20}H_{24}N_2O$	616	41,90		
$C_2H_2O_4$	90	6,12	6,23	
2H	2	0,14		
2J	254	17,28	} 51,23	
4J	508	34,56		35,2

$2C_{20}H_{24}N_2O$, $C_2H_2O_4$, $2HJ$, J_4 1470 100,00

Den rationelle Formel maa antages at være:



Det ved Oxalsyrebestemmelsen udskilte Cinchonidin viste alle dette Alkaloids Egenskaber, specielt gav det meget smukt det karakteristiske Tartrat. — Den varme, vinaandige Opløsning af Perjodidoxalatet giver ved Rystning med Kvægsølv intet Spor af Kvægsølvjodure, men affarves fuldstændigt under Dannelse af et Kvægsølvjodiddobbeltsalt, der først krystalliserer, naar Vædsken er næsten fuldkommen afkølet, men da rigeligt i kost-, fjer- og negformede Grupper af fine, gullig hvide Naale.

Methylchininperjodidoxalater.

Skjønt de Iagttagelser, jeg har gjort med Hensyn til Fremstilling af saadanne Forbindelser ere temmelig tarvelige, vil jeg dog meddele dem, da de mulig kunne være til Nytte for dem, der senere ville undersøge dette Æmne. Opløses Methylchinintriiodid i varm Vinaand og tilsættes 1 Mol. normal Oxalsyre, saa faaes ved Afkøling blanke, næsten sorte, uigjennemsigtige Prismer, der synes at have Sammensætningen:



0^g,7334 gav nemlig 0,0460 brændt Kalk, og
0,3057 forbrugte til Affarvning 8^g,575 Natriumhyposulfit, hvoraf 76^g,9 = 1^g Jod.

Theori:	Fundet:
10,30 Proc. C ₂ H ₂ O ₄	10,1
36,35 — frit Jod	36,5

Men da disse Krystaller ved Henstand over Svovlsyre ved sædvanlig Temperatur delvis holde sig uforandrede, delvis blive matte og brunlige, ere de næppe nogen ublandet Forbindelse. Moderluden giver ved Tilsætning af Jodtinktur og Henstand diamantglindsende sorte Prismer, som det synes, af Formlen



0^g,4237 gav nemlig 0,4246 Jodsølv, og
0,3027 forbrugte til Affarvning 9^g,35 Natriumhyposulfit, hvoraf 76^g,9 = 1^g Jod.

Theori:	Fundet:
54,22 Proc. Jod	54,15
40,66 — frit Jod	40,2

Jeg har da forsøgt at fremstille denne Forbindelse af de beregnede Mængder Methylchininjodid, Oxalsyre og Jod. Herved fik jeg imidlertid først sorte, blanke, men utydeligt udviklede Prismer. Af disse forbrugte:

0^g,4140 til Affarvning 13^g,92 Natriumhyposulfit, hvoraf 76^g,9 = 1^g Jod.

Theori for $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J, 2C_2H_2O_4, J_7$: 44,42 Proc. frit Jod. Fundet 43,9.

Ved Omkrystallisation fik jeg bedre udviklede, blanke, sorte Prismer, som dog indeholdt mere Jod end Formlen $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J, 2C_2H_2O_4, J_6$ kræver:

0^g,4389 forbrugte nemlig til Affarvning 14^g,305 af det nævnte Natriumhyposulfit.

0^g,3457 — — — — — 11^g,22 — — — — —

0^g,8450 gav 0,0493 brændt Kalk.

Theori for $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J, 2C_2H_2O_4, J_6$:	Fundet:
40,66 Proc. frit Jod.	42,4 42,2
9,61 — Oxalsyre.	9,38

Efter disse Resultater kan det ansees for vist, at der eksisterer flere forskjellige Methylchininoxalater, som imidlertid maa ligne hinanden meget i fysiske Egenskaber og Opløselighedsforhold.

Cinchonidinperjodidtartrat, $2C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6, HJ, J_2$.

Til Fremstilling af denne Forbindelse maa man opløse 1 Mol. Cinchonidin i mindst 2 Mol. normal Vinsyre, 1 Mol. Jodbrinte og omtr. 100 Ccm. Vinaand paa 93 Proc. T. og til den varme Vædske sætte Opløsningen af 1 At. Jod i Vinaand. Ved Henstand udkry-

stallisere da smukke, temmelig tynde, men ofte centimeterlange, diamantglindsende, rødbrune Prismer, der under Mikroskopet vise sig stærkt sribede parallelt med Længdeaxen, og hvis Ender ere utydeligt modificerede af flade Domer. De vise sig i gennemfaldende plansat Lys i en Retning lysegule, i den derpaa lodrette mørkt rødbrune, men i intet af disse Tilfælde ligger Prismernes Længdeaxe parallelt med Polarisationsplanet.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

- 1 Fremst. 0^g,4345 gav 0,2659 Jodsølv = 33,07 Proc. Jod.
 0,5716 forbrugte til Affarvning 9^g,65 Natriumhyposulfit, hvoraf 77^g = 1^g Jod, hvilket svarer til 21,95 Proc. friere Jod.
- 2 Fremst. 0,2310 gav 0,3865 Kulsyre og 0,1008 Vand = 45,68 Pr. Kulstof og 4,85 Pr. Brint.
 0,3495 forbrugte til Affarvning 5^g,945 af ovennævnte Natriumhyposulfit, hvilket svarer til 22,1 Proc. frit Jod.

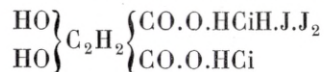
Over Svovlsyre:		Theori:	Fundet:
44 C	528	45,99	45,68
55 H	55	4,79	4,85
4 N	56	4,88	
8 O	128	11,15	
3 J	381	33,19	33,07

2 C₂₀H₂₄N₂O, C₄H₆O₆, HJ, J₂ 1148 100,00

Theori: 22,13 Proc. frit Jod. Fundet: 21,95 22,1

Efter Sønderdeling af Forbindelsen med Svovlbrintevand, Bortkogning af Svovlbrinten og Filtrering fra udskilt Svovl vindes med Lethed ved Inddampning, Opvarmning med surt Kaliumkarbonat, Udvaskning og Tørring af det udskilte Alkaloid, 80 til 85 Proc. af det Cinchonidin, Forbindelsen indeholder, med alle dettes karakteristiske Egenskaber. Ved Inddampning af det med Eddikesyre overmættede Filtrat og Fældning med Vinaand kan ligeledes omtr. 80 Proc. af Forbindelsens Vinsyre faaes i Form af Vinsten.

Forbindelsens rationelle Formel maa derfor antages at være:



Forbindelsen farver ikke Svovlkulstof, Chloroform eller Æther, hverken i Kulden eller ved Kogning. Ved Rystning af den varme, vinaandige Opløsning med Kvægsølv afarves den uden Dannelse af Kvægsølvjodure. Filtratet afsætter ved Henstand klare, farveløse Prismer, hvis Ender ere modificerede af flade Domer. Disse bestaa dog ikke af et Kvægsølvjodiddobbeltsalt, men af vinsurt Cinchonidin. Derimod giver Filtratet herfra ved Afdampning ved lav Temperatur et Kvægsølvjodiddobbeltsalt i Form af en ukrystallinsk, gummilignende, gul Masse. Selve Perjodidet kan ikke omkrystalliseres uforandret af kogende

Vinaand; der udskilles først vinsurt Cinchonidin, derpaa brune Prismes, sandsynligvis af et andet Perjodid.

Chininperjodidchlorhydrat, $3C_{20}H_{24}N_2O_2, 6HCl, 4HJ, J_{10}$.

Naar man opvarmer rent og navnlig ogsaa svovlsyrefrit Chinin med et betydeligt Overskud af svag Saltsyre og med Vinaand og til Opløsningen sætter 4 At. Jod (paa 1 Mol. Chinin) i varm vinaandig Opløsning, saa udkrystalliserer snart dette Perjodid i Form af sortegrønne, flade, metalglindsende Naale, der vaskes med svag Vinaand. Den sædvanlig stærkt farvede Moderlud udskiller ved Fortynding med Vaskevædsken og 24 Timers Henstand en ny, temmelig anselig Portion af samme Forbindelse. Naalene ere sædvanlig rektangulære. Jævnlig optræder ogsaa $\bar{P}\infty$, dog næsten altid partielt udviklet, saa at Prismene blive begrændsede af Parallelogrammer. I Reglen ere Randene ikke særdeles skarpe. I 7 Maalinger paa 5 Krystaller har jeg fundet $\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 120^\circ$ til $120^\circ,5$. De virke særdeles kraftigt paa plansat Lys: \parallel brun, ved tynde Blade lys brungul, + uigjen-nemsigtig.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

1 Fremst. 0 $\frac{5}{100}$,5905 gav 0,8083 Chlor- + Jodsølv og ved Glødning af denne Blanding i Chlor 0,5535 Chlorsølv eller 136,88 Proc. Chlor- + Jodsølv og 93,73 Proc. Chlorsølv.

0,5890 - 0,8023 Chlor- + Jodsølv og efter Glødning af denne Blanding i en tør Chlorstrøm 0,5482 Chlorsølv, altsaa 136,22 Proc. Chlor- + Jodsølv og 93,10 Proc. Chlorsølv.

2 Fremst. 0,7123 - 0,9643 Chlor- + Jodsølv og som ovenfor 0,6695 Chlorsølv = 136,81 Proc. Chlor- + Jodsølv og 93,99 Proc. Chlorsølv.

1,2103 opløste ved Digestion med Vinaand og Thalliumjodure saare let 0,6812 af dette Salt = 5,06 Mol. paa 1 Mol. Perjodid.

Præparat af Moderluden fra 2den Fremstilling: 0,4905 gav 0,6712 Chlor- + Jodsølv og 0,4599 Chlorsølv = 136,84 Proc. Chlor- + Jodsølv og 93,76 Proc. Chlorsølv.

0,7588 opløste paa samme Maade som ovenfor 0,4183 Thalliumjodure eller 4,96 Mol. af dette Salt paa 1 Mol. Perjodid.

Til de følgende Analyser benyttedes det blandede Produkt fra 1ste og 2den Fremstilling.

0,6635 opløstes let i 60 Ccm. kold Vinaand og affarvedes ved 23 $\frac{1}{100}$,01 Natriumhyposulfit, hvoraf 80 $\frac{1}{100}$,8 = 1 $\frac{1}{100}$ Jod, hvilket svarer til 42,9 Proc. frit Jod. Men Vædsken farvedes hurtigt igjen; den affarvedes da paa ny,

og paa denne Maade forbrugtes i Løbet af nogle Dage fremdeles 8 $\frac{1}{2}$,66 Natriumhyposulfitopløsning, i alt altsaa 31 $\frac{1}{2}$,67, svarende til 59,1 Proc. Jod eller hele den Jodmængde, Forbindelsen indeholder. Siden farvedes Vædsken yderst langsomt, saaledes som det er Tilfældet med næsten alle disse Forbindelser, saa at den efter 4 Døgn's yderligere Henstand kun behøvede et Par Draaber Natriumhyposulfitopløsning til Affarvning.

0,4767 forbrugte paa samme Maade strax 15 $\frac{1}{2}$,815 Natriumhyposulfit, hvoraf 76 $\frac{1}{2}$,9 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod, hvilket svarer til 43,1 Proc. frit Jod. Forsøget varede fra Stofets Behandling med Vinaand kun 5 Minutter, og i de følgende 10 Min. var ingen Farvning af Vædsken kjendelig. Efter 3 Dages Forløb, i hvilke Flasken jævnlig blev rystet og aabnet, forbrugtes endnu 5 $\frac{1}{2}$,785 Natriumhyposulfit, i alt altsaa 21 $\frac{1}{2}$,6 = 58,9 Proc. Jod; efter 24 Timer til kun 1 Draabe.

0,5857 opløstes i 60 Ccm. kold Vinaand. Efter Tilsætning af et lille Overskud af Natriumhyposulfit og 6 Dages Henstand under jævnlig Omrystning og Aabning af Flasken titreredes tilbage med en Jodopløsning af bekjendt Styrke. Det viste sig da, at der i Virkeligheden var forbrugt 26 $\frac{1}{2}$,68 Natriumhyposulfitopløsning (hvoraf 76 $\frac{1}{2}$,9 = 1 $\frac{1}{2}$ Jod), svarende til 59,5 Proc. Jod.

	Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:		
			Middeltal.		
3C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	972	32,70			
10H	10	0,33			
6Cl	213	7,17	7,48		
4J	508	17,08	59,74	42,9	43,1
10J	1270	42,72			

3C₂₀H₂₄N₂O₂, 6HCl, 4HJ, J₁₀ 2973 100,00

Theori: 5 Mol. Thalliumjodure. Fundet: 5,06 4,96.

Det synes vanskeligt at give en rationel Formel for denne Forbindelse uden enten at antage, at et Chlormolekule ogsaa kan optræde som et polyvalent Radikal, en Opfattelse, for hvilken jo Existensen af de talrige Dobbeltchlorider ogsaa synes at tale, eller at antage, at denne Forbindelses atomistiske Struktur afviger fra alle de i det foregaaende beskrevne Forbindelsers, med hvilke den dog i alle Henseender viser den største Lighed. — At den indeholder Chinin i uforandret Tilstand, har jeg paa sædvanlig Maade overbevist mig om.

Chininperjodidchlorhydrat opløses let, selv i kold Vinaand, meget let i varm. Den mættede varme Opløsning er fuldkommen uigjennemsigtig i et Lag af 0,8 Cm. Ved Afkøling eller Fortynding med lidt Vand udkrystalliserer Forbindelsen uforandret. Det rene Salt far-

ver ikke Svovlkulstof i Kulden, eller dog næppe synligt, ved Kogning tydeligt, om end ikke stærkt. Æther farves ikke i Kulden og selv ved Kogning yderst svagt. — Den vinaandige Opløsning affarves ved de sædvanlige Reduktionsmidler; ved Rystning med Kvægsølv under Dannelse af meget Kvægsølvjodure. Filtratet herfra giver ved frivillig Fordampning et Kvægsølvjodiddobbeltsalt som en gul, amorf, gummilignende Masse. I samme Form, kun mørkere farvet, optræder Thalliumjodiddobbeltsaltet.

Purpureokoboltperjodidchloridsulfat.

I den berømte Afhandling, hvorved Gibbs og Genth i saa høj Grad fuldstændiggjorde vort Kjendskab til de ammoniakalske Koboltforbindelser, beskrive de ogsaa¹⁾ et Salt, som de kalde «Acid sulphate of purpureocobalt». Fremstillingsmaaden er meget simpel. Den bestaaer i at sammenrøre Purpureokoboltchlorid med koncentreret Svovlsyre til en tyk Dej og efter Henstand, til Chlorbrinteudviklingen er ophørt, at fortynde med to Rumfang Vand. Ved nogle Timers Henstand af den saaledes dannede Opløsning faaes da Saltet udskilt som violetrøde Krystaller. Disse ere, efter Vaskning med en ringe Mængde koldt Vand, «usually free from chlorine». Idet jeg gik frem ganske efter denne Forskrift, fandt jeg tilsyneladende Gibbs og Genth's Angivelser fuldkommen bekræftede. Opløsningen af Krystallerne i koldt Vand gav intet Bundfald med Sølvnitrat, og jeg benyttede dem til Fremstilling af et Perjodidsulfat. Det viste sig imidlertid, at naar jeg beregnede den i denne Forbindelse fundne Koboltmængde som Radikalet $10\text{NH}_3, \text{Co}_2$, Baryumsulfatet som SO_4 og Sølvbundfaldet som Jod, saa fandt jeg, og det gjentagne Gange, Summen af Procenttallene = 119 til 120 istedetfor 100. Den eneste Maade, hvorpaa jeg kunde forklare mig dette, var, at det Bundfald, jeg betragtede som rent Jodsølv, maatte indeholde en betydelig Mængde Chlorsølv, og ved Glødning i tør Chlor viste det sig i Virkeligheden, at det paa 3 At. Jod indeholdt 2 At. Chlor. Nu passede Procenttallene sammen, beregnede paa den anførte Maade, men det fremgik da ogsaa med Sikkerhed heraf, at det Salt, jeg havde betragtet som chlorfrit, maatte indeholde en betydelig Mængde Chlor. Dette er ogsaa Tilfældet; det var kun Opløsningen i koldt Vand, der ikke fældedes af Sølvnitrat; ved Kogning udskiltes rigeligt Chlorsølv, dog ikke ganske fuldstændigt, hvad der jo er Tilfældet med mange chlorholdige Salte af Metalammoniakforbindelser. Gibbs og Genth have imidlertid ikke fundet Chlor i deres Salt. Ogsaa i andre Henseender adskiller mit Salt sig fra deres. Men jeg har aldrig, skjønt jeg har varieret Forholdene paa forskjellig Maade, opnaaet at faa en chlorfri Forbindelse. Jeg tør ikke benægte, at en saadan kan dannes, men der

¹⁾ Silliman Amer. J. of Science, 2 Serie, 23, 321.

hører vistnok særegne Betingelser til, som Gibbs og Genth have overset; thi gaaer man frem aldeles, som de foreskrive, faaes bestandigt det chlorholdige Salt. De sidste nedenfor meddelte Analyser ere udførte med et Præparat, der var tilberedt med Anvendelse af det firdobbelte af den Mængde konc. Svovlsyre, der theoretisk er nødvendig til at omdanne Purpurekoboltchlorid til Gibbs og Genth's sure Sulfat, og hvortil Massen først blev opløst i Vand efter at have henstaaet mere end 14 Dage over fast Kalihydrat.

