

Bestemmelse af frie Alkaloider og deres Ækvivalenttal ved Hjælp af den jodometriske Syretitrering.

Af

A. Christensen,

Assistent ved den Kgl. Vetr.- og Landbohøjskoles chemiske Laboratorium.

Man har allerede for længere Tid siden forsøgt at bestemme Alkaloiderne ved Titring, saaledes ved den af R. Wagner 1861¹⁾ angivne Methode, ved hvilken der fældes med et Overskud af en $\frac{1}{10}$ normal Jod-Jodkaliumopløsning, hvorefter en Titring med Natriumthiosulfat af Filtratet giver Resultatet. Endvidere ved Fr. Mayers Methode²⁾, der bestaar i en Fældning med Kalium-Kvægsølvjodidopløsning, indtil der ikke længere fremkommer Bundfald, og hertil slutte sig Methoderne med Fosformolybdænsyre og Fosforwolframsyre, der udføres paa samme Maade.

Den første af disse Metoder, der i hvert Fald synes at fordre, at vedkommende Alkaloid kun danner et Overjodid, gav Fr. Mohr³⁾ meget varierende Resultater ligeoverfor Strychninopløsninger, og ligeledes synes Mayers Methode at have betydelige Fejl og Ulemper. Dragendorff, der har prøvet den ligeoverfor flere Alkaloider, udtaler i sin «qualitative und quan-

¹⁾ Jahresbericht d. Chemie 1861. Pag. 867.

²⁾ Chem. News 1863. Pag. 159.

³⁾ Mohr: Lehrbuch d. Titriermethode. 5 Aufl. Pag. 340.

titative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen» (1882) Pag. 56, at den for mange Alkaloiders Vedkommende giver ret brugbare Resultater, men tilføjer imidlertid, at Bundfaldene for de forskellige Alkaloiders Vedkommende ikke altid have analog Sammensætning, saa at Kvægsølvopløsningens Værdi maa fastsættes i hvert enkelt Tilfælde, og endvidere, at Bundfaldets Sammensætning for det enkelte Alkaloids Vedkommende er afhængigt af Koncentration og Syregrad, at Bundfaldene i enkelte Tilfælde ere lettere opløselige end i andre, ja stundom endog opløselige i Overskud af Reagenset, eller de fordre omvendt et Overskud af dette for at fældes fuldstændigt. A. B. Lyons¹⁾ Kritik af Methoden gaar i alt væsentligt ud paa det samme som Dragen-dorffs. Ogsaa medtager en saadan Bestemmelse, selv om man vil udføre den efter Fr. S. Hereths²⁾ Fremgangsmaade, temmelig lang Tid, eftersom Bundfaldet ikke sætter sig hurtigt. — Endnu maa nævnes én af Léger³⁾ angiven Methode til Bestemmelse af Syremængden i Alkaloidsalte, som beror paa at Phenolphthalein ikke farves af Alkaloider. Den er af Léger prøvet ligeoverfor Morfin, Chinin, Chinidin, Cinchonin og Brucin, idet han opløste Alkaloidsaltet (Chlorid, Sulfat eller Nitrat) i Vinaand og titrerede med $\frac{1}{10}$ normal Alkali, hvoraf der medgik nøjagtigt lige saa meget, som om Syren havde været tilstede i fri Form. Methoden, der efter de af Forfatteren anførte Talstørrelser giver nøjagtige Resultater, kan imidlertid kun benyttes, for saa vidt der er Tale om en Analyse af Alkaloidsalte; drejer det sig derimod om en Bestemmelse af selve Basen i fri Form eller i sur Opløsning, kan den ikke komme til Anvendelse.

Den sædvanlige acidimetriske Methode lader sig kun udføre ligeoverfor enkelte af Alkaloiderne. Saaledes har den været

¹⁾ Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. 27. Pag. 515 (1888).

²⁾ Smstds. 27. Pag. 647.

³⁾ Journal de Pharm. et de Chim. (5 Série) XI. Pag. 425.

anvendt til Bestemmelse af Nicotin¹⁾, Coniin²⁾, Morfin³⁾; men i de fleste Tilfælde angive Alkaloiderne ikke — eller ikke tilstrækkelig tydeligt — Neutralisationspunktet ved nogensomhelst Indicator, selv ligeoverfor de stærkeste Syrer.

Efterat Kjeldahl⁴⁾ havde henledet Opmærksomheden paa den jodometriske Syretitrering⁵⁾ som særlig nøjagtig til Bestemmelse af Ammoniak, forsøgte jeg at anvende denne Methode til Titrering af Alkaloiderne.

Jeg gik herved frem paa den Maade, at en afvejet Mængde af det frie Alkaloid opløstes i et Overskud af $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre og fortyndet Vinaand — i Almindelighed fortyndedes med Vand indtil 50 Ccm., hvorpaa tilsattes 50 Ccm. almindelig Vinaand (90%) — og til denne Blanding sattes nu et Overskud af Jodkalium og Kaliumjodat, opløst henholdsvis 1 i 15 og 1 i 25 Dele Vand, hvorved Syreoverskudet — d. e. hvad der findes mere end til normalt Alkaloidsulfat svarende — reagerede paa de nævnte Salte efter den bekendte Formel:



Det herved dannede Jod fældes ikke i den vinaandige Vædske og lader sig, hvad enten det nu er tilstede i fri Form eller bunden i Overjodider, bestemme ved Titrering med en $\frac{1}{10}$ normal Opløsning af Natriumthiosulfat, idet Tildrypningen heraf fortsættes, indtil den gule Farve forsvinder.

Ved at subtrahere den til anvendt Thiosulfat svarende Svovlsyre fra den før Titreringen tilsatte Mængde faas Syren, der er medgaaet til at mætte Alkaloidet, og dettes Mængde er hermed bestemt. Var der f. Ex. tilsat A Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre før Titreringen og under denne anvendt a Ccm. $\frac{1}{10}$

1) Schloessing: An. de Chim. et de Phys. (3) 19. Pag. 23 o. fl.

2) Sokoloff: Berl. Berichte 1876. 2024.

3) Portes et Landlois: Pharm. Zeitung 1881. Nr. 84.

4) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, 2det Bind 1ste Hefte. Pag. 19.

5) Fr. Mohr: Lehrbuch d. Titriermethode. 5 Aufl. Pag. 315.

normal Natriumthiosulfat, findes ved Hjælp af Ækvivalenttallet, V , Alkaloidmængden = $\frac{V \cdot (A - a)}{10000}$.

Som Professor S. M. Jørgensen har vist¹⁾, fremtræder Overgangen meget skarpt, saa jeg i Reglen kunde titrere med en Nøjagtighed af 1 à 2 Draaber, noget der selvfølgelig er af særlig Betydning her, hvor Basens Ækvivalenttal ofte er meget højt. I øvrigt kan jeg her indskrænke mig til at gøre opmærksom paa, at kun Svovlsyren formaar at binde disse svage Baser fuldstændigt under denne Reaktion, og at det derfor er nødvendigt at udelukke Salte af svagere Syrer, som hin kunde sætte i Frihed²⁾.

Vil man bestemme Alkaloidets Ækvivalenttal paa denne Maade, maa det naturligvis tages i Betragtning, at Nøjagtigheden stiger med Stofmængden, der benyttes, og som derfor ikke maa være for lille. Er den p , vil Ækvivalenttallet være $\frac{p \cdot 10000}{A - a}$ ³⁾.

Af det følgende vil det fremgaa, at Metoden lader sig anvende paa de allerfleste naturligt forekommende Alkaloider. Jeg har nemlig kun truffet Undtagelser i Pilocarpin, Narcotin samt Theobromin og Caffein, og det har herved vist sig, at Grunden laa i en Dissociation af Sulfatet, der for Pilocarpinets Vedkommende kunde undgaa ved at foretage Titringens i vandig Vædske, for Narcotinets ved tilstrækkelig Afkøling. At Theobromin og Caffein, der jo vel næppe bør regnes til Alkaloiderne, ikke lade sig bestemme efter Metoden, var forud givet, eftersom deres Salte allerede i Kulden spalttes af Vand.

¹⁾ Om den saakaldte Herapathit og lignende Acidperjodider. Vidensk. Selsk. Skr., 5te Række, naturv. og math. Afd. 12te Bd. I. Anm. Pag. 27.

²⁾ Hyposulfitopløsningens Titre har jeg tillige altid kontrolleret med $\frac{1}{10}$ normal Jodopløsning eller med $\frac{1}{10}$ normal Kaliumdichromat. Kjeldahl: Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, 2det Binds 1ste Hefte. Pag. 826.

³⁾ Ved Ækvivalenttal-Beregningerne er jeg gaaet ud fra $C = 12$, $H = 1$, $N = 14$, $O = 16$.

Chinaalkaloider.

Methoden prøvedes paa de 4 vigtigste, Chinin, Chinidin, Cinchonin og Cinchonidin.

Chinin. Det anvendte Materiale havde jeg fremstillet af rent Chininchromat, saaledes at det var frit for andre Chinaalkaloider. Det indeholdt 14,1 % Vand. Jeg opløste — i en 200 Ccm.s Kolbe — 2 Gram i 150 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre og fyldte op til Mærket.

Taget i Arbejde	Forbrugt Ccm.	Fundet
Gram vandfrit Chinin	$\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	
I. 10 Ccm. = 0,086	4,86 ¹⁾	0,0855
II. 10 — = 0,086	4,86	0,0855
III. 20 — = 0,172	9,57	0,176
IV. 20 — = 0,172	9,67	0,172
V. 20 — = 0,172	9,62	0,174
VI. 40 — = 0,344	19,38	0,344
VII. 40 — = 0,344	19,43	0,342

Beregningen foretoges med Tallet 324 for Liebig og Streckers Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ($C_{20}H_{12}NO_2$). Udregnes Ækvivalenttallet efter de sidste 2 Bestemmelser, faas det ved VI til $\frac{3440}{10,62} = 324$, ved VII til $\frac{3440}{10,57} = 325,4$.

Chinidin. Det anvendte Materiale, der indeholdt 10,0 % Vand, havde jeg fremstillet rent af Jodidet.

Jeg tilberedte af 2 Gram en Opløsning ganske som angivet under Chinin.

¹⁾ Her, ligesom overalt senere i Afhandlingen, hvor Ccm. ere opførte med 2 Decimaler, skyldes dette en Omregning fra ikke fuldt normal Vædske. Dog er 0,05 Ccm. (= 1 Draabe) i nogle Tilfælde aflæst.

Taget i Arbejde		Forbrugt Cem.	Fundet
Gram vandfrit Chinidin		$\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	
I.	10 Ccm. = 0,090	4,66	0,092
II.	10 — = 0,090	4,66	0,092
III.	20 — = 0,180	9,32	0,184
IV.	20 — = 0,180	9,42	0,181
V.	40 — = 0,360	18,75	0,364
VI.	40 — = 0,360	18,70	0,366

Ækvivalenttallet bestemmes ifølge V til $\frac{0,36 \cdot 10000}{11,25} = 320$,

ifølge VI til $\frac{0,36 \cdot 10000}{11,3} = 318,6$.

Cinchonin. 2 Gram rent Cinchonin bragtes — paa samme Maade som de 2 andre Chinaalkaloider — i Opløsning.

Taget i Arbejde		Forbrugt Cem.	Fundet
Gram vandfr. Cinchonin		$\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	
I.	10 Ccm. = 0,100	4,12	0,0994
II.	10 — = 0,100	4,08	0,1005
III.	20 — = 0,200	8,1	0,202
IV.	20 — = 0,200	8,2	0,1999
V.	40 — = 0,400	16,4	0,3998
VI.	40 — = 0,400	16,45	0,3985
VII.	50 — = 0,500	20,53	0,4989

2 Gram Cinchonidin (fra Merck) opløstes ligesom de ovennævnte 3 Alkaloider. Medens det i øvrigt var rent, indeholdt det dog lidt Svovlsyre, nemlig saa meget, som svarede til 4,2 % Cinchonidinsulfat. Ved at trække disse 4,2 % fra de Stofmængder, der ere tagne i Arbejde, faas f. Ex. for 10 Ccm. — istedetfor 0,1 — 0,0958 Gram som den Mængde, der er tilstede i fri Form og kan bestemmes ved Methodenen.

Taget i Arbejde		Anvendt Cem.	Fundet
Gram vandfr. Cinchonidin		$\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	
I.	10 Ccm. = 0,0958	4,27	0,0964
II.	10 — = 0,0957	4,27	0,095
III.	20 — = 0,1916	8,5	0,191
IV.	20 — = 0,1916	8,5	0,191
V.	40 — = 0,3832	17,0	0,382
VI.	40 — = 0,3832	17,0	0,382

Ved Udregningen af Analyserne benyttedes for de 2 sidst nævnte Alkaloider Formlen $C_{19}H_{22}N_2O$ ($= 294$), der først er opstillet af Laurent¹⁾ og senere bekræftet af Skraup²⁾, Hesse³⁾ og Koefoed⁴⁾, og for hvilken det tilsvarende Ækivalenttal ogsaa passer med de anførte Resultater. For Cinchonidnets Vedkommende bliver ifølge V Ækivalenttallet $\frac{3832}{13}$ $= 294,6$, ifølge VI det samme Tal.

Formlen har tidligere været anset for at svare til 308, idet man skrev den $C_{20}H_{24}N_2O$, eller CH_2 større end den nu benyttede. Skal Methoden benyttes til at dømme imellem disse 2 Ækivalenttal, giver det ganske vist ikke tilstrækkelig Nøjagtighed at tage saa smaa Mængder som 0,1 Gram i Arbejde. Gaar man derimod blot ud fra 0,5 Gram, vil Resultatet kunne vise, om Formlen er $C_{19}H_{22}N_2O$ eller CH_2 større (Regnault). I første Tilfælde vil Antal af Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Syre, der mættes af Alkaloidet, nemlig være $\frac{5000}{294} = 17,0$, i sidste $\frac{5000}{308} = 16,23$. Forskellen er saaledes 0,8 Ccm. og vil være iøjnefaldende, naar det tages i Betragtning, at Titrationen foretages med en Nøjagtighed af 1 à 2 Draaber. — Ved Bestemmelserne V, VI og VII faas Cinchoninets Ækivalenttal til henholdsvis: V $\frac{4000}{13,6}$ $= 294,1$, VI $\frac{4000}{13,55} = 294,8$ og VII $\frac{5000}{16,97} = 294,6$.

Skraup fandt⁵⁾ som Middeltal af sine Platinbestemmelser paa det sure Platindobbelt salt, $\left. \begin{matrix} \text{Cinch.} \\ H \end{matrix} \right\} PtCl_6$, 27,77% Platin, medens Formlen $C_{19}H_{22}N_2O$ fordrede 28,01, Formlen $C_{20}H_{24}N_2O$ 27,46%. Hvis han til hver Analyse havde taget

¹⁾ An. d. Chem. und Pharm. 62. Pag. 99.

²⁾ Smstds. 197. Pag. 352.

³⁾ Smstds. 205. Pag. 211.

⁴⁾ Studier i Platosoforbindingerne. Vidensk. Selsk. Skr., 6te R., naturv. og math. Afd. 4de Bd. VII. (1888).

⁵⁾ An. d. Chem. und Pharm. 197. Pag. 352.

1 Gram i Arbejde, vilde Differensen for CH_2 være 5,5 Milligr. Platin, og Tallet 27,77 ligger i saa Fald 2,4 Milligr. fra det første, 3,1 Milligr. fra det sidste eller omtrent midt imellem. Havde man til Titringen anvendt 1 Gram Alkaloid, hvad der godt kan lade sig gøre, vilde Forskjellen fra CH_2 være 1,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat, hvad der maatte give større Nøjagtighed.

Forsøger man at udføre Titringen af Chinaalkaloiderne uden Tilsætning af Vinaand, i den vandige sure Opløsning, da lade de fældede Overjodider sig ikke opløse i Natriumthiosulfat, uden at der deraf tilsættes et Overskud, der imidlertid kun behøver at være ubetydeligt, naar blot Opløsningen foretages under kraftig Rystning, navnlig mod Slutningen af Natriumthiosulfatets Tilsætning, og strax efter Bundfældningen med Jodkalium og Kaliumjodat. Bestemmer man nu Overskudet af Thiosulfat med $\frac{1}{10}$ normal Jodopløsning eller — hvad der her kommer ud paa det samme, eftersom Opløsningen indeholder Overskud af KJ og KJO_3 — med $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, viser det sig, naar Beregningen derefter foretages, at den fundne Jodmængde er for ringe, saaledes at Svovlsyreoverskudet findes for lavt og Alkaloidmængden for høj.

Af Chinin fandtes:	istedetfor:	Fejl paa 100:
I. 0,0972	0,088	11,04
II. 0,0988	0,088	11,2
III. 0,191	0,176	8,5
IV. 0,196	0,176	11,4
V. 0,196	0,176	11,4
VI. 0,293	0,264	11,1
VII. 0,397	0,352	11,2

Stivelsevand farvedes aldeles ikke under Titringens Gang, og Overjodid-Bundfældene opløste sig først fuldstændigt, efter at der var tilsat et Overskud af Natriumthiosulfat. Der maatte derfor aflæses efter det Punkt, da Vædsken, der indeholdt dette

Overskud, ved Tilsætning af $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre gav et efter Omrystning blivende Bundfald. Dette Punkt fremtraadte imidlertid altid med stor Tydelighed, saa det kunde iagttages med en Nøjagtighed af 1 á 2 Draaber.

Af Cinchonin fandtes:	i Stedet for:	Fejl paa 100:
I. 0,109	0,100	8,8
II. 0,109	0,100	8,8
III. 0,211	0,200	5,5
IV. 0,216	0,2	8,0
V. 0,3205	0,3	7,0
VI. 0,4205	0,4	5,0
VII. 0,432	0,4	8,0

Af Cinchonidin fandtes:	i Stedet for:	Fejl paa 100:
I. 0,111	0,1	11,0
II. 0,112	0,1	12,0
III. 0,225	0,2	12,5
IV. 0,220	0,2	10,0
V. 0,332	0,3	10,7
VI. 0,435	0,4	8,75
VII. 0,462	0,4	15,5

Af Chinidin fandtes:	i Stedet for:	Fejl paa 100:
I. 0,103	0,09	14,4
II. 0,099	0,09	10,0
III. 0,196	0,18	8,8
IV. 0,196	0,18	8,8
V. 0,307	0,27	13,7
VI. 0,400	0,36	11,1

For at komme til Klarhed om Grunden til at Chinaalkaloiderne saaledes — i Modsætning til andre som Pilocarpin, Morfin o. fl. — i vandig, svovlsur Vædske gav et andet Resultat end i vinaandig, naar de behandlede med Jodkalium og Kaliumjodat, har jeg undersøgt S sammensætningen af det Bundfald,

Chinin i svovlsur Vædske gav med disse Salte, idet jeg herved har anvendt de af Professor Jørgensen angivne Methoder (se nedenfor).

I.

1,0225 Gram rent Chininhydrat, der indeholdt 14,1% Vand og altsaa 0,8783 Gram vandfrit Chinin, opløstes i 75 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, og der fyldtes med Vand op til 100 Ccm.

Heraf tog jeg 20 Ccm. i Arbejde til Bestemmelsen af frit Jod. Der tilsattes Jodkalium og Kaliumjodat i Overskud, og Bundfaldet bragtes, efter at være udvasket, indtil Filtratet ikke længere farvedes gult af fortyndet Svovlsyre, fra Filtret tilbage i den Flaske, hvori Fældningen var foretagen, og under vedvarende Omrystning og ganske svag Opvarmning opløste jeg det i fortyndet Vinaand og titrerede med $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat.

Der forbrugtes heraf 6,8 Ccm. = 0,086 Gram Jod.

I det udvaskede Bundfald af andre 20 Ccm. fandt jeg efter Jørgensens Methode¹⁾ 0,283 Gram Jodsølv = 0,153 Gram Jod.

Efterat Overjodidet var fældet af 40 Ccm. og et Par Gange under svag Udpresning udvasket med lidt Vand²⁾, bestemte jeg Svovlsyren deri ligeledes efter den af Jørgensen angivne Fremgangsmaade. Der fandtes:

0,025 Gram $BaSO_4$ = 0,0105 Gram H_2SO_4 .

Hele Jodmængden var altsaa	0,153 Gram
Jod i fri Form	0,086 —
Jod som Jodbrinte	0,067 Gram

¹⁾ Om den saakaldte Herapathit og lignende Acidperjodider. Vidensk. Selsk. Skr., 5te R., naturv. og math. Afd. 12te Bd. I. Pag. 14.

²⁾ Lidt Vand, fordi Bundfaldet spaltes af dette. Se Jørgensen, samme Afhdl. Pag. 24 øverst.

³⁾ Smstds. Pag. 15.

For hver Gram-Molekyle Chinin i Bundfaldet findes saaledes: $\frac{0,067 \cdot 324}{0,1756^1)} = 123,6$ Gram Jod som Jodbrinte, eller lige Molekyler af begge.

II.

1,0235 Gram af samme rene Chinin = 0,879 Gram vandfri Substans opløstes i 150 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, hvorefter jeg fyldte op til 200 Ccm. Denne Opløsning indeholdt i Modsætning til den forrige en betydelig Mængde Svovlsyre, saaledes at denne med Jodsaltene frigjorde mere Jod, end der kunde indgaa i de fældede Overjodider, hvorfor Filtratet fra disse ogsaa var farvet af Jod, saameget at 25 Ccm. forbrugte 1,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $Na_2S_2O_3$ til Affarvning.

Paa samme Maade som omtalt under «I» fandtes i Bundfaldet fra 25 Ccm. Opløsning 0,3785 Gram Jodsølv svarende til Totaljodmængde 0,2071 Gram
I Bundfaldet af andre 25 Ccm. fandtes ved 12,75 Ccm.

$\frac{1}{10}$ normal $Na_2S_2O_3$ frit Jod 0,1619 —

Tilstede som Jodbrinte er 0,0452 Gram

For et Gram-Molekyle Chinin findes altsaa Jodbrinte:

$$\frac{0,0452 \cdot 324}{0,1099} = 133 \text{ Gram.}$$

Svovlsyremængden bestemtes i Overjodidbundfaldet af 50 Ccm., der fandtes 32 Milligr. $BaSO_4 = 13$ Milligr. H_2SO_4 .

Som nylig nævnt, frigjordes ved «II» mere Jod end der kunde forene sig med Chininet i Bundfaldet; ved Forsøg «I» derimod var der med Flid kun tilsat Svovlsyre i ringe Over-skud, saaledes at dette — hvad der senere viste sig — endogsaa havde været utilstrækkeligt til Dannelse af den for Chininets fuldstændige Fældning nødvendige Jodmængde. Vel var det kun meget lidt Chinin, der blev i Opløsningen — saa meget at Filtratet fra Overjodidbundfaldet netop gav Uklarhed med

¹⁾ Chininindholdet i 20 Ccm.

Ammoniak; men at Jodbrintemængden, der nærmest skulde ventes lidt for høj (ifølge Vinaandens Indvirkning paa Jodet)¹⁾, alligevel falder for lav ud, følger dog heraf. Skøndt heller ikke Bestemmelsen for Jodbrinte i «II» er ganske nøjagtig, noget, der — paa Grund af Spaltningen under Udvaskningen — næppe kunde ventes, at den skulde være, lade disse Analyser dog næppe Tvivl tilbage om, at det fældede Overjodid — som rimeligt var — indeholder lige Molekyler Chinin og Jodbrinte; men desforuden indeholder Bundfaldet endnu lidt Svovlsyre, hvilket for et Molekyle Chinin udgør i Analysen «I» 9,69, i «II» 19,6. Heraf synes at fremgaa, at Bundfaldene indeholde en efter Mængden af Svovlsyreoverskudet større eller mindre Del Acidperjodider; men den Svovlsyremængde, der medgaar hertil, undrager sig Reaktionen med KJ og KJO_3 , hvad der medfører, at der bruges for lidt Natriumthiosulfat, og at Alkaloidmængden findes for høj. Man skulde nu ganske vist vente, at denne Syremængde, der, efterhaanden som Overjodiderne opløses af Natriumthiosulfat, atter bliver fri, igen vilde virke paa Jodsaltene og frigøre en tilsvarende Mængde Jod, men dette sker dog ikke fuldt ud, om end for en Del; thi Svovlsyretabet naar ikke den Mængde, der findes i Bundfaldet. Ved Analysen «II» svarer f. Ex. den i Bundfaldet fundne Svovlsyre til 0,086 Gram Chinin, medens hele Bundfaldets Indhold af dette er 0,2198 Gram. Den Alkaloidmængde, der findes for meget, skulde altsaa, om intet af Svovlsyren traadte i Virksomhed, være $\frac{86}{219,8}$, men den udgør kun c. $\frac{1}{9}$. (Se Pag. 112.)

At der i Bundfaldet findes et Overskud af Svovlsyre, fremgaar af følgende.

I. Efterat Bundfaldet var udvasket gentagne Gange med lidt Vand under Udpresning, vedblev det ved paafølgende Udvaskning (Filtret fyldtes 10 Gange) at afgive et svagt gulfarvet

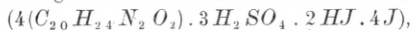
¹⁾ S. M. Jørgensen: Om Herapathit o. s. v. Pag. 31.

Filtrat, der fluorescerede og indeholdt en tydelig Mængde Chinin og Jodbrinte samt svage Spor af Svovlsyre. Der kom saaledes stærkt Bundfald med Jod-Jodkalium og — efter Tilsætning af Salpetersyre — med Sølvnitrat, medens Chlorbaryum gav en yderst svag Reaktion. Men desforuden var Filtratet surt, hvad der ganske vist ikke lod sig paavise ved Lakmospapiret, men paa følgende Maade: En Del af det fortyndedes med lige Maal Vinaand og deltes i 2 Halvdele, af hvilke den ene tilsattes nogle Draaber KJ og KJO_3 , hvorved den antog en Farve langt stærkere gul end den anden, idet der af Jodsaltene frigjordes Jod. Dette var dog for 10 Ccm. Filtrat ikke mere, end at 1 Draabe $\frac{1}{10}$ normal Hyposulfit atter affarvede Vædsken.

II. Efterat ved Analysen «II» (Pag. 115) Titreringen for frit Jod var foretagen, reagerede den vinaandige Opløsning sur, skøndt der ved denne Bestemmelse aldeles ikke var anvendt Opvarmning og derfor heller ikke var Rimelighed for nogen væsentlig Omdannelse af frit Jod til Jodbrinte. Ved nu at tilsætte Kaliumjodat farvedes Vædsken gul, og til Affarvning brugtes 1,05 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat (Tilsætning af KJ var overflødig, da der tidligere ved Reaktionen mellem Jod og $Na_2S_2O_3$ var dannet en tilstrækkelig Mængde NaJ ¹⁾). Denne Jodmængde, der kun kunde være sat i Frihed ved Svovlsyreoverskudet²⁾, svarer til 0,0051 Gram H_2SO_4 , hvad der

1) Kjeldahl: Nogle Bemærkninger om den jodometriske Syretitrering. Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, 2det Bind 5te Hefte.

2) Herapathit er af Jørgensen bevist at være sammensat:



naar denne Forbindelse opløst eller udrørt i Vinaand tilsættes Natriumthiosulfat, maa den omsætte sig dermed efter Ligningen:

$$(4(C_{20}H_{24}N_2O_2) \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HJ \cdot J_4) + 2Na_2S_2O_3$$

$$= 2((C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4) + H_2SO_4 + 2HJ + 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Sætter man, naar denne Proces er foregaaet, KJO_3 til Vædsken, maa de to Molekyler HJ og det ene Svovlsyremolekyl frigøre 4 Atomer Jod, og til Vædskens Affarvning behøves nu igjen den samme Mængde $Na_2S_2O_3$ som til den første Proces. Jeg opløste 1,0045 Gram vandfri Herapathit i Vinaand under Tilsætning af $Na_2S_2O_3$, hvoraf der brugtes

passer ganske godt med de af Barytbestemmelsen beregnede 0,0065 Gram, naar man erindrer, at Overjodidbundfaldet (se Pag. 112) var udvasket for at fjerne Jodsaltene, noget hvorved der tabes Svovlsyre paa Grund af den ovenfor omtalte Spaltning.

Overjodidbundfaldene, hvorom her er Tale, afgive altsaa, naar de opløses ved Hjælp af Natriumthiosulfat, fri Svovlsyre til Vædsken, og, indeholder denne Overskud af KJ og KJO_3 , da vil den Reaktion, disse Salte bevirke, binde al Svovlsyren, hvis Vædsken indeholder tilstrækkelig Vinaand. Er der derimod Tale om en vandig Opløsning, vil lidt af Svovlsyren forblive i fri Tilstand. Hermed stemmer — hvad der bevises af nedenanførte Forsøg — at en vandig Opløsning af Chininsulfat, der er tilsat de 2 Jodsalte, kan tildryppes lidt Svovlsyre uden at give Bundfald:

0,5 Gram Chininsulfat opløstes i 100 Ccm. kogende Vand.

a. 50 Ccm. heraf fortyndedes med lige Dele Vand, tilsattes lidt KJ og KJO_3 , og efter Afkøling tildryppedes $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre. Det herved fremkomne Bundfald forsvandt ved Omrystning, indtil over 0,5 Ccm. vare tilsatte, kun antog Opløsningen en svag gul Farve, der imidlertid forsvandt ved 1 Draabe $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat. Efterat 0,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre vare forbrugte, var der et blivende Bundfald, men ved 0,2 Ccm. Natriumthiosulfat opløstes det fuldstændigt. Opløsningen kunde saaledes indeholde 0,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, uden at der kom Bundfald; denne Svovlsyremængde svarer imidlertid til 0,0194 Gram Chinin, medens de 0,25 Gram Chininsulfat, der var i Opløsningen, svarer til 0,186 Gram. Ved en Titration paa denne Opløsning vilde man derfor have fundet $\frac{0,0194}{0,186}$ for meget Chinin, hvilket bliver 10,5%, et Tal, der netop passer med de Pag. 8 anførte.

17,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm (S. M. Jørgensen: Om Herapathit o. s. v. Pag. 26 nederst). Efter Tilsætning af KJO_3 medgik igen til Affarvning nøjagtigt 17,0 Ccm., medens Formlen fordrer 17,07.

b. De andre 50 Ccm. af Opløsningen fortyndedes med lige Maal Vinaand og tilsattes KJ og KJO_3 , hvorefter tildryppedes $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre; men allerede efter Tilsætning af 0,1 Ccm. var Opløsningen tydelig gulfarvet.

Opiumalkaloider.

Methoden prøvedes paa 3 af disse nemlig Morfin, Codein og Narcotin.

Morfin. 2 gram rent krystalliseret Morfin opløstes i 150 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, hvorefter der fyldtes op til 200 Ccm. Titringen foretoges efter Tilsætning af lige Maal Vinaand som angivet Pag. 107.

Taget i Arbejde	Anvendt Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	Fundet
I. 10 Ccm. = 0,1 Gram	4,13	0,102
II. 10 — = 0,1 —	4,13	0,102
III. 10 — = 0,1 —	4,18	0,1005
IV. 20 — = 0,2 —	8,40	0,200
V. 20 — = 0,2 —	8,40	0,200
VI. 40 — = 0,4 —	16,8	0,400
VII. 40 — = 0,4 —	16,8	0,400

Ifølge Bestemmelserne VI og VII faas Ækvivalenttallet til $\frac{4000}{13,2} = 303$, netop det theoretiske Tal.

Resultaterne ere altsaa nøjagtige, og mærkeligt nok sker der ingen Reaktion mellem Morfinet og Kaliumjodat i den sure Vædske. Rettest bør man dog tilsætte KJ før KJO_3 . I modsat Fald tager det ganske vist i disse fortyndede Opløsninger saa megen Tid, før Morfinets reducerende Virkning paa Jodsyren gør sig gældende, at man, forinden nogen gul Farvning viser sig, kan have tilsat Jodkaliet; men dettes Tilsætning maa da i hvert Fald ske umiddelbart efter. Ogsaa uden Tilsætning af Vinaand lader Bestemmelsen sig udføre, omend mindre nøj-

agtigt; thi skøndt den vandige Vædske mod Slutningen af Titrationen var farvet gul af Jod, og denne gule Farve endnu var synlig, naar den næste Draabe Natriumthiosulfat vilde bringe den til at forsvinde, svømmede der dog ofte efter Affarvningen endnu nogle brune Smaakorn af Overjodider om i Vædsken. Resultaterne bleve derfor alle lidt for høje. Ved Beregningerne benyttedes Formlen $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_2O = 303$.

Titrationen foretagen i vandig Vædske:

Taget i Arbejde	Anvendt Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	Fundet
I. 10 Ccm. = 0,1 Gram	4,18	0,1007
II. 10 — = 0,1 —	4,18	0,1007
III. 20 — = 0,2 —	8,25	0,204
IV. 20 — = 0,2 —	8,35	0,201
V. 30 — = 0,3 —	12,3	0,309
VI. 40 — = 0,4 —	16,5	0,409

Codeïn. Rent, krystalliseret vandholdigt Codeïn, der dog var lidt henfaldende paa Overfladen, pulveriseredes og tørredes i længere Tid ved 110° til konstant Vægt. Det vandfrie Stof vejede da 1,118 Gram, hvilke opløstes i 100 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, hvorefter der fyldtes op til 200 Ccm.

Ved enhver af de nedenfor nævnte Bestemmelser, med Undtagelse af II, der titreredes i vandig Vædske, fortyndedes de afmaalte Ccm. (hvis nødvendigt) til 50 Ccm., hvorefter der tilbandedes et lige Maal Vinaand.

Taget i Arbejde	Forbrugt Ccm. $Na_2S_2O_3$	Fundet
I. 25 Ccm. = 0,1397 Gram	7,93	0,137
II. 25 — = 0,1307 —	7,82	0,1399
III. 50 — = 0,2795 —	15,64	0,2798
IV. 50 — = 0,2795 —	15,69	0,2784

Bestemmelsen lod sig ligesaa godt udføre i vandig som i vinaandig Vædske; i første Tilfælde opløstes de fældede Over-

jodider let under Tilsætningen af Natriumthiosulfat, og Vædsken blev klar, medens der endnu var saameget Jod tilstede, at den var farvet gulbrun. Endereaktionen fremtraadte med sædvanlig Skarphed.

Codeinets Formel bestemtes af Regnault til $C_{35}H_{20}NO_5$ (efter den tidligere Formulering); efterat Dollfus havde givet det Formlen $C_{34}H_{19}NO_3$, bestemte Gerhard¹⁾ denne til $C_{18}H_{21}NO_3$, hvilken Formel senere er bleven bekræftet af Anderson²⁾ og nu bruges, skøndt Wright³⁾ har foreslaaet $C_{36}H_{42}N_2O_6$.

De nylig nævnte Resultater stemme ganske overens med Gerhardts og Andersons Formel (= Ækivalenttal 299). Ved «I» f. Ex. er der til en Opløsning, der indeholder 0,1397 Gram vandfrit Codein og i alt saa megen Svovlsyre, som svarer til 12,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal, brugt 7,93 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat for at omdanne den Mængde Jod, der svarer til den frie Syre. $12,5 - 7,93 = 4,57$ Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre ere da bundne af Alkaloidet, hvis Ækivalenttal derfor findes at være $\frac{1397}{4,57} = 305$, og paa samme Maade findes det for II = $\frac{1397}{4,68} = 298$; for III = $\frac{2795}{9,36} = 298$ og for IV = $\frac{2795}{9,31} = 300$.

Narcotin. 1 Gram rent Narcotin opløstes i 100 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, og der fyldtes op til 200 Ccm. Titreringen foretoges efter Tilblanding af 50 Ccm. Vinaand til et lige saa stort Maal vandig Vædske.

Taget i Arbejde	Anvendt Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	Fundet
I. 25 Ccm. = 0,125 Gram	10,15	0,097
II. 25 — = 0,125 —	10,2	0,095 ⁴⁾

¹⁾ An. Chim. et Phys. (3) 7. Pag. 253.

²⁾ An. d. Chem. und Pharm. 77. Pag. 341.

³⁾ Berliner Berichte 7. 1550.

⁴⁾ Se Pag. 108 nederst.

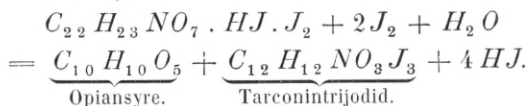
0,519 Gram af samme rene Narcotin opløstes i 75 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, og der fyldtes med Vand op til Mærket for 100 Ccm.

a. 20 Ccm. = 0,104 Gram toges i Arbejde, der forbrugtes 13,1 Ccm. $Na_2 S_2 O_3$, hvoraf findes 0,0785 Gram Narcotin.

Vædsken var, da den titreredes efter Blanding med lige Maal Vinaand, 28° C. varm. Efter endt Titring antog den ved et Par Minuters Henstand en gul Farve, der dog forsvandt ved 2 Draaber $Na_2 S_2 O_3$, men ved yderligere Henstand i et Par Timer var stegen til gulbrun og nu ikke tabte sig fuldstændigt ved Natriumthiosulfat.

Jørgensen fandt 1869¹⁾, