

Om Chininets kvantitative Bestemmelse ved Titrerings- Metoder og om dets Adskillelse fra andre China- alkaloider, navnlig fra Cinchonidin.

Af

A. Christensen.

Den kvantitative Adskillelse af Chinin fra andre i Chinabark forekommende Alkaloider er et meget bearbejdet Spørgsmaal, nærmest som Følge af den Interesse, en Prøvning paa Renheden af det i Medicinen i saa stor Udstrækning anvendte Chininsulfat frembyder. De fleste Metoder gaa derfor ud paa en Adskillelse af Chininet fra Cinchonidin som den almindelige Indblanding i det nævnte Salt, og de indskrænke sig i Reglen til en Bestemmelse af Urenheden, af Cinchonidinet.

I Almindelighed fældes da Chininet som én eller anden tungtopløselig Forbindelse, Sulfat, Chromat, Oxalat, og i Filtratet bestemmer man de fremmede Alkaloiders Mængde efter Inddampning og efter Fældning med Natron ved Vejning af det tørrede Bundfald, eller man udryster, efter Tilsætning af Alkali, Filtratet med Æther, lader de fremmede Alkaloider udkrystallisere heraf og vejer dem (de Vrijs Bisulfat-Prøve¹⁾ og B. H. Pouls Methode²⁾).

¹⁾ Chem. Centralbl. (3 F.) 16—968.

²⁾ Pharm. Zeitung. 13de Marts. 1889. Nr. 21.

Da imidlertid ingen af de nævnte tungtopløselige Stoffer ere uopløselige, findes der altid en Del Chinin i Filtraterne, som fældes med de af disse vundne Alkaloider, hvadenten de fældes med Natron eller udrystes med Æther¹⁾. Skønt en videre Undersøgelse af de vejede «Bialkaloider» ved Hesses Polarisation-Methode²⁾ eller ved Schäfers Tetrasulfat-Prøve³⁾, saaledes som forsøgt af Lenz⁴⁾, vel vilde kunne bøde paa denne Fejl, forekommer det mig dog — fremfor denne ogsaa mere omstændelige Fremgangsmaade — rimeligt at forsøge en Bestemmelse af selve Hovedstoffet, Chininet, saaledes som de Vrij⁵⁾ har gjort det ved sin Herapathit-Methode, ved hvilken Chinin-Indholdet findes af det vejede Herapathit-Bundfald. Herved er den ovennævnte Fejl undgaaet, naar man blot i Beregningen indfører en Correction for det Tab, der betinges af, hvad det tungtopløselige Bundfald afgiver til Fældnings- og Udvasknings-Vædsken; men en meget væsentlig Fejl er der dog endnu tilbage, nemlig den, at ikke ubetydeligt af de fremmede Alkaloider — og navnlig af Cinchonidinet — fældes sammen med Chininet. Denne Omstændighed kommer selvfølgelig i lige Grad til at influere paa de omtalte Metoder, ved hvilke Bialkaloiderne bestemmes; men skønt dette Forhold ingenlunde er ukendt, er det dog ved de fleste af disse Metoder ikke bleven paaagtet, vel nærmest fordi Fejlens Rækkevidde ikke er bleven tilstrækkeligt undersøgt.

Undersøgelser i den paa pegede Retning, i Forbindelse med Forsøg til mulige Forbedringer af Metoderne, syntes mig derfor vel begrundede. Til disse Undersøgelser har jeg benyttet de Titreringsmetoder, som denne Afhandlings første Afsnit behandler. At nogle af disse Metoder i det senere ere med-

1) Hesse, Arch. d. Pharm. 224. Pag. 844.

2) Arch. d. Pharm. 224. Pag. 844.

3) Pharm. Zeitung 1887. 32. Pag. 97.

4) Fresenius. Zeitschr. 1888. 27. Pag. 573.

5) Pharmaceutical Journal 1882. Pag. 21.

tagne til Trods for, at de have vist sig uanvendelige til nøjagtig Adskillelse af Chininet fra de andre Chinaalkaloider, mener jeg er berettiget, idet de vel kunde have Interesse ogsaa i andre Henseender end den hidtil omtalte, det være sig nu enten ved fysiologiske Undersøgelser eller ved rent chemiske Arbejder.

Ved mine Forsøg har jeg benyttet rent Chinin i Form af Sulfat. Dette var fremstillet dels af Herapathit, saaledes som angivet af Jørgensen¹⁾, dels ved 4 Gange at omkrystallisere almindeligt Chininsulfat, hvorved man efter Hesses Angivelse faar et fuldstændig rent Præparat. Renheden konstaterede jeg ved Hesses Polarisations-Prøve ligesom ved Smeltepunkts-Bestemmelser foretagne i Roths Apparat²⁾.

For Chininsulfat fremstillet af Herapathit var Smp. 274° C. — Drejningsvinklen for en Opløsning af 2 Gr. vandfrit Chininsulfat i 10 Ccm. normal Saltsyre og Vand indtil 25 Ccm. var for 22 Ctms. Rørlængde ifølge Middeltallet af Aflæsningerne $40,38^{\circ}$, hvilket efter Hesses Beregning svarer til $100,72\%$ vandfrit Chininsulfat.

For det ved Omkrystallisation vundne Salt var Smp. 274° , og Drejningsvinklen under de nævnte Forhold $40,30^{\circ} = 99,93\%$ vandfrit Chininsulfat.

Cinchonidinsulfatet var fremstillet rent, dels ved den af Hesse angivne Methode³⁾, dels ogsaa ved yderligere Rensning igennem Fremstilling af Cinchonidintetrasulfat.

Paa dette rene Chinin har jeg nu prøvet de enkelte Metoder og derved bestemt vedkommende tungtopløselige Chininforbindelses Opløselighedsgrad i Fældnings- og Udvasknings-Vædsken. Derefter har jeg tilberedt Blandinger af det rene Chininsulfat med — ligeledes rene — Sulfater af de andre Alkaloider (særlig Cinchonidin), og idet jeg nu gentog Metoderne paa disse Blandinger under iøvrigt samme Forhold, kunde

¹⁾ Vidensk. Selsk. Skr. 5 R. naturv. og math. Afdl. 12te B. 1. 1875.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 19. Pag. 1970.

³⁾ Liebigs. An. 205. Pag. 196.

jeg ifølge den kendte Opløselighedsgrad let bestemme, hvor meget af de fremmede Alkaloider der fældes sammen med Chininet. Under Beskrivelsen af de Metoder, der ikke lade sig anvende til en nøjagtig Adskillelse af Chinin fra Cinchonidin, har jeg dog undersøgt andre analytiske Forhold, der kunde have anden Anvendelse.

Chromat-Metoden. Denne af de Vrij¹⁾ til Bestemmelse af Cinchonidin i Chininsulfat angivne Methode er i Korthed følgende: 5 Gram Chininsulfat opløses under Kogning i 500 Gram Vand, hvorefter strax tilsættes 1,20 Gram neutralt Kaliumchromat opløst i en ringe Mængde kogende Vand. Efter faa Øjeblikkes Forløb begynder Chininchromatet at udskilles i smukke Naale, der næste Dag frafiltreres, og Cinchonidinet er da tilbage i Filtratet, hvori det efter Inddampning fældes med Natron o. s. v.

Med Hensyn til Chininets Bestemmelse udførte jeg nu denne Methode paa følgende Maade:

$\frac{1}{2}$ —1 Gram Chininsulfat opløses ved Kogning i 100 Ccm. Vand, og den koghede Opløsning fældes med neutralt Kaliumchromat i Overskud og i bestemt Mængde. Efter Henstand til næste Dag, frafiltreres og udvaskes det udskilte Chininchromat, og Chromsyremængden i Filtratet bestemmes ved Titration. Ved at subtrahere den fundne Mængde fra den i det hele som Kaliumchromat tilsatte, fandtes, hvor meget Chromsyre der svarede til det fældede Chininchromat. Det endelige Resultat fik jeg da ud ved til den saaledes fundne Størrelse at addere en Korrektion for det i Filtrat og Udvaskningsvand opløste Chininchromat. — Titration af Chromsyre kan, som bekendt, foretages enten ved Jernforiltesalt med Ferridcyanium som Indicator, eller ved Natriumthiosulfat i sur Vædske efter Til-

¹⁾ Efter Pharm. Centralhalle 27. Pag. 559.

sætning af Jodkalium. Jeg har dog navnlig benyttet den sidste bekvemmere Fremgangsmaade. Udgangspunktet for denne er en $\frac{1}{10}$ normal Kaliumdichromat-Opløsning, altsaa en saadan, hvoraf én Liter svarer til $\frac{1}{20}$ Atom Ilt eller indeholder $\frac{1}{60}$ Grammolekule $K_2Cr_2O_7$. — $\frac{295,12}{60} = 4,919$ Gram rent, smeltet Kaliumdichromat opløses altsaa til en Liter Herefter stemmes saa 1) en Opløsning af Natriumthiosulfat $\frac{1}{10}$ normal og 2) en Opløsning af rent Kaliumchromat, der benyttes til Fældning af Chininet, og som iøvrigt kan være af en temmelig vilkaarlig valgt Styrke.

Da (ved Fældningsprocessen) 1 Molekule Kaliumchromat svarer til 1 Molekule Chininsulfat, og da (ved Titreringsprocessen) $\frac{1}{3}$ Molekule Kaliumchromat svarer til 1 Molekule Natriumthiosulfat, korresponderer hver Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$, der bruges ved Titreringen, med $\frac{1}{30000}$ Molekule svovlsur Chinin, eller med $\frac{2}{30000}$ Molekule Chinin. — Hvis man ved en Bestemmelse har tilsat a Ccm. Kaliumchromat-Opløsning, hvoraf hver svarer til b Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $Na_2S_2O_3$ -Opløsning, og hvis endvidere Titreringen af Chromsyre-Overskud i Filtratet fra Chininchromat har fordret c Ccm. af samme $\frac{1}{10}$ normale Vædske, vil $(a \cdot b - c) \cdot \frac{2}{3}$ give hvormange Ccm. af $\frac{1}{10}$ normal Chinin eller Chininsalt, Bundfaldet svarer til. — Idet 1 Molekule Chinin vejer 324, $\frac{1}{2}$ Molekule vandfrit Chininsulfat 373, finder man altsaa Chinin- eller Chininsulfat-Indholdet i den afvejede Stofmængde ved at multiplicere $a \cdot b - c$ med 0,0216 eller 0,0249. Angaaende Udførelsen skal jeg endnu anføre, at jeg lod Vædsken henstaa til Udkrystallisation i et mørkt Skab, da Chininchromatet dekomponeres i Lyset. Til Udvaskningen, der foregik meget let, var 30 Ccm. Vand i Reglen tilstrækkeligt. Selve Titreringen foretog jeg efter Volhards Methode¹⁾ uden Anvendelse af Stivelse, dog saaledes, at jeg anvendte Svovlsyre i Stedet for Saltsyre. Ved af denne første 10% holdige Syre

¹⁾ Liebigs. An. 198. (1879). Pag. 318.

at sætte 25 Ccm. til hver Bestemmelse, opnaaede jeg, da det dannede Chromtveiltensalt i saa Fald viser sig blaaligt, at Vædsken sluttelig meget skarpt slog over fra grøn eller gulgrøn til blaalig, medens Saltsyre frembragte en grøn Slutningsfarve, der langtfra fremtraadte med samme Skarphed. Stivelse lod sig ikke anvende, da den blaa Farve vedblev at vise sig igen, saasomt én à 2 Draaber $Na_2S_2O_3$ -Opløsning havde bragt den til at forsvinde.

Efter Tilsætning af Svovlsyre og Jodkalium viser der sig, hvis den frigjorte Jodmængde da ikke har været meget ringe, et Bundfald af Overjodider, der imidlertid — eftersom Chininindholdet her kun kan være ubetydeligt — under Tilsætning af Natriumthiosulfat let opløser sig, og Vædskens Farve skifter nu fra brun, gul til grøn og gaar sluttelig over til den blaalige Tone. Slutningsreaktionen gaar vel ikke for sig med samme Skarphed som i almindelig uorganisk Blanding, og hvis Chromsyre-Indholdet har været meget ringe, kan den slet ikke iagttaget næjagtigt.

Til den fundne Mængde Chininchromat maa man, som ovenfor sagt, addere en Korrektion for at ophæve den ved Chininchromatets Opløselighed foraarsagede Fejl. Efter André¹⁾ er Chininchromatet opløseligt i 2400 Dele Vand ved 15°. Jeg opvarmede det rene Salt med Vand og lod Opløsningen henstaa i længere Tid ved almindelig Temperatur med de udskilte Krystaller. 500 Ccm. Filtrat inddampedes til Tørhed, Resten glødedes forsigtigt og vejede da 0,0205 Gram = 0,205 Gram Chininchromat, saaledes at 1 Del af Saltet herefter var opløseligt i 2440 Dele Vand, altsaa ganske som efter Andrés Angivelse.