Det chlorholdige Salt, som i Betragtning af, at Sølvsalte ikke efterwise Tilstedeværelse af Chlor deri ved sædvanlig Temperatur, kunde kaldes surt Chloropurpurekoboltsulfat, danner smukt karmoisinrøde Prismer, som efter Vaskning med saa lidt Vand som muligt og Presning mellem Filtrerpapir, allerede afgive Vand ved sædvanlig Temperatur i almindelig Luft og endnu hurtigere over Svovlsyre. De blive herved matte og faa omtrent samme Farve som Purpurekoboltchlorid i smaa Krystaller.

Analysen af det over Svovlsyre tørrede Salt gav følgende Resultater:

1 Fremst. 0^g,5243 gav ved Kogning med Natron, til Ammoniakudviklingen var ophørt, 0^g,1281 Koboltmellemilte, Co_6O_7 , eller 18,59 Proc. Kobolt. Filtratet gav 0,2332 Chlorsølv = 11,02 Proc. Chlor.

0,5984 - efter Glødning, Befugtning med Salpetersyre og Svovlsyre, forsigtig Afdampning og svag Glødning 0,2821 normalt, vandfrit Koboltsulfat, der var fuldstændig opløseligt i Vand. Dette svarer til 17,92 Proc. Kobolt. Denne Bestemmelse er selvfølgelig langt nøjagtigere end den, hvori Kobolt er bestemt som Koboltmellemilte, Co_6O_7 . Denne Formel for Glødningsresten er nemlig ikke fuldstændig sikker, skjønt den har givet Krok¹⁾ ret gode Resultater, om end gennemgaaende for høje, hvilket vel tildels har sin Grund i, at det ikke er muligt at vaske det sorte Kobolthydrat fuldstændig frit for Natron (efter Glødning har jeg derfor udtrukket Iltet med Vand), men især i, at Glas- og Porcellænskar angribes ved Kogning med Natron.

2 Fremst. (sml. ovenfor). 0,7627 gav 0,3335 Chlorsølv = 10,82 Proc. Chlor.

0,6614 gav 0,7168 Baryumsulfat = 37,21 Proc. Svovlsyreanhydrid og 0,1613 Koboltmellemilte, Co_6O_7 , = 18,53 Proc. Kobolt.

1,1232 frisk fremstillede og pressede Krystaller tabte ved Henstand over Svovlsyre til konstant Vægt 0^g,0636 eller 5,66 Proc. Vand.

¹⁾ Acta Universit. Lundens. 1870.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:		
10N 140	21,57			
32H 32	4,93			
2 Co 118	18,18	18,58	17,92	18,53
2 Cl 71	10,94	11,02		10,82
3 SO ₃ 240	36,98			37,21
3 O 48	7,40			
<hr/>				
Cl ₂ .(10NH ₃ , Co ₂).O ₂ .SO ₂ O ₂ .(SO ₂). ₂ (OH) ₂	649	100,00		

Det frisk fremstillede Salt indeholder desuden 2 Mol. Krystalvand (Theori: 5,55, fundet 5,66 Proc.).

Det tørre Salt er tungt eller rettere langsomt opløseligt i koldt Vand, let i varmt (dog næppe uden Forandring) og let i svag Svovlsyre. Gibbs og Genth's Salt er let opløseligt i Vand. De omtale aldeles ikke, at deres Salt forvittrer i almindelig eller tør Luft. Den vandige Opløsning af mit Salt reagerer sur, men uddriver ikke, saaledes som Gibbs og Genth's Salt, Kulsyre af Natriumkarbonatopløsning. Den fældes ikke af Ammoniumoxalat, og, tilberedt i Kulden, heller ikke af Sølvnitrat, først ved Kogning udskilles Chlor-sølv. Sættes Overskud af svag Saltsyre til den vandige Opløsning, saa udskilles strax og rigeligt Purpureokoboltchlorid, og den ovenstaaende Vædske er næsten farveløs, medens den, før Saltsyren blev tilsat, var dybt karmoisinrød. Der kan derfor aldeles ingen Tvivl være om, at Forbindelsen er et Purpureosalt. Forsøger man at omkrystallisere Saltet ved at opløse det i varmt Vand og lade Opløsningen fordampe ved almindelig Temperatur over Svovlsyre, saa dannes, hvad ogsaa Gibbs og Genth fandt for deres Salt, Rosekobolt-sulfat, frit for Chlor. Dette giver først ved Kogning med Saltsyre Purpureokoboltchlorid.

Af den nys beskrevne Forbindelse faaes let et blandet Perjodid, naar man opløser Chloropurpureosulfat i svag Svovlsyre under svag Opvarmning og ved omtrent 45° fælder med en til samme Temperatur opvarmet Opløsning af Jod i Jodbrinte, lader det hele staa hen 24 Timer, vasker med kold, svag Vinaand (40 Proc. T.) saa hurtigt som muligt, presser mellem Papir og tørrer over Svovlsyre. Ogsaa af Moderluden fra Chloropurpureosulfat faaes let samme Perjodid. Simplest vindes det dog ved at opløse Purpureokoboltchlorid i varm, svag Svovlsyre, eller i en varm Opløsning af Natriumsulfat (2 Mol. paa 1 Mol. Purpureochlorid) og svag Svovlsyre og fælde de saaledes vundne Opløsninger ved omtr. 50° med den beregnede Mængde Jod i Jodkalium. Bundfaldet vaskes ved Dekanthenation med koldt Vand, presses og tørres over Svovlsyre.

Forbindelsen danner temmelig store, mørkt olivengrønne, metalglindsende Blade. Sædvanlig ere de rektangulære, sjældnere ere Enderne modificerede og da utydeligt. De

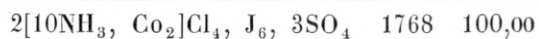
virke særdeles kraftigt paa plansat Lys: || ganske lys, olivengraaligbrunlig i tynde, mere olivenbrunlig i tykkere Blade, + uigjennemsigtig.

Analysen af den over Svovlsyre tørrede Forbindelse gav følgende Resultater:

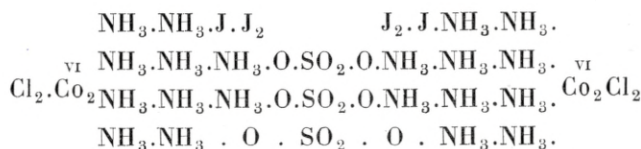
- 1 Fremst. Af de rene Krystaller af Chloropurpleokoboltsulfat. 0,7113 blev overhældt med Vand. Ved Tilsætning af nogle Draaber Svovlsyringvand og Henstand opløstes det hele til en smukt rød Vædske. Denne gav ved Kogning med Natron Koboltmellemilte, og Filtratet herfra paa sædvanlig Maade 0,8087 Chlor- + Jodsølv, som ved Glødning i Chlor omdannedes til 0,5851 Chlorsølv = 8,28 Proc. Chlor og 43,04 Proc. Jod.
0,8430 blev indtørret med Natriumcarbonat i en Platindigel, glødet og udtrukket med Vand. Opløsningen gav efter Kogning med Saltsyre 0,3310 Baryumsulfat = 13,48 Proc. Svovlsyreanhydrid. Resten gav 0,1521 Koboltmellemilte, Co_6O_7 , = 13,71 Proc. Kobolt.
- 2 Fremst. Af Moderluden fra Chloropurpleokoboltsulfat. 0,5896 gav paa samme Maade som ovenfor 0,6649 Chlor- + Jodsølv og 0,4826 Chlorsølv = 8,22 Proc. Chlor og 42,91 Proc. Jod.
0,7380 gav efter Glødning, Befugtning med Salpetersyre og Svovlsyre og gjentagen svag Glødning 0,2621 vandfrit neutralt Koboltsulfat = 13,52 Proc. Kobolt.
- 3 Fremst. Af den Vædske, der ved Afkøling og Henstand giver Chloropurpleokoboltsulfat (sml. ovenfor). 0,5092 gav 0,1958 Baryumsulfat = 13,20 Proc. Svovlsyreanhydrid og 0,0926 Koboltmellemilte, Co_6O_7 , = 13,82 Proc. Kobolt.
0,3998 gav 0,1410 Koboltsulfat = 13,42 Proc. Kobolt.
0,4966 gav 0,0894 Koboltmellemilte, Co_6O_7 , = 13,67 Proc. Kobolt og paa sædvanlig Maade 0,5764 Chlor- + Jodsølv, som omdannedes til 0,4205 Chlorsølv α : 43,51 Proc. Jod og 8,53 Proc. Chlor.
- 4 Fremst. Af Purpleokoboltchlorid, Natriumsulfat og svag Svovlsyre. 0,6373 gav 0,2213 Koboltsulfat = 13,20 Proc. Kobolt.

At Forbindelsen er et Purpleokoboltsalt fremgaaer med Sikkerhed deraf, at man, naar man opløser den i svagt Svovlsyringvand, saaledes at dette anvendes i Underskud og der følgelig bliver Perjodid uopløst tilbage, og derpaa sætter Saltsyre til Filtratet, strax faaer Purpleokoboltchlorid udskilt, og det saa fuldstændigt, at den ovenstaaende Vædske er næsten aldeles farveløs.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:					
20NH ₃	340	19,23					
4Co	236	13,35	13,71	13,52	13,42	13,82	13,67 13,20
4Cl	142	8,03	8,28	8,22	8,53		
6J	762	43,10	43,04	42,91	43,51		
3SO ₃	240	13,57	13,48		13,30		
3O	48	2,72					



Med den theoretiske Opfattelse af Metalammoniakforbindelserne, som navnlig Blomstrand¹⁾ har gjort gjældende, vil altsaa det rationelle Udtryk for denne komplicerede Forbindelse blive:



Dette Perjodid er uopløseligt i stærk Vinaand og Æther, meget tungtopløseligt i koldt Vand med brun Farve. Baade ved sædvanlig Temperatur og ved Kogning farves Svovlulstof kun yderst svagt deraf. I den vandige Opløsning kan $\frac{2}{3}$ af Jodet eftervises ved Natriumhyposulfit.

0g,3075 opløstes ved Henstand i lukket Flaske med 250 Ccm. Vand. Vædsken farvedes blaa med Stivelseopløsning; den blaa Farve forsvandt ved Tilsætning af 6g,665 Natriumhyposulfit, hvoraf 77g = 1g Jod.

Theori:	Fundet:
28,73 Proc. friere Jod.	28,1.

Der existerer ganske sikkert en lignende Forbindelse af det platinholdige Radikal 4NH₃,Pt; den faaes ved at opløse Platodiammoniumchlorid i lidt Vand, tilsætte konc. Svovlsyre og i den endnu varme Vædske gyde Jodopløsning. Herved udskilles i Almindelighed strax noget Platindiammoniumjodid, men filtrerer man hurtigt fra dette, saa fyldes Filtratet med flere Cm. lange Naale af en lysolivengul Farve, og som virke yderst kraftigt paa plansat Lys. Det har imidlertid ikke været mig muligt at undersøge dem nøjere, fordi de yderst let sonderdeles ved Vaskning med Vand eller Vinaand, ja endog ved et Par Timers Hen-

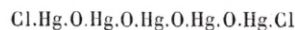
¹⁾ Chemie der Jetztzeit, 280 ff.

stand under den Vædske, hvori de ere dannede, under Udskillelse af rødbrune Blade. At den oprindelige Forbindelse indeholder Chlor, slutter jeg deraf, at rent svovlsurt Platodiamin ikke giver dette Salt, men kun den til Gros' Chlorosulfat svarende Jodforbindelse.

VI. Bidrag til Belysning af disse Forbindelsers Theori.

Acidperjodiderne indeholde ligesom de rene Perjodider deres Jod i to forskellige Former, som Jodbrinte og i en friere Form, der passende kan kaldes molekulært Jod, fordi det i væsenlig Grad har bibeholdt det frie Jods Egenskaber. Det virker nemlig paa plansat Lys som Turmalinen¹⁾; det sønderdeler Svovlbrinte under Udskillelse af Svovl, farver Vinaand brun, Stivelse blaa, omdannes ved reducerende Midler som Svovlsyring eller Natriumhyposulfit til Jodbrinte, gaaer direkte i Forbindelse med Thalliumjodure til Thalliumjodid, med Kvægsølv snart til Kvægsølvjodure, snart til Kvægsølvjodid, hvilket sidste da ligesom Thalliumjodid forener sig med Resten eller en Del af Resten af Forbindelsen til et Dobbeltsalt. Endelig virker det meget hyppigt paa Sølvnitrat ganske som frit Jod, idet der baade dannes Jodsølv og Sølvjodat. Alt dette kunde synes ypperlig at passe til den Forestilling, man saadan løselig kan danne sig om de saakaldte «fysiske» eller «molekulære» Forbindelser. Men ligesom jeg i et tidligere Arbejde har godtgjort om dette Udtryk i Almindelighed, at det ikke kan defineres og derfor savner Berettigelse i Videnskaben, saaledes skal jeg i det følgende fra en ganske anden Side vise, at disse Perjodider ikke med Skin af Grund kunne skilles fra saadanne Forbindelser, som alle Chemikere maa være enige om at tilkjende Navn af rent chemiske. Jeg skal nemlig bevise, at der gives chemiske For-

¹⁾ Naar Acidperjodiderne vise dette mærkelige Forhold i langt højere Grad end de rene Perjodider, turde dette staa i Forbindelse med deres ejendommelige atomistiske Struktur. Dette Spørgsmaal agter jeg senere at gjøre til Gjenstand for en mere omfattende Undersøgelse, hvortil jeg alt har indsamlet en Del Data. Exempelvis skal jeg kun anføre, at det brune Kvægsølvchlorid, som Millon (Ann. Chim. Phys. 3me Sér. 18, 372) fremstillede ved at sætte en kold, mættet Kvægsølvchloridopløsning til en kold Opløsning af Kaliumbikarbonat, saalænge der fremkom Bundfald, og koge Filtratet, efter mine Iagttagelser under Mikroskopet viser sig som næsten rektangulære Blade, hvis lange Sider ere svagt afrundede, og som virke meget kraftigt paa plansat Lys: || brun, + lysegul. Denne Forbindelses Strukturformel:



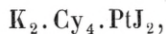
og Herapathitens:



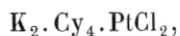
frembyde en i Øjne faldende Analogi.

bindelser, som i enhver Henseende stemme med Perjodiderne netop i de ovennævnte Egenskaber, det vil sige i dem, der ere det eneste, man kan paaberaabe sig, naar man vil kalde Perjodiderne molekulære Forbindelser. Thi at disse Jodforbindelser ikke stemme med den Theori, Tilhængerne af de molekulære Forbindelser hylde, beviser naturligvis intet.

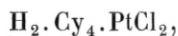
For faa Aar siden viste Blomstrand¹⁾, at Kaliumplatinocyanure forener sig direkte med 2 At. Jod til en Forbindelse,



som senere er bleven undersøgt af Holst²⁾. Jeg har dannet den ved at opløse Kaliumplatinocyanure i en ringe Mængde Vand, tilsætte en vinaandig Jodopløsning og lade Vædsken fordampe ved almindelig Temperatur over Svovlsyre. Saaledes faaes den i udmærket smukke, glindsende, brune Plader, der synes at være kvadratiske. To modstaaende Hjørner ere hyppigt afstumpede saaledes, at Siden i Kvadraten og Afstumpningskanten danne en Vinkel af 135° til 135°,5 (10 Maalinger paa 3 Krystaller). At denne Forbindelse er en ren chemisk ligger nær: vi kjende Forbindelser af divalent og tetravalent Platin, og naar Kaliumplatinocyanure forener sig med 2 At. af et elektronegativt Radikal, maa vistnok ogsaa Tilhængerne af de molekulære Forbindelser indrømme, at her foreligger en aldeles normal Overgang fra en Plato- til en Platinforbindelse. Saaledes har naturligvis Blomstrand ogsaa tydet Sagen, og han seer en yderligere Støtte for denne Opfattelse deri, at dette Salt ved Indvirkning af Chlor uden videre udskiller Jod, optager Chlor i Stedet og saaledes danner Knop og Schneidermanns bekjendte Forbindelse,



hvortil det endog er lykkedes Blomstrand at fremstille den tilsvarende Syre,



fuldstændig analog med



Ikke desto mindre har jeg fundet, at Jodet i Jodplatinidcyanurium viser alle de samme Egenskaber som det molekulære Jod i Perjodiderne. Krystallernes optiske Virkning er meget fremtrædende: || Afstumpningskanterne mørkviolet, + lysegul. Deres Jod er saa løst bundet, at de ved længere Tids Henliggen i aaben Luft afgive saa meget deraf, at de blive farveløse. De opløses i Vand med brun Farve. Opløsningen farves blaa af Stivelse, men Farven forsvinder ved Svovlsyring eller Natriumhyposulfit. Man kan paa denne Maade endog bestemme Forbindelsens Jodmængde.

0^g,3706 opløstes i Vand. Efter Tilsætning af Stivelseopløsning behøvedes til Af-farvning 11^g,68 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 77^g svarende til 1^g Jod.

