

Studier i Platosoforbindelserne.

Af

Emil Koefoed.

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. IV. 7.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1888.

Pris: 1 Kr. 30 Øre.

1888


Handwritten signature

Studier i Platosoforbindelserne.

Af

Emil Koefoed.

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. IV. 7.



Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri.

1888.

I. Uorganiske Platosoforbindelser.

Efterat Magnus i Berlin i sin Tid havde undersøgt Platinchlorurets Forhold overfor Ammoniak og derved erholdt det grønne Salt, der bærer dets Opdagers Navn, gik der en halv Snes Aar inden Chemikerne yderligere beskæftigede sig med dette Æmne. Paa Liebigs Opfordring begyndte imidlertid flere Chemikere at studere Magnussaltet nøjere, og vi se saaledes Gros i Aaret 1838 fremkomme med en Afhandling¹⁾ om dette Salts Forhold overfor Salpetersyre, hvorved han erholdt en Udskilning af Platin under Dannelse af Nitraten af Chloroplatindiammin eller Gros' Base.

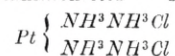
Da nu Reiset²⁾ i 1840 ved at opløse Magnussaltet i Ammoniakvand fik et Salt — Chloridet af Reiset's første Base — hvis Sammensætning han angav til $PtCl^2, N^4H^{12}$ ³⁾, antog han, at dette maatte være det frie Radikal til Gros' Base, idet det ved Behandling med Salpetersyre omdannedes til Nitraten og ved Tilledning af Chlor til sin Opløsning til Chloridet af Gros' Base. Forøvrigt beskriver Reiset, der altsaa er den første, der fremstiller et nyt Salt ved at opløse Magnussaltet i Ammoniak, ikke den nye Forbindelses Udseende nærmere og angiver navnlig intet om Farven deraf.

En af de mærkeligste af de Afhandlinger, der fremkom ved denne Tid er dog sikkert Peyrone's⁴⁾. Peyrone undersøger Chloridet, Sulfaten, Nitraten og Hydraten af Platodiammin (Reiset's første Base) fremstillet efter Reiset ved Kogning af Magnussaltet med Ammoniak og Chloridet, Sulfaten og Nitraten af samme Base fremstillet ved Opløsning af Platosemidiamminchlorid — Peyrones Chlorid = $Pt \begin{cases} NH^3NH^3Cl \\ Cl \end{cases}$ — i Ammoniak. Han finder, at Sammensætningen af de corresponderende Salte er ganske den samme, men at

¹⁾ Liebigs Annaler **27**, 241 og Ann. de chim. et de phys. [2] **69**, 219.

²⁾ Comptes rendus **10**, 870.

³⁾ Formlen for dette Salt — Platodiamminchlorid — skrives nu



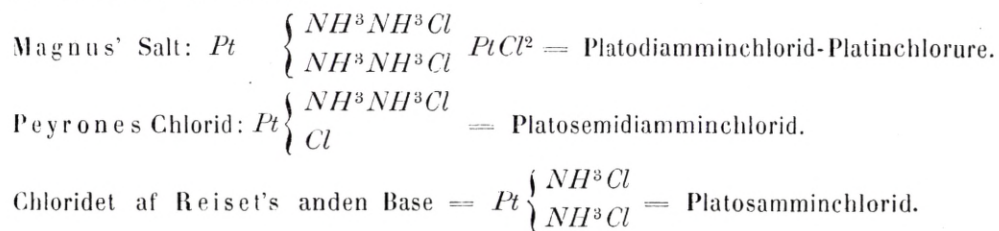
⁴⁾ Liebigs Annaler **51**, 1.

alle Saltene, fremstillede med Magnussaltet som Udgangspunkt ere gule, medens de ere farveløse, naar man gaar ud fra Peyrones Chlorid. Det normale Sulfat (fremstillet ved Indvirkning af fri Svovlsyre paa Chloridet) krystalliserer saaledes i begge Tilfælde i kvadratiske Octaedre. Mellem Chloriderne og de salpetersure Salte (der faas ved direkte Indvirkning af Salpetersyre paa Chloriderne) er der ligeledes ingen anden Forskjel end Farven.

Da det ikke er undgaaet Peyrones Skarpsind, at Magnussaltet, der dannes ved Fældning af en Opløsning af Platinchlorure med Ammoniak er opstaaet ved Omsætning af Platodiamminchlorid med Platinchlorure, efter at dette Platodiamminchlorid først er dannet ved Indvirkning af Ammoniak paa Platosamidiamminchlorid, antager han det hvide Platodiamminchlorid for sammensat simpelthen PtN^2H^6Cl og Magnussaltet som en Følge deraf $PtN^2H^6Cl + PtCl$, medens det gule, med det egentlige Platodiamminchlorid isomere, gives Formlen $PtN^2H^6Cl, PtCl + 2NH^3$, som en Følge af dets Dannelse af Magnus' grønne Salt ved Opløsning i Ammoniak.

Disse af Peyrone paapegede Isomerier mellem Salte af Platodiamminchlorid af forskjellig Oprindelse synes imidlertid kun at være bleven lidt paaagtede. Derimod var Forskjellen mellem Peyrones nyopdagede gule Chlorid og Magnus' grønne Salt alt for øjensynlig til, at denne Isomeri kunde lades uænset.

Samme Aar — 1844 — var den tredie Forbindelse af Sammensætningen $Pt(NH^3)^2Cl^2$ opdaget af Reiset, der iagttog¹⁾, at de fleste Salte af Platodiammin ved Ophedning kan overgaa til de tilsvarende Salte af Platosammin — Reiset's anden Base. Disse tre²⁾ isomere Chlorider ere altsaa:



Platosamminchlorid kan som bekjendt, hvad Peyrone³⁾ først har gjort opmærksom paa, fremstilles af Platodiamminchlorid ved Kogning med stærk Saltsyre. Da jeg imidlertid uden at kjende Peyrones nævnte Hovedafhandling — hvis Bemærkninger angaaende Til-

¹⁾ Comptes rendus 18, 1100.

²⁾ Hertil kommer det, ligeledes af Peyrone men lidt senere, opdagede Platomonodiamminchlorid-Platinchlorure: $2Pt \left\{ \begin{array}{l} NH^3Cl \\ NH^3NH^3Cl \end{array} \right. PtCl^2$, til hvis Indvinding i større Mængde man dog næppe har nogen Methode. Se herom nedenfor.

³⁾ Liebigs Annaler 51, 15.

stedeværrelsen af to isomere Platodiamminchlorider kun synes lidt paaagtede — efter denne Methode vilde fremstille Platosamminchlorid af et Platodiamminchlorid, der var erholdt ved Opløsning af Magnus' Salt i Ammoniakvand, fik jeg i Stedet for det lyse, svovlgule, meget tungopløselige Platosamminchlorid et betydeligt mørkere, nærmest læderbrunt Salt, der vel var temmelig tungopløseligt i Vand, men dog betydeligt lettere end hint, og som tillige havde en tydeligt iagttagelig Tilbøjelighed til at danne overmættede Opløsninger.

Sammensætningen (se Analyserne 1 og 2) svarede til Formlen $Pt(NH^3)^2Cl^2$, idet Undersøgelsen af 2 forskellige Præparater, hvoraf I var lufttørret, II tørret ved 100° gav:

	Fundet.		Beregnet for $Pt(NH^3)^2Cl^2$.
	I.	II.	
Pt	64,47	64,92	64,97
Cl ²	23,43	23,46	23,65

Den Fremgangsmaade, jeg i begge Tilfælde anvendte til Præparatets Fremstilling var den, at jeg opløste Magnussaltet i stærkt Ammoniakvand ved Kogning i en Kolbe, der var dækket af et Uhrglas, og som ved et tungt Stativ holdtes meget fast trykket ned mod det Sandbad, hvorpaa den var anbragt. Herved hindredes al væsenligere Stødning og i Løbet af nogle Timer var alt Magnussalt opløst. Jeg fik herved i alle Tilfælde en gul Opløsning, som ved Filtrering maatte skilles fra nogle mørkebrune, amorfe Fnug, som altid dannede sig ved denne Proces, og som ikke kan hidrøre fra nogen Urenhed i Magnussaltet. Den filtrerede Opløsning inddampedes til Tørhed i en Skaal paa Vandbad, og den tørre, gule, noget perlemoderglinsende Saltrest, der opstod herved, inddampedes to Gange med Saltsyre af Vægtfylde 1,19. Den herved erhholdte brune Remanens omkrystalliseredes af kogende Vand og udvaskedes. Man kan ogsaa faa det samme brune Salt ved at koge den ved Inddampning koncentrerede Opløsning af Magnussaltet i Ammoniak med Saltsyre, der i saa Fald bedst anvendes noget mere fortyndet; tillige maa man i saa Fald passe ikke at lade sig forlede af Haabet om et større Udbytte til at koge for længe med Saltsyren, da Bundfaldet derved hurtigt vil blive lysere gult og nu væsenligst bestaar af sædvanligt Platosamminchlorid.

Imidlertid er Udbyttet aldrig — blot tilnærmelsesvis — kvantitativt. At der altid bliver en betydelig Mængde Platodiamminchlorid uforandret, viser sig derved, at den vandige Opløsning først giver et stærkt Bundfald af Magnussalt ved Tilsætning af Kaliumplatinchlorure og ved yderligere Tilsætning heraf ret anselige Mængder af Platomonodiamminchlorid-Platinchlorure¹⁾ $\left(2 Pt \begin{cases} NH^3 Cl \\ NH^3 NH^3 Cl, \end{cases} PtCl^2\right)$, og endvidere derved, at det ved

¹⁾ Jeg anser det for ikke usandsynligt, at man ved denne Operation — Afdampning af det ved Magnussaltets Opløsning i Ammoniakvand erhholdte gule Salt med stærk Saltsyre paa Vandbad — vil have en fordelagtigere Methode til Vinding af Platomonodiamminforbindelser end den sædvanlige, at vinde

Tilsætning af Jodkalium giver et rigeligt sort Bundfald af Chloroplatinamminjodid $(Cl^2 Pt \left\{ \begin{matrix} NH^3 J \\ NH^3 J \end{matrix} \right\})$, hvilket viser, at man ved den nævnte Behandling af Platodiamminchloridet med Saltsyre ikke undgaar, at noget af det dannede Platosamminchlorid ved Indvirkning af Luftens H_2 og Saltsyren overgaar til Platinamminchlorid.

Koges dette med Platosamminchlorid isomere brune Salt i længere Tid med Vand, overgaar det til sædvanligt Platosamminchlorid; jo længere Saltet har henstaaet, des hurtigere synes det at omdannes ved Kogningen. Indeholder Vandet, hvormed det koges, Saltsyre, sker Omdannelsen kjendeligt langsommere. Ved Chloringsmidler som Kongevand eller manganoversurt Kali og Saltsyre synes det at give sædvanligt Platinamminchlorid $Cl^2 Pt \left\{ \begin{matrix} NH^3 Cl \\ NH^3 Cl \end{matrix} \right\}$, og altsaa at forholde sig ganske som sædvanligt Platosamminchlorid.

Forskjellen mellem dette brune Salt og det sædvanlige Platosamminchlorid — saaledes som det f. Ex. kan faas ved først at opløse Platosamidiamminchlorid i Ammoniak og derpaa koge det herved dannede farveløse Platodiamminchlorid med stærk Saltsyre — er aldeles kjendelig i det ydre; Farven tillader ikke nogen Forvexling dermed; men den Lethed, hvormed det brune Salt ved allehaande Reactioner overgaar til Platosamminchlorid er i høj Grad til Hinder for at finde characteristiske Reactioner, hvorved det bestemt kan skjelnes herfra.

Da intet af Saltene — paa Grund af Krystallernes Lidenhed — frembyder ejendommelige Former under Mikroskopet, søgte jeg særlig at finde characteristiske Forskjelligheder mellem disse to isomere Forbindelser blandt de svovlsyrlige Dobbeltalte, hvoraf Platosamminchloridets, som særlig Peyrone¹⁾ og Cleve²⁾ har lært os at kjende, som oftest ere tungopløselige og meget characteristiske. Til ikke alt for concentrerede Opløsninger af svovlsyrlig Ammoniak blev paa Vandbad sat henholdsvis Platosamminchlorid og det dermed isomere brune Salt i Overskud. Det første opløste sig til en farveløs, det sidste til en gullig Vædske, og af disse udkrystalliserede ved Afkjøling Dobbeltaltene, som udvaskedes. Selve disse svovlsyrlige Ammoniak-Dobbeltalte viste sig noget forskjellige under Mikroskopet. Platosamminsaltet bestod af farveløse rhombiske Krystaller, som oftest i Aggregater, det andet af smaa, svagt gullige Naale. Dog var dette iblandet ikke ubetydelige Mængder af det første, sikkert et Tegn paa, at Saltene af den nye Base ogsaa i dette Tilfælde overgaar til Platosamminsalte. En saadan Omdannelse syntes endnu hurtigere at

Chloridets Dobbeltalt med Platinchlorure ved først at fælde en Opløsning af Kaliumplatinchlorure med Ammoniak i Kulden, og derpaa²⁾ til det farveløse Filtrat fra udfældet Platosamidiamminchlorid med Magnussalt efter Overmætning med Saltsyre paa ny at sætte Kaliumplatinchlorure for endelig at vinde et sparsomt Udbytte af Platomonodiamminchlorid-Platinchlorure af det ved denne Tilsætning foranledigede Bundfald heraf i Blanding med Magnussalt.

¹⁾ Liebigs Annaler **61**, 180.

²⁾ Kgl. Sv. Vet. Akad. Handl. 10 Nr. 9.

finde Sted, naar man fældede Ammoniakdobbeltsaltene Opløsninger med andre Metalsalte. Der syntes saaledes at være en Del Forskjel mellem de Bundfald, som fremkom ved Tilsætning af en Chlorzinkopløsning, idet det svovlsyrlige Platosammin-Zinkilte syntes betydelig tungere opløseligt end det tilsvarende Salt af den nye Base, omvendt syntes det Bundfald, der fremkom ved Tilsætning af Manganforchlor til det svovlsyrlige Platosammin-Ammoniak, at være noget lettere opløseligt end det dertil svarende Salt af den nye Base; men dels var disse Forskjelligheder ikke meget udprægede, dels forsvandt de ved Henstaud, idet Dobbeltaltene af den nye Base syntes at overgaa til de tilsvarende Platosamminsalte, og endelig var der mange af disse Dobbeltalte, hvor der strax fra Begyndelsen af ikke var nogensomhelst Forskjel at iagttage mellem de Bundfald, der beholdtes af en Opløsning af svovlsyrligt Platosammin-Ammoniak og af det svovlsyrlige Ammoniakdobbeltsalt af den nye Base. Saaledes gik det f. Ex. med de Bundfald, der fremkaldtes ved Uran-, Nikkel- og Kobbertveilteopløsninger.

Derimod er det lykkedes mig i Jodidet at finde en Forbindelse, hvorved min nye Base adskiller sig skarpt fra Platosamminet. Behandles nemlig Platosamminchlorid i Kulden eller Varmen med en Jodkaliumopløsning, omdannes det til det endnu tungere opløselige, stærkt gule Jodid. Opvarmes Chloridet af den nye Base derimod paa Vandbad med en Jodkaliumopløsning, antager det hurtigt en chokoladebrun Farve, og efter nogle Timers Behandling er Omdannelsen fuldendt. I dette brune Jodid har jeg tillige fundet den constanteste Forbindelse af den nye Base. Dog overgaa ogsaa dette ved længere Tids Kogning med Vand til det isomere Platosamminjodid, hvorved Farven altsaa bliver gul.

Platinet lader sig i disse Forbindelser let bestemme ved Smeltning af Stoffet med kulsurt Natron i en Platindigel (en Ophedning uden Tilsætning af kulsurt Natron medfører altid Tab af Platin, der i Pulverform borttrives med Joddampe og Ammoniak); men derimod lader Jodet sig ikke bestemme ved samme simple Operation.

For at bestemme Jodmængden i disse Forbindelser, har jeg efter Topsøe's¹⁾ Anvisning opvarmet Stoffet paa Vandbad med en Opløsning af surt svovlsyrligt Natron og Svovlsyrlingvand, indtil Opløsningen blev farveløs, tilsat Salpetersyre og fældet med salpetersurt Sølvilte.

Paa denne Maade har Topsøe analyseret Forbindelser af Platin og Jod, idet Tilsætningen af en passende Mængde Salpetersyre gjorde, at salpetersurt Sølvilte fældede rent Jodsølv; men her, hvor Forbindelsen tillige indeholder Ammoniak, indeholder Bundfaldet Platinforbindelser foruden Jodsølv, hvorfor jeg har samlet det paa et vejlet Filter. Efter Tørring skiltes Bundfaldet nogenlunde fuldstændigt fra Filtret (som derpaa vejedes), glødedes svagt i en Porcellaindigel og henstilledes efter Afkøling til næste Dag med et Par Stykker Zink

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 30.

og lidt Eddikesyre. I Filtratet fra det udskilte Sølv bestemtes Jodet dernæst paa sædvanlig Vis.

To Portioner af det brungule med Platosamminchlorid isomere Salt blev nu efter kortvarig Opvarmning med en Jodkaliumopløsning paa Vandbad henstillet ved sædvanlig Temperatur i to Dage. Begge Portioner, der herved havde antaget en ensartet chokoladebrun Farve blev nu frafiltrerede og udvaskede; men medens den ene blev tørret ved lav Varme, blev den anden omkrystalliseret af kogende Vand, hvorved den overgik til det gule Platosamminjodid, som blev frafiltreret og tørret ved samme lave Varmegrad som det første Præparat.

Undersøgelsen af det brune Jodid gav (Anal. 3 og 4):

	Fundet.	Beregnet for $Pt(NH^3)_2J_2$.
<i>Pt</i>	40,48	40,36
<i>2J</i>	52,66	52,57

medens det deraf ved Omkrystallisation erholdte gule Jodid gav (Anal. 5 og 6):

	Fundet.	Beregnet.
<i>Pt</i>	40,94	40,36
<i>2J</i>	53,16	52,57

Er det saaledes godtgjort, at der er en Forskjel paa Platosamminchlorid, eftersom det er fremstillet af Platodiamminchlorid, der er dannet ved at opløse Platosemidiamminchlorid eller Magnus's Salt i Ammoniakvand, saa er det dermed tillige godtgjort, at der maa være Forskjel paa disse Platodiamminchlorider af forskjellig Herkomst, saaledes som vi har set, at allerede Peyrone har antaget.

Koges Magnussalt med Ammoniak, opløses det altsaa, som ovenfor omtalt, paa nogle faa brune Fnug nær, til en gullig Vædske.

En saadan Opløsning filtrerede jeg og concentrerede den dernæst paa Vandbad, hvorved den blev svagt uklar. Da jeg atter filtrerede og inddampede — fremdeles paa Vandbad — fik jeg en tør omtrent citrongul Saltmasse. Det viste sig dog, at Saltet ved denne Behandling fraspaltede Ammoniak allerede ved Inddampning, saa at jeg ikke kunde faa nogen klar Opløsning i Vand. Det hele blev derfor opløst i Ammoniakvand til en stærk Opløsning, som filtreredes og stilledes i en lille Skaal over Svovlsyre i en Exsiccator, hvori Luften dernæst fortyndedes stærkt ved Vandsugepumpen. Det hele henstilledes ved ganske svag Varme i 24 Timer, efter hvilken Tid der havde udskilt sig talrige ravgule Krystaller med et grønligt Skær. Disse Krystaller indeholde, som det vil fremgaa af nedenstaaende, Krystalvand, som dog er mindre stærkt bundet end i sædvanligt Platodiamminchlorid, idet de tabe meget kjendeligt i Vægt og forvitre synligt ved nogle

Timers Henstand over Svovlsyre, og det saaledes tabte Vand optages ikke fuldstændigt igjen ved Henliggen i Luften. Saltet er meget letopløseligt i Vand og fældes af denne Opløsning med næsten hvid Farve ved Tilsætning af Vinaand. Sætter man Kaliumplatinchlorure til Saltets vandige Opløsning, faas et grønt Bundfald, der under Mikroskopet viser sig som sædvanligt Magnussalt.

Analysen viser, at Saltet ikke alene er sammensat som sædvanligt Platodiamminchlorid, men ogsaa har samme Krystalvandindhold (se Anal. Nr. 7).

	Fundet	Beregnet for $Pt(NH^3)^4Cl^2, H^2O$
H^2O	5,10	5,12.

En anden Prøve, der havde henstaaet et halvt Døgn over Svovlsyre, viste i Modsetning hertil kun et Indhold af 4,31 % Vand (Anal. Nr. 8).

Det vandfrie Salts Sammensætning fandtes ved Smeltning med kulsurt Natron (Anal. Nr. 9):

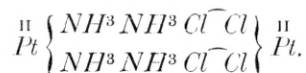
	Fundet	Beregnet for $Pt(NH^3)^4Cl^2$
Pt	58,32	58,34
$2 Cl$	21,08	21,24.

En mindre Mængde af mit nye Chlorid af Sammensætningen $Pt(NH^3)^2Cl^2$ blev opløst i Ammoniak og Opløsningen inddampet til Tørhed. For nu at prøve, om det herved vundne Salt var identisk med det ved Magnussaltets Opløsning i Ammoniak erholdte eller med det sædvanlige Platodiamminchlorid, blev det afdampet med Saltsyre, hvorved jeg fik en brun Rest, der ved Behandling med Vand efterlod et Bundfald, der havde ganske samme Farve som det brune Chlorid $Pt(NH^3)^2Cl^2$, hvorfra jeg var gaaet ud, og altsaa i det mindste for Størsteparten maatte bestaa heraf, om end det er sandsynligt, at et Præparat, fremstillet paa denne Maade, let vil kunne indeholde noget sædvanligt Platosamminchlorid.

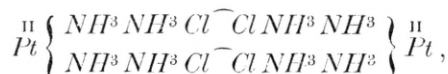
Det vil selvfølgelig være af Vigtighed at faa opklaret Grunden til disse hidtil uønsede Forbindelsers Isomeri med henholdsvis Platosamminchlorid og Platodiamminchlorid, altsaa med andre Ord at undersøge deres Constitution.

Hvad Magnussaltets Constitution angaar, saa har vi set, at allerede Peyrone angav, at det maatte være et Dobbelsalt af Chloridet af Reiset's første Base (Platodiamminchlorid) og Platinchlorure, og han skrev det som en Følge deraf $PtN^2H^6Cl^2$, $PtCl^2$, naar vi omsatte hans Formel (se Pag. 4) i det sædvanlige Tegnsprog. Denne Formel maa vel nærmest opfattes paa lignende Maade som Berzelius's Parringsformler, eller for at bruge et mere tidssvarende Udtryk, som en molekylær Forbindelse af Platodiamminchloridet med Platin-

chlorure. Begrebet molekulære Forbindelser er imidlertid uden Rod i den moderne chemiske Bevidsthed, og jeg stiller mig fuldstændigt paa Blomstrands Standpunkt, i Følge hvilket¹⁾ Magnussaltets Constitutionsformel er

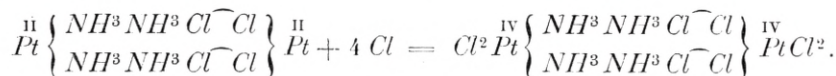


Behandles dette Salt med Ammoniak, optages fire Molekyler heraf, og man faar Peyrones gule med Platodiamminchlorid isomere Salt:



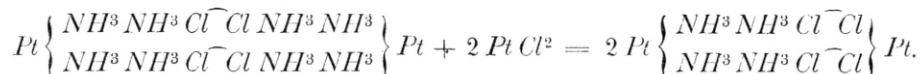
som jeg vil kalde Diplatodiamminchlorid.

Den Proces, som jeg saaledes antager, er ganske analog med længst bekendte, da — hvad ogsaa Blomstrand anfører — Gerhardt²⁾ har paavist, at man ved i længere Tid at lede Chlorluft gjennem Vand, hvori der er opslemmet Magnussalt, kan faa dette fuldstændigt omdannet til Chloroplatindiamminchlorid-Platinchlorid:

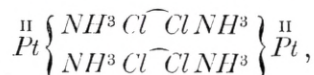


Ved denne Opfattelse af Constitutionen for det gule Platodiamminchlorid nærme vi os sikkert ogsaa til den Forestilling, Peyrone har havt om denne Forbindelses Sammensætning, idet han, som ovenfor anført, tænkte sig den sammensat $Pt N^2 H^6 Cl$, $Pt Cl + 2 NH^3$.

Ved Tilsætning af Platinchlorure spaltes Diplatodiamminchloridet dog atter saaledes, at man for hvert Molekyl heraf faar to Molekyler Magnussalt:



Behandles Diplatodiamminchloridet med stærk Saltsyre, forholder det sig ganske analogt med Platodiamminchlorid; thi ligesom der heraf fraspaltes to Molekyler Ammoniak, mister hint fire Molekyler og overgaar herved til Diplatodiamminchlorid:



som altsaa bliver det brune, tungopløselige Salt, jeg fik ved at opløse Magnussalt i Ammoniak, inddampe Opløsningen til Tørhed og endelig behandle Remanensen med stærk Saltsyre.

¹⁾ Chem. d. Jetztzeit Pag. 337.

²⁾ Liebigs Annaler 76, 307.

Ved denne Antagelse forklares ogsaa den Lethed, hvormed dette Salt ved forskjellige Anledninger overgaar til Platosamminchlorid eller Derivater heraf. Saaledes giver Saltet ved Chloringsmidler — i det mindste tilsyneladende — sædvanligt Platinamminchlorid, og det er endvidere anført, at baade Chloridet og Jodidet af Diplatosammin ved Kogning med Vand overgaa til de tilsvarende Forbindelser af Platosammin, og at en lignende Omdannelse synes at finde Sted hos de svovlsyrlige Dobbeltssalte. Disse Omdannelser er simpelthen at betragte som Dissociationer, idet det jo af ovenstaaende Constitutionsformel strax ses, at et Molekyl af Diplatosamminchlorid kan spaltes i to Molekyler Platosamminchlorid.

Disse to nye Platinbaser synes mig navnlig interessante derved, at de bekræfte Blomstrands Theori om Haloiddobbeltssaltes Sammensætning, og tillige ved, at de give nye Exempler paa Dissociationer ved lav Temperatur.

Blandt de Forhold, hvori Diplatodiamminchloridet væsenligt adskiller sig fra det almindelige Platodiamminchlorid kan, foruden Forskjellen i Udseendet, nævnes, at det første ved Behandling med Saltsyre giver temmelig betydelige Mængder Platomonodiamminchlorid, medens Dannelsen heraf ved den samme Behandling af Platodiamminchloridet ikke er iagttaget. Desuden taber Diplatodiamminsaltet baade Vand og Ammoniak lettere end det almindelige, hvide Platodiamminchlorid.

Nedenstaaende Tabel viser saaledes Vægttabene af Diplatodiamminchlorid og Platosamminchlorid ved Henstand over Svovlsyre under samme Glasklokke og undersøgt med følgende Mellemrum:

	7 Timer	12 Timer	2 Døgn	2 D.	2 D.	3 D.	3 D.	3 D.	2 Mndr.
Diplatodiamminchlorid	1,42 ⁰ / ₁₀₀	2,20 ⁰ / ₁₀₀	4,21 ⁰ / ₁₀₀	4,64 ⁰ / ₁₀₀	4,74 ⁰ / ₁₀₀	4,74 ⁰ / ₁₀₀	4,76 ⁰ / ₁₀₀	4,76 ⁰ / ₁₀₀	4,80 ⁰ / ₁₀₀
Platodiamminchlorid	0,76 —	1,59 —	1,91 —	3,16 —	3,37 —	3,51 —	3,60 —	3,68 —	3,98 —

Efterat være henstillet utildækket under sædvanlige Forhold optog Platodiamminchloridet igjen alt Vand i Løbet af 24 Timer, medens Diplatodiamminchloridet selv efter 14 Dages Henstand under de samme Vilkaar manglede 1,29⁰/₁₀₀ af sin oprindelige Vægt.

Efterfølgende Tabel viser endvidere Vægttabene ved Tørringsforsøg under samme Vilkaar, anstillede paa de to Chlorider, efter følgende Mellemrum:

	96°, 1 ³ / ₄ Døgn	96°, 2 D.	100°, 2 D.	105°, 3 D.	111°, 1/2 D.	117°, 2 D.	120°, 3 D.
Diplatodiamminchlorid	4,78 ⁰ / ₁₀₀	4,85 ⁰ / ₁₀₀	5,02 ⁰ / ₁₀₀	5,06 ⁰ / ₁₀₀	5,16 ⁰ / ₁₀₀	5,31 ⁰ / ₁₀₀	6,04 ⁰ / ₁₀₀
Platodiamminchlorid	3,87 —	3,91 —	4,06 —	4,13 —	4,16 —	4,36 —	5,31 —

Da Vandmængden i Saltene er 5,12⁰/₁₀₀, fremgaar det altsaa heraf, at medens det sædvanlige Platodiamminchlorid først blev fuldstændig afvandet ved omtrent 120°, tabte Diplatodiamminchloridet allerede ved denne Temperatur kjendeligt af sin Ammoniak. Selv ved Tørringen af dette Salt over Svovlsyre bortgaar der et Spor af Ammoniak, skjønt det

ikke derved afvandes fuldstændigt ved sædvanlig Temperatur, og dette Ammoniaktab viser sig derved, at Saltet nu ikke længere kan opløses ganske klart i Vand.

Endelig giver det hvide Platodiamminchlorid ved Behandling med Saltsyre svovlgult Platosamminchlorid, som med Jodkalium giver gult Jodid, hvoraf ved Opløsning i Ammoniak igjen faas hvidt Diamminchlorid, medens Diplatodiamminchloridet ved Behandlingen med Saltsyre giver gulbrunt Diplatosamminchlorid, som med Jodkalium giver et brunt Jodid, og som opløst i Ammoniak atter giver gult Diplatodiamminchlorid.

II. Platosoforbindelser af Alkaloiderne.

I Foraaret 1886 iagttog Professor S. M. Jørgensen, at forskellige Alkaloiders saltsure Opløsninger gav krystallinske Bundfald med Kaliumplatinchlorure og opfordrede mig til at undersøge disse hidtil ikke iagttagne Forbindelser, nærmest for at prøve, om man ikke herigjennem kunde komme til en kvantitativ Bestemmelse af Alkaloiderne. Om nu end en nærmere Undersøgelse viste, at disse Forbindelsers Tungopløselighed — i det mindste hos de af mig undersøgte Alkaloider — ikke var tilstrækkelig stor til at de kunne tjene til fuldstændig Udfældning af vedkommende Plantebaser, saa ere de dog i og for sig tilstrækkelig interessante til at fortjene en nærmere Omtale, dels synes de at give Midlet til en paalideligere Bestemmelse af Alkaloidernes Molekyltal, end der hidtil er opnaaet f. Ex. gjennem de længst bekendte Platinchloriddobbelsalte.

Disse Bundfalds normale Sammensætning er $(AH)_2PtCl_3$, naar A betegner et Molekyl af vedkommende Alkaloid, og naar Platinmængden er funden at være $a\%$, vil Alkaloidets Molekyle som en Følge heraf være:

$$A = \frac{9715}{a} - 168,89,$$

naar man benytter de af L. Meyer og Seubert beregnede Atomtal, som jeg ogsaa har benyttet i det foregaaende Afsnit af nærværende Afhandling.

Dobbelsaltene af den nævnte Sammensætning synes som Regel at være vandfrie og fremkomme som Bundfald af meget fine Krystalnaale af lysegul eller lyserød Farve ved Tilsætning af Kaliumplatinchlorure til de neutrale eller saltsure Opløsninger af Alkaloidernes saltsure Salte. Da det undertiden kunde hænde, at disse Bundfald blev noget forandrede ved Tørring i Vandtørrekassen, naar de ikke var skilte fra Filtret, idet dette kunne virke reducerende, saa at der udskiltes metallisk Platin, udvaskede jeg sædvanligvis tilsidst med Vinaand og lufttørrede dem, idet jeg saa senere ved Analyser uddrev muligt hygroskopisk Vand ved Tørring til henimod 100° i Vandtørrekassen.

Kaliumplatinchloruret blev fremstillet efter den Methode, som er angivet¹⁾ af Professor Jul. Thomsen²⁾. Hvad Undersøgelsen af disse Forbindelser angaar, saa har jeg kun undersøgt dem paa Indholdet af Platin, Chlor, Brint og Kulstof. Det er fordi Platinbestemmelserne kunne foretages med en ganske særlig Grad af Nøjagtighed, at jeg har ment, at disse Forbindelser ville egne sig til en nøjere Bestemmelse af Alkaloidernes Molekyltal end det f. Ex. er muligt ved en Elementæranalyse. De Elementæranalyser jeg har udført, tillægger jeg derfor ikke nogen anden Betydning end den, at de skulle godtgjøre, at der ikke ved disse Fældninger med Platinchlorure har fundet nogen Spaltning eller Omdannelse af Alkaloidet Sted, noget der forøvrigt paa Forhaand kun vilde have havt yderst ringe Sandsynlighed for sig.

I Modsætning til de fleste Platin-Ammoniakforbindelser lader Platinbestemmelsen sig i disse Bundfald meget let og sikkert foretage ved en Glødning i aaben Porcellaindigel. Stoffet smelter først til en sejtfflydende Masse, som skummer noget op, men temmelig hurtigt forkulles og kort efter, naar Opvarmningen ledes forsigtigt, forbrænder uden Flamme og efterlader en ganske overordentlig let og porøs Platinsvamp, der sikkert netop ved denne sin Porøsitet fremskynder den fuldstændige Forbrænding. Det er her altsaa ganske overflødigt at bruge saadanne Forsigtighedsregler, som f. Ex. Claus og Glassner³⁾ anvendte

¹⁾ Journ. für prakt. Chem, [2] 15, 294.

²⁾ Hvor fortræffelig denne Methode end er, hænder det dog let, at man med mindre Øvelse i at bruge den faar et for ringe Udbytte, ofte endog af et Præparat, der ikke er frit for et Indhold af Kaliumplatinchlorid, hvorfra det kun vanskeligt lader sig fuldstændig rense ved Omkrystallisation. Jeg vil derfor udførligt beskrive den Fremgangsmaade jeg de senere Gange har fulgt, og hvorved jeg constant har kunnet vinde Platinets dobbelte Vægt Kaliumplatinchlorure.

Til det af en concentreret Platinchloridopløsning nylig udfældede Kaliumplatinchlorid sættes i en Kolbe paa Vandbad Kobberforchlor udrørt med Vand, idet man sørger for kun at faa et ganske ringe Overskud heraf; endelig passer man at tilsætte saa meget Vand, at det heles Vægt bliver omtrent 16 Gange det anvendte Platins. Naar der ikke er mere uomdannet Kaliumplatinchlorid tilbage, filtreres den mørke Opløsning og henstilles i et tildækket Glas til Afkøling, hvorved der udskiller sig en ikke ubetydelig Mængde Kobberforchlor. Naar dette er frafiltreret, fældes Opløsningen med fire Gange sit Rumfang Vinaand, det udskilte Kaliumplatinchlorure udvaskes for Sugeren med Vinaand, indtil denne ikke mere farves grønlig, derpaa med absolut Alkohol og tørres sluttelig for Sugeren eller ved at man fordeler den fugtige Masse paa en Glasplade og tørrer den ved sædvanlig Stuetemperatur. Hvis man anvender Varme, vil man ikke undgaa, at en Del af Saltet reduceres, og ligeledes udsætter man sig let for at tabe en Del deraf ved en Reduction, hvis man ikke fra Begyndelsen af sørger for, at der er tilstrækkeligt Vand tilstede til at holde hele Saltmængden i Opløsning. Der vil nemlig i saa Fald af den første vandige Opløsning ved Afkøling udskille sig baade Kobberforchlor og Kaliumplatinchlorure, hvoraf man ved Behandling med Vand vel kan vinde noget af sidstnævnte Salt; men der indtræder sædvanligvis pludseligt en Reduction, hvorved en stor Del deraf vil reduceres til metallisk Platin. — Skulde man ved et Uheld faa udskilt en saadan Blanding af Cu^2Cl^2 og K^2PtCl^6 , renser man lettest det sidste ved en Slemning med Vinaand, hvorved det vægtfyldige Kaliumplatinchlorure sætter sig langt hurtigere end Kobberforchlor. Af de vinaandige, Kobberchlorid indeholdende, Vædsker, kan man lettest vinde det indeholdte Platin ved at udfælde det som K^2PtCl^6 ved Hjælp af noget Chlorvand.

³⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 14, 773.

ved deres Undersøgelser af Strychninets Molekyle ved at bestemme Mængden af Platin i Platinchlorid-Dobbelsaltet, som de anbragte i et Glasrør mellem to Asbestpropper og derpaa forbrændte i en Iltstrøm.

Chlorbestemmelser i disse Stoffer lader sig derimod ikke anstille med saa stor Simpelt, og derfor langtfra med saa stor Sikkerhed, som den, Platinbestemmelserne tillader.

Ved Smeltning af disse Stoffer med kulsurt Natron i en Platindigel, faar man ganske vist hele Chlormængden som Chlornatrium, men tillige dannes der en ikke ubetydelig Mængde Cyannatrium. Opløsningen overmættedes derfor — efter Filtrering fra Platin og Kul — med Salpetersyre og fældedes med salpetersurt Sølv. Bundfaldet behandlede derpaa efter Neubauer og Kerner¹⁾, idet det samledes paa et vejet Filter, og saa meget, som med Lethed lod sig skille herfra igjen, blev i en Porcellaindigel forsigtigt ophedet til Smeltning, hvorved Cyansølvet decomponeredes. Efter Afkøling blev Diglen henstillet til næste Dag med et Par Stykker Zink og lidt Eddikesyre, hvorpaa Opløsningen filtreredes fra Sølv, Paracyansølv og Overskud af Zink og dernæst tjente til Bestemmelse af Chlor paa sædvanlig Vis. — Chlorbestemmelserne blev som en Følge af denne noget vidtløftige Methode gennemgaaende 0,2% for lave.

Der er selvfølgelig intet til Hinder for at foretage en Platinbestemmelse i den samme Portion, som tjente til Chlorbestemmelsen; men den bliver da altid noget for lav og kan i Nøjagtighed aldeles ikke maale sig med den, der anstilles ved Forbrænding af Dobbelsaltet i en aaben Digel.

Elementæranalyserne blev foretagne ved Forbrænding i en Iltstrøm, hvad der jo er det nemmeste, naar man har flere Analyser at udføre, og hvortil disse Forbindelser for saa vidt særlig egne sig, som de bortbrænde hurtigt og fuldstændigt. Da de imidlertid indeholde baade Kvælstof og Chlor, har jeg brugt en Methode, der i det væsentlige er den af Stein²⁾ foreslaaede, og hvis Paalidelighed Calberla³⁾ og S. M. Jørgensen⁴⁾ har paavist ved en Række Forsøg. Medens Stein imidlertid foran Kobberiltet i Forbrændingsrøret indfører et Lag af Tressesølv, der i lys Rødgldhede dels er i Stand til at reducere Kvælstofilter og dels absorberer Chlor, erstattede jeg Tressesølvet med et 10 Centimeter langt Lag af Sølvsvamp, der blev fremstillet ved Reduction af en ammoniakalsk Chlorsølvopløsning med metallisk Zink. Det udfældede Sølv udvaskedes først ved Decanation med fortyndet Svovlsyre, derpaa med Vand, tilsidst paa et Filter med Vinaand og tørredes ved lav Varme. Sølvet er, fremstillet saaledes, et graat, fuldstændig umetallisk udseende, noget sammenklumplet Pulver, som ved en Glasstang presses fast sammen i et kort Stykke Forbrændingsrør og glødes et Kvarterstid

¹⁾ Liebigs Annaler **101**, 344.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. **8**, 83.

³⁾ Berichte d. d. chem. Ges. **1**, 198.

⁴⁾ Vidensk. Selsk. Skr. [5] **12**, 17.

over en kraftig Bunsensk Lampe. Søvet danner nu en noget lysere graa, sammenhængende Svamp, som efter at være udtaget af Glasrøret og afkølet stikkes i Smaastykker af passende Størrelse ved Hjælp af en spids Kniv. Inden disse anbringes i Forbrændingsrøret, er det raadeligst at gløde dem stærkt i en Digel over en Lampe, da de ellers ville være tilbøjelige til at sintre noget sammen ved den senere stærke Varme i Forbrændingsrøret, hvori de efter Afkøling kommer i smaa Portioner, der ved en Glasstang presses fast sammen. — Der er ved denne Methode den store Behagelighed, at Forbrændingsrøret — ganske som naar man analyserer kvælstof- og chlorfrie Stoffer — efter endt Forbrænding strax er færdigt til en ny Analyse.

De Alkaloider, jeg har inddraget i mine Undersøgelser, er kun Brucin, Strychnin, Morphin, Cinchonin og Coniin. Jeg skal nu efter en kort Oversigt over de vigtigste af de Undersøgelser med Hensyn til Molekyltallet, for hvilke disse Alkaloider have været Gjenstand, anføre mine Resultater for de enkelte, idet jeg tager de nævnte Plantebaser i den Orden, i hvilken de ere blevne opdagede.

Morphin.

Den nu almindeligt antagne Formel af Morphin $C^{17}H^{19}NO^3$ er fastslaaet af Laurent¹⁾, der, da Liebigs Formel $C^{17}H^{18}NO^3$ (med de ældre Betegnelser $C^{34}H^{36}N^2O^6$) og Regnault's $C^{35}H^{40}N^2O^6$ kun afveg fra hinanden ved Forholdet mellem Antallet af Kulstof- og Brintatomer, paa ny bestemte Indholdet af disse Grundstoffer og fandt:

	I	II	Beregnet ²⁾ for $C^{17}H^{19}NO^3$	
17C	71,63	71,59	71,58	71,69
19H	6,58	6,66	6,66	6,68

Det Morphin jeg benyttede til nedenstaaende Undersøgelser skrev sig fra Merck i Darmstadt. Det var svagt gulligt; men om dets fuldstændige Renhed vil der efter følgende Forsøg næppe kunne være Tvivl.

Forsøgsrækken A.

6 Gram Morphin opløstes ved Varmen i et ganske ringe Overskud af Saltsyre i 200 Gram Vand. Den dertil svarende Mængde (beregnet for et Bundfald af Sammensætningen $(MpH)^2PtCl^4$) Kaliumplatinchlorure blev opløst i 80 Gram Vand og en Fjerdedel af denne Opløsning sat til den endnu ikke fuldt afkølede Morphinopløsning. Herved opstod der i den første halve Time intet Bundfald; men ved stærk Afkøling og Omrøring fremkom et rigeligt krystallinsk lyserødt Bundfald, som temmelig længe vedblev at forøge sig, og

¹⁾ Journal f. prakt. Chem. [1] 40, 402. — 1847.

²⁾ Procentberegninger, der ere stillede i [], betegne saadanne, der ere beregnede efter de ældre Atomvægtbestemmelser.

som jeg derfor lod henstaa til næste Dag. Filtratet herfra fældedes med den næste Fjerdedel af Platinopløsningen. Da Vædsken her var kold, begyndte Bundfaldet strax at udskille sig. Til Filtratet herfra satte jeg nu atter en Fjerdedel af Opløsningen af Platinchlorure o. s. v., idet jeg lod ethvert af Bundfaldene samle sig i Løbet af 24 Timer og først saa filtrerede Vædsken derfra. Jeg har kaldet denne Forsøgsrække **A** og benævner Bundfaldene **I, II, III, IV**.

Allerede i det ydre viste disse Bundfald sig forskellige, idet **I** og **II** vare lyserøde og meget fint krystallinske, **III** og **IV** stærkt gule og langt tydeligere krystallinske. Ved Ophedning smeltede de under Opbrusning; ved Glødning i aaben Digel efterlodte de Platinet i metallisk Tilstand:

	I (Anal. 10 og 11)		II (Anal. 12)	III (Anal. 13)	IV (Anal. 14)
Pt	22,31	22,37	21,68	31,95	31,90

medens et Salt af Formlen $(MH)^2PtCl^4$ ($M = C^{17}H^{19}NO^3$) skulde give en Platinrest paa 21,43 0/0. Grunden opklaredes dog let ved en Bestemmelse af Chlorindholdet. Dette fandtes:

	I (Anal. 15)	III (Anal. 16)	Beregnet for $(MH)^2PtCl^4$
Cl	15,41	17,20	15,61.

Forholdet mellem Platin- og Chloratomernes Antal var som en Følge heraf i **I** som $\frac{11,28}{43,41}$, i **III** som $\frac{16,38}{48,45}$.

Det sidste af disse Forhold afviger ikke synderligt fra 1 : 3, hvorimod det første er ikke ubetydeligt større end det forventede 1 : 4. Det fremgaar heraf, at $(MH)^2PtCl^4$ har Tilbøjelighed til at forbinde sig med endnu et Molekyl $PtCl^2$ og derved danne en Forbindelse, der kan siges at forholde sig til den første som Magnus's Salt til Platodiamminchlorid. Alle fire Bundfald vare Blandinger af $(MH)^2PtCl^4$ med $(MH)^2PtCl^4$, $PtCl^2$, idet vi dog ville faa at se, at begge disse Salte indeholde Krystalvand. — At Bundfaldet **I**, som dets Platinindhold viser, indeholder noget mere af dette sidstnævnte Salt end **II**, maa antagelig skyldes den Omstændighed, at det — som ovenfor anført — først begyndte at fældes efter en Times Forløb, idet Vædsken var varm. **II** begyndte derimod strax at fældes og er som en Følge deraf bleven et betydeligt renere Præparat. Ved **III** og **IV** har Opløsningen, da den halve Morphinmængde allerede var udfældet, været saa svag, at det dannede $(MH)^2PtCl^4$ har kunnet naa at forbinde sig fuldstændigt med et Molekyl $PtCl^2$ inden Fældningen.

Vejen, jeg skulde gaa for at vinde et rent $(MH)^2PtCl^4$, var dermed given; jeg maatte dels sørge for at fælde i en nogenlunde stærk og kold Morphinopløsning dels derpaa fra filtrere Bundfaldet, saa hurtigt det havde dannet sig.

To nye Rækker af Forsøg bleve nu anstillede.

Forsøgsrækken *B*.

10 Gram Morphin blev ved Hjælp af Saltsyre opløst i 500 cc. Vand, og denne Opløsning fældedes, fuldstændig kold, i fire Sæt med en Opløsning af 7,3 Gram Kaliumplatinchlorure. Jeg kalder som før Bundfaldene I, II, III og IV.

Bundfaldene I, II og III fremkom alle strax og bleve frafiltrerede og udvaskede, saa snart som de havde sat sig fuldstændigt. De dannede blegrøde, et Knappenaalshoved store Conglomerater af smaa prismatiske Naale. Da den sidste Fjerdedel af Platinopløsningen blev tilsat fremkom imidlertid intet Bundfald, selv efter 24 Timers Henstand. Først da Opløsningen inddampedes til det halve Rumfang paa Vandbad og afsvaledes, fremkom Bundfaldet IV. Dette Bundfald var stærkt gult og ganske af Udseende som Bundfaldene A III og IV. Dette Bundfald samlede sig i ærtstore eller større Aggregater af fine guldgule Naale, der hyppigst vare meget tynde, men ogsaa undertiden kunde blive ret brede, saa at Vinklerne kunde maales under Mikroskopet, og det viste sig da, at de danne sexsidede Tavler.

Da dette Bundfald (*B IV*) strax viste sig lettere opløseligt i Vand end de tre foregaaende, vilde jeg, for at skaffe mig det af større Renhed, omkrystallisere det af Vand, men det kunde ikke undgaas, at en Del Platin herved reduceredes. Det kogende Filtrat herfra gav ganske vist en rigelig Udskilning af et gult Salt, der under Mikroskopet saa fuldkommen homogent ud; men da det blev betydeligt lysere — næsten svøvgult — ved denne Omkrystallisation, er jeg ikke ganske sikker paa, at Præparatet har været fuldkomment rent.

De blegrøde Bundfald bestod af $(MH)^2PtCl^4$, H^2O , det gule Bundfald IV af $(MH)^2PtCl^4$, $PtCl^2$, $3H^2O$.

Bundfaldet I bortkom desværre ved et Uheld.

Forsøgsrækken *C*.

10 Gram Morphin blev paa ny opløst ved Hjælp af Saltsyre, denne Gang kun i 300 cc. Vand og tilsat $\frac{1}{4}$ af den til et Bundfald $(MH)^2PtCl^4$ fornødne Mængde Kaliumplatinchlorure. Den 30° varme Opløsning begyndte efter et Par Minutters Forløb at udskille et Bundfald (*C I*), der vedblev at forøge sig en Times Tid, og som udfældedes i ganske samme Form som *B I*, II og III. Filtratet herfra gav med en næste Fjerdedel af Platinopløsningen et ganske lignende Bundfald (*C II*), og Filtratet herfra atter et fuldstændigt tilsvarende (*C III*). Medens Bundfaldene I og III filtreredes fra Vædsken, naar denne efter et Par Timers Forløb ikke længere udskilte noget, henstod II 24 Timer, inden det frafiltreredes.

Til Filtratet fra III sattes foruden den sidste Fjerdedel af Platinopløsningen 2 Gram K^2PtCl^4 . Et Bundfald, der ganske lignede de 3 nysnævnte, og som udskilte sig kort efter, blev frafiltreret og saaledes ogsaa et lignende, der begyndte at udskille sig et Par Timer senere. Disse Bundfald vare ubetydelige og analyseredes ikke. Der udskilte sig nu intet Bundfald før ved Henstand Natten over, og dette smukt guldgule Bundfald, som øjensynligt

var ganske identisk med *B IV*, forøgedes yderligere ved en Afkøling af Vædsken til 0°. Dette Bundfald kaldes *C IV*.

Undersøgelsen af disse Bundfald gav følgende Resultater.

Forsøgsrækken *B*:

	I	II	III	IV
<i>Pt</i>		21,08 (Anal. 17)	21,05 (Anal. 20)	31,47 (Anal. 21)
<i>C</i>	44,01	43,70		
<i>H</i>	4,80	4,79		

} (Anal. 18 og 19)

Forsøgsrækken *C*:

	I	II	III	IV
<i>Pt</i>	21,06 (Anal. 22)	21,04 (Anal. 23)	21,09 (Anal. 25)	31,73 (Anal. 27)
<i>Cl</i>		15,23 (Anal. 24)	15,19 (Anal. 26)	
<i>C</i>				33,25
<i>H</i>				3,97

} (Anal. 28)

Disse fem Platinbestemmelser 21,04, 21,05, 21,06, 21,08 og 21,09 er saa nøje overensstemmende, at de tyde paa ganske ensartede Bundfald, og Chlorbestemmelserne, der for 21,06% Platin (Middeltallet af de fem Bestemmelser) skulde give Resultatet 15,34% for en Forbindelse med fire Chloratomer for hvert Atom Platin, vise, at disse Bundfald er rene Stoffer, hvad deres Udseende under Mikroskopet ogsaa fuldstændigt bekræftede.

Hvis man nu turde antage som givet, at disse Forbindelser var sammensatte $(MH)^2PtCl^4$, saa vilde Morphinets Molekyltal, beregnet af ovenstaaende Middeltal ved Formlen Pag. 13 blive 292,41 i Stedet for at Formlen $C^{17}H^{19}NO^3$ fordrer Molekyltallet 284,38. Der er herimellem en Forskjel paa 8,03, der ikke kan antages at hidrøre fra et Merindhold af 8 Brintatomer i Morphinets Molekyle, men som vilde kunne forklares ved at antage Formlen $(C^{17}H^{19}NO^3 \cdot H)^2PtCl^4 + H^2O$, der fordrer:

	Beregnet	Fundet (Middeltal)
<i>Pt</i>	21,01 % ¹⁾	21,06 %
<i>Cl</i> ⁴	15,33 —	15,21 —
<i>C</i> ³⁴	44,10 —	43,86 —
<i>H</i> ⁴²	4,54 —	4,79 —

medens det guldgule, stærkt krystallinske Salt maa være sammensat $(C^{17}H^{19}NO^3 \cdot H)^2PtCl^4$, $PtCl^2 + 3H^2O$, idet en Forbindelse af denne Formel kræver:

¹⁾ Naar Platinbestemmelserne ikke passe saa absolut nøje ved disse Forsøg — idet Middeltallet er fundet = 21,06%, medens Formlen fordrer 21,01% — saa maa det erindres, at Forbindelsen indeholder Vand, og at det dog har været nødvendigt at tørre Stoffet i Vandtørrekassen til constant Vægt; men herved er det netop højest sandsynligt, at Stoffet vilde kunne tabe saa meget Vand, at Platinindholdet findes den nævnte Ubetydelighed højere.

	Beregnet	Fundet (Middeltal)
Pt^2	31,71	31,76
Cl^6	17,32	17,20 (Anal. 16)
C^{34}	33,20	33,25
H^{46}	3,75	3,97

Det vilde selvfølgelig være i høj Grad ønskeligt, at faa disse Krystalvandmængder beviste ved en direkte Bestemmelse; men en saadan synes ikke at være mulig.

Det maa nu erindres, at altsaa alle Analyserne i Forsøgsserierne *B* og *C* blev anstillede paa Stof, der var tørret ved 97° til constant Vægt. To saaledes behandlede Portioner af Bundfaldene *C II* og *C III* tabte intet i Vægt ved en Ophedning til 115° ; ved en Opvarmning til 125° begyndte Stofferne at forandres synligt, idet de fra blegrode blev lyst brunlige, og samtidigt fandt der en meget kjendelig Vægtforøgelse Sted af begge Prøver, saaledes at 0,8630 Gram af Bundfaldet *C II* i 24 Timer tiltog 0,0035 Gram i Vægt, medens 0,8501 Gram af *C III* i samme Tid tiltog 0,0028 Gram. Først ved en Temperatur af 155° begyndte der meget langsomt et ringe Vægttab; men da var Stofferne allerede blevne mørkebrune og stærkt forandrede. Disse Forhold tyde paa, at Krystalvandet, som i det rene Morphin først afgives ved 120° , her bindes endnu stærkere, og at der allerede ved denne Temperatur finder en kjendelig Iltning af Stoffet Sted.

Af $(MH)^2PtCl^4$, $PtCl^2 + 3H^2O$ begynder noget af Vandet at bortgaa allerede ved 100° , men ogsaa heraf er det umuligt at faa alt Vand uddrevet, inden Forbindelsen decomponeres, hvilket her dog først begynder ved omtrent 140° .

Undersøgelserne over Morphin bekræfte altsaa den antagne Formel herfor og viser, at dette Stof kan træffes fuldstændigt rent i Handelen.

Forbindelsen $(C^{17}H^{19}NO^3 \cdot H)^2PtCl^4 + H^2O$ fremstilles let ved i Kulden at fælde en ikke for svag Opløsning af Alkaloidets saltsure Salt med et Underskud af Kaliumplatinchlorure. Bundfaldet lider ingen Forandring ved et Døgns Henstand med Vædsken, hvoraf det er fældet (*C II*).

For at fremstille $(C^{17}H^{19}NO^3 \cdot H)^2PtCl^4$, $PtCl^2 + 3H^2O$ bør man tage en meget svag Opløsning (1—150) af det saltsure Salt og dertil sætte et Overskud af Kaliumplatinchlorure samt frafiltrere, hvad der herved maatte udskille sig i de første 3—4 Timer. Af Moderluden fra dette Salt kan der vindes mere af samme Forbindelse ved forsigtig Inddampning.

Strychnin.

Allerede 1838 fastslog Regnault¹⁾ den Formel for Strychnin, som sædvanligt antages nu:

	Fundet				Middeltal	Beregnet for $C^{21}H^{22}N^2O^2$	
	I	II	III	IV			
21 C	75,73	76,00	75,67	75,87	75,82	75,73	75,42
22 H	6,86	6,69	6,89	6,84	6,74	6,48	6,60
2 N	8,43	8,46	8,35	8,50	8,43	8,35	8,41
2 O	8,98	8,85	9,09	8,79	9,01	9,44	9,57

Skjønt det sikkert maa være vanskeligt at opdrive fire bedre indbyrdes stemmende Elementæranalyser end disse, saa har den deraf afledede Formel ingenlunde været ubestridt, idet Gerhardt²⁾ for en Prøve Strychnin fandt Formlen $C^{22}H^{24}N^2O^2$, idet:

	Fundet	Beregnet for $C^{22}H^{24}N^2O^2$
22 C	75,66	75,83
24 H	6,90	6,91
2 N	8,05	8,07
2 O	9,39	9,19

Saa vel Dollfus³⁾ — ved sine Undersøgelser af Alkaloidernes Rhodanider — som Brandis⁴⁾ fik analytiske Resultater, som de kun kunde forlige med denne Gerhardt's Formel; men omtrent samtidigt fik Nicholson og Abel⁵⁾ Resultater, der bekræftede Regnault's Formel.