Til yderligere Oplysning angaaende Tabet for det i Filtratet opløste foretog jeg følgende Forsøg.

I. Jeg opløste c. 0,4 Gram Chininchromat i 100 Ccm.

¹⁾ Jahresbericht. d. Chem. 1862. Pag. 375.

mættet Opløsning af samme Salt, kogte Vædsken nogle Minutter og henstillede — efter Tilsætning af 10 Ccm. K_2CrO_4 -Opl., svarende til 8,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ — Blandingen til næste Dag. Til Titring i Filtrat + Udvaskningsvand, der tilsammen udgjorde 130 Ccm., brugtes 9,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$: $9,5 - 8,8 = 0,7$ Ccm. svarer til hvad der er opløst i 130 Ccm., og 0,54 Ccm. til det i 100 Ccm. opløste.

II. Udførtes ganske paa samme Maade, men med Udeladelse af Kogningen. — Filtrat + Udvaskningsvand 150 Ccm.

Anvendt til Titring 9,9 Ccm Natriumthiosulfat.

$9,9 - 8,8 = 1,1$ Ccm. pr. 150 Ccm., 0,73 pr. 100 Ccm.

100 Ccm. mættet Chininchromat-Opløsning tilsattes:

Ccm. $\frac{1}{10}$ norm $K_2Cr_2O_7$.	Anv. til Titring: Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.	Heraf svare til selve Filtratet Ccm.
a 2	3,6	1,6
b 3	4,2	1,2
c 5	5,95	0,95
d 10	11,05	1,05
e 20	20,6	0,6

Ved «a» og «b» var Titringen usikker. Ved alle Titringerne gav den blaa Slutningsreaktion meget snart Plads for en grøn, der ved en Draabe $Na_2S_2O_3$ -Opløsning igen gik over til blaa, hvorefter det samme strax kunde gentages, indtil nogle faa Tiendedele af en Ccm. vare anvendte. Saaledes anvendtes til «c» indtil 6,1 Ccm.

De fundne Tal variere saa meget, at de ikke kunne lægges til Grund for «Opløseligheds-Tabets» Beregning. Jeg har da benyttet Korrektionen 1,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ pr. 100 Ccm. Filtrat + Udvaskningsvand, hvilket omtrent passer med Opløseligheden 1—2500.

De ved Methoden saaledes fundne Resultater ere anførte paa nedenstaaende Tabeller. Det hertil anvendte Chininsulfat (af Herapathit) opløstes i 70 Ccm. kogende Vand.

Tabel 1.

Nr. Chininsulfat taget i Arbejde.	Anv. Kalium- chromat = Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.	Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ anv. til Titlering.	Differens + Korrektion.	% vandfrit Chininsulfat.	Anmærkning.
1 } 0,705	28,35	6,25	22,1 + 1,7	84,1	{ Fældet med 50 Ccm. { Na_2CrO_4 Opløsning.
2 } 0,6985	56,7	33,95	22,75 + 2,3	89,2	{ Fældet med 100 Ccm. { Na_2CrO_4 Opløsning.
3 } 0,7235	32,7	8,75	23,95 + 1,2	86,1	{ Fældet med 15 Ccm. { K_2CrO_4 Opløsning.
4 } 0,7015	43,6	20,5	23,1 + 1,3	89,2	{ Fældet med 20 Ccm. { K_2CrO_4 Opløsning.
5 } 0,688	43,85	21,85	22,0 + 2,1	87,3	ligeledes.
6 } 0,725	43,85	20,65	23,2 + 2,3	87,3	ligeledes.

For at faa et mindre Tab kunde det synes heldigt at foretage Fældningen i en stærkere Opløsning, noget der vel lader sig gøre, da Chininsulfat er opløseligt i mindre end 30 Dele kogende Vand. De 3 nedenfor anførte Forsøg vise dog et mindre heldigt Resultat i saa Henseende, hvilket rimeligvis er begrundet i, at der — i Modsætning til hvad der fandt Sted ved ovennævnte Bestemmelser — i disse Bundfald var mere eller mindre Chininsulfat.

Tabel 2.

Nr. Chininsulfat taget i Arbejde.	Anv. Kalium- chromat = Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.	Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ anv. til Titlering.	Differens + Korrektion.	% vandfr. Chininsulfat.
1 } 0,7025	33,4	12,1	21,3 + 0,9	78,7
2 } 0,7125	33,4	10,4	23,0 + 0,9	83,5
3 } 0,7095	33,4	10,3	23,1 + 0,96	84,4

Jeg forsøgte endnu, for intet at forsømme, at omdanne Chininsulfatet til Chlorid ved Fældning med Chlorbaryum i koghed Opløsning, idet jeg til disse Forsøg havde tilberedt en Chlorbaryum-Opløsning, der var afstemt ligeoverfor Chininsulfat, og hvoraf til hver enkelt Bestemmelse benyttedes saa meget, at der var et Spor af Svovlsyre tilbage i det Chininhydrochlorid indeholdende Filtrat.

Tabel 3.

Nr. Chininsulfat taget i Arbejde.	Anv. K_2CrO_4 = Cem. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.	Cem. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ anv. til Titring.	Differens + Korrektion.	% vandfr. Chininsulfat.	Anmærkning.
1 } 0,461	33,4	17,75	15,65+1,2	91,0	Fældet i Kulden.
2 } 0,461	33,4	17,8	15,6 +1,2	90,8	Fældet i Koghede.
3 } 0,322	33,4	2,8	30,6 +1,8	87,5	Fældet i Kulden.
4 } 0,607	33,4	13,15	20,25+1,4	88,8	Ligeledes.
5 } 0,607	33,4	14,3	19,1 +1,56	84,8	{ Filtreret strax efter { Fældning.
6 } 0,607	33,4	13,55	19,85+1,8	87,6	{ Fældet lunken, hensat { til næste Dag.
7 } 0,607	33,4	12,85	20,55+1,45	90,2	Som 6.

Da det til alle disse Forsøg anvendte Chininsulfat indeholdt 13,0 % Vand, er det theoretiske Procentindhold 87,0. De anførte Resultater maa derfor være tilstrækkelige til at vise, at der ved denne Methode ikke kan opnaas en nøjagtig Bestemmelse af Chinin. Bestemmelserne I og II Pag. 196 f. kunne tyde paa, at dette skyldes en Reduktion af Chromsyren foranlediget under Kogningen ved det organiske Stof; men dette modsiges af Bestemmelserne «6» og «7» Tabel 3, hvilke give ligesaa varierende Resultater, skønt der kun var anvendt en meget ubetydelig

Opvarmning. Jeg maa da antage, at Differenserne skyldes Usikkerhed i selve Titreringen. At denne er usikker, hvor der kun er Tale om smaa Mængder Chromsyre, har jeg allerede omtalt Pag. 197, og at den i det hele taget under de foreliggende Forhold ikke foregaar saa skarpt, som naar organiske Stoffer ere fraværende, ville de Pag. 197 anførte Tal vise, naar de sammenholdes med nedenstaaende, der ere udførte ligefrem paa en vandig, svovlsur Opløsning af Kaliumdichromat.

Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $K_2Cr_2O_7$.	Anv. til Titring Ccm. Natriumthiosulf.-Opløs.: :
2,0	2,0
4,0	4,1
10,0	10,2
20,0	20,5
40,0	41,0

Det sidste af de Pag. 197 anførte Tal afviger omtrent 0,4 fra alle de anførte Størrelsers Middeltal (omtr. 1,0). Denne Afvigelse svarer da til $0,0249 \cdot 0,4$, paa det allernærmeste = 0,01 Gr. vandfr. Chininsulfat, hvad der imidlertid for 0,7 Gr. anvendt Materiale giver en Fejl af henimod 1,5 %.

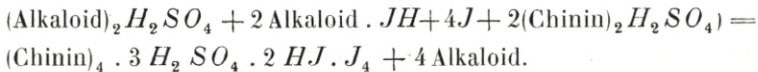
Herapathitmetoden. Ved denne¹⁾, der er angivet af de Vrij, fældes en sur svovlsur Opløsning af Chininsulfat (eller Sulfater af Chinabarkens Alkaloider) med et Reagens, der af Forfatteren kaldes Chinoidin-Jodosulfat, og som fremstilles ved at fælde Chinoidinsulfat (Chinoidinet rensed ved Opløsning i Benzol) med en vandig Opløsning af ligesaa meget Jodkalium og $\frac{1}{2}$ Del Jod, samt ved Rensning af det fældede Overjodid ved gentagen Opløsning i Vinaand og Afhældning fra det uopløste.

Ved en Analyse, jeg foretog af dette Reagens, fandt jeg, at 5 Ccm. af det indeholdt i alt saa meget Jod, som svarede til 33,8 Ccm. af $\frac{1}{10}$ norm. Opløsning. Det ved $Na_2S_2O_3$ paavise-

¹⁾ de Vrij, Pharmaceutical Journal 1882. Jan. 21.

lige Jod svarede til 11,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Opløsning. Det af fri HJ og H_2SO_4 ved KJO_3 frigjorte svarede til 6,0 Ccm. Af Svovlsyre fandtes et Spor, svarende til 0,5 Ccm.

Skønt jeg havde fremstillet Reagenset ganske efter de Vrijs Forskrift, synes det rigtignok ikke at have en til Herapathitens svarende Sammensætning. Medens Omsætningen imellem en svovlsur Chininsulfat-Opløsning og dette Reagens, der altsaa indeholder jodbrintesurt Chinoidin i Forbindelse med noget Jod og Jodbrinte, nærmest maa bestaa i, at førstnævnte Opløsning berøver Overjodidet de 2 sidste Stoffer eller maaske ombytter noget fri Svovlsyre med Alkaloidjodidets Jodbrinte, synes det mig simplere at bringe en vinaandig Chininsulfat-Opløsning i Forbindelse med de Stoffer, den behøver for at danne Herapathit. S. M. Jørgensen, der har fremstillet Herapathit¹⁾ ved Fældning med en Blanding af 1 Molekule HJ , 2 Atomer Jod og $\frac{1}{2}$ Mol. Svovlsyre, angiver, at han paa denne Maade har faaet Forbindelsen næsten fuldstændig i den beregnede Mængde²⁾. Da de Vrij angiver, hvad jeg ogsaa fandt bekræftet, at Herapathit er mere opløselig i syreholdig Vinaand end i Vinaand alene, har jeg i Stedet for fri Svovlsyre forsøgt at anvende et let spalteligt Alkaloidsulfat, idet det var min Tanke, at Reaktionen da vilde foregaa paa følgende Maade:



Jeg har først forsøgt med Anilin, men fik herved for lave Resultater, hvorfor jeg forsøgte med Caffein, der viste sig at svare til Hensigten.

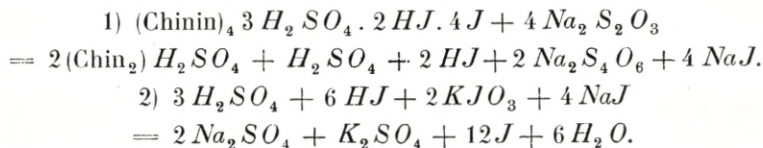
Jeg afvejede 3,88 Gram Caffein = 0,02 Molekuler	
Fortyndet Svovlsyre svarende til	0,005 —
Jodbrinteopløsning	0,01 —
2,56 Gram Jod	0,01 —

¹⁾ Kgl. D. Vidensk. Selsk. Skr., 5 R., naturv. og math. Afd., 12 B., I, Pag. 19.

²⁾ Med Fradrag af det ifølge den fundne Opløselighedsgrad beregnede Tab til Fældningsvædsken.

Jodbrintens og Svovlsyrens Styrke var fastsat ved Titring, den sidstes ved Hjælp af jodsurt Kali¹⁾, idet det uundgaelige Indhold af frit Jod var bestemt før Tilsætningen af dette Salt. Blandingen af disse Stoffer fyldtes op til 250 Ccm. ved Hjælp af Vinaand.