Theori for $\text{K}_2 \cdot \text{Cy}_4 \cdot \text{PtJ}_2$: Fundet:

40,05 Proc. Jod.

40,2.

¹⁾ J. pr. Chem. 111, 213.

²⁾ Bidr. t. Känned. af Platinans Cyanföreningar, Lund, 1874, 27.

Den brune Opløsning af Krystallerne affarves ved Rystning med Kvægsølv under Dannelse af en meget stor Mængde Kvægsølvjodure og ved Tilledning af Svovlbrinte under Udskillelse af Svovl. Forbindelsen deler altsaa, hvad det molekulære Jod angaaer, alle Perjodidernes Egenskaber.

Endnu mere slaaende er det dog at gjenfinde disse hos saa udprægede kemiske Forbindelser som normale Salte af Platinbaserne. Ved Forsøg paa at fremstille et Acidperjodid af Platodiamin (Reisets 1ste Base) eller Platindiamin (Gros' Base) opløste jeg svovlsurt Platodiamin i et stort Overskud af svag Svovlsyre og satte til den varme Opløsning en Opløsning af Jod i vandig Jodbrinte. Herved udskiltes strax et krystallinsk, sortegrønt Bundfald, der i Vædsken viste sig metalglindsende, og hvoraf en Del opløstes ved Kogning med denne. Den næsten kogende Opløsning hældtes fra den uopløste Del (b) over i et varmt Glas, hvori da ved langsom Afkøling udskiltes temmelig store Krystaller (a), som blev vaskede med Vinaand, hvori de viste sig uopløselige. Den uopløste Rest (b) vaskedes med koldt Vand. Baade (a) og (b) viste sig imidlertid fuldstændig svovlsyrefri. Efter Tørring over Svovlsyre analyseredes de.

Af (a) gav 0 g ,3286 ved Glødning (efter Befugtning med et Par Draaber conc. Svovlsyre) 0,0826 Platin.

0 g ,4566 gav ved Behandling med Svovlsyring paa den i det foregaaende saa ofte anvendte Methode 0 g ,5546 Jodsølv.

Af (b) gav 0 g ,4795 som ovenfor 0 g ,1214 Platin.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:	
4NH ₃ 68	8,79		
Pt 198	25,58	25,14	25,33
4J 508	65,63	65,64	

[4NH₃, Pt].J₄ 774 100,00

Begge Sæt Krystaller bestod altsaa af Platindiammoniumjodid. Syren H₂J₄ har ligefrem uddrevet Svovlsyren:



Dette Forhold forklarer, hvorfor man hyppigt, naar man vil fremstille svovlsurt eller salpetersurt Jodoplatindiamin af svovlsurt eller salpetersurt Platodiamin og gammel Jodtinktur, strax faaer dannet noget Platindiammoniumjodid¹⁾. Dette hidrører nemlig ligefrem fra den Jodbrinte, en saadan Jodopløsning altid indeholder. Fremdeles følger af ovennævnte Reaktion en meget simpel Fremstillingsmaade for Platindiammoniumjodid. Denne Forbin-

¹⁾ Ved længere Tids Opvarmning af den vinaandholdige Blanding kan man faa meget betydelige Mængder af dette Salt.

delse faaes nemlig yderst let ved til en Opløsning af Platodiammoniumchlorid at sætte en vandig Opløsning af Jod i Jodkalium og ryste Blandingen. Det saaledes dannede Platindiammoniumjodid optræder i stærkt glindsende, sorte, udmærket skarpt begrændsede, rhombiske Blade paa 70—71°. I tynde Exemplarer ere de gjennemsigtige og vise en udmærket Absorptionsevne for plansat Lys: || den lange Diagonal brunlig med en violet Nuance, + uigjennemsigtig. Den gulbrune, vandige Opløsning taber Jod ved Kogning. Den farves allerede ved almindelig Temperatur blaa af en Stivelseopløsning, og Præparatet indeholdt ikke Jod i fri Tilstand, thi i fintpulveriseret Tilstand farvede det ikke Svovlkulstof. Den vandige Opløsning affarves af Svovlsyrling og Natriumhyposulfit, af Svovlbrinte under Udskillelse af Svovl, og, hvad allerede Cleve¹⁾ bemærkede, af Kvægsølv under Dannelse af Kvægsølvjodure og Platodiammoniumjodid. Det er, som man seer, ganske de samme Forhold, som karakterisere Perjodiderne.

Forholdet overfor Kvægsølv fandt jeg dog en nøjere Underkøgelse værd; jeg havde nemlig egenlig ventet mig Dannelsen af et Kvægsølvjodiddobbelsalt. Derfor gjentog jeg Forsøget under lidt andre Betingelser. Platindiammoniumjodid blev rystet med koldt Vand og Kvægsølv saa længe Vædsken vedblev at farves gul af opløst Jodid; derpaa blev Vædsken kogt længere Tid med det udskilte Kvægsølvjodure og filtreret næsten kogende. Ved Afkøling afsatte da Filtratet lange, citrongule Naale af det søgte Kvægsølvjodiddobbelsalt. Naalene vise under Mikroskopet en noget ejendommelig Bygning. De bestaa nemlig af skævt afskaarne Prismen, der ere saaledes sammenvoxede parallelt med deres Længdeaxe, at Naalene synes savtaktede. Det selvsamme Dobbeltsalt faaes meget let ved at fælde et opløst Platodiammoniums salt med Kaliumkvægsølvjodid. Det er særdeles tungtopløseligt i koldt Vand og svage Syrer og danner derfor et ypperligt Kjendetegn paa Platodiammoniumsalte, langt mere fint mærkende end Dannelsen af Platodiammonium-Platinchlorure (Magnus, grønne Salt). Det lufttørrede Salt er vandfrit. Analysen gav følgende Resultater:

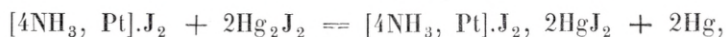
0^g,8582 af det over Svovlsyre tørrede Salt gav ved yderst forsigtig Opvarmning rigelige Dampe af Kvægsølvjodid og efterlod tilsidst 0^g,1180 Platin.

0^g,4489 blev kogt med Vand og Zink, hvorved alt Kvægsølv udskiltes. Filtratet gav 0^g,4445 Jodsølv.

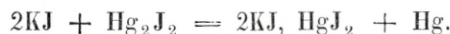
Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
4NH ₃	68	4,76
Pt	198	13,87 13,74
2Hg	400	28,01
6J	762	53,36 53,38
<hr/>		
[4NH ₃ , Pt].J ₂ , 2HgJ ₂	1428	100,00

¹⁾ Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. 3 Ser. VI. No. 5, 49.

Naar Saltet dannes af Platodiammoniumjodid og Kvægsølvjodure:



saa er denne Reaction altsaa af aldeles lignende Art som den bekendte:



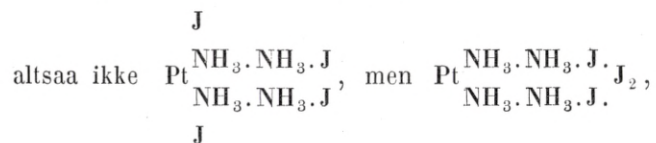
Koges Kvægsølvdobbeltsaltet med Vand, saa sønderdeles det partielt under Udskillelse af rødt Kvægsølvjodid, men Filtratet afsætter ved Afkøling gule Naale, der ikke ere til at skjelne fra det oprindelige Salt. Dette Forhold er meget ejendommeligt. Jeg var tilbøjelig til at tro, at der existerede et andet Kvægsølvdobbeltsalt med mindre Kvægsølvjodid, men det udskilte Salt havde samme Platinindhold som det oprindelige.

0g,3700 gav 0g,0448 = 13,70 Proc. Platin. Theori: 13,74.

Og desuden gav Moderluden fra det saaledes udskilte Kvægsølvdobbeltsalt ved Til sætning af Kaliumkvægsølvjodid igjen rigeligt Krystaller af Saltet. Dette dissocieres derfor ved Kogning med Vand, men selv ved flere Timers Kogning ikke fuldstændigt.

Af det her fremsatte sees, at ogsaa i denne Henseende Platindiammoniumjodid fuldstændig har Charakter af et Perjodid. Der kan nemlig ikke være Tvivl om, at naar her Kvægsølvdobbeltsaltets Dannelse foregaaer i 2 Faser, saa skyldes det ene og alene den Omstændighed, at man her er nødt til at arbejde i vandige Vædsker, medens man ved Perjodiderne kan anvende vinaandige.

I Platindiammoniumjodid have vi derfor et fuldstændigt Analogon til de rene Perjodider. Det kunde indvendes, at denne Forbindelse maaske i Grunden ikke er det, den kaldes, men et virkeligt Perjodid af Platodiammoniumjodid,



og at den af mig ovenfor angivne Fremstillingsmaade, ligesom den Omstændighed, at alt Jod udskilles med Sølvnitrat, netop peger i denne Retning. Jeg skal da gjøre opmærksom paa, at Fremstillingsmaaden ikke beviser noget hverken for den ene eller den anden Opfattelse. Cleve har saaledes dannet den selvsamme Forbindelse af salpetersurt Chloroplatindiamin (Gros' Nitrat) og Jodkalium. Med Hensyn til Indvirkningen af Sølvnitrat, er det et fra den organiske Chemi velbekendt Fænomen, at Jod langt lettere udløses af sine Forbindelser end Chlor af de tilsvarende Chlorforbindelser. Tilmed maatte der, hvis den sidste Opfattelsesmaade skulde være den rette, efter al Sandsynlighed dannes en Blanding af Jodsølv og Sølvjodat ved Sølvsaltes Indvirkning paa Saltet, men der dannes efter mine Forsøg kun Jodsølv. Endelig er det let at godtgjøre, at Platindiammoniumjodid i Virkeligheden er fuldstændig analog med den tilsvarende Chlorforbindelse, af hvilken man, som

Grimm¹⁾ har paavist, ved kortvarig Kogning med Sølvnitrat kun faaer Halvdelen af Chloret fældet. Thomsen²⁾ har saaledes vist, at Platindiammoniumchlorid ved Svovlbrinte sønderdeles under Udskillelse af Svovl og Dannelse af Platodiamoniumchlorid. Jeg kan tilføje, at man blot ved at ryste Gros' Chlorid med koldt Vand og Kvægsølv faaer dannet Kvægsølvchlorure og Platodiammoniumchlorid. Remanensen paa Filtret farves nemlig strax sort med Ammon, og Filtratet fra Kvægsølv og Kvægsølvchlorure giver med Jodkalium intet Bundfald, kun en brunlig Farve, hidrørende fra et Spor af Platindiammoniumchlorid; med Jod i Jodkalium derimod strax Platindiammoniumjodid, med Kaliumkvægsølvjodid strax og rigeligt Platodiammonium-Kvægsølvjodid og med Brintplatinchlorure strax og rigeligt Platodiammonium-Platinchlorure. Der kan derfor ingen Tvivl være om, at Platindiammoniumjodid er et fuldstændigt Analogon til Gros' Chlorid.

Endelig har jeg fundet, at Jodet i svovlsurt og salpetersurt Jodoplatindiammin viser ganske det samme Forhold som det molekylære Jod i Perjodiderne. Og om det end ved første Øjekast kunde synes ret plausibelt at opfatte Platindiammoniumjodid som et Platodiammoniumperjodid, saa er en analog Opfattelse her umulig, thi disse Forbindelser indeholde ikke, saaledes som alle Perjodider, deres Jod i to forskellige Former. Og dog virke de kraftigt absorberende paa plansat Lys. Deres vandige Opløsninger ere intensivt farvede og tabe Jod ved Opvarmning. I de kolde Opløsninger kan Jodmængden bestemmes ved Affarvning med Natriumhyposulfit.

Saaledes affarvedes 0^g,4836 svovlsurt Jodoplatindiamin ved 15^g,23 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 77^g = 1^g Jod.

Theori for $J_2 \cdot [4NH_3, Pt] \cdot O_2 \cdot SO_2$:	Fundet:
41,22 Proc. Jod.	40,9.

De kolde Opløsninger affarves ogsaa af Svovlsyring og, under Udskillelse af Svovl, af Svovlbrinte. De farves blaa af en Stivelseopløsning. De affarves ved Rystning med Kvægsølv under Dannelse af Kvægsølvjodure og svovlsurt eller salpetersurt Platodiamin, dog uden at der, selv ved Kogning, dannes noget Kvægsølvjodiddobbelt salt, hvad man her heller ikke kunde vente sig. Jeg kan tilføje, at de tilsvarende Chlorforbindelser (Gros' Nitrat og Sulfat) vise ganske de samme Forhold overfor Reduktionsmidler som Platindiammoniumchlorid.

Endnu skal jeg omtale en ny, interessant Forbindelse, der viser de samme Reaktionen. Den faaes, naar man opløser neutralt Platodiammoniumsulfat i kogende Vand, tilsætter en betydelig mindre Mængde Jodtinktur end nødvendig til Dannelsen af svovlsurt Jodoplatindiamin og strax filtrerer den koghede Vædske fra det dannede sorte Bundfald (af

1) Ann. Chem. Pharm. 99, 77.

2) Overs. over K. D. V. Selsk. Forh. for 1867. Nr. 6, 281.

Platindiammoniumjodid). Ved langsom Afkøling udskiller Filtratet da centimeterlange, rhombiske Plader af en ejendommelig brungul-violet Farvetone. De vise det optiske Forhold: \parallel en af Rhombens Sider blaaligpurpurrød, + gul til gulbrun. Ved Opvarmning knistrer Saltet meget stærkt. Det er meget tungtopløseligt i Vand med intensiv gul Farve. Opløsningen afgiver ved Kogning Jod. Den affarves af Svovlbrinte, under Udskillelse af Svovl, og af Svovlsyrning. Efter Udkogning af Svovlsyrningoverskuddet giver Vædsken med Brintplatinchlorure Platodiammonium-Platinchlorure, med Kaliumkvægsølvjodid Platodiammonium-Kvægsølvjodid: den indeholder altsaa et Platodiammoniumsalt. Den vandige Opløsning af det oprindelige Salt farves blaa af Stivelse. Ved Rystning med Kvægsølv dannes Kvægsølvjodure og svovlsurt Platodiammin.

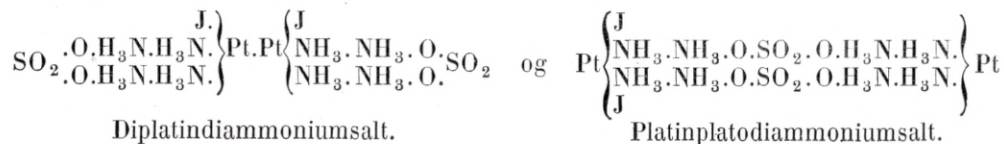
Analysen af det over Svovlsyre tørrede Salt gav følgende Resultater:

- 0 g ,4970 gav med meget forsigtig Glødning efter Befugtning med et Par Draaber koncentreret Svovlsyre 0,1998 Platin.
- 0 g ,4387 - ved Smeltning med Natriumkarbonat og Kaliumnitrat 0,1770 Platin og 0,2145 Baryumsulfat, som dog ved gjentagen Smeltning med Natriumkarbonat (for at fjerne indblandet Baryumnitrat), reduceredes til 0,2113 Baryumsulfat.
- 0 g ,2243 opløstes ved Kogning med en stor Mængde Vand og fældedes med Chlorbaryum. Saaledes fik jeg 0,1096 Baryumsulfat.
- 0 g ,3015 forbrugte til Affarvning af den kolde Opløsning i 250 Ccm. Vand: 6 g ,15 Natriumhyposulfitopløsning, hvoraf 77 g = 1 g Jod.

Over Svovlsyre:	Theori:	Fundet:
8NH ₃ 136	13,91	
2Pt 396	40,49	40,20 40,64
2J 254	25,97	26,03
2SO ₃ 160	16,36	16,78 16,54
2O 32	3,27	



Denne Forbindelse frembyder flersidig Interesse. Den er isomer med det af Cleve¹⁾ beskrevne Sulfat af Jodo-Diplatindiamin, et Salt, der danner et i Vand saa godt som uopløseligt, fyldigt, chromgult Pulver uden Spor af Krystallisation. De rationelle Formler for disse to isomere Salte ere:



¹⁾ K. Sv. Vet. Akad. Handl. 7 No. 7, 12.

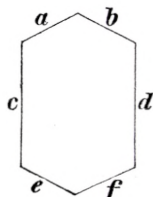
Denne Isomeri beviser, at Diplatinforbindelserne ikke kunne opfattes som Dobbeltforbindelser af Plato- og Platinforbindelser, saaledes som den ældre Theori maa antage. Og det nye Salts Egenskaber godtgjør yderligere, at der ikke lader sig drage nogen Grændse mellem Perjodiderne og strængt kemiske Forbindelser.

De Slutninger, der af de her beskrevne Kjendsgjæringer kunne drages med Hensyn til det, selv efter Blomstrands og Cleves Arbejder ingenlunde udtømte Spørgsmaal om Platinbasernes Theori, høre ikke herhen og kræve desuden forskjellige nye Undersøgelser, med hvilke jeg for Øjeblikket er beskæftiget.

T i l l æ g.