I Følge omfattende Undersøgelser af Schützenberger⁶⁾ over saa vel Strychnin som Brucin, der offentligjordes 1858, mener han at maatte skjelne mellem forskellige Sorter Strychnin, saaledes at det sædvanlige Strychnin i Følge talrige Analyser skulde have Formlen $C^{21}H^{22}N^2O^2$, medens octaëdrisk Strychnin skulde have Formlen $C^{20}H^{22}N^2O^2$. Endelig mener han, at selve Gerhardt's Analyser godtgjør, at der eksisterer et Strychnin af Formlen $C^{22}H^{22}N^2O^2$.

Hvad angaar det octaëdriske Strychnin, saa angiver han, at det efterhaanden udskiller sig i Filtratet fra det naaleformige Strychnin, der strax bundfældes, naar man fælder

¹⁾ An. de chim. et de phys. [2] 68, 121.

²⁾ Liebig's Annaler 42, 312.

³⁾ — — 65, 222. — 1848.

⁴⁾ — — 66, 269. — 1848.

⁵⁾ Journ. of the Chem. Soc. II, 241. — 1849.

⁶⁾ Comptes rendus 47, 80 og 235.

en fortyndet Opløsning af saltsurt Strychnin med Ammoniak. Naalene har Formlen $C^{21}H^{22}N^2O^2$, det i Octaëdre krystalliserende som ovenfor angivet $C^{20}H^{22}N^2O^2$.

Denne Antagelse, at Strychninets Sammensætning ikke er constant, synes ogsaa bekræftet ved senere Undersøgelser, idet Claus og Glassner¹⁾ har undersøgt to Prøver Strychnin, hvoraf den ene gav:

	Fundet		Beregnet	
	I	II	for $C^{21}H^{22}N^2O^2$	for $C^{20}H^{22}N^2O^2$
C	75,34	75,95	75,42	76,27
H	6,60	6,59	6,60	6,37.

Lignende Resultater gav Undersøgelsen af Platinchloriddobbeltsaltene, og Claus og Glassner slutter derfor, at der i Virkeligheden er to Slags Strychnin med de her angivne Formler.

En saadan Forskjel af et Kulstofatom uden nogen Forskjel i Brintmængden forekommer mig dog kun lidet sandsynligt, da dette maatte være foranlediget af en dobbelt Binding mellem Kulstofatomer mere i den ene Forbindelse end i den anden og en saadan plejer at modificere et Stofs Egenskaber mere, end Tilfældet er hos disse to tilsyneladende Modificationer af Strychnin. Derimod kunde en Forskjel af CH^2 som mellem Regnault's og Gerhardt's Formler synes ret rimelig.

Det Strychnin, jeg anvendte til mine Forsøg var forskrevet fra Kahlbaum i Berlin.

Forsøgsrækken A.

10 Gram Strychnin blev ved Saltsyre opløst til en svagt sur Vædske, der fældedes i fire Portioner med den beregnede Mængde Kaliumplatinchlorure. Da Strychninets Bundfald hermed er det tungest opløselige blandt de af disse Stoffer, som jeg har havt med at gjøre, udskilte alle fire Bundfald sig meget hurtigt. De vare alle lyserøde Forbindelser af omtrent samme Farve som frisk fældet Svovlmangan. Under Mikroskopet bestaar Saltet af meget fine og korte Naale, og der var ingen anden Forskjel at se paa de første og sidste Bundfald end den, at disse paa Grund af Vædskens mindre Concentration bestod af lidt større Naale end hine. Dog var Forskjellen ubetydelig, og Krystallerne i alle Tilfælde overordentlig smaa.

Undersøgelsen af disse fire Bundfald gav:

	I		II	III	IV	
	(Anal. 29 og 30)		(Anal. 31)	(Anal. 32 og 33)	(Anal. 34 og 35)	
Pt	19,04 ;	19,04	19,17	19,17	19,36 ;	19,39
4Cl				13,96		

medens Beregningen vilde fordre for Platindobbeltsaltene af

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 1881, 773.

	$C^{21}H^{22}N^2O^2$	$C^{22}H^{22}N^2O^2$	$C^{22}H^{24}N^2O^2$
<i>Pt</i>	19,35	18,89	18,82
<i>4Cl</i>	14,09	13,76	13,70

Forsøgsrækken *B*.

15 Gram Strychnin af en anden Prøve (dog ogsaa fra Kahlbaum) blev i saltsur Opløsning fældet i fire Sæt med Kaliumplatinchlorure. Bundfaldene (I, II, III og IV) vare som før, kun var Bundfaldene III og IV noget mere kornet krystallinske end I og II. Da Bundfaldene under Mikroskopet ikke syntes absolut homogene, blev der foretaget tre Platinbestemmelser i hvert; Resultaterne heraf vare:

	I (Anal. 36, 37 og 38)	II (Anal. 39, 40 og 41)	III (Anal. 42, 43 og 44)	IV (Anal. 45, 46 og 47)
<i>Pt</i> {	18,84	18,83	19,00	19,38
	18,75	18,89	18,93	19,28
	18,84	18,91	19,00	19,31
Middeltal	18,81	18,88	18,98	19,32

Da nu begge disse Forsøgsrækker gav Resultater, der med Bestemthed pegede paa, at det anvendte Strychnin maatte være en Blanding af mindst to Alkaloider, vilde jeg undersøge Virkningen af en Omkrystallisation paa denne Blanding.

Forsøgsrækken *C*.

20 Gram Strychnin af samme Prøve, som anvendtes til Rækken *B*, blev under Anvendelse af svag Varme opløst i Vinaand paa 70° T. Ved Afkøling udskilte 8 Gram Strychnin sig i Form af smaa Naale. Disse 8 Gram Strychnin fældedes i svagt sur Opløsning med den beregnede Mængde Kaliumplatinchlorure; som sædvanligt i fire Portioner (I, II, III og IV). Forøvrigt havde disse Bundfald ganske samme Udseende som de tidligere fremstillede af samme Art. Resultaterne af Platinbestemmelserne vare:

	I (Anal. 48)	II (Anal. 49 og 50)	III (Anal. 51)	IV (Anal. 52)
<i>Pt</i>	19,00	19,05 ; 19,06	19,18	19,38.

Moderluden fra det saaledes udskilte Strychnin inddampedes til det halve, hvorved Størstedelen af Alkaloidet udkrystalliserede; men denne Del anvendtes ikke. Moderluden herfra blev paa ny inddampet til et ganske lille Rumfang, hvorved det sidste af Strychninet — omtrent et Gram — udkrystalliserede. Dette opløstes ved Saltsyre i omtrent 50 Gram Vand, og Opløsningen fældedes i to Portioner, saaledes at den første blev omtrent dobbelt saa stor som den sidste. — Jeg vil kalde disse Bundfald *D I* og *D II*. Platinbestemmelserne gav følgende Resultater:

	<i>D I</i>	<i>D II</i>
	(Anal. 53)	(Anal. 54)
<i>Pt</i>	18,90	19,07.

Som det tydeligt nok fremgaar af disse Forsøg, var heller intet af disse Bundfald rene Forbindelser; men Platinindholdet var i Forsøgsrækken *C* gennemgaaende højere end ved det ikke omkrystalliserede, og som en Følge deraf Molekyltallet mindre for den i fortyndet Vinaand tungere opløselige Del af Alkaloidet. Det omvendte maa være Tilfældet for den Del, der er lettere opløselig i fortyndet Vinaand, da Platinindholdet er kjendeligt lavere end i det ikke omkrystalliserede Strychnin.

Ved mine Undersøgelser er altsaa paavist, at Strychninet, saaledes som det gaar i Handelen, er en Blanding af mindst to Alkaloider, men dog sandsynligvis heller ikke af flere. Disse to Stoffer renses meget vanskeligt fra hinanden indbyrdes. Alkaloidet med lavere Molekyltal er lidt tungere opløseligt i fortyndet Vinaand; men der synes at maatte udfordres særdeles mange Omkrystallisationer for at erholde Forbindelsen i ren Tilstand¹⁾. Af en Opløsning, der indeholder de to Alkaloiders saltsure Salte, udfælder Kaliumplatinchlorure først Alkaloidet med højst Molekyltal, idet man ved en brudt Fældning efterhaanden faar Bundfald med et større Procentindhold af Platin, uden at Forholdet mellem Platin- og Chloratomernes Antal overskrider 1 : 4.

Middeltallet af Platinbestemmelserne i *B I* er 18,81 %, Middeltallet deraf i *A IV*, *B IV* og *C IV* er 19,35.

Til et Platinindhold af 18,81 svarer imidlertid et Molekyltal hos det tilsvarende Alkaloid af 347,59, medens der til 19,35 % Platin svarer et Alkaloid, hvis Molekyl er 333,18. Til den sædvanligt antagne Formel for Strychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2$ svarer imidlertid, med de af L. Meyer og Seubert corrigerede Atomtal, Molekylvægten 333,31, saa at der aldeles ikke kan være Tvivl om, at denne Formel svarer til det Strychnin, der er tungest opløseligt i Vinaand, og som sidst udfældes af det saltsure Salt ved Tilsætning af Kaliumplatinchlorure. Forskjellen mellem Molekyltallet herfor og Molekyltallet 347,59 (der svarer til det i Vinaand lettere opløselige Strychnin og til det Strychnin, der udfældes først af Kaliumplatinchlorure) er imidlertid saa nær ved de 14 (13,97), der er et Udtryk for en Homologi mellem disse to Alkaloider, at man med Sikkerhed tør paastaa, at dette Strychnins — Homostrychninets —

¹⁾ Da Strychninet imidlertid for hver Gang det omkrystalliseres af Vinaand kommer til at indeholde noget mindre af Alkaloidet med højere Molekylvægt, vil Handelsproduktet ikke altid kunne indeholde de to Bestanddele i samme indbyrdes Forhold, selv om de i Planten maatte forekomme i et saadant constant Forhold, og det er da ogsaa tilstrækkelig tydeligt, at den første Strychninprobe, hvormed Forsøgsrækken *A* blev anstillet, indeholdt noget mindre af Strychninet med højere Molekyltal.

Formel er $C^{22}H^{24}N^2O^2$, hvorved altsaa den paa Forhaand meget usandsynlige Formel $C^{22}H^{22}N^2O^2$ bortfalder.

Hermed stemmer ogsaa et Par Elementæranalyser, som jeg har anstillet paa Bundfaldene *B I* og *C III*, og som gave følgende Resultater:

	Fundet		Beregnet
	<i>B I</i>		for $(C^{22}H^{24}N^2O^2)^2H^2PtCl^4$
	44 <i>C</i> 50,70	} (Anal. 55)	51,02
	50 <i>H</i> 4,65		4,84
	Fundet		Beregnet
	<i>C III</i>		for $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2PtCl^4$
	42 <i>C</i> 49,79	} (Anal. 56)	50,05
	46 <i>H</i> 4,57		4,58

Da jeg har fundet, at Alkaloidbundfaldene af S sammensætningen $(AH)^2PtCl^4$ decomponeres af Natron, saa at man faar Na^2PtCl^4 og Alkaloidet tilsyneladende uforandret udskilt, vil man rimeligvis heri have et Middel til Fremstilling af disse Alkaloider i ren Tilstand.

Brucin.

Den hidtil antagne Formel $C^{23}H^{26}N^2O^4$ er fastslaaet af Regnault¹⁾, idet hans Undersøgelser gave følgende Resultater:

	Fundet				Middeltal	Beregnet for $C^{23}H^{26}N^2O^4$	
	I	II	III	IV			
23 <i>C</i>	70,60	70,85	70,33	70,07	70,46	70,39	70,02
26 <i>H</i>	6,67	6,88	6,62	6,65	6,70	6,50	6,62
2 <i>N</i>	7,05	7,09			7,07	7,08	7,13
4 <i>O</i>	15,68	15,18			(15,77)	16,03	16,23

Med denne Formel stemmer ogsaa nogle Undersøgelser af Dollfus²⁾ ret vel overens, idet han i Rhodanidet af Brucin fandt 63,23 % Kulstof og 6,13 % Brint, medens Regnault's Formel fordrer 63,66 % *C* og 5,99 % *H*, og i endnu højere Grad stemmer denne Formel med nogle Analyser af Strecker³⁾, foretagne i Anledning af hans Undersøgelser af Brucinet's Forhold overfor Salpetersyre, hvorved han som bekjendt gav de første Bidrag til Kundskaben om Brucinet's Constitution. Strecker fandt nemlig i Brucinet 70,00 % Kulstof og 6,70 % Brint.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [2] 68, 127. — 1838.

²⁾ Liebigs Annaler 65, 222. — 1848

³⁾ — — 91, 76.

Varrentrap og Will¹⁾ vare de første, der søgte en sikkrere Bestemmelse af Brucinets Molekyltal ved Bestemmelse af Platinmængden i Platinchloriddobbeltsaltet. De undersøgte paa denne Maade fire forskellige Prøver af Brucin, men anvendte ikke brudt Fældning. Deres Resultater, der, som det vil ses af nedenstaaende Tal, vare særdeles vel overensstemmende, skal jeg her anføre med de i Følge de corrigerede Atomtal dertil svarende Molekyltal for det vandfrie Brucin.

Prøven	I	gav	16,49	%	Platin	svarende	til	$Bc = 384,89$.
—	II	-	16,59	-	—	—	-	$Bc = 381,33$.
—	III	-	16,52	-	—	—	-	$Bc = 383,81$.
—	IV	-	16,50	-	—	—	-	$Bc = 384,53$.

Da de endvidere i vandfrit Brucin fandt 7,24 % Kvælstof, fik de ved iøvrigt at combinere Liebigs og Regnault's Analyser med deres egne Resultater Formlen $\frac{1}{2}(C^{44}H^{50}N^4O^7)$, der med de nu brugte Atomtal vilde fordre Molekyltallet 372,22. Det er dog øjensynligt, at der herved ikke er vundet noget; thi rent bortset fra, at denne Varrentrap og Will's Formel ikke længere kan bruges paa Grund af Atomtallenes Fordobling, saa stemmede denne Formel aldeles ikke bedre med disse Chemikeres egne Bestemmelser end Regnault's Formel gjorde; thi:

	Beregnet for $C^{23}H^{26}N^2O^4$	Beregnet for $\frac{1}{2}(C^{44}H^{50}N^4O^7)$	Fundet af V. og W
<i>N</i>	7,07	7,53	7,24
<i>Pt</i> (i Dobbeltsaltet)	16,18	16,85	16,52,

saa at Regnault's endog snarere svarer bedre til Varrentrap og Will's Bestemmelser end disses egen Formel.

Schützenberger, hvis Undersøgelser over Strychnin havde foranlediget ham til at antage det for en Blanding af 3 forskellige Alkaloider, kom nu²⁾ til det Resultat, at heller ikke Brucinet var noget homogent Stof. Hans Undersøgelser synes foranledigede ved, at Denoix i Rævekager mente at have fundet et nyt Alkaloid, som han kaldte Igasurin, men hvoraf han dog ikke havde meddelt nogen Analyse. Schützenberger, der har skaffet sig noget Handelsbrucin, vil underkaste det en Analyse, men kommer ved en Omkrystallisation deraf til det Resultat, at det i Virkeligheden er en Blanding af 9 Baser, som han kalder *a-*, *b-*, *c-* *i-*Igasurin og angiver S sammensætningen deraf som følger:

¹⁾ Liebigs Annaler 39. 285. — 1841.

²⁾ Comptes rendus 46. 1234. — 1858.

<i>a</i> -Igasurin	$C^{22}H^{26}N^2O^4 + 3H^2O$; meget tungopløseligt
<i>b</i> -	$C^{18}H^{24}N^2O^7 + 3H^2O$; tungopløseligt
<i>c</i> -	$C^{18}H^{24}N^2O^4 + 3H^2O$; letopløseligt
<i>d</i> -	$C^{17}H^{32}N^2O^8 + 3H^2O$; letopløseligt
<i>e</i> -	$C^{18}H^{26}N^2O^4 + 3H^2O$	
<i>f</i> -	$C^{21}H^{30}N^2O^4 + 3$ (eller 4) H^2O	; letopløseligt
<i>g</i> -	$C^{21}H^{28}N^2O^6 + 3H^2O$; meget tungopløseligt
<i>h</i> -	$C^{21}H^{26}N^2O^6 + 3H^2O$; letopløseligt
<i>i</i> -	$C^{20}H^{26}N^2O^7 + 3H^2O$; letopløseligt.

Han mente, at da disse Stoffer lignede Brucinet i deres chemiske Forhold — de bleve nemlig alle røde med Salpetersyre — kunde de betragtes som Omdannelsesprodukter af Brucin foranledigede ved Livskraftens Indvirkning. Krystalvandet gik hos dem alle bort ved 100°.

Det Brucin, jeg brugte til mine Forsøg, var forskrevet fra Kahlbaum i Berlin.

Forsøgsrækken *A*.

10 Gram Brucin blev ved et lille Overskud af Saltsyre opløst i 500 Gram Vand og Opløsningen fældet med den beregnede Mængde Kaliumplatinchlorure tilsat i fire lige store Portioner. Alle fire Bundfald havde samme Udseende og bestode af meget smaa prismatiske Krystaller af en smuk lyserød Farve. Undersøgelsen gav følgende Resultat:

	I (Anal. 57 og 58)	II (Anal. 59)	III (Anal. 60 og 61)	IV (Anal. 62)
<i>Pt</i>	16,67	16,74	17,13	17,08
<i>Cl</i>	12,08		12,24	

Forsøgsrækken *B*

foretoges med en ny Portion af samme Brucinprøve og i alt væsentligt paa samme Maade som under *A*. Platinbestemmelserne heri gave følgende Resultater:

	I (Anal. 63 og 64)	II (Anal. 65 og 66)	III (Anal. 67)	IV (Anal. 68)
<i>Pt</i>	16,71; 16,67	16,89; 16,89	17,10	17,11

Brucinet syntes herefter at bestaa af omtrent lige Molekyler af to Alkaloider, hvoraf det enes Dobbelt salt med Platinchlorure indeholdt 16,68 % *Pt*, det andets 17,11.

Forsøgsrækken *C*.

For at undersøge, om disse to Alkaloider kunde skilles fra hinanden ved en Omkrystallisation blev 8 Gram Brucin af en anden Prøve, dog ogsaa fra Kahlbaum, opløst

i saa lidt varm 25 % Vinaand som muligt. Ved Afkøling og Henstand til næste Dag var næsten alt udskilt paa ny. Moderluden skiltes fra, inddampedes til Tørhed og den tørre Substans opløstes ved lidt Saltsyre i Vand til en Opløsning, som fældedes i to Portioner ved to Gange at tilsætte et halvt Gram K^2PtCl^4 . Det første Bundfald (I) var lidt større end det andet (II). — Hovedmængden af Brucinet, der altsaa havde udskilt sig af den vinaandige Opløsning, blev opløst paa ny — men denne Gang i noget mere — fortyndet Vinaand; det der udskilte sig ved en Times Henstand af denne Opløsning, var altsaa den tungest opløselige Del af Brucinet. Det skiltes fra, opløstes ved Saltsyre og fældedes fuldstændigt ved $\frac{1}{2}$ Gram K^2PtCl^4 . Bundfaldet er VII. Moderluden fra denne, den tungest opløselige Del af Brucinet inddampedes noget og gav ved Afkøling noget mere Brucin, som opløstes og fældedes i to Portioner, hver Gang med et halvt Gram Kaliumplatinchlorure. Bundfaldene her er V og VI. Fra den sidste Moderlud fra udkrystalliseret Brucin skiltes Vinaanden ved Inddampning. Resten opløstes ved lidt Saltsyre og fældedes i to Portioner ligeledes med et halvt Gram Kaliumplatinchlorure hver Gang. Disse Bundfald ere III og IV.

Bundfaldene I og II ere altsaa Forbindelser af det i fortyndet Vinaand lettest opløselige Brucin, VII af det tungest opløselige, og selve Talrækken angiver Rækkefølgen i Brucinprøvernes Opløselighed, for saa vidt som der virkelig er nogen Forskjel derpaa.

Platinbestemmelserne i de til constant Vægt tørrede Bundfald gave følgende Resultater:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Anal.	69	70	71	72	73	74	75
Pt	17,14	17,13	17,10	17,16	17,19	17,13	17,19.

Disse Bestemmelser viste, at denne Brucinprøve maatte være forskjellig fra den første og lod mig paa Grund af de temmelig høje Platinbestemmelser formode, at den alene bestod af Brucin med lavest Molekylvægt.

For nærmere at undersøge, om der ikke fandtes noget af Brucinet med højere Molekylvægt i denne Prøve, anstilledes

Forsøgsrækken D.

5 Gram Brucin af samme Prøve blev ved Saltsyre opløst i 100 cc. Vand og den første Halvdel deraf fældet i fire Portioner, hver Gang med $\frac{1}{4}$ Gram K^2PtCl^4 . Den sidste Halvdel blev fældet i en enkelt Portion. Platinbestemmelserne gav:

	I	II	III	IV	V		
Anal.	76	77	78	79	80	81	82
Pt	16,60	16,87	17,07	17,16	17,15	17,17	17,12.

Analysen af DI viser, at denne Brucinprøve dog ogsaa indeholdt noget af Brucinet med højere Molekyltal om end i betydelig ringere Mængde end det Brucin, der anvendtes

til Forsøgsrækkerne *A* og *B*, men sammenholdt med Forsøgsrækken *C* viser *D* tillige, at disse to Alkaloider — der altsaa tilsammen udgjøre Handelsbrucinet — ikke lade sig skille ved Omkrystallisation. Tillige fremgaar, at det Forhold, hvori de findes blandede, ikke er constant.

Middeltallet af Platinbestemmelserne i Dobbeltchloridet med Platinchlorure af Brucinet med højere Molekylvægt bliver — naar man alene tager Hensyn til Bestemmelserne i *AI*, *BI* og *DI* — 16,66 %; Middeltallet af Platinbestemmelserne i den tilsvarende Forbindelse af Brucinet med lavere Molekylvægt bliver 17,13 %. — At de Bundfald, af hvis Platinbestemmelser de nævnte Middeltal ere tagne, ere rene Stoffer, viser sig af Chlorbestemmelserne i *AI* og *AIII*, idet det ved disse er godtgjort, at Forholdet mellem Platin- og Chloratomernes Antal er som 1 : 4 i begge Arter af Bundfald.

Til et Platinindhold af 16,66 % svarer et Molekyltal hos det tilsvarende Alkaloid af 414,85, medens Molekylvægten for det Alkaloid, hvis Dobbeltchlorid med Platinchlorure indeholder 17,13 % Platin, maa være 398,24. — Molekyltallet for et Brucin af Sammensætningen $C^{23}H^{26}N^2O^4$ er 393,17.

Forskjellen mellem Molekyltallene 398,24 og 414,85 er 16,61 og svarer antagelig til et Iltatom, saaledes at det ene Brucin er Oxyforbindelsen af det andet. Ved denne Analyse vilde ogsaa den langt større Iltmængde efter Liebigs Analyser og de paafaldende store Iltmængder i Schützenbergers *a*- *i*-Igasurin finde sin Forklaring.

Forøvrigt finder man let ved Udvikling i Kjædebrøk og Beregning af Convergenterne, at den Formel, Regnault opstiller, nemlig $C^{23}H^{26}N^2O^4$, bliver uholdbar ved de corrigerede Atomtal, idet den Formel, der bedst svarer til Middeltallet af hans Analyser, er $C^{24}H^{27}N^2O^4$ idet:

	De af Regnault fundne Middeltal	Beregnet	
		for $C^{23}H^{26}N^2O^4$	for $C^{24}H^{27}N^2O^4$
<i>C</i>	70,46	70,02	70,73
<i>H</i>	6,70	6,62	6,65
<i>N</i>	7,07	7,13	6,89
<i>O</i>	15,77	16,23	15,73.

Molekyltallet for $C^{24}H^{27}N^2O^4$ bliver imidlertid 406,14, altsaa nøjagtigt midt imellem de to af mig fundne Molekyltal.

Medens det nu maa være godtgjort, at det her anvendte Handelsbrucin bestaar af en Blanding af to Alkaloider med Molekyltallene meget nær 398,24 og 414,85, tør jeg endnu ikke paatage mig at afgjøre, hvilke Formler der tilkommer disse to Alkaloider.

Paa Grund af Mangel paa Materiale har jeg kun faaet gjort en Elementæranalyse i et $(BeH)^2PtCl^4$, der ikke var fremstillet ved brudt Fældning, og som derfor ikke var rent.

Den svarede nogenlunde til et Platindobbelsalt med Regnault's Brucinformel, idet jeg fik (Anal. Nr. 83):

	Fundet	Beregnet for $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2H^2PtCl^4$
C	48,37	48,91
H	4,83	4,80.

Cinchonin.

Nogle Arbejder over Cinchoninets Iltningsprodukter, som Skraup først foretog sammen med Rochleder, senere alene, førte ham til nærmere at undersøge¹⁾, om den den Gang almindeligt antagne Regnault'ske Formel for Cinchonin $C^{20}H^{24}N^2O$ virkelig ogsaa var rigtig, og om Cinchoninet ikke havde den Sættning, som Laurent havde tilkendt det, altsaa $C^{19}H^{22}N^2O$. Tillige arbejdede han med den Mulighed for Øje, at Cinchoninet, som det gaar i Handelen, var en Blanding af forskellige Alkaloider. Ved gjentagne Omkrystallisationer rensede han Cinchonin, som han har faaet fra tre forskellige Fabrikker og kommer ved sine Elementæranalyser til følgende Resultater:

	Fundet									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	77,36	77,49	77,06	77,24	77,42	77,42	77,29			
H	7,70	7,86	7,23	7,90	7,87	7,75	7,83	7,66	7,51	7,55
			Middeltal		Beregnet for $C^{19}H^{22}N^2O$		Beregnet for $C^{20}H^{24}N^2O$			
C			77,33		77,55	77,51	77,92	77,88		
H			7,68		7,48	7,50	7,79	7,81		

I lige Maade gave ogsaa Platinbestemmelserne i det sure Platinchloriddobbelsalt ham Resultater, der vare i høj Grad afgjørende for Formlen $C^{19}H^{22}N^2O$, idet han fandt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Pt	27,98	27,83	27,66	27,68	27,61	27,93	27,81	27,84	27,71	27,69	27,67
			Middeltal		Beregnet for $C^{19}H^{22}N^2O \cdot \frac{H}{H} \left\{ PtCl^6; \right.$		Beregnet for $C^{20}H^{24}N^2O \cdot \frac{H}{H} \left\{ PtCl^6; \right.$				
			27,77		[28,01]	27,68	[27,46]	27,14.			

¹⁾ Liebigs Annaler **197**, 352. — 1878.

Forøvrigt gav ogsaa Undersøgelsen af andre Salte som Sulfatet, det saltsure og det jodbrintsure Salt Resultater, der med samme Tydelighed paapegede Nødvendigheden af at antage den Laurent'ske Formel for Cinchonin.

Tilsyneladende foranlediget ved disse Undersøgelser af Skraup se vi ogsaa Hesse¹⁾ underkaste Cinchoninet en fornyet Undersøgelse og erholde Bestemmelser, der med en lignende Sikkerhed som Skraups paaviste, at Cinchoninets Formel maatte være $C^{19}H^{22}N^2O$.

Det Cinchonin, jeg anvendte til mine Forsøg, var dels fremstillet af svovlsurt Salt (fra Merck i Darmstadt), som jeg først omkrystalliserede, dels var det krystalliseret Cinchonin fra Kahlbaum.

Forsøgsrækken A.

10 Gram omkrystalliseret svovlsurt Cinchonin blev ved Hjælp af lidt Saltsyre opløst i Vand og Opløsningen fældet med Ammoniak. Det udvaskede Bundfald opløstes derpaa ved Hjælp af saa lidt Saltsyre som muligt i c. 300 cc. Vand, og til denne Opløsning blev der sat 1,5 Gram Kaliumplatinchlorure, som strax fremkaldte et gult Bundfald (I), som henhod med Vædsken til næste Dag. Til Filtratet herfra blev der sat 4 Gram Kaliumplatinchlorure og det derved opstaaede Bundfald (II) strax frafiltreret. Filtratet herfra vedblev et Par Dage at udskille mere Bundfald, som tilsidst blev samlet paa Filter og udvasket. Dette udgjorde Bundfaldet III. Til Filtratet herfra blev der endelig med nogle Dages Mellemrum sat mere Kaliumplatinchlorure, indtil der ikke længere udfældedes noget, og det saaledes efterhaanden opstaaede Bundfald blev kaldet IV.

Platinbestemmelserne i disse fire Bundfald gav:

I (Anal. 84 og 85)		II (Anal. 86 og 87)		III (Anal. 88)	IV (Anal. 89)
28,62;	28,65	31,19;	31,31	31,06	36,06.

Det kunde ligge nær heraf at slutte, at Cinchoninet maaske var en Blanding af tre Alkaloider, idet Bundfaldene II og III viste noget nær samme Platinindhold; men samtidigt maatte jeg dog ogsaa arbejde med den Mulighed for Øje, at der her som ved Morphinnet kunde opstaa Forbindelser af Bundfaldet $Ci^{2}H^{2}PtOl^4$ med et Molekyl Platinchlorure.

Herom maatte først og fremmest Chlorbestemmelserne kunne give Oplysning; men jeg ansaa det dog for raadeligst først at fremstille Bundfald, der vel vare fremstillede ved brudt Fældning, men saaledes, at Betingelserne, hvorunder alle Bundfaldene blev dannede, saa vidt muligt vare de samme.

¹⁾ Liebigs Annaler 205, 211. — 1880.

Forsøgsrækken B.

Der blev her med det samme svovlsure Salt — som under A — som Udgangspunkt fremstillet en lignende svagt saltsur Opløsning som før, og denne fældet i fire Sæt med den beregnede Mængde Kaliumplatinchlorure. Bestemmelserne i de fire Bundfald gave følgende Resultater:

	I (Anal. 90 og 91)	II (Anal. 92)	III (Anal. 93)	IV (Anal. 94 og 95)
Pt	26,41	28,84	30,40	32,14
Cl	15,38			17,37.

I Bundfald I forholder Antallet af Platin- og Chloratomerne sig altsaa til hinanden som $\frac{13,59}{43,48}$, i IV som $\frac{16,54}{49,11}$. Intet af disse Bundfald er derfor rent, om end IV synes at nærme sig dertil, idet Forholdet er temmelig nær ved $\frac{1}{3}$, og hvis man derfor af dette Bundfalds Platinindhold vilde beregne Alkaloidets Molekyltal under Forudsætning af, at dette Bundfald var rent $Ci^2H^2PtCl^4$, $PtCl^2$, vilde man finde $Ci = 303,13$ i Stedet for at Formlen $C^{19}H^{22}N^2O$ fordrer Molekylvægten 293,41 og $C^{20}H^{24}N^2O$ Molekyltallet 307,38. Det skal imidlertid vises, at en saadan Slutning vilde være uberettiget.

Hvis man nemlig turde gaa ud fra, at disse fire Bundfald (B I, II, III og IV) vare Blandinger alene af $Ci^2H^2PtCl^4$ og $Ci^2H^2PtCl^4$, $PtCl^2$, vilde man nemlig paa Grundlag af Analysen af I, hvori der ogsaa er foretaget baade Platin- og Chlorbestemmelser, kunne ræsonnere saaledes: Molekyltallet er for en Forbindelse $Ci^2H^2PtCl^4 = 337,78 + 2Ci$ og for en Forbindelse $Ci^2H^2PtCl^4$, $PtCl^2 = 602,82 + 2Ci$. Sættes nu $2Ci = 2x$, og antages den analyserede Blanding at indeholde y Dele $Ci^2H^2PtCl^4$ for z Dele af Forbindelsen heraf med Platinchlorure, faar man i Følge Bestemmelserne:

$$\frac{15,38}{100} (y(337,78 + 2x) + z(602,82 + 2x)) = 4yCl + 6zCl \dots \dots \dots (A)$$

$$\frac{26,41}{100} (y(337,78 + 2x) + z(602,82 + 2x)) = yPt + 2zPt \dots \dots \dots (B)$$

$$y + z = 100 \dots \dots \dots (C)$$

Af disse tre Ligninger finder man:

$$z = 66,79 \qquad y = 33,21 \qquad x = 356,14.$$

Cinchoninets Molekyltal skulde altsaa herefter være 356,14, en Værdi, der aldeles ingen Sandsynlighed har for sig.

Forsøgsrækken C.

Forsøgene blev her gjentaget med krystalliseret Cinchonin fra Kahlbaum. 20 Gram heraf opløstes ved Saltsyre i 800 Gram Vand og fældedes ved 4 Gange at tilsættes $2\frac{1}{2}$ Gram Kaliumplatinchlorure. Første Gang jeg tilsatte Opløsningen af dette Salt, opløstes

det i første Øjeblik fremkomne Bundfald sig atter for i det næste at udskille sig i Form af et stærkt osteagtigt lyserødt Bundfald. Ved Henstand til næste Dag, blev dette Bundfald omdannet til et brungult og krystallinsk og de tidligere osteagtige Fnug, som vare bløde som nylig fældet Chlorsølv faldt nu ved Tryk af Spatelen itu til smaa Krystalaggregater. Ved Tilsætning af de to næste Portioner Kaliumplatinchlorure fremkom der ogsaa først lyserøde, osteagtige Bundfald, som ved Henstand til næste Dag bleve krystallinske og brungule. Ved Tilsætningen af den fjerde Portion af Platinsaltet, gik Omdannelsen til det krystallinske Stof hurtigere for sig, saaledes at det blev frafiltreret efter et Par Timers Forløb. Heri antager jeg, at det ligger, at dette viste et lavere Platinindhold end Bundfaldet III. Filtratet fra Bundfaldet IV skulde, hvis Bundfaldene havde bestaaet af $(CiH)^2PtCl^4$, ikke indeholde mere Cinchonin, men ved 2 Gange at tilsætte 3 Gram K^2PtCl^4 , fik jeg endnu udfældet Bundfaldene V og VI, hvorefter Vædsken ikke indeholdt mere Cinchonin.

Undersøgelsen af disse 6 Bundfald gav følgende Resultater:

	I	II	III	IV	V	VI
	Anal. 96 og 97	98	99	100	101	102 og 103
<i>Pt</i>	29,69	31,88	34,99	34,33	35,55	36,61
<i>Cl</i>	17,89					19,37

Hvis man nu af Platin- og Chlorbestemmelserne i Bundfaldet *CI* vilde søge at beregne Cinchoninets Molekyltal paa samme Maade som ovenfor af *BI* vilde man finde $Ci = 260,85$.

Det er dog øjeblikkeligt indlysende, at naar disse Beregninger kunne give Resultater, der ere hinanden saa fremmede som 356,14 og 260,85, kan Forudsætningen, at Bundfaldene alle skulle udgjøres af en Blanding af de ovenfor nævnte Forbindelser, ikke holde Stik, og Muligheden af Forbindelser af $(CiH)^2PtCl^4$ med to eller flere Molekyler $PtCl^2$ fremgaar da ogsaa fuldkomment af Platin- og Chlorbestemmelserne i *CVI*, idet Antallet af Platin- og Chloratomer her forholder sig som $\frac{18,84}{54,76}$, et Forhold, der er større end $\frac{1}{3}$.

Forsøgsrækken *D*.

Da der dog stadig var nogen Mulighed for, at det anvendte Stof ikke var ganske rent, og at de store Variationer i Bundfaldenes Sammensætning skyldtes den Omstændighed, at Cinchoninet var blandet med andre Alkaloider, blev svovlsurt Cinchonin fra Merck underkastet 10 Omkrystallisationer, Cinchoninet frigjort af det omkrystalliserede Salt og opløst i Saltsyre. Ved sædvanlig brudt Fældning i fire Sæt, fik jeg Bundfald, hvori Platin- og Chlorbestemmelserne gave:

	I	II	III	IV
	Anal. 104	105 og 106	107	108 og 109
<i>Pt</i>	31,55	32,28	30,22	32,65
<i>Cl</i>		17,38		17,52

Som man vil se, ere Variationerne i Sammensætningen her mindre end ved de foregaaende Bundfald; men jeg er dog mest tilbøjelig til at tilskrive denne Ensartethed en Tilfældighed, selv om Bundfaldene II og IV i Følge Sammensætningen kunne nærme sig stærkt til Forbindelser af Formlen $(CiH)^2PtCl^4$, $PtCl^2$, idet et saadant Stof med $Ci = C^{19}H^{22}N^2O = 293,41$ vilde fordre 32,66 % Platin og 17,84 % Chlor.

Forsøgsrækken E.

For at forsøge om ikke Forbindelsen $(CiH)^2PtCl^4$ skulde kunne lade sig fremstille ved til en Opløsning af rent saltsurt Cinchonin at sætte den beregnede Mængde Kaliumplatinchlorure og øjeblikkeligt frafiltrere det dannede Bundfald, bleve 2 Portioner af det saltsure Alkaloid, hver paa 4 Gram, opløste i 300 cc. Vand, den ene paa 50°, den anden paa 40° og fældede med nøjagtigt den beregnede Mængde K^2PtCl^4 , hvorefter Vædsken øjeblikkeligt blev bragt paa Filter, Bundfaldet frafiltreret og skyndsomst udvasket. Disse Bundfald kaldtes I (fældet ved 50°) og II (40°). Paa ganske lignende Maade gik jeg frem med 12 Gram rent saltsurt Cinchonin opløst i 300 cc. koldt Vand. Bundfaldet her er III. Alle tre Bundfald vare i Fældningsøjeblikket lyserøde og osteagtige; men det kunde dog ikke undgaaes, at de under Udvaskningen og den paafølgende Tørring antog en stærk gul Farve. Analysen af disse tre Bundfald gav:

	I (Anal. 110)	II (Anal. 111)	III (Anal. 112 og 113)
Pt	33,84	32,80	32,12
Cl			19,44.

Det var altsaa øjensynligt, at ikke heller disse Bundfald vare rene Stoffer. I III forholder Antallet af Platinatomer sig til Antallet af Chloratomer som $\frac{16,53}{54,96}$.

Da jeg havde bemærket, at Strychninets Salt $(StH)^2PtCl^4$ kunde omkrystalliseres af stærk Saltsyre, og at man derved, uden at Saltet forandrede Sammensætning, kunde faa det i større Krystaller, søgte jeg her at anvende det samme Middel for derved muligen at faa en eller anden af Cinchoninets Platosoforbindelser i ren Tilstand.

Forskjellige af de tidligere erholdte Bundfald udkogtes med Saltsyre paa 20 %, hvorved en stor Del gik i Opløsning og igjen udskilte sig ved Afkøling som et tilsyneladende ganske ensartet Pulver af gul Farve. Heller ikke under Mikroskopet viste det sig uensartet, men bestod af smaa, tilsyneladende regulære Krystaller. Dette Bundfald frafiltreredes, udvaskedes og tørredes som sædvanligt. Analysen (Nr. 114, 115 og 116) gav følgende Resultat:

Pt	{ 35,64
	{ 35,59
Cl	21,08,

saa at Antallet af Chloratomerne forholder sig til Antallet af Platinatomer som $\frac{59,60}{18,33}$. Det var altsaa heller ikke paa denne Maade lykkedes mig at fremstille et rent Stof, og jeg har derfor opgivet Haabet om at faa fremstillet rene Forbindelser af saltsurt Cinchonin med Platinchlorure.

Ogsaa af *Coninets* og *Coffeinets* saltsure Salte har jeg søgt at fremstille lignende Dobbeltalte med Platinchlorure, men uden noget Resultat, idet disse Alkaloiders saltsure Opløsninger aldeles ikke fældes af Kaliumplatinchlorure.

Det vil af disse Forsøg fremgaa, at i ethvert Fald flere Alkaloider danne tungopløselige Dobbeltalte med Platinchlorure, og at brudt Fældning med Kaliumplatinchlorure af de svagt saltsure Opløsninger kan være et fortrinligt Middel til at komme til Kundskab om, hvor vidt disse Alkaloider virkelig ere rene Stoffer eller ej.

Det er dog ved disse Undersøgelser nødvendigt foruden Platinmængden i de saaledes erholdte Dobbeltchlorider tillige at bestemme Chlormængden, da enkelte af disse Salte af Formel $(AH)^2 Pt Cl^4$ har Tilbøjelighed til at forene sig med Platinchlorure til Forbindelsen $(AH)^2 Pt Cl^4$, $Pt Cl^2$ saaledes som det f. Ex. er Tilfældet hos Morphin. Under tiden kan denne Tilbøjelighed til at optage Platinchlorure — som hos Cinchonin — være saa stor, at det bliver umuligt at erholde rene Bundfald, hvorfor en Bestemmelse af Alkaloidets Molekylvægt i et saadant Tilfælde bliver umulig ad denne Vej.

Endelig har jeg søgt at fremstille Dobbeltalte af Alkaloiderne svarende til Platodiamminchlorid ved at koge Platosemidiamminchlorid med det nylig udfældede Alkaloid, og saaledes lykkedes det, ved at arbejde med ganske smaa Portioner at faa forholdsvis ikke lidt Strychnin, Brucin eller Cinchonin i Opløsning. Tog jeg derimod større Portioner i Arbejde, undgik jeg aldrig, at der reduceredes Platin. Af de saaledes erholdte Opløsninger — der syntes at maatte indeholde enten $Pt \begin{Bmatrix} NH^3 NH^3 Cl \\ A A Cl \end{Bmatrix}$ eller $Pt \begin{Bmatrix} NH^3 NH^3 Cl \\ A Cl \end{Bmatrix}$ — var det dog ikke muligt, selv ved Afdampning i Vacuum, at faa noget rent Stof; den i Opløsningen eksisterende Forbindelse syntes at spalte sig ved Inddampningen. Derimod gav disse Opløsninger ved Tilsætning af Kaliumplatinchlorure et hvidt, fnugget, amorf Bundfald, der efter al Sandsynlighed maatte være et Slags Magnussalt; men som dog ikke kunde underkastes nogen Analyse, da det ved Frafiltrering iltede sig og derved for Strychninets og Cinchoninets Vedkommende blev graagrønt, for Brucinets mere brunliggrraat.