I 20 Ccm. af dette Reagens bestemtes frit Jod, hvoraf Indholdet svarede til 16,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2 S_2 O_3$ -Opløsning. Efterat Jodets Titring var foretaget, sattes jodsurt Kali til den affarvede Vædske, og det til Jodbrinte og fri Svovlsyre svarende Jod bestemtes²⁾; det svarede til 13,76 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2 S_2 O_3$. — Efterat Herapathiten var fæddet med dette Reagens, kunde der forsøges en Bestemmelse af dens Chininmængde enten ved en Bestemmelse af Jodet ved Natriumthiosulfat eller ogsaa ved derpaa, efter Tilsætning af KJO_3 , at bestemme den til HJ og fri $H_2 SO_4$ svarende Jodmængde. Processerne, der foregaa herved, ere følgende:



Det fremgaa af disse Ligninger, at det ene Mol. Svovlsyre og de 2 Mol. HJ , der ved første Proces frigøres af et Mol. Herapathit, ved Omsætning med KJO_3 sætte netop ligesaa meget Jod i Frihed, som der findes i selve Herapathit-Molekulet, nemlig 4 Atomer. Resultatet maa derfor blive ganske det samme for disse 2 Titringer, nemlig at hvert Atom Jod, der findes, svarer til 1 Mol. Chinin (324). 1 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat svarer altsaa til 0,0324 Gram Chinin, eller til 0,0373 Gram vandfrit Chininsulfat.

Da man nu imidlertid i selve Reagenset ganske paa samme Maade successive kan bestemme Jod og Jodbrinte + fri Svovlsyre, lader Bestemmelsen sig ogsaa udføre i Filtratet fra Hera-

¹⁾ Se Kgl. D. Vidensk. Selsk. Overs. 1889. Pag. 117.

pathiten, ved en Titring af disse Bestanddeles Rest, naar man blot sørger for at tilsætte et nøjagtig afmaalt Volumen af det forud analyserede Reagens. — Ved Beregningen maa Herapathitens Opløselighed tages i Betragtning. For at undersøge Opløselighedsforholdene satte jeg til ren, udvasket Herapathit 110 Ccm. Vinaand (90° Tr.) og hensatte saadanne Prøver (i Flasker lukkede med Glasprop) i 2 Døgn, idet de om Dagen omrystedes hyppigt. 4 Prøver hensattes i et Rum, hvor Temperaturen svingede mellem 11 og 13°, 4 ved en Temperatur af fra 15,5 til 18,5°. Af hver 4 Prøver opvarmedes de 2, før de henstilledes, til Kogning, de andre 2 derimod ikke. Ved Titring af 100 Ccm. Filtrat, fortyndet med $\frac{1}{2}$ Rumfang Vand, brugte jeg til:

De ved fra 11—13° henstillede Prøver

	De ikke opv. Prøver.	De til Kogning opv. Prøver.
	Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$
Til Titring af Jod	} I	1,35
- — - $HJ + H_2SO_4$		1,00
Til Titring af Jod	} II	1,30
- — - $HJ + H_2SO_4$		0,95

De ved fra 15,5°—18,5° henstillede Prøver

Til Titring af Jod	} I	1,65
- — - $HJ + H_2SO_4$		1,50
Til Titring af Jod	} II	1,50
- — - $HJ + H_2SO_4$		1,40

Da Herapathitens Molekule vejer 2354, svarer 1 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ til 0,0588 Gram. Ifølge Forsøgene maa Herapathitens Opløselighed fra 11—13°, naar man gaar ud fra Jodbestemmelserne, være $0,0588 \cdot 1,33^1) = 0,078$ Gram i 100 Ccm. Vinaand; fra 15,5—18,5°. $0,0588 \cdot 1,6 = 0,0941$ Gr. i 100 Ccm., og, naar man gaar ud fra Bestemmelserne af det til HJ og H_2SO_4

¹⁾ Middeltallet af de 4 Bestemmelser

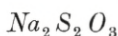
svarende Jod, maa den ved $11-13^\circ$ være $0,0588 \cdot 1,05 = 0,0617$ Gr. pr. 100 Ccm., ved $15,5-18,5^\circ$ $0,0688 \cdot 1,42 = 0,0835$ Gr. pr. 100 Ccm.

Jørgensen har bestemt Herapathitens Opløselighed ved 16° i Vinaand af 92° Tr. ¹⁾. — Ved «Vægttitrering» af Jodmængden i Filtratet fandt han, at 0,125 Dele vare opløselige i 100 Dele Vinaand. Omregnes Resultatet 0,0941 med Hensyn til Gram Vinaand, findes, at 100 Gram Vinaand opløser 0,113 Gr. Herapathit, hvad der paa det aller nærmeste stemmer med Jørgensens Angivelse.

Da jeg tænkte mig Muligheden af, at Herapathit ikke havde samme Opløselighed i Vinaand, der indeholdt Overskud af Reagenset ²⁾ foretog jeg endnu følgende 2 Bestemmelser.

I. c. $\frac{1}{2}$ Gram Herapathit hældtes ned i 30 Ccm. kogende Vinaand, tilsattes 10 Ccm. Reagens, og Prøven henstilledes til næste Dag. Efter Filtration af den 16° varme Vædske udvaskedes med en mættet Herapathit-Opløsning, til det hele Volumen udgjorde 100 Ccm.

Til Titrering af Jod benyttedes 9,35 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$
 - - - Jod svarende til HJ og H_2SO_4 : 8,1 Ccm. norm.



Altsaa pr. 100 Ccm. Vinaand:

Jod svarende til $9,35 - 8,3^3) = 1,05$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$
 Jodbrinte + Svovlsyre svarende til $8,1 - 5,88 = 1,22$.

II udførtes paa samme Maaade, men tilsattes 20 Ccm. Reagens.

¹⁾ Kgl. d. Vidensk. Selsk. Skr. 5te R. naturv. math. Afd. 12te B. I. Pag. 19.

²⁾ F. Ex. opløser Herapathit sig langt lettere i 70% holdig Vinaand. Ved $16-17^\circ$ opløste 100 Ccm. Vinaand saameget, som svarede til 2,9—3 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $Na_2S_2O_3$ med Hensyn til Jodbestemmelserne, ved $11-13^\circ$, hvad der svarer til 2,55 Ccm. Med Hensyn til det af Jodbrinte og fri Svovlsyre frigjorte Jod, nærme Tallene sig her mere til Jodbestemmelserne. Jeg fandt ved $16-17^\circ$ 2,85—2,9, ved $11-13^\circ$ fra 2,45—2,50 Ccm.

³⁾ Se Pag. 203 nederst.

Til Titration af Jod brugtes 17,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$

- - - Jodbrinte + Svovlsyre 15,0 Ccm.

pr. 100 Ccm. Vinaand:

Jod svarende til 17,6 — 16,6 = 1,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $Na_2S_2O_3$

Jodbrinte + Svovlsyre svarende til 15,0 — 13,76 = 1,24 Ccm.

For Jod frigjort af Jodbrinte og Svovlsyre ved Kaliumjodat stemme disse sidste 2 Forsøg med de første; med Hensyn til de egentlige Jodbestemmelser viser der sig derimod en mærkelig Forskel. Ved de første Forsøg er Jodmængden funden lidt højere end «Jod af Jodbrinte og Svovlsyre», noget der maaske ligger i, at Reaktionen mellem de frie Syrer og KJO_3 ikke foregaar fuldt ud, eller maaske ogsaa i, at Herapathit afgiver et Spor af Jod¹⁾, hvad der ganske vist ikke er rimeligt angaaende de Prøver, der behandlede i Kulden. Ved de sidste 2 Bestemmelser derimod er Jodmængden funden lavere, hvad der ganske sikkert ligger i Dannelsen af Forbindelser med større Jodindhold end Herapathit. —

Paa rent Chininsulfat, der indeholdt 13 0/0 Vand og var fremstillet af Herapathit, foretoges nu følgende 4 Bestemmelser, idet Chininsulfatet opløstes i kogende Vinaand af 90° Tr., hvorefter Reagenset tilsattes i vekslede Forhold ved de forskjellige Prøver. Disse filtreredes næste Dag ved en Temperatur af 16°.

Resultaterne ere udregnede med Korrektionen 1,25 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ pr. 100 Ccm. baade for de direkte Jodbestemmelser og for det til Jodbrinte og fri Svovlsyre svarende Jod.

Af Tabel 4 ses det, at de direkte Jodbestemmelser ere alt for høje, og det bekræfter sig saaledes, at Herapathiten har indeholdt højere Jodforbindelser. 2 af Jodbestemmelserne i Filtraterne have givet lavere Resultater end de tilsvarende, der ere udførte paa selve Herapathitbundfaldet. Det følger heraf, at Herapathiten fremstillet paa denne Maade ikke

¹⁾ Se Jørgensens tidligere citerede Afhandling Pag. 19.

Tabel 4.

Nr.	Bestemt i:	Med Hensyn til:	Anv. Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.	+ Korrektion = $\frac{0}{10}$ vandfr. Sulfat.	Anmærkning.
1	Herapathit	Jod	18,3	93,3	Fældet med 30 Ccm. Reag. Filtrat + Udvask. Vædske. 100 Ccm.
		$HJ + H_2SO_4$	15,4	83,16	
	Filtrat	Jod	$24,9 - 6,6 = 18,3$	98,3	
		$HJ + H_2SO_4$	$20,64 - 4,4 = 16,2$	88,2	
2	Herapathit	Jod	16,85	98,9	Fældet med 40 Ccm. Reag. Filtrat + Udvask. Vædske. 130 Ccm.
		$HJ + H_2SO_4$	14,15	84,3	
	Filtrat	Jod	$32,2 - 16,85 = 15,35$	96,0	
		$HJ + H_2SO_4$	$27,5 - 12,65 = 14,85$	88,1	
3	Herapathit	Jod	18,05	101,7	Fældet med 50 Ccm. Reag. Filtrat + Udvask. Vædske. 120 Ccm.
		$HJ + H_2SO_4$	15,05	86,4	
	Filtrat	Jod	$41,5 - 24,0 = 17,5$	99,0	
		$HJ + H_2SO_4$	$34,4 - 19,0 = 15,4$	88,05	
4	Herapathit	Jod	17,55	96,4	Fældet med 40 Ccm. Reag. Filtrat + Udvask. Vædske. 120 Ccm.
		$HJ + H_2SO_4$	15,1	84,0	
	Filtrat	Jod	$33,2 - 15,55 = 17,65$	96,9	For de andre Bestemmelers Vedkommende afkøledes ved Henstand til næste Dag, her ved at sætte Kolben i koldt Vand, indtil Temperaturen c. 1 Time havde været 16° .
		$HJ + H_2SO_4$	$27,5 - 11,55 = 15,97$	88,4	

er ren nok til at kunne bestemmes ved Titrationen af Jod-Indholdet. Ikke bedre ere Resultaterne af de Titrationer paa fri HJ og Svovlsyre, der ere udførte i selve Herapathiten, de ere nemlig alle for lave. Dette har — som jeg senere erfarede det — sin Grund i, at Reaktionen mellem disse Syrer og KJO_3 foregaar langsomt i den stærk vinaandige Vædske. Noter man Resultatet strax efterat Vædsken er affarvet, bliver det for lavt; men venter man en $\frac{1}{4}$ å $\frac{1}{2}$ Time, bruges der noget

mere Natriumthiosulfat til Affarvning, og Resultatet bliver da rigtigt.

Derimod viser det sig, at alle Bestemmelser af fri $HJ + H_2SO_4$ i Filtratet uafhængigt heraf stemme fuldstændigt overens og passe godt med det beregnede Chinin-Indhold. Forskellen mellem det højeste og det laveste af disse Tal er kun 0,35 %. Vel ere Tallene lidt højere end beregnet (87 %), men dette vil kun sige, at Korrektionen er sat lidt for højt, fordi Vinaanden, der anvendtes til Udvaskning, ikke — som forudsat — har mættet sig fuldstændigt under Udvaskningsprocessen.

Da Jodindholdet i det til disse Bestemmelser anvendte Reagens var blevet for højt, udførte jeg endnu et Par Bestemmelser, efter at have tilberedt en ny Reagensvædske. 20 Ccm. af denne svarede med Hensyn til Jod til 17,1 Ccm. $Na_2S_2O_3$ $\frac{1}{10}$ norm., med Hensyn til $HJ + H_2SO_4$ til 16,4 Ccm. af samme $\frac{1}{10}$ normale Vædske.

I. Afvejet 0,757 Gram Chininsulfat (det samme som anvendt til de foregaaende Bestemmelser). Fældet med 40 Ccm. Reagens. Filtrat + Udvasknings Vædske 110 Ccm. = 1,37 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ som Korrektion.

Til Titring i Filtrat brugtes:

med Hensyn til Jod 16,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$
 — $HJ + H_2SO_4$ 16,3. — —

Heraf beregnes vandfr. Chininsulfat:

bestemt ved Titring af Jod 93,5 %
 — — $HJ + H_2SO_4$ 88,5 %.

II. Afvejet 0,700 Gram Chininsulfat. Fældet med 40 Ccm. Reagens; Filtrat + Udvasknings Vædske 115 Ccm. Korrektion 1,44 Ccm.

Til Titring i Filtrat brugtes:

med Hensyn til Jod 18,15 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$
 — $HJ + H_2SO_4$ 17,65 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Heraf beregnes vandfr. Chininsulfat:

bestemt ved Titring af Jod 93,2 %

— — $HJ + H_2SO_4$ 88,4 %.

Ved Titringen af det til Jodbrinte og fri Svovlsyre svarende Jod fandt jeg altsaa følgende Tal for pro Cent vandfrit Chininsulfat:

88,2. 88,1. 88,05. 88,4. 88,5. 88,4.

Det er saaledes ved denne Titring uden Betydning, om Reagenset indeholder lidt mere eller lidt mindre frit Jod, medens en Titring af Jodet i Herapathit i hvert Tilfælde vilde udfordre et Reagens, der indeholdt nøjagtigt den til Svovlsyre og Jodbrinte svarende Mængde frit Jod, en Fordring, som det vilde være forbundet med Vanskelighed at opfylde. Det maa imidlertid ved hele denne Proces være sikrest at undgaa Opvarmning, der kunde give Anledning til Omsætning imellem Jod og Vinaand, noget, der da tillige vilde influere paa Jodbrinte-Indholdet. Jeg har derfor forsøgt en noget anden Fremgangsmaade, der — som jeg tror — maa være saa nøjagtig som muligt:

Jeg afvejede fra 0,5—0,8 Gram Chininsulfat, kom det i en 200—300 Ccms. Flaske med Glasprop, og tilsatte 100 Ccm. af en Blanding af lige Maal Vinaand (90° Tr.) og ren Benzol¹⁾.

Heri opløser det sig meget let, uden at Opvarmning er nødvendig, naar man blot strax, inden Substansen faar Tid til at klumpe sammen, omryster lidt. Jeg tildryppede nu, idet Vædsken stadigt holdtes i Bevægelse, fra en Haneburette en passende Mængde af Reagenset, og henstillede Flasken til næste Dag, da Vædsken, der maa være 16—19° varm, frafiltreredes. Herapathiten udvaskedes med 30 Ccm. Vinaand- og Benzol-Blanding.

Herapathit er omtrent dobbelt saa tungt opløselig i denne

¹⁾ Jeg har fundet «Benzol r.» fra Kahlbaum med Kp. 80—82° ligesaa god hertil som «thiofenfri Benzol» fra samme Firma.

Vædskeblandning som i Vinaand (90° Tr.), noget, der selvfølgelig gjør hele Methoden sikrere. Ifølge nedenstaaende Bestemmelser opløser 100 Ccm. saa meget af Forbindelsen, som ved Titring af HJ + fri Svovlsyre svarer til 1,38 Ccm. $\frac{1}{20}$ norm. $Na_2 S_2 O_3$. Da denne Methode udføres uden Opvarmning, har jeg ment, at de frie Syrer her vilde gjøre mindre Skade, og forsøgte derfor et Reagens, der alene bestod af HJ , $H_2 SO_4$ og frit Jod. Af Resultaterne fremgaar det, at stort Overskud af Reagenset gav samme Tal som ringe Overskud. Caffeinet kan saaledes her spares. En af Bestemmelserne, Nr. 4, gav ganske vist et for lavt Resultat, men netop ved den var anvendt Varme under Fældningen.

Tabel 5.

Nr.	Afvejet Gram Chininsulfat.	Reagens, Ccm. $\frac{1}{20}$ norm. $Na_2 S_2 O_3$.	Anv. til Titring Ccm. $\frac{1}{20}$ norm. $Na_2 S_2 O_3$.	Differens + Kor- rektion i Ccm. $\frac{1}{20}$ n. $Na_2 S_2 O_3$.	Fundet $\frac{0}{100}$ vandfr. Sulfat.	Anmærkning.
1	0,5	29,7	8,4	21,2 + 2,0	86,9	
2	0,5	29,7	8,4	21,3 + 2,0	86,9	
3	0,5	49,5	28,3	21,2 + 2,1	86,9	
4	0,5	49,5	28,5	21,0 + 2,1	86,2	Fældet i Varmen.
5	0,739	39,4	7,2	32,2 + 2,07	86,6	

Jeg fremhæver, at denne Methode fordrer et neutralt Chininsalt. Om denne Betingelse er tilstede, er iøvrigt let at afgjøre ved at opløse lidt af Sulfatet i 50 % holdig Vinaand og tilsætte et Par Draaber Jodkalium- og jodsurt Kali-Opløsning. Vædsken maa da ikke farves gul, men skal derimod blive det, saasart der tilsættes en Draabe $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre. Skønt Vædsken under Titringen, efterhaanden som den vandige $Na_2 S_2 O_3$ -Opløsning tilsættes, bliver uklar, ses den gule Farves Ophør dog lige tydeligt i den hvide emulsionsagtige Blanding.

Oxalatmetoden. Allerede i Aaret 1874 har Perret¹⁾ bestemt Chinin i Chinabark som Oxalat. I den senere Tid har Schäfer²⁾ bestemt Cinchonidin i Chininsulfat i det væsentlige paa følgende Maade: 5 Gr. Chininsulfat af den Handelsvare, der foreligger til Prøve, opløses i 145—245 Ccm. Vand, og der tilsættes 1,25 Gr. krystalliseret Kaliumoxalat, opløst i en ringe Mængde Vand. Efter Afkøling til 20° filtreres, og i Filtratet bestemmes Cinchonidinet ved Fældning med Natronlud o. s. v.

Oxalatmetoden har jeg for Chininets Vedkommende omdannet til en Titreringsmethode, der er nøjagtig.

Jeg afvejede fra $\frac{1}{2}$ —1 Gr. Chininsulfat, opløste det i kogende Vand og fældede med Kalium- eller Ammon-Oxalat. Næste Dag samledes de udskilte Krystaller paa et Filter og udvaskedes.

Hvis nu Styrken af den oxalsure Alkali-Opløsning og den anvendte Mængde deraf er nøjagtig kendt, kan man ved at titrere Overskud af Oxalsyre i Filtratet og ved Subtraktion fra den hele tilsatte Mængde, bestemme den Mængde Oxalsyre, der er gaaet i Forbindelse med det fældede Chinin. Forinden imidlertid Titreringen lader sig udføre, maa man i Filtratet skille Alkaloidet, der ogsaa reducerer Kaliumpermanganet, fra Oxalsyren. Filtratet fældes derfor i Varmen med $CaCl_2$, Bundfaldet udvaskes og opløses ved Varme i fortyndet Svovlsyre, hvorefter der titreres med $\frac{1}{10}$ normal $KMnO_4$ -Opløsning.

Da det, som jeg strax skal nævne, er heldigst at anvende et stort Overskud af Fældningsmidlet, er det bedre at foretage Titreringen paa selve det udskilte Chininoxalat. Dette koges derfor med Vand (hvoraf det ikke engang behøver at opløses), tilsættes $CaCl_2$, og Kogningen fortsættes et Øjeblik. Man filtrerer da Opløsningen, der indeholder Chininhydrochlorid, fra den oxalsure Kalk, hvori den til Chininmængden svarende Oxal-

¹⁾ Fresenius Zeitschr. 13, Pag. 328.

²⁾ Archiv d. Pharm. 225, Pag. 64.

syre, efter at være opløst i varm, fortyndet Svovlsyre, titreres med $\frac{1}{10}$ normal Kaliumpermanganat.

Med Hensyn til Methodens Paalidelighed kan jeg anføre følgende Bestemmelser, som jeg foretog paa rent Chininoxalat.

I. Afvejet 0,751 Gr. = 0,662 Gr. vandfrit Oxalat.

Anvendt 18,07 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$ = 0,666 Gr. vandfr. Salt = 100,6 % af den beregnede Mængde.

II. Afvejet 0,534 Gr. = 0,471 Gr. vandfr. Oxalat.

Anvendt 12,82¹⁾ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$ = 0,473 Gr. vandfr. Salt = 100,4 %.

III. Afvejet 0,9445 Gr. vandfr. Chininoxalat.

Anvendt 25,66 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$ = 0,9468 Gr. vandfr. Oxalat = 100,2 %.

Ved Bestemmelser paa Chininsulfat maa man kende Chininoxalatets Opløselighed for deraf at kunne beregne Tabet til Filtrat og Udvaskningsvand. — Efter Beilsteins Haandbog, 1ste Udg., er Chininoxalat opløseligt i 1030 Dele Vand. Schäfer²⁾ gør imidlertid opmærksom paa, at det er tungere opløseligt i Vand, der indeholder svovlsurt Kali. Ved Hjælp af den ovennævnte Titreringsmaade fandt jeg, at Filtrat fra rent Chininoxalat [der ved c. 16,5° havde henstaaet Natten over med de udskilte Krystaller] ved 1 Forsøg i 200 Ccm. indeholdt saameget Oxalat, som svarede til 3,35 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, ved et andet saameget som svarede til 3,6 Ccm. Heraf lader Opløseligheden sig beregne til henholdsvis 1—1400 og 1—1300. Jeg anfører disse Tal med det Forbehold, at ved saa smaa Mængder maa selv en lille Fejl faa stor Indflydelse.

De mættede Filtrater fra rent Chininoxalat udskilte Krystaller i rigelig Mængde ved Tilsætning af Kaliumoxalat. Jeg undersøgte disse Krystaller, der vare fældede af en Litr. Filtrat med 100 Ccm. 5 % holdig Kaliumoxalat-Opløsning, og konsta-

¹⁾ Hvor i denne Afhandling 2den Decimal er anført af Ccm., skyldes dette en Omregning fra ikke fuldt normale Opløsninger.

²⁾ Archiv d. Pharm. 225, Pag. 64.

terede, at de ikke efterlod nogen Glødningsrest eller indeholdt noget Spor af Kali.

For at undersøge det oxalsure Chinins Opløselighed i Kaliumoxalat foretog jeg følgende Forsøg.

I. 1 Litr. mættet Filtrat fra Chininoxalat tilsattes 30 Ccm. 5 % holdig Kaliumoxalat-Opløsning. Efter 24 Timers Henstand frafiltreredes de udskilte Krystaller, og Vædsken tilsattes derefter endnu 40 Ccm. af samme Opløsning, hvorved der atter viste sig en betydelig Krystallisation. Disse Krystaller frafiltreredes atter, og der tilsattes endnu 30 Ccm., uden at der dog nu ved Henstand viste sig nogen Dannelse af Krystaller. Det udskilte Chininoxalat udvaskedes og bestemtes ved Titreringsmetoden med $KMnO_4$; der medgik 5,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. heraf.

II. 500 Ccm. mættet Filtrat tilsattes paa én Gang 50 Ccm. 5 % holdig Kaliumoxalat-Opløsning. De næste Dag frafiltrerede Krystaller svarede til 5,05 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

III. 500 Ccm. mættet Opløsning tilsattes 25 Ccm. 5 % holdig Kaliumoxalat-Opløsning. Til Titring af Oxalsyren i de udskilte Krystaller anvendtes 4,5 Ccm. $KMnO_4$.

Da det forud var vist, at den til disse Forsøg anvendte Chininoxalat-Opløsning pr. 1100 Ccm. indeholdt saameget Oxalat som svarede til 19,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, er der i det ved «I» nævnte Kaliumoxalat-holdige Filtrat indeholdt Chininoxalat svarende til $19,8 - 5,6 = 14,2$ Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $KMnO_4$. $\frac{1}{2}$ Molekule krystalliseret Chininoxalat vejer 423; altsaa svarer 1 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$ til 0,0423 Gram af dette Salt. Da nu $0,0423 \cdot 14,2 = 0,600$, er denne Mængde opløselig i 1100 Dele af det Kaliumoxalat-holdige Filtrat, eller 1 Del i 1830 Dele.

Paa samme Maade finder man, at iflg. Bestemmelsen «II» er 1 Del opløselig i 2680 Dele. ($9,9 - 5,05 = 4,81$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, hvoraf 0,205 i 550).

Ifølge «III» er 1 Del opløselig i 2500 Dele ($9,45 - 4,5 = 4,95$ Ccm. $KMnO_4$).