Om et eiendommeligt Forhold mellem Krystalformerne hos lavere og højere Jodider.

Forskjellige spredte Iagttagelser, jeg havde Lejlighed til at gjøre ved Undersøgelsen af de rene Perjodider, ligesom de ganske ejendommelige krystallografiske Forhold, som 1ste Række af Chininperjodidsulfaterne vise, have bragt mig til lidt nøjere at studere Forholdet mellem Krystalformerne hos Jodider og de tilsvarende Perjodider. Saa ufuldkomne som Resultaterne af dette Studium ere, have de dog en vis Interesse, da de Overensstemmelser, der i det følgende skulle paavises, som det forekommer mig, ere altfor talrige til at kunne være aldeles titfældige. De pege i alle Tilfælde i samme Retning som de af Marignac¹⁾ og V. v. Lang²⁾ udtalte Anskuelser, ifølge hvilke en overvejende Mængde af samme eller dog samme elektronegative Elementer, som to Forbindelser have fælles, kunne betinge en Isomorfi, som Forbindelserne ellers ikke skulde lade formode.



Jeg skal nu kortelig gjøre Rede for de af mig iagttagne Fakta og for større Oversigts Skyld holde mig til hosstaaende typiske Form, da det er Plader af denne eller lignende Form, jeg har maalt.

Strychninforbindelser.

1. *Jodbrintesurt Strychnin*. $ad = 90^{\circ},5$. $ad = 45^{\circ}$ til $45^{\circ},5$. Krystallerne ere fældede af en varm Opløsning af Chloridet ved Tilsætning af Jodkalium eller ved forsigtig Tilgydning af Æther til den vinaandige Opløsning.
2. *Strychnintriiodid*. $ab = 82^{\circ},50'$. $bd = 138^{\circ},35'$. Hjortdahl³⁾.
3. *Methylstrychniniodid*. $ab = 103^{\circ}$. c og d forekomme sjældent. Ved langsom Afkøling af den vandige Opløsning eller, i skarpere udviklede Former, ved forsigtig Fældning af den vinaandige Opløsning med Æther.

¹⁾ Ann. Chim. Rhys. 4me Sér. 3, 5.

²⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 55, 2 Abth. 408.

³⁾ Overs. over K. D. V. Selsk. Forh. for 1869, 137.

4. *Methylstrychninrijodid.* $ab = 105^\circ$.

5. *Æthylstrychninijodid.* $ab = 90^\circ,5$. Sjældent forekommer en anden Form, som jeg vil kalde α , hvor a og e mangle, og hvor $bc = 37^\circ,5$, $bf = 104^\circ,5$. Forbindelsen kan hverken faaes i maalelige Former ved Fældning af en fortyndet kold eller varm Opløsning af Chloridet med Jodkalium, eller ved langsom Afkøling af en varm vandig, eller ved frivillig Fordampning af en vandig eller vinaandig Opløsning; men ved forsigtig Fældning af den vinaandige Opløsning med Æther udskilles den i glimrende, skarpt begrændsede Blade.

6. *Æthylstrychninrijodid.* $ab = 105^\circ$.

7. *Amylstrychninijodid.* $ab = 102^\circ$. c og d ere sjældne, dog har jeg maalt $bd = 128^\circ,5$. Ved langsom Afkøling af en varm Opløsning af Chloridet udskilles Jodidet ved Tilsætning af Jodkalium dels i Naale, der ganske ligne den paa samme Maade dannede Æthylforbindelse, men ligesaa lidt som denne ere maalelige, dels i skarpt begrændsede Blade.

8. *Amylstrychninrijodid.* $ab = 104^\circ,5$.

9. *Amylstrychninpentajodid.* $ac = 117^\circ$. $ad = 63^\circ$ til $63^\circ,5$.

10. *Bromæthylenstrychninijodid.* Danner i Almindelighed rektangulære Plader. Dog findes jævnlig $ab = 137$ til 138° og en anden Form (α), hvor a og e ikke forekomme, men hvor $bc = 62^\circ,5$. Langt sjældnere forekommer en 3die Form (β), hvor c og d mangle, og hvor $ab = 105^\circ$, $ae = 75^\circ$ til 76° . Ved Fældning af en meget svag, varm Opløsning af Chloridet med Jodkalium og meget langsom Afkøling.

11. *Bromæthylenstrychninrijodid.* $ab = 104^\circ$ til 105° . $bd = 127^\circ,5$ til 128° .

Formerne 3, 4, 5α , 6, 7, 8, 10β og 11 ere nu øjensynlig de samme. Sættes denne Form med $ab = 105^\circ$ som $\overline{P}\infty$, bliver Formen 10 $= \frac{1}{2}\overline{P}\infty$ (ab beregnet $= 138^\circ$; fundet $= 137^\circ$ til 138°). Formen 9 og 10α bliver $\frac{2}{3}\overline{P}\infty$ (ac beregnet $= 117^\circ,6'$; fundet 117° . $ad = bc$ beregnet $= 62^\circ 54'$; fundet $= 62^\circ,5$ til $63^\circ,5$). bf i Formerne 1 og 5 blive $= \frac{4}{3}\overline{P}\infty$ (ab beregnet $= 88^\circ,42'$; fundet $= 90^\circ,5$). ab i Formen 2 bliver $\frac{2}{3}\overline{P}\infty$ (ab beregnet $81^\circ,58'$; fundet $= 82^\circ,50'$).

Jeg indrømmer villigt, at Indførelsen af saadanne Koefficienter ofte er noget uveleg, men jeg troer tillige, at her særegne Grunde tale for Forbindelsernes Isomorfi. For det første ere Jodbrinte- og Jodæthylstrychnin isomorfe, det bliver da sandsynligt, at ogsaa det mellemliggende Jodmethylstrychnin er isomorft med dem. (Paa den anden Side ere Jodmethyl- og Jodamylstrychnin isomorfe, og det bliver da ligeledes sandsynligt, at den mellemliggende Jodæthylforbindelse har samme Form. Dernæst ere Amyl-, Æthyl- og Methylstrychninrijodid isomorfe, og der synes da ingen Grund til at Rækken ikke skulde fortsættes med Strychninrijodid, især da vi i Monojodidernes Række finde Jodæthylstrychnin fuldstændig isomorft med Jodbrintestrychnin. Endelig finde vi hos en og selvsamme Forbindelse, Bromæthylenstrychninijodid de samme Former, som findes baade hos Amylstrychnintri- og Pentajodid. Disse to sidste synes derfor at maatte være isomorfe indbyrdes.

Brucinformbindelser.

1. *Jodbrintesurt Brucin.* $ab = 96$. Ved Fældning af Chloridet med Jodkalium og Henstand.

2. *Brucintrijodid.* $ab = 44^{\circ}28'$. $bd = 157^{\circ}36'$. $bf = 135^{\circ}12'$. Hjortdahl, som har maalt denne Forbindelse, betragter ab som et vertikalt Prisme, hvad der i denne Sammenhæng aabenbart er uden Betydning.

3. *Methylbrucinjodid.* $ab = 97^{\circ}$ til 98° . $bd = 131^{\circ}$ til $131^{\circ},5$. Jævnlig forekommer ogsaa en anden Form (α) hvor b og e mangle, og som har $ad = 65^{\circ},5$ til 66° . Ogsaa træffes begge paa samme Plads, saa at de to Linier a danne en Vinkel $= 164^{\circ}$ med hinanden. Udskilles, naar den kolde Opløsning af Chloridet blandes med Jodkalium, efter kort Tids Henstand i store, tynde Blade.

4. *Methylbrucintrijodid.* $ab = 101^{\circ}$.

5. *Æthylbrucinjodid.* $ab = 96^{\circ}$. Fremstilles som Methylforbindelsen.

6. *Æthylbrucint ijodid* er det ikke lykkedes mig at fremstille i maalelige Krystaller.

7. *Amylbrucinjodid.* $ab = 98^{\circ},5$. $bd = 130^{\circ},5$. Fremstillet ved at fælde Chloridet med Jodkalium, opløse Bundfaldet ved Opvarmning og lade Vædsken langsomt afkøles, optræder Saltet i udmærket skarpt begrænsede Blade, der i Form ikke ere til at skjelne fra Trijodidet.

8. *Amylbrucintrijodid.* $ab = 101^{\circ},5$. $ad = 50^{\circ},5$. $ac = 130^{\circ}$. Det er den fuldstændige Lighed mellem disse Former og Jodidets, der have bragt mig til at gjentage Maalingen af Trijodidet. I Reglen ere nemlig hos denne Forbindelse b og e meget smaa og derfor vanskelige at maale. Jeg havde tidligere¹⁾ fundet $ab = 98^{\circ}$, $ac = 129^{\circ}$, $bd = 133^{\circ}$, hvilket syntes at antyde en monoklinisk Form, men ved længere Søgen har jeg fundet Blade, hvor a og b , e og f vare nogenlunde i Ligevægt, og disse have bibragt mig den Overbevisning, at Trijodidet er rhombisk.

9. *Allylbrucinjodid.* $ab = 99^{\circ}$. $bd = 130^{\circ}$ til 131° .

10. *Allylbrucintrijodid.* $ab = 100^{\circ}$. $bd = 130^{\circ}$.

Formerne 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10 ere aabenbart ganske de samme, idet Vinklerne med meget jævne Omgange variere mellem 96° og $101^{\circ},5$. Betragtes $ab = 101^{\circ}$ (Middeltallet for Trijodiderne) som $\overline{P\infty}$, saa bliver bf i Formen $2 \frac{1}{2}\overline{P\infty}$ (beregnet $= 135^{\circ}12'$; fundet $= 135^{\circ}12'$). Betragtes $ab = 97^{\circ}$ (Middeltallet for Monojodiderne) som $\overline{P\infty}$, saa bliver Formen $3\alpha = \frac{1}{2}\overline{P\infty} \cdot \infty\overline{P\infty}$ (beregnet $= 66^{\circ}8'$; fundet $= 65^{\circ},5$ til 66°). Ogsaa her bestyrkes denne Opfattelse ved, at Amyl- og Methylbrucintrijodid ere isomorfe. Det bliver nemlig da sandsynligt, at ogsaa selve Brucintrijodidet har samme Form, saa meget mere som Monojodiderne af disse Baser ere isomorfe.

¹⁾ Overjodider af Alkaloiderne, 60.

Cinchoninforbindelser.

1. *Methylcinchoninjodid*. $ab = 100^{\circ},5$ til 101° . $bd = 129^{\circ}$ til 130° . Fældes, naar man sætter Jodkalium til en varm, temmelig svag Opløsning af Chloridet, ved Afkøling og Henstand i glimrende Blade.

2. *Methylcinchonintrijodid*. $ab = 98^{\circ}$. $bd = 131^{\circ}$. Disse to ere tydelig nok isomorfe.

Chininforbindelser.

1. *Methylchininjodid*. $ab = 134^{\circ},5$. Fremstillet som Cinchoninforbindelsen.

2. *Methylchinintrijodid*. $ab = 134^{\circ}$. Hjortdahl, som har maalt denne Forbindelse, opstiller ab som et vertikalt Prisme.

3. *Æthylchininjodid*. $ab = 135^{\circ}$. Fremstillet som Methylcinchoninjodid.

4. *Æthylchinintrijodid*. $ab = 133^{\circ}55'$. Hjortdahl, som har maalt denne Forbindelse, opstiller Formen som et vertikalt Prisme.

Ogsaa her er Isomorfin tydelig.

Chinidinforbindelser.

1. *Methylchinidinjodid*. $ab = 137^{\circ}$. $bd = 111^{\circ}$ til 112° . Fremstillet som Cinchoninforbindelsen.

2. *Methylchinidintrijodid*. $ab = 98^{\circ},5$.

Betragtes ab i Trijodidet som \overline{P}_{∞} , saa bliver ab i Jodidet temmelig nær $\frac{1}{2}\overline{P}_{\infty}$ (beregnet $= 133^{\circ}24'$; fundet $= 137^{\circ}$). Det er ikke uden Interesse, at begge Former forekomme hos de nærbeslægtede Cinchonin- og Chininforbindelser, nemlig \overline{P}_{∞} hos Cinchonin- og $\frac{1}{2}\overline{P}_{\infty}$ hos Chininforbindelserne.

Atropinforbindelser.

1. *Atropintrijodid*. $ab = 137^{\circ}30'$. Hjortdahl, hvem denne Bestemmelse skyldes, betragter Formen som et vertikalt Prisme.

2. *Atropinpentajodid* krystalliserer dels i de ejendommelige Former, jeg andet Steds¹⁾ har beskrevet, dels i Former, der ligne et Savblad, og hvori Linierne i Tænderne ere fuldstændig parallelle. Tænderne have i Reglen Vinklen (ab) $= 67^{\circ},5$, ofte findes paa samme Krystalaggregat nogle Tænder (α), hvis Vinkel er $= 106^{\circ}$, og undertiden findes begge Former i Kombination paa samme Tand.

Betragtes ab i Formen 1 som \overline{P}_{∞} , bliver Formen 2α $2\overline{P}_{\infty}$ beregnet $= 104^{\circ}15'$;

¹⁾ Overjodid. af Alkal. 70.

fundet = 106°) og Formen $2\overline{4P_\infty}$ (beregnet = $65^\circ 28'$; fundet = $67^\circ,5$). I alle Tilfælde forholde de sidstnævnte to Former sig som $\overline{P_\infty}$ til $2\overline{P_\infty}$.

Tarconinforbindelser.

1. *Tarconiumjodid*. ad = 64° til $64^\circ,5$. b og e mangle sædvanlig.
2. *Tarconiumtrijodid*. ab = $139^\circ 29'$. Hjortdahl, hvem Maalingen skyldes, opfatter Formen som et vertikalt Prisme.
3. *Tarconiumheptajodid*. ad = $61^\circ,5$: b og e mangle sædvanlig.
Betragtes ab i Trijodidet som $\overline{P_\infty}$, saa bliver ab i Heptajodidet = $\frac{3}{2}\overline{P_\infty}$ (ad beregnet = $61^\circ 1'$; fundet $61^\circ,5$) og ab i Jodidet $\frac{4}{3}\overline{P_\infty}$ (ad beregnet = $63^\circ 47'$; fundet = 64° til $64^\circ,5$).

Kvægsølvforbindelser.

1. *Kvægsølvjodid* (gult). ab = $65^\circ 30'$. bf = 114° . c og d mangle.
2. *Kvægsølvhexajodid*, HgJ_6 . ab = 66° . bf = 112° til 113° . c og d mangle.

Kobberammoniakforbindelser.

1. $[\text{4NH}_3, \text{Cu}]\text{J}_2, \text{H}_2\text{O}$. ab = 72° .
2. $[\text{4NH}_3, \text{Cu}]\text{J}_4$ ab = 74° til 75° .
3. $[\text{4NH}_3, \text{Cu}]\text{J}_6$ ab = $76^\circ,5$.

Ogsaa i de af Weltzien fremstillede, af Schabus maalte Perjodider vise sig lignende Forhold. Saaledes krystalliserer

$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ kvadratisk med Pyramidens Polkantvinkel = $119^\circ 18'$.

$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{JCl}_2$ kvadratisk med Pyramidens Polkantvinkel = $122^\circ 8'$.

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}\text{J}_2$ kvadratisk med Pyramidens Polkantvinkel = $121^\circ 46'$.

Indhold.

	Side.
I. Indledning	3.
II. De analytiske Metoder	9.
III. Perjodidsulfater	18.
A. Chininforbindelser	18.
Herapathit	18.
2det Chininperjodidsulfat	31.
3die —	33.
4de —	35.
5te —	37.
6te —	38.
7de —	39.
B. Methylchininforbindelser	44.
1ste Methylchininperjodidsulfat	44.
2det —	45.
3die —	47.
4de —	48.
C. Chininmethylchininforbindelse	50.
D. Chinidinforbindelser	52.
1ste Chinidinperjodidsulfat	52.
2det —	54.
E. Æthylchinidinforbindelse	58.
F. Cinchoninforbindelser	60.
1ste Cinchoninperjodidsulfat	60.
2det —	62.
3die —	64.
G. Cinchonidinforbindelser	66.
1ste Cinchonidinperjodidsulfat	67.
2det —	70.
3die —	74.
4de —	76.
Sammenhængen mellem Cinchonidinperjodidsulfaterne	77.
H. Perjodidsulfater af monovalente Baser	81.
Anilinperjodidsulfat	81.
Toluidinperjodidsulfat	82.

	Side.
IV. Perjodidseleniater	84.
Selensyreherapathit	84.
1ste Chinidinperjodidseleniat	86.
2det —	87.
Cinchoninperjodidseleniat	88.
1ste Cinchonidinperjodidseleniat	89.
2det —	89.
V. Acidperjodider af andre Syrer	91.
Cinchonidinperjodidfosfat	91.
Cinchonidinperjodidarseniat	94.
Cinchoninperjodidoxalat	94.
Cinchonidinperjodidoxalat	96.
Methylchininperjodidoxalater	96.
Cinchonidinperjodidtartrat	97.
Chininperjodidchlorhydrat	99.
Purpureokoboltperjodidchloridsulfat	101.
VI. Bidrag til Belysning af disse Forbindelsers Theori	106.
Tillæg: Om et ejendommeligt Forhold mellem Krystalformerne hos lavere og højere Jodider.	114.