4 Gram Brucin blev saaledes kogt med 3 Gram Platosemidiamminchlorid opløst i 100 Gram Vand. Efter c. $1\frac{1}{2}$ Times Kogning var omtrent hele Brucinmængden opløst, Vædsken filtreredes og fældedes med Kaliumplatinchlorure, saa længe der derved fremkom

det hvide, fnuggede Bundfald. Dette blev udvasket paa Filter, sprøjtet ned i et Glas sammen med en Del Vand og derigjennem ledet kulsyrefri Luft i omtrent 30 Timer, efter hvilken Tid det ikke syntes yderligere at skifte Udseende. Det var nu et graat Bundfald, som efter Tørring blev brunliggraat og ved Gnidning blev ganske usædvanlig stærkt elektrisk. Analysen deraf gav (Anal. Nr. 117, 118, 119, 120 og 121):

	Fundet			
<i>Pt</i>	27,57 ;	27,49 ;	27,66	27,57
<i>Cl</i>	10,72 ;	10,92		10,82,

hvilket dog ikke giver noget simpelt Forhold mellem Antallet af Platin- og Chloratomer i Stoffet. Forbindelsen $Pt \begin{cases} NH^3 NH^3 Cl \\ Be Be Cl \end{cases}$, $PtCl^2$ vilde fordrø 28,55 % *Pt* og 10,40 % *Cl*.

Endnu lettere end Brucin, Strychnin og Cinchonin synes *Coniinet* at danne Dobbelt-salte med Platinammoniakforbindelserne. Platosemidiamminchlorid opløses i Følge Cleves Angivelse i 26 Dele kogende Vand, men ved Tilsætning af Coniin forøges Opløselighed i en kjendelig Grad.

Saaledes blev 6 Gram Platosemidiamminchlorid opløst i 60 Gram Vand ved Tilsætning af Coniin, Overskuddet heraf blev frafiltreret og Opløsningen fældet med 10 Gange sit Rumfang Vinaand. Der fældedes herved et hvidliggult Bundfald, der frafiltreredes og udvaskedes med Alkohol, men som viste en ubehagelig Tilbøjelighed til at forandre sig i Luften og blive brunt og klæbende — sandsynligvis ved en Iltning. En Del af det endnu ikke ganske tørre Stof — thi skulde det tørres fuldstændigt var en Omdannelse af Substansen til den brune klæbende Masse uundgaaelig — blev undersøgt for deri at bestemme Forholdet mellem Platin og Chlor. Den gav (Anal. Nr. 122):

<i>Pt</i>	51,59
<i>Cl</i>	8,93,

hvoraf findes, at Forholdet mellem Platin- og Chloratomernes Antal forholdt sig som $\frac{26,55}{25,25}$, altsaa paa det nærmeste som 1 : 1.

Det hvidgule Bundfald, som Vinaand fremkaldte i ovennævnte Opløsning af Platosemidiamminchlorid med Coniin, var særdeles let opløseligt i Vand til en svagt gullig Vædske, som dog ved kort Tids Henstand i Luften antog en blaagrøn Farve. Saavel den svagt gullige som den ved Henstand i Luften farvede Opløsning fældedes af Kaliumplatinchlorure. Den første gav et Bundfald, der strax var hvidt, men som hurtigt farvedes mørkt blaagraat i Luften, den anden gav strax et noget blaagraat Bundfald, der ved Henstand antog samme mørke Farve som det første.

Alkaloiderne synes altsaa vel at danne nogle Platin-Ammoniakdobbelsalte; men disse Forbindelser er yderst ubestandige og svare maaske ikke alle til de kjendte Platin-Ammoniakforbindelser.

Sluttelig er det mig en kjær Pligt at rette en Tak til Hr. Professor, Dr. phil. S. M. Jørgensen dels for mange nyttige Vink og dels for den velvillige Interesse, Professoren har ladet blive mit Arbejde til Del.

Analyser.

1. 0,9663 Gram smeltedes med Na^2CO^3 og gav 0,6237 Gram metallisk Platin og 0,8760 Gram $AgCl$ + 0,0291 Gram Sølv svarende til ialt 0,2264 Gram Cl .
2. 0,7465 Gram gav ved samme Behandling 0,4846 Gram Platin og 0,7046 Gram $AgCl$ + 0,0025 Gram Ag svarende til 0,1751 Gram Cl .
3. 1,1335 Gram gav 0,4603 Gram Pt .
4. 0,7563 Gram gav ved den Pag. 7 omtalte Behandling 1,8792 Gram urent AgJ , hvoraf 1,8391 Gram senere fordrede 30,8 cc. $\frac{1}{10}$ normal Helvedstensopløsning.
5. 0,9886 Gram gav 0,4038 Gram Platin.
6. 0,8338 Gram gav 1,3690 Gram urent Jodsølv, hvoraf 1,3484 fordrede 34,50 cc. $\frac{1}{10}$ normal Helvedstensopløsning.
7. 1,0132 Gram afgav ved 24 Timers Tørring 0,0517 Gram Vand.
8. 0,9651 Gram gav ved Tørring 0,0389 Gram Vand.
9. 0,9262 Gram vandfrit Salt gav 0,5402 Gram Platin og 0,8858 Gram $AgCl$ + 0,0018 Gram Ag svarende til 0,1952 Gram Cl .
10. 0,7399 Gram gav 0,1651 Gram metallisk Platin.
11. 0,8246 — - 0,1845 — — —
12. 0,8517 — - 0,1927 — — —
13. 0,9354 — - 0,2989 — — —
14. 0,7394 — - 0,2359 — — —
15. 0,9110 Gram gav 0,5971 Gram urent $AgCl$, hvoraf 0,4913 Gram senere brugte 32,55 cc. $\frac{1}{10}$ normal Helvedstensopløsning.
16. 0,8380 Gram gav 0,6096 Gram urent $AgCl$, hvoraf 0,5210 Gram senere forbrugte 34,7 cc. $\frac{1}{10}$ normal Helvedstensopløsning.
17. 0,6637 Gram efterlod 0,1399 Gram metallisk Platin.
18. 0,4765 Gram gav 0,2062 Gram Vand og 0,7689 Gram Kulsyre.
19. 0,4696 — - 0,2025 — — - 0,7524 — —
20. 0,6987 — efterlod 0,1471 Gram metallisk Platin.
21. 0,2228 — — 0,0720 — — —
22. 0,6813 — — 0,1435 — — —
23. 0,6997 — — 0,1472 — — —
24. 0,8863 Gram gav 0,5799 Gram urent $AgCl$, hvoraf 0,5662 Gram fordrede 37,3 cc. $\frac{1}{10}$ normal Helvedstensopløsning.

25. 0,7839 Gram efterlod 0,1654 Gram Platin.
26. 0,8193 Gram gav 0,5353 Gram urent $AgCl$, hvoraf 0,5149 fordrede 33,8 cc. $\frac{1}{10}$ normal $AgNO^3$.
27. 0,8400 Gram efterlod ved Glødning 0,2665 Gram Platin.
28. 0,5994 Gram gav 0,2049 Gram Vand + 0,7307 Gram Kulsyre.
29. 0,9537 Gram efterlod ved Glødning 0,1816 Gram Pt .
30. 0,8526 — — - — 0,1623 — -
31. 0,9560 — — - — 0,1832 — -
32. 1,1364 — — - — 0,2188 — -
33. 0,9960 Gram gav 0,6370 Gram urent $AgCl$, hvoraf 0,5528 Gram gav 0,4763 Gram rent $AgCl$ + 0,0041 Gram Ag .
34. 0,9620 Gram efterlod ved Glødning 0,1863 Gram Pt .
35. 0,7483 — — - — 0,1451 — -
36. 1,0169 — — - — 0,1916 — -
37. 0,8910 — — - — 0,1670 — -
38. 0,9375 — — - — 0,1767 — -
39. 0,8217 — — - — 0,1547 — -
40. 0,9568 — — - — 0,1808 — -
41. 0,8310 — — - — 0,1571 — -
42. 0,8531 — — - — 0,1621 — -
43. 0,7735 — — - — 0,1464 — -
44. 0,8528 — — - — 0,1620 — -
45. 0,9810 — — - — 0,1902 — -
46. 0,8988 — — - — 0,1732 — -
47. 0,7717 — — - — 0,1490 — -
48. 1,0343 — — - — 0,1965 — -
49. 0,9804 — — - — 0,1868 — -
50. 0,8683 — — - — 0,1655 — -
51. 0,9384 — — - — 0,1800 — -
52. 1,0422 — — - — 0,2020 — -
53. 0,8901 — — - — 0,1683 — -
54. 0,3646 — — - — 0,0701 — -
55. 0,5767 Gram gav 0,2411 Gram Vand og 1,0720 Gram Kulsyre.
56. 0,5473 — - 0,2256 — — - 0,9993 — —
57. 1,1345 Gram efterlod ved Glødning 0,1891 Gram Pt .
58. 1,0224 Gram gav 0,5335 Gram urent $AgCl$, hvoraf 0,5245 Gram gav 0,4860 Gram rent $AgCl$ + 0,0028 Gram Ag .

59. 1,1440 Gram efterlod ved Glødning 0,1916 Gram *Pt.*
60. 1,1009 — — - — 0,1886 — -
61. 0,9290 Gram gav 0,4734 Gram urent *AgCl*, hvoraf 0,4716 Gram gav 0,4531 Gram rent *AgCl* + 0,0037 Gram *Ag*.
62. 0,7010 Gram efterlod ved Glødning 0,1197 Gram *Pt.*
63. 0,9331 — — - — 0,1549 — -
64. 0,8175 — — - — 0,1363 — -
65. 0,9171 — — - — 0,1550 — -
66. 0,9332 — — - — 0,1574 — -
67. 0,9613 — — - — 0,1644 — -
68. 0,6196 — — - — 0,1060 — -
69. 0,9277 — — - — 0,1590 — -
70. 0,8152 — — - — 0,1396 — -
71. 1,0216 — — - — 0,1747 — -
72. 0,8448 — — - — 0,1450 — -
73. 1,1224 — — - — 0,1930 — -
74. 0,4185 — — - — 0,0717 — -
75. 0,7183 — — - — 0,1235 — -
76. 0,7151 — — - — 0,1187 — -
77. 0,6881 — — - — 0,1161 — -
78. 0,6528 — — - — 0,1115 — -
79. 0,7245 — — - — 0,1243 — -
80. 0,8992 — — - — 0,1542 — -
81. 0,8573 — — - — 0,1473 — -
82. 0,8598 — — - — 0,1472 — -
83. 0,5880 Gram gav 0,2556 Gram Vand og 1,0429 Gram Kulsyre.
84. 1,0031 Gram efterlod ved Glødning 0,2862 Gram Platin.
85. 0,8813 — — - — 0,2525 — —
86. 0,9922 — — - — 0,3095 — —
87. 0,9468 — — - — 0,2964 — —
88. 0,9623 — — - — 0,2989 — —
89. 0,7542 — — - — 0,2719 — —
90. 0,7593 — — - — 0,2005 — —
91. 0,8960 Gram gav 0,6195 Gram urent *AgCl*, hvoraf 0,6019 Gram fordrede 37,7 cc. $\frac{1}{10}$ normal Helvedstensopløsning.
92. 0,9511 Gram efterlod ved Glødning 0,2743 Gram Platin.

93. 0,9539 Gram efterlod ved Glødning 0,2900 Gram Platin.
94. 0,8686 — — — — 0,2792 — —
95. 1,0180 Gram gav 0,7712 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,7435 Gram fordrede 48 cc. $\frac{1}{10}$ normal $AgNO^3$.
96. 0,8569 Gram efterlod ved Glødning 0,2544 Gram Platin.
97. 0,8652 Gram gav 0,6354 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,6186 Gram gav 0,6055 Gram rent $AgCl + 0,0027$ Gram Ag .
98. 0,7982 Gram efterlod ved Glødning 0,2545 Gram Platin.
99. 0,8189 — — — — 0,2865 — —
100. 0,6835 — — — — 0,2346 — —
101. 0,9217 — — — — 0,3277 — —
102. 0,7645 — — — — 0,2799 — —
103. 0,7992 Gram gav 0,6495 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,6347 Gram gav 0,6026 Gram rent $AgCl + 0,0038$ Gram Ag .
104. 0,7579 Gram efterlod ved Glødning 0,2391 Gram Platin.
105. 0,8484 — — — — 0,2739 — —
106. 0,9241 Gram gav 0,7099 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,6806 Gram fordrede 43,5 cc. $\frac{1}{10}$ normal $AgNO^3$
107. 0,7832 Gram efterlod ved Glødning 0,2367 Gram Platin.
108. 0,7932 — — — — 0,2590 — —
109. 0,8750 Gram gav 0,7133 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,6434 Gram fordrede 39,9 cc. $\frac{1}{10}$ normal $AgNO^3$.
110. 0,5879 Gram efterlod ved Glødning 0,1972 Gram Platin.
111. 0,8323 — — — — 0,2730 — —
112. 0,9576 — — — — 0,3077 — —
113. 0,9665 Gram gav 0,7242 urent Chlorsølv, hvoraf 0,6487 Gram fordrede 47,4 cc. $\frac{1}{10}$ normal $AgNO^3$.
114. 0,7595 Gram efterlod ved Glødning 0,2707 Gram Platin.
115. 1,0607 — — — — 0,3771 — —
116. 0,7601 Gram gav 0,6735 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,6438 Gram fordrede 43,3 cc. $\frac{1}{10}$ normal $AgNO^3$.
117. 0,8852 Gram efterlod ved Smeltning med kulsurt Natron 0,2448 Gram Platin.
118. 0,6699 Gram efterlod ved Glødning 0,1842 Gram Platin.
119. 0,7627 Gram gav efter Smeltning med kulsurt Natron 0,2110 Gram Platin uopløst.
120. 0,8852 Gram gav 0,3851 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,3795 Gram leverede 0,3754 Gram rent $AgCl + 0,0019$ Gram Sølv.

- 121.** 0,7627 Gram gav 0,3845 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,3556 gav 0,3071 Gram rent $AgCl + 0,0030$ Gram Sølv.
- 122.** 1,1102 Gram gav ved Smeltning med kulsurt Natron 0,5727 Gram Platin og 0,4058 Gram urent Chlorsølv, hvoraf 0,3955 Gram fordrede 27,3 cc. $\frac{1}{10}$ normal Helvedstensopløsning.
-