De 2 sidste Bestemmelser, ved hvilke Kaliumoxalat er tilsat paa én Gang, have saa noget nær givet samme Resultat, den første, ved hvilken Behandlingen var en noget anden, et betydeligt lavere. Navnlige bemærker jeg, at ved første Bestemmelse ere Krystallerne udvaskede i 2 Portioner, og Udvaskningen maa, da Krystallerne ere lettere opløselige i Vand end i Fældningsvædsken, nødvendigvis medføre en Fejl, der ganske vist ogsaa, men i ringere Grad, er tilstede ved de sidste 2 Bestemmelser. Ifølge Middeltallet af disse kan man regne Opløseligheden i Vand med 5—10 % Kaliumoxalat for 1 Del i 2600 Dele.

Jeg foretog nu 2 Forsøg med rent Chininhydrat (fremst. af Herapathit) indeholdende 13,0 % Vand.

I. Afvejte 0,744 Gram = 0,669 Gram vandfr. Chinin og = 0,770 Gr. vandfr. Chininsulfat. Stoffet opløstes i Vand, der indeholdt et lille Overskud af Svovlsyre. Efter Neutralisation med meget fortyndet Natronlud fældedes med 10 Ccm. 5 % holdig Kaliumoxalat-Opløsning. Filtrat + Udvaskningsvand udgjorde 116 Ccm. Korrektionen var altsaa $\frac{23,6^1}{2600} \cdot 116 = 1,05$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$18,7 + 1,05 = 19,75$; $19,75 \cdot 0,0373 = 0,737$ Gr. vandfr. Chininsulfat.

II. Afvejte 0,774 Gram, foretaget ganske paa samme Maade. Filtrat + Udvaskningsvand 129 Ccm. Korrektionen $129 \cdot \frac{23,6}{2260} = 1,17$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$,

Anvendt til Titring 18,31 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$18,31 + 1,17 = 19,48$; $19,48 \cdot 0,0373 = 0,727$ Gr. vandfr. Chininsulfat.

Skønt de 2 Resultater stemme godt overens, ere de dog for lave, hvilket rimeligvis ligger i, at der her er anvendt langt mindre Vand til Udvaskning end ved de 2 Forsøg, hvoraf Kor-

¹⁾ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, der svare til 1 Gram kryst. Chininoxalat.

reaktionen er fremkommen. Den svovlsure Vædske udgjorde, da den neutraliseredes, for hvert af disse Forsøg c. 50 Ccm., hvortil endnu kommer de 10 Ccm. Kaliumoxalat-Opløsning, som den Vædskemængde, for hvilken den tidligere nævnte Korrektion bør anvendes. Denne bliver for 60 Ccm. 0,54 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$. Tilbage er der endnu: for «I» 56 Ccm., for «II» 69 Ccm., for hvilke Korrektionen, naar Opløseligheden sættes til 1 pro 1000, bliver henholdsvis 1,32 og 1,62 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$. Udregnes nu Resultaterne i Henhold hertil, haves:

I. $18,7 + 1,86 = 20,56$; $20,56 \cdot 0,0373 = 0,765$ Gr. vandfr. Chininsulfat.

II. $18,31 + 2,16 = 20,47$; $20,47 \cdot 0,0373 = 0,764$ Gr. vandfr. Chininsulfat.

Paa denne Maade blive Resultaterne altsaa stemmende med Theorien; men det maa dog indrømmes, at Beregningen forudsætter, at Vaskevandet har mættet sig med Chininoxalat under Udvaskningsprocessen, noget der vel kan være tvivlsomt.

Jeg fandt imidlertid, at Chininoxalat var endnu tungere opløseligt i Vand, der indeholdt oxalsurt Ammon, end i Vand, der indeholdt Kalisaltet.

En vandig Opløsning af Chininoxalat filtreredes. — 200 Ccm. af den prøvedes paa Oxalsyre-Indhold ved Titreringsmethoden. Anvendt 2,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4 = 0,11$ Gr. Chininoxalat (1 opl. i 1800 Dele).

800 Ccm. af den samme Opløsning tilsattes 200 Ccm. mættet Ammoniumoxalat-Opløsning (100 Ccm. indeholdt 4,77 Gr. Ammoniumoxalat). Efter 24 Timers Henstand samledes de udskilte Krystaller paa et lille Filter, tørredes ved 115° og vejede da 0,274 Gram. De opløstes videre i kogende Vand, Opløsningen fæddedes med $CaCl_2$, og Behandlingen fortsattes efter Titreringsmethoden. Til Titringen anvendtes 7,52 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, hvad der svarer til 0,277 Gram vandfrit Chininoxalat og til 0,318 Gram af samme Salt krystalliseret.

I de 800 Ccm. var der før Fældning krystalliseret Chininoxalat.

0,440 Gram

Udkrystalliseret 0,318 —

I 100 Ccm. oxalsurt Ammon holdigt Filtrat er . . . 0,122 —

Eller 8200 Dele af dette opløser 1 Del Chininoxalat + 6 H_2O .

Omregnes dette Opløselighedsforhold paa vandfrit Chininsulfat, har man: 1 Del af dette er opløseligt i 9300 Dele af Vædsken.

De følgende 4 Bestemmelser udførtes paa rent vandfrit Chininsulfat; dette opløstes i 70 Ccm. kogende Vand, hvorefter tilsattes 30 Ccm. mættet Ammoniumoxalat-Opløsning. Efter Henstand til næste Dag samledes Krystallerne paa et Filter og udvaskedes med 50 Ccm. Vand, Temperaturen c. 16°. Iøvrigt behandlede de efter Titreringsmetoden.

Tabel 6.

Nr.	Afvejet vandfr. Chininsulfat.	Forbrugt $\frac{1}{10}$ Ccm. n. $KMnO_4$.	Funden Gr. vandfr. Chininsulfat.	Differens i Gram.	Differens i Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.
1	0,6946	17,82	0,6647	0,0299	0,8
2	0,6371	16,24	0,606	0,0311	0,84
3	0,6398	16,14	0,602	0,0378	1,01
4	0,6425	16,27	0,6068	0,0357	0,95

Bruger man Middeltallet af disse 4 Størrelser¹⁾, 0,9 Ccm., som Korrektion, findes ved de 4 Bestemmelser:

I 100,5, II 100,38, III 99,34, IV 99,67 % vandfrit Chininsulfat.

Anvendelse af de nævnte Titreringsmetoder.

Chromatmetoden. Endskønt denne ikke giver brugelige Resultater, anfører jeg dog 2 Bestemmelser af Blandinger

¹⁾ I 5te Colonne.

med Cinchonidinsulfat, idet disse 2 Bestemmelser godtgjøre, at der samtidig med Chininchromatet fældes betydelige Mængder Cinchonidinsalt.

2 Portioner à 0,607 Gram rent Chininsulfat behandlede som de paa Tab. III, Pag. 10 anførte Bestemmelser, men der sattes forud til «I» 0,12, til «II» 0,24 Gram rent Cinchonidinsulfat. I begge Tilfælde var Filtratet + Udvaskningsvand 140 Ccm., svarende til Korrektionen 1,68 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$. Ved «I» anvendtes 11,2, ved «II» 10,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ til Tilbagetitring, medens der til Fældning var anvendt saameget Kaliumchromat-Opløsning, som svarede til 33,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natriumthiosulfat.

Herefter beregnes: for «I» $33,4 - 11,2 + 1,68 = 23,88$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$; $23,88 \cdot 0,0249 = 0,5946$ Gram vandfrit Chininsulfat = 97,9 %.

For «II» $33,4 - 10,4 + 1,68 = 24,68$; $24,68 \cdot 0,0249 = 0,6145$ Gr. vandfrit Chininsulfat = 101,2 %.

Da der efter Beregningen skulde findes 87 %, er det øjensynligt, at Fejlene her ere større, end at de alene kunde tilskrives Titreringsmethodens Unøjagtighed i og for sig.

Herapathitmetoden. For at undersøge, hvorvidt Cinchonidin ved denne Methode lader sig skille fra Chinin, foretog jeg følgende Forsøg med Blandinger af disse Alkaloiders Sulfater (Chininsulfatet var det samme, der anvendtes ved de tidligere Forsøg, det indeholdt altsaa 13 % Vand.) Det anvendte Salt opløstes ved Kogning i Vinaand (90° Tr.), og Bestemmelserne udførtes iøvrigt ligesom de tidligere Pag. 18 anførte. Ved Udførelsen af «II» var der dog den Forskjel, at Vædske + Bundfald med Vinaand skylledes over i en 100 Ccm. Kolbe, der fyldtes til Mærket. Af dette Volumen, der uden mærkelig Fejl kunde sættes til 99,5 Ccm., toges de 50 Ccm. i Arbejde

til Titrationen, der for alle Bestemmelserne galdt det af HJ og fri H_2SO_4 ved KJO_3 frigjorte Jod.

Tabel 7.

Nr.	Afvejet Gr. Chininsulfat + Cinchonidinsulfat.	Tilsat Reagens = Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.	Anvendt til Titration Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.	Differens + Korrektion.	Funden % vandfr. Sulf.
1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,745 \\ 0,100 \end{array} \right\}$	32,9	15,9	17,0 + 1,6	93,1
2	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7055 \\ 0,100 \end{array} \right\}$	32,9	16,5	16,4 + 1,25	93,3
3	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7575 \\ 0,200 \end{array} \right\}$	32,9	15,45	17,47 + 1,6	94,2

Da disse Resultater ere c. 5% højere end de paa rent Chininsulfat udførte, er det utvivlsomt, at Herapathiten her har været cinchonidinholdig. Jeg antog nu, at jeg vilde faa Herapathiten ren ved en Omkrystallisation og fældede derfor ved følgende 4 Bestemmelser de i 70 Ccm. Vinaand opløste Sulfater med 20 Ccm. Reagens, genopløste, efterat Vædsken var afkølet fuldstændigt, den udskilte Herapathit i 70 Ccm. Vinaand under Opvarmning, lod afkøle, filtrerede og bragte ved Udvaskning med Vinaand de samlede Filtrater op til 200 Ccm., hvoraf de 100 anvendtes til Titration.

20 Ccm. Reagens svarede med Hensyn til Jod til 63 Ccm. $\frac{1}{20}$ n. $Na_2S_2O_3$.

20 Ccm. Reagens svarede med Hensyn til HJ og H_2SO_4 til 63,8 Ccm. $\frac{1}{20}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Analyserne (Tab. 8) vise, at i hvert Fald én Omkrystallisation ikke er tilstrækkelig til at rense Herapathiten for Cinchonidin, omend Indholdet deraf bliver bragt noget ned.

Derimod bliver Methodens Nøjagtighed tvivlsom, foranlediget ved det forholdsvis store Tab til Opløsnings- og Udvasknings-

Tabel 8.

Nr.	Afvejet Chinin-sulfat + Cinchonidinsulfat.	Med Hensyn til:	Reagens svarende til Cem. $\frac{1}{20}$ n. $Na_2S_2O_3$.	Anvendt til Titring Cem. $\frac{1}{20}$ n. $Na_2S_2O_3$.	Differens + Korrektion 5 Cem. $\frac{1}{20}$ norm.	Fundet % vandfr. Chininsulfat.
1	{ 0,7045	Jod	63,1	35,1	33,0	87,1
	{ 0,	$HJ + H_2SO_4$	63,8	35,7	33,1	87,4
2	{ 0,701	Jod	63,1	35,2	32,9	86,2
	{ 0,	$HJ + H_2SO_4$	63,8	35,2	33,6	88,0
3	{ 0,714	Jod	63,1	33,2	34,9	90,9
	{ 0,100	$HJ + H_2SO_4$	63,8	33,8	35,0	91,1
4	{ 0,7485	Jod	63,1	30,3	37,8	93,9
	{ 0,200	$HJ + H_2SO_4$	63,8	31,3	37,5	93,2

Vædsken, saa der slet ikke kan være Tale om at forsøge en gentagen Omkrystallisation. Med Hensyn til denne maa det bemærkes, at Herapathit kun vanskeligt opløses i varm Vinaand, og at det næppe er muligt at faa Forbindelsen opløst i det her anvendte Forhold mellem den og Vinaanden. Jeg opvarmede den i nogen Tid i en Kogeflaske forsynet med gennemboret Prop, hvori et længere Rør til Fortætning af Vinaand-Dampene ¹⁾. Af Tabellen ses, at Herapathiten derimod ved Omkrystallisation er bleven rensed fuldstændigt for højere Jodider, saaledes som man da ogsaa maatte vente.

Da den eller de Cinchonidinforbindelser, der her dannes, viste sig betydelig lettere opløselige i Vinaand- og Benzol-Blanding end i Vinaand alene, laa det nær at vente sig bedre Resultater af den Pag. 208—209 omtalte Fremgangsmaade, hvorfor jeg efter den foretog følgende Forsøg.

¹⁾ Da Herapathit ikke bliver cinchonidinfri ved Omkrystallisation, maa man ved Fremstilling af ren Chinin gennem denne Forbindelse sørge for at fælde med et Underskud af Jod-Jodbrinte- og Svovlsyre-Blandingen.

Tabel 9.

Nr.	Afvejet Gr. Chininsulfat + Cinchonidinsulfat.	Reagens svarende til Cem. $\frac{1}{20}$ norm. $Na_2S_2O_3$.	Anvendt til Titring.	Differens + Korrektion	Fundet % vandfr. Chininsulfat.
1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,702 \\ 0,05 \end{array} \right\}$	39,4	8,4	31,0 + 2,07	87,8
2	$\left\{ \begin{array}{l} 0,697 \\ 0,05 \end{array} \right\}$	39,4	8,6	30,8 + 2,07	87,9
3	$\left\{ \begin{array}{l} 0,687 \\ 0,07 \end{array} \right\}$	39,4	8,7	30,7 + 2,07	88,9
4	$\left\{ \begin{array}{l} 0,665 \\ 0,100 \end{array} \right\}$	39,4	9,15	30,25 + 2,07	90,6
5	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6985 \\ 0,100 \end{array} \right\}$	39,4	8,0	31,4 + 2,07	89,5
6	$\left\{ \begin{array}{l} 0,5911 \\ 0,200 \end{array} \right\}$	39,4	11,15	28,25 + 2,07	95,7
7	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6355 \\ 0,200 \end{array} \right\}$	39,4	10,0	29,4 + 2,07	92,4
8	$\left\{ \begin{array}{l} 0,496 \\ 0,300 \end{array} \right\}$	39,4	14,5	24,9 + 2,07	101,4

Resultaterne ere helt igennem for høje, men dog med én Undtagelse lavere end de Tab. 7 anførte.

Jeg forsøgte endnu at omkrystallisere Herapathiten ved at opløse den i Vinaand under Opvarmning og derefter tilsætte Benzol. Heller ikke herved lykkedes det dog at rense den for Cinchonidin.

Ved mine Undersøgelser har det da vist sig, at det ved Herapathitmetoden ikke lykkedes fuldstændigt at adskille selv smaa Mængder Cinchonidin fra Chinin. Ved Bestemmelser af Chinabarkens Chinin-Indhold vil man derfor efter denne Methode sikkert faa for høje Resultater, naar Barken indeholder større Mængder Cinchonidin.

Tabel 10.

Afvejet.	Ikke omkrystalliseret, — % vandfr. Chininsulfat.	Omkry- stalliseret. — % vandfr. Chininsulfat.
Chininsulfat rent	87,2	87,2
Chininsulfat rent . . .	86,8	86,8
Chininsulfat 0,7145 . . . } Cinchonidinsulfat 0,100 }	89,5	89,2
Chininsulfat ,0712 . . . } Cinchonidinsulfat 0,200 }	92,4	91,1
Chininsulfat 0,5015 . . . } Cinchonidinsulfat 0,400 }	99,4	94,2
Chininsulfat 0,495 . . . } Cinchonidinsulfat 0,500 }	102,0	97,1

Oxalat-Methodens Anvendelse til Bestemmelse af Cinchonidin i Chininsulfat.

I Forbindelse med de 2 Pag. 213—214 nævnte Bestemmelser udførtes 2 andre med den Forskel, at der tilsattes Cinchonidinsulfat, men i øvrigt ganske paa samme Maade.

I. 0,774 Gram rent Chininsulfat blandet med 0,278 Gram Cinchonidinsulfat opløstes altsaa i 50 Ccm. Vand tilsat et ringe Overskud af Svovlsyre. Efter Neutralisation fældedes med 10 Ccm. Kaliumoxalat-Opløsning (1—20), hvorefter Chininoxalatet omsattes med $CaCl_2$ o. s. v. Filtrat + Udvaskningsvand udgjorde 120 Ccm. Altsaa er Korrektionen for opløseligt: $0,54 + 1,42$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$ (se Pg. 24). Anvendt til Titring 20,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$. — $(20,6 + 1,96) \cdot 0,0373 = 0,842$ Gram vandfrit Chininsulfat.

II. Samme Mængde Chinin + 0,2325 Gr. Cinchonidinsulfat.

Filtrat + Udvaskningsvand 150 Ccm. Korrektionen for opløseligt: $0,54 + 2,12$. Anvendt til Titring 20,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm.

$KMnO_4$ — $(20,5 + 2,66) \cdot 0,0373 = 0,864$ Gram vandfrit Chininsulfat.

Disse Forsøg lade ikke noget Haab tilbage om ved Kaliumoxalat kvantitativt at kunne adskille Chinin fra Cinchonidin. — Jeg fandt imidlertid, at medens en mættet Opløsning af Cinchonidinoxalat, der var blandet med et betydeligt Overskud af Kalisaltet, næste Dag gav en rigelig Udkrystallisation, var dette ikke Tilfældet med en anden Portion af samme Opløsning, til hvilken der var sat en tilsvarende Mængde Ammoniumoxalat. Naar det nu tillige tages i Betragtning¹⁾ at Chininoxalat er betydeligt tungere opløseligt i Ammoniumoxalat end i Kaliumoxalat, vilde der dog endnu være Mulighed for ved Fældning med det første af disse Salte at tilvejebringe en Adskillelse af de 2 Alkaloider, navnlig da den ringe Opløselighed vel tillader Omkrystallisation, uden at selve Methodens Nøjagtighed svækkes i væsentlig Grad. At Sagen virkelig forholder sig saaledes, vil fremgaa af det følgende.

Ved de følgende 4 Bestemmelser opløstes Chininsulfatet²⁾ i 70 Ccm. Vand ved Kogning, hvorefter tilsattes 30 Ccm. mættet Ammoniumoxalat-Opløsning. Næste Dag frafiltrerede jeg Krystallerne, og ved at udbrede Filtret paa Tragtens Side, sprøjtede jeg dem med 70 Ccm. kogende Vand, der forud vare afmaalte og komne i Sprøjteflasken, ned i den samme Kogeflaske, hvori Fældningen var foretaget. Jeg opvarmede da, til Krystallerne vare opløste, fældede igen med 30 Ccm. oxalsur Ammon, lod henstaa til næste Dag og udvaskede med 50 Ccm. Vand, hvorefter Krystallerne behandlede videre som tidligere angivet³⁾.

«I» og «II» udførtes ganske som her angivet, «III» og »IV» omkrystalliseredes endnu engang af 70 Ccm. Vand og 30 Ccm. oxalsur Ammon.

¹⁾ Se Pag. 214 nederst og flg.

²⁾ rent fremstillet af Herapathit, og indeholdende 10,14% Vand.

³⁾ Se Pag. 210—211.

Tabel II.

Nr.	Vandfr. Chininsulfat svarende til afv. Sulfat.	Forbrugt Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.	Fundne Gr. vandfr. Chininsulfat.	Differens i Gram.	Differens i $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.
1	0,660	16,53	0,6166	0,0434	1,16
2	0,6548	16,44	0,6132	0,0416	1,11
3	0,638	15,65	0,584	0,054	1,45
4	0,6325	15,51	0,579	0,0536	1,45

Middeltal af de Tab. 6 fundne Tal er 0,9, Middeltallet for «I» og «II» 1,14 og for «III» og «IV» 1,45. Differenserne imellem disse Størrelser, 0,24 og 0,31, angive Opløseligheden i 70 Ccm. Vand + 30 Ccm. oxalsur Ammon. Man begaar sikkert næppe nogen Fejl ved at regne med Tallet 0,3; thi idet Tallet 1,01 (Tab. 6, «III»), der afviger noget fra de andre paa samme Maade fundne, maa antages at være vel højt, bliver Middelværdien 0,9 ogsaa noget for stor, og Tallet 0,24 for lille. Hvorom alt er, bliver Fejlen dog saa ringe, at den ligger under lagttagelsesgrænsen, $\frac{1}{20}$ Ccm., ved selve Titreringen.

Ifølge dette er 1 Del Chininoxalat opløseligt i omtrent 9000 Dele af Ammoniumoxalat-Blandingen, hvad der stemmer godt med det Pag. 215 omtalte Forsøg. Det i de 50 Ccm. Udvaskningsvand opløste udgør, hvad der svarer til 0,9 — 0,3 = 0,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, eller: 1 Del Chininoxalat opløseligt i 2300 Dele. At dette ikke passer med Saltets Opløselighed i Vand forklares let ved, dels at Udvaskningsvandet i Begyndelsen indeholder en Del Ammoniak salt, dels ved, at det ikke faar Tid til at mætte sig fuldstændigt med Chininsaltet. Det er dog heldigst ved Udvaskningen stadigt at bære sig ad paa samme Maade, f. Ex. ikke at lade Vandet staa i længere Tid over Krystallerne, men først hælde det paa disse umiddelbart før det bringes paa Filtret.

Hvis man nu ved en Bestemmelse har ladet Chininoxalatet

udkrystallisere n Gange og til Titreringen brugt a Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, er Beregningen af Analysen følgende. $(a + n \cdot 0,3 + 0,59) \cdot 0,0373 =$ vandfrit Chininsulfat indeholdt i den i Arbejde tagne Stofmængde.

Af nedenstaaende Tabel ses, at Chinin og Cinchonidin

Tabel 12.

Nr.	'Afvejet Gr. Chininsulfat + Cinchonidinsulfat.	Omkryst. Gange.	Til Titring forbrugt Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.	Korrektion = Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.	Funden $\%$ Sulf. af den afv. Mængde vandfr. Chininsulfat.
1	{ 0,690 } { 0,253 }	0	18,57	0,9	117,1
2	{ 0,617 } { 0,233 }	0	16,34	0,9	116,0
3	{ 0,6205 } { 0,100 }	1	14,26	1,14	102,7
4	{ 0,621 } { 0,100 }	1	14,27	1,14	102,7
5	{ 0,6195 } { 0,100 }	2	13,61	1,45	100,74
6	{ 0,6595 } { 0,100 }	2	14,45	1,45	100,1
7	{ 0,618 } { 0,200 }	2	13,51	1,45	100,4
8	{ 0,6025 } { 0,300 }	2	14,46	1,45	102,4
9	{ 0,607 } { 0,400 }	2	13,66	1,45	103,0
10	{ 0,6135 } { 0,500 }	2	14,06	1,45	104,5
11	{ 0,639 } { 0,500 }	3	13,7	1,75	100,4

selv paa denne Maade kun meget vanskeligt lade sig skille fra hinanden, og at selv én Omkrystallisation neppe er istand til at fjerne noget over 10% Cinchonidin. Ved 2 Omkrystallisationer fjernes derimod selv den dobbelte Mængde, hvad der langt overstiger den Mængde af dette Alkaloid, der kan være tilstede i et ætherisk Udtræk af en Chinabark. Adskillelsen fra Cinchonin og Chinidin er ved 2 Omkrystallisationer ligeledes fuldstændig, selv hvor det drejer sig om større Mængder af disse, og Methoden kan derfor ogsaa benyttes til Bestemmelse af Chinin i Chinabark; thi paa Grund af Chininoxalatets forholdsvis store Tungtopløselighed ligeoverfor Fældningsvædsken, varierer Mængden af det opløste kun meget lidt. En Omkrystallisation i 100 Ccm. af Fældningsvædsken medfører kun et Tab af c. 11 Milligram.

Tabel 13.

Nr.	Afvejet Gr. Chininsulfat + Chinidin- sulfat.	Omkry- stall. Gange.	Til Tit- rering forbrugt Ccm. ¹ / ₁₀ norm. <i>KMnO</i> ₄ .	Korrektion = Ccm. ¹ / ₁₀ n. <i>KMnO</i> ₇ .	Fundet % Sulf. af afv. vandfr. Chi- ninsulfat.
1	{ 0,5925 } { 0,100 }	0	13,86	0,9	102,42
2	{ 0,6035 } { 0,400 }	0	14,9	0,9	97,7 ¹⁾
3	{ 0,617 } { 0,100 }	1	13,96	1,14	101,36
4	{ 0,631 } { 0,300 }	1	14,85	1,14	104,6
5	{ 0,647 } { 0,400 }	2	14,2	1,45	100,4
6	{ 0,5945 } { 0,436 }	2	13,07	1,45	101,2

¹⁾ Paa Grund af Uheld for lav.

Tabel 14.

Nr.	Afvejet Gr. Chininsulfat + Chinchoninsulfat.	Omkrystall. Gange.	Til Titring forbrugt Cem. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.	Korrektion = Cem. $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.	Fundet % Sulf. af afv. vandfr. Chi- ninsulfat.
1	{ 0,5835 } { 0,100 }	1	12,92	1,14	99,95
2	{ 0,608 } { 0,300 }	1	14,01	1,14	103,0
3	{ 0,6195 } { 0,400 }	2	12,82	1,45	101,0
4	{ 0,630 } { 0,448 }	2	13,66	1,45	100,2

Anvendelse af Metoden til Bestemmelse af Chininmængden i Chinabark.

Til Udtrækning af Alkaloiderne i Chinabark anvender Prollius ved den kvantitative Bestemmelse af samtlige disse Baser en Blanding af Ammoniakvand og vinaandholdig Æther. De Vrij¹⁾ har indført Opvarmning med Kalk og paafølgende Extraktion med Vinaand, Flückiger²⁾ Behandling med Kalk og Extraktion med Æther. Behandling med Kalk er imidlertid ikke heldig, da det her gælder Bestemmelsen af Chininet, der kan omdannes af denne Base³⁾, og ved Prollius' Methode er der den Ulempe, at man for at faa en passende Mængde Chinin at arbejde med — af 20 Gram Bark — maatte anvende en meget stor Mængde Æther. I den senere Tid har Flückiger bestemt Emetin i Ipecacuanharod ved at ekstrahere denne med Ammoniakvand og kogende Cloroform i et Extractionsapparat

¹⁾ Archiv d. Pharm. 219. Pag. 85.

²⁾ Pharm. Zeitung. 26. Pag. 245.

³⁾ Masse. Journ. de Pharm. et de Chim. (5 sér.). 11. Pag. 313.

o. s. v. Det laa nu nær, ved at sammenholde dette med de nævnte Metoder af Prollius og af Flückiger, at antage, at Chinabarken da ogsaa efter Gennemvædning med Ammon vilde kunne afgive Alkaloiderne til Æther. Ved Forsøg har jeg fundet denne Antagelse bekræftet og saaledes opnaaet en meget paalidelig og bekvem Maade til at udtrække Chininet af Barken. Metoden, jeg anvendte, er i sine Enkeltheder følgende: 20 Gr. fin pulveriseret Chinabark gennemvædedes med 10 % holdig Ammoniakvand, saaledes at den klumpede sammen uden at være vaad¹⁾. Den gennemfugtede Bark kom jeg i en cylindrisk Rulle af Filtrerpapir, der forneden lukkedes som et Kræmmerhus og anbragtes i et Soxhlets Extraktionsapparat.

Efter 6 Timers Behandling var, selv for meget alkaloidrige Barkers Vedkommende, alt udtrukket, hvad der viste sig ved, at Barkresten ved Udkogning med sin 5-dobbelte Vægt svovlsyreholdigt Vand gav et Filtrat, der ikke fældedes af Natron og kun i ringe Grad, eller slet ikke, gav Reaktion med Pikrinsyre, medens det ganske vist gav stærk Uklarhed, men ikke Bundfald, med Jod-Jodkalium-Opløsning. I Udtrækningskolben har man da en lysegul Ætheropløsning samt, efter Omstændighederne, en større eller mindre Rest af de i Æther uopløselige Chinaalkaloider, der er krystallinsk og ganske ufarvet. Ætheropløsningen frahældes gennem et Filter, der ligesom Kolben afskylles med noget mere Æther. Derefter tilsættes 5 à 10 Ccm. normal Svovlsyre (eller saa meget, at Reaktionen bliver tydelig sur) og 20 à 30 Ccm. Vand, hvorefter Ætheren bortdampes. Efter Afkøling filtreres Vædsken ned i en 200 à 300 Ccm.s Kolbe, hvis Vægt (omtrentlig) er noteret, og Filtret udvaskes, indtil Vægten af Vædsken udgør c. 60 Gr. Disse opvarmes til Kogning, tilsættes 30 Ccm. mættet Ammoniumoxalat-Opløsning

¹⁾ Kommer man for meget Ammon-Vand paa, slaar den brune, vandige Vædske gennem Filtrerpapiret og løber sammen med det farveløse Ætherudtræk ned i Kolben, hvis Indhold da faar et brunt smudsigt Udseende.

og neutraliseres, hvad der gaar let for sig i Varmen, med Ammoniak-Vand, der i hvert Fald mod Slutningen maa være stærkt fortyndet (c. 2—3 % holdigt). Naar Vædsken nu er neutral eller ganske svag sur, fyldes op til omtrent 100 Ccm. (103—105 Gr.), og Kolben henstilles til Afkøling. De fremkomne Krystaller underkastes nu 2 Omkrystallisationer som angivet Pag. 221. Naar derefter de sidst udskilte Krystaller skulle opløses i kogende Vand for at fældes med Chlorcalcium, maa man først filtrere den kogede Opløsning fra udskilte organiske Urenheder, der ellers medvirke til Kaliumpermanganatets Reduktion. For at sikre sig imod Tab ved at der udskilles Chininoxalat paa Filtret, gør man bedst i efter endt Filtration at udbrede Filtret i et Plan paa Tragtens Side og derpaa med kogende Vand afskylle det, idet man sætter Kolben under Tragten. Man opvarmer da igen denne Vædske og filtrerer den sammen med det øvrige.

Hvis den ætheriske Opløsning, man er gaaet ud fra, har indeholdt rigeligt Chinin og mindre Mængder af de andre Chinaalkaloider, af hvilke Chinidinet er ret let, Cinchonin og Cinchonidin ingenlunde uopløselige i vandholdig Æther, vil Chininet strax begynde at udkrystallisere efter Tilsætning af Ammoniumoxalat og efter Neutralisation. Er det omvendte Tilfældet, gaar Krystallisationen langsommere for sig, og er Chininindholdet under 1 %, kan det hændes, at den ikke er fuldendt næste Dag. I saa Tilfælde optræde Krystallerne ikke i de sædvanlige vel udviklede Naale, ordnede til store buskede Bundter, men som smaa gule haarde Vorter. Man maa da lade Vædsken henstaa endnu et Døgn paa et koldt Sted for at kunne være sikker paa, at alt er udskilt. Ved næste Krystallisation udskilles Oxalatet naturligvis paa normal Maade. Men af denne Grund bør man dog i alle Tilfælde, ved første Krystallisation, lade Opløsningen med de udskilte Krystaller henstaa til næste Dag, før man frafiltrerer Krystallerne.

At Methoden giver paalidelige Resultater lader sig vel

næppe strengt taget bevise, men bliver dog ifølge de Kendsgerninger, jeg her skal anføre, i høj Grad antageligt.

1) Smeltepunkterne af Chininet fra det Chlorhydrat, der var vundet ved Behandling af det udskilte Oxalat med $CaCl_2$, vare de samme som for rent Chinin.

2) I de i Æther uopløste Alkaloider kunde ikke paavises Chinin. (Udkogning med Æther, Opløsning af Inddampningsresten i fortyndet Svovlsyre, Fældning af den neutrale Opløsning med Seignettesalt, Behandling af Bundfaldet med NH_3 og Æther.)

3) De overensstemmende Resultater af Bestemmelser foretagne paa samme Chinabark.

I en Cortex Chinæ succirubr., «A» indeholdende ialt 7,3 % Alkaloider, foretoges Bestemmelsen af Chininet paa den her nævnte Maade.

I. 10 Gram toges i Arbejde. Til Titration anvendt 12,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $KMnO_4$.

$$(12,9 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 10 = 4,62 \% \text{ Chinin.}$$

II. 10 Gr. toges i Arbejde. Til Titration anvendt 13,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$$(13,2 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 10 = 4,74 \% \text{ Chinin.}$$

III. 20 Gram toges i Arbejde. Til Titration anv. 29,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

(29,0 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 5 = 4,93 %. Ved denne Bestemmelse, den første jeg udførte, var de omtalte organiske Urenheder, der fældes sammen med Chininoxalatet, ikke frafiltrerede. Dette havde til Følge, at Titrationen blev urigtig. Ved denne Bestemmelse, ligesom ved II, havde jeg imidlertid for Sammenlignings Skyld tørret og vejlet Chininoxalatet, før det opløstes i kogende Vand og fældedes med $CaCl_2$. Ifølge Vejningsbestemmelserne indeholder II 4,60 % Chinin, III 4,67 %.

Det ses heraf, at Fejlen maa tilskrives de organiske Stoffer, der i og for sig veje ganske ubetydeligt, men selvfølgelig udøve en betydelig Indflydelse paa Titrationen. Ved de senere Bestemmelser, ligesom ved de her udførte «I» og «II», er denne Fejl rettet.

Paa en anden succirubra Bark «B», ligesom «A» af «dyrkede Planter», foretoges følgende Bestemmelser. Barken indeholdt ialt c. 9 % Alkaloider.

I. 20 Gr. taget i Arbejde. Til Titration anvendt 7,1 Ccm.
 $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$$(7,1 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 5 = 1,385 \% \text{ Chinin.}$$

Ved Vejning fandtes 1,35 % Chinin.

II. 20 Gr. taget i Arbejde. Til Titration anvendt 7,1 Ccm.
 $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$$(7,1 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 5 = 1,385 \% \text{ Chinin.}$$

Paa en Cortex Chinæ cuprea «C» udførtes 3 Bestemmelser. Barken indeholdt 4,78 % Alkaloider ialt.

I. 20 Gr. taget i Arbejde. Til Titration anvendt 7,35 Ccm.
 $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$$(7,35 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 5 = 1,42 \% \text{ Chinin.}$$

II. 20 Gr. taget i Arbejde. Til Titration anvendt 7,20 Ccm.
 $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$$(7,20 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 5 = 1,40 \% \text{ Chinin.}$$

Ved Vægtbestemmelse funden 1,395 % Chinin.

III. 20 Gr. taget i Arbejde. Til Titration anvendt 7,15 Ccm.
 $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$.

$$(7,15 + 1,45) \cdot 0,0324 \cdot 5 = 1,395 \% \text{ Chinin.}$$

I Videnskabernes Selskabs Oversigter 1889, Pag. 105 har jeg omtalt, at ogsaa Chininet kan bestemmes ad jodometrisk Vej ved at opløses i 50 % holdig Vinaand og et maalt Volumen $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre i Overskud, idet dette Syreoverskud frigør en tilsvarende Mængde Jod, som titreres med $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat.

Jeg skal her omtale, hvorledes jeg har benyttet denne Methode til Bestemmelse af Chinin i Chininsalte eller i andre mere sammensatte Forbindelser.

Til Bestemmelse i almindelige Chininsalte f. Ex. Sulfat behøvede jeg blot at komme det afvejede Salt ($\frac{1}{2}$ —1 Gr.) i en Flaske (c. 200 Ccm.) med vel sluttende Glasprop og tilsætte 5—10 Ccm. af en mættet Sodaopløsning og 50—70 Ccm. almindelig Æther for ved Omrystning i et Par Minutter at faa Saltet fuldstændigt dekomponeret og alt Chininet opløst i Ætheren. Jeg hældte derefter hele Flaske-Indholdet over i det af Gottlieb¹⁾ til Bestemmelse af Mælkens Fedtindhold anvendte Apparat, der viste sig fortrinligt egnet til at skille 2 Vædskeleg fra hinanden. Apparatet bestaar af en snæver i $\frac{1}{2}$ Ccm.s inddelt Maalecylinder, hvori en vel sluttende Korkprop med 2 Gennemboringer. Gennem den ene Boring føres den kortere Gren af en lang, snæver Hævert, der ved den korte Grens Munding yderligere er indsnævret, gennem den anden et bøjet Glasrør, der tjener som Mundstykke ved Hævertens Fyldning. Naar Vædskerne have skilt sig fra hinanden og Overfladernes Stilling er aflæst, skydes Hæverten saa langt ned, at dens Spids staar lidt over Vædskerne Grænse, og ved at puste svagt ved Mundstykket fylder man Hæverten og lader Vædsken flyde over i en Kogeflaske af c. 200 Ccm.s Størrelse. Man aflæser nu, hvor meget Æther der er bleven tilbage i Maalecylinderen, og finder saaledes, hvor stor en Del af hele Ætheropløsningens Volumen, man har bragt over i Kogeflasken til videre

¹⁾ Tidsskrift for Physik og Chem. (2 R.) 11 B., Pag. 294.

Behandling. Udgjorde f. Ex. hele Ætherlaget a Ccm., og det i Cylinderen tilbageblevne b Ccm., har man af den afvejede Stofmængde taget $\frac{a-b}{b}$ Dele i Arbejde.

Den videre Behandling er følgende: Ætheren bortdestilleres, Resten opløses i et passende og afmaalt Vol. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre, 50 Ccm. Vinaand og saameget Vand, at Opløsningen omtrent indeholder 50 % Vinaand. Endelig tilsættes Jodkalium og Kaliumjodat, og Titreringen foretages med $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat.

Analysér af Chininsulfat.

I. Afvejat 0,646 Gr. rent Chininsulfat indeholdende 11,0 % Vand.

Hele Æther-Volumen 69,75 Ccm.; aftrukket ved Hæverten 62,75 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anv. 6,07 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

II. Afvejat 0,617 Gr. af samme Chininsulfat.

Hele Æther-Volumen 70 Ccm.; aftrukket 50 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anvendt 9,45 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

III. Afvejat 0,715 Gr. rent Chininsulfat med 10,14 % Vand.

Hele Æther-Volumen 68,0 Ccm.; aftrukket 62,25 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anvendt 4,22 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

IV. Afvejat 0,7275 Gr. af samme Sulfat, der anvendtes til «III».

Hele Æther-Volumen 62,0 Ccm. Aftrukket 58,5 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anvendt 3,34 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Udregnes Resultaterne, faas:

I	89,1	%	vandfrit	Chininsulfat
II	89,2	-	—	—
Beregnet	89,0	-	—	—

For III	faas	89,9	%
— IV	—	90,5	-
Beregnet	89,86	-	

En Adskillelse af Chinin fra andre Chinaalkaloider lader sig imidlertid ikke opnaa ad denne Vej, idet ogsaa disse i rigelig Mængde gaa over i Ætheren.

Saaledes opløstes en Blanding af 0,6 Gr. Chininsulfat og 0,23 Gr. Cinchonidinsulfat fuldstændigt ved Behandling med c. 68 Ccm. Æther og 7 Ccm. Natriumcarbonat-Opløsning.

Derimod kan denne Methode vel faa Anvendelse i andre organiske Blandinger, f. Ex. i Urin. Idet man fælder Chininet som en eller anden tungtopløselig Forbindelse og da dekomponerer denne ved passende Midler, men i øvrigt anvender samme Fremgangsmaade, som den, der ovenfor er beskrevet¹⁾.

Overjodider og Acidperjodider lade sig ikke sønderdele alene ved kulsurt Natron og Æther, men Dekompositionen foregaar let, naar der anvendes en Blanding af lige Maal Natriumsulfhydrat (af 10% holdig Natronlud) og en mættet Opløsning af Natriumcarbonat. Af denne Blanding vil i hvert Fald 20 Ccm. være tilstrækkelig til 1 Gr. af Forbindelsen. Hvor Forbindelsen ikke er krystallinsk (f. Ex. Overjodid), klumper den let sammen under Udrystningen og er da vanskelig at dekomponere fuld-

¹⁾ Som bekendt beror en meget atmindelig Bestemmelses-Maade for Alkaloiderne paa, at de titreres med Jodkvægsølv-Jodkalium. Denne Methode, der har visse Ulemper og Fejl, vil sikkert ofte kunne ændres saaledes, at man dekomponerer Bundfaldet, saaledes som jeg her har gjort det, og titrerer det frie Alkaloid. Forhaabentlig vil jeg snart faa Lejlighed til at gøre Forsøg i saa Henseende.

stændig. Saaledes blev Resultatet for lavt ved den anførte Bestemmelse af Chininsulfat fældet med Jod-Jodkalium, idet det ikke lykkedes at faa et Par Smaaklumper opløste. For Herapathitens Vedkommende foregik Behandlingen derimod meget let.

Analysen af Herapathit.

I. Afvejning 1,030 Gram vandfri Herapathit.

Hele Æther-Volumen 73,5 Ccm. Aftrukket 71,5 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anv. 3,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

II. Afvejning 1,136 Gram vandfr. Herapathit.

Hele Æther-Volumen 73,75 Ccm. Aftrukket 71,25 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anv. 1,55 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Ved Udregning af Resultaterne faas for:

I. 54,65% Chinin.

II. 54,54 - —

55,05 - beregnet

0,742 Gram rent, svovlsurt Chinin med 10,14% Vand fældedes med Jod-Jodkalium. Hele Æther-Volumen toges med, idet der udrystedes gentagne Gange.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anv. 2,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Fundet 87,5% (se ovenfor).

Beregnet 89,86%.

Ved Fældning med Jodkvægsølv-Jodkalium udførtes nogle Bestemmelser saaledes, at Fældningen foretoges med en Opløsning tilberedt af en mættet $HgCl_2$ -Opløsning, der var tilsat fast KJ , indtil det røde Bundfald netop havde opløst sig. Bundfaldet samledes paa en Tragt med en lille Prop Glasuld¹⁾ i Aabningen.

¹⁾ Papir-Filter er ikke heldigt, da det er vanskeligt med lidt Vand at faa Bundfaldet løsnet fra Filtret.

Efter Udvaskningen bragtes Bundfald samt Glasulden tilbage i Flasken, hvori Fældningen var foregaaet, og sønderdeltes dér ved nogen Tids Tilledning af Svovlbrinte. Derpaa tilsattes noget fast Natronhydrat samt Æther, og den vel tilproppede Flaske rystedes godt. Chininet opløser sig da i Ætheren og Svovlvægsølvet m. m. i Natronluden, saa man faar en ganske vandklar Vædske, og Behandlingen er nu den sædvanlige.

I. Afvejte 0,703 Gram rent Chininsulfat indeholdende 10,14% Vand.

Hele Æther-Volumen 69,0 Ccm. Aftrukket 67,75 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Titring anvendt 3,19 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

II. Afvejte 0,7345 Gr. af samme Chininsulfat.

Hele Æther-Volumen 69,0 Ccm. Aftrukket 67,0 Ccm.

Tilsat 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Tilbagetitring anv. 2,80 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Ved Udregning af Resultaterne faaes:

- I. 90,8% vandfrit Chininsulfat.
 II. 89,9 - - - - -
 89,86% beregnet.

Af Natron gaar, mærkværdigt nok, ikke det mindste Spor over paa Ætheren, idet dennes Inddampningsrest ved at opløses i fortyndet Vinaand ikke farves af Phenolphalein.

I Forbindelse med de i det foregaaende beskrevne Metoder, kunde det have sin Interesse at undersøge, hvorvidt man ved den Kjeldahlske Methode, saaledes som den er modificeret af Gunning, er i Stand til nøjagtigt at bestemme Chinaalkaloiderne kvantitativt gennem deres Kvælstof-Indhold.

Ved sin Methode fandt Kjeldahl i Chinin 8,31% Kvæl-

stof¹⁾, medens det theoretiske Indhold er 8,64⁰/₁₀₀. Ved Gunning's Modifikation²⁾ — d. e. Ophedning med en Blanding af 2 Dele stærk Svovlsyre og 1 Del Kaliumsulfat uden Iltning med $KMnO_4$ — fandt A. Atterberg³⁾ 8,4⁰/₁₀₀. For de andre China-alkaloiders Vedkommende foreligger, saavidt mig bekendt, ingen Bestemmelser.

Ved et Par Bestemmelser, jeg udførte efter Gunning, saaledes at jeg ophedede et Par Timer, indtil Vædsken var bleven næsten affarvet (som Rhinskvin), fandt jeg ved én Bestemmelse uden Iltning med $KMnO_4$ 6,62⁰/₁₀₀ Kvælstof, ved en anden, der iltedes med $KMnO_4$, 7,70⁰/₁₀₀ Kvælstof. Omdannelsen har altsaa her i begge Tilfælde været ganske ufuldstændig. Ved at fortsætte Opvarmningen i 8 à 10 Timer og — ligesom ved de 2 andre Bestemmelser — ved at anvende stærk Opvarmning, en kraftig Bunsens Brænder med fuldt Blus, lykkedes det imidlertid at føre Omdannelsen til Ende.

I. Afvejte 0,4995 Gram svovlsurt Chinin = 0,3907 Gram vandfr. Chinin.

Tilsat 50 Ccm $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Tilbagetitrering anv. 23,67 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

II. Afvejte 0,28 Gr. svovlsurt Chinin = 0,2181 Gr. vandfr. Chinin.

Tilsat 30 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Titrering anv. 13,19 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Heraf beregnes for «I» 8,48⁰/₁₀₀ Kvælstof.

— — — «II» 8,42 — —

¹⁾ Meddelelser fra Carlsberg-Laboratoriet. 2. Bind, 1. Hefte 1883. Pag. 23.

²⁾ Fresenius Zeitschr. 28. 1889. Pag. 188.

³⁾ Chemiker Zeitung. 1890. Nr. 31.

Afvejet Chinidin rent, fremstillet af Jodid.

I. 0,644. Tilsat 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Titre-
ring anv. 0,88 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

II. 0,5255 Gr. Tilsat 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til
Titre-ring anv. 8,20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Heraf beregnes for «I» 8,50% Kvælstof.

— — — «II» 8,48 — —

Afvejet Cinchonin.

I. 0,517 Gr. Tilsat 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Ti-
trering anv. 5,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

II. 0,545 Gr. Tilsat 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Ti-
trering anv. 3,04 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Heraf beregnes for «I» 9,48% Kvælstof.

— — — «II» 9,49 — —

beregnet efter Theorien 9,42%.

Afvejet Cinchonidin.

I. 0,475 Gr. Tilsat 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 . Til Ti-
trering anvendt 8,86 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

II. Kolben sprang under Behandlingen.

For «I» beregnes 9,18% Kvælstof.

De væsenligste Resultater af mine Undersøgelser kunne
sammenfattes i følgende:

Chinin lader sig ikke bestemme nøjagtigt ved Titre-ring
efter Chromat-Methoden.

Naar det foreligger som neutralt Sulfat, kan det bestemmes
med kvantitativ Nøjagtighed som Herapathit, enten ved Fældning

i en vinaandig Opløsning med det Pag. 202 nævnte Kaffeïnreagens, eller endnu bedre i en Opløsning af lige Maal Vinaand og Benzol ved Fældning med en vinaandig Opløsning af 1 Molekule Svovlsyre, 2 Molekuler Jodbrinte og 2 Molekuler Jod ($2J_2$), idet man i Filtratet, efter Anvendelse af Kaliumjodat, ved Titration med Natriumthiosulfat bestemmer Resten af den tilsatte Mængde Jodbrinte og Svovlsyre.

Chinin kan ligeledes bestemmes nøjagtigt som Oxalat ved Titration af Oxalsyren med $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO_4$, idet Oxalsyren forud ved Kogning med $CaCl_2$ overføres til Kalksalt.

Kun ved Oxalatmetoden er en Adskillelse af Chinin fra Cinchonidin mulig. Da det herved er nødvendigt at omkrystallisere Chininsaltet, fældes dette med stort Overskud af Ammoniumoxalat, hvori det er meget tungtopløseligt og kun ved gentagen Omkrystallisation af Ammoniumoxalat-Opløsning faas det cinchonidinfrit. Metoden er imidlertid nøjagtig paa Grund af Chininforbindelsens store Tungtopløselighed i Fældningsvædsken.

Ved at ekstrahere den med Ammoniak-Vand gennemvædede Chinabark med Æther udtrækkes samtlige Alkaloider af Barken i særlig ren Tilstand. Det ætheriske Udtræk indeholder Chininet, og dette lader sig da, efterat være overført paa fortyndet Svovlsyre, bestemme ved Oxalatmetoden.

Naar det ikke gælder om en Adskillelse af Chinin fra de andre Chinaalkaloider — navnlig Cinchonidin — kan det førstnævnte Alkaloid let bestemmes i Chininsalte ved den jodometriske Syretitration, naar det forud frigøres ved Natriumcarbonat-Opløsning og Æther. Ligeledes kan det ved samme Methode bestemmes i Overjodider, Acidperjodider og Jodkvægsølvdobbeltsalte efter Udrykning med Æther under samtidig Dekomposition med Natriumcarbonat og Natriumsulfhydrat, eller for Jodkvægsølvdobbeltsaltets Vedkommende ved Sønderdeling med Svovlbrinte og Natron.

Ved den Kjeldahlske Methode udført efter Gunnings Modi-

fikation kan Kvælstofmængden bestemmes i de 4 vigtigste Chinaalkaloider, naar Ophedningen fortsættes i længere Tid (c. 10 Timer).

Ved Understøttelse fra Ministeriet for Kirke- og Undervisningsvæsenet i Foraaret 1890 samt fra Carlsbergfondet samme Efteraar, er jeg bleven sat i Stand til at udføre dette Arbejde, der har medtaget en Tid af 2 Aar. Jeg tillader mig her at udtale min ærbødigste Tak for den Støtte, der herved er ydet mig.

Den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles chemiske Laboratorium
Septbr. 1891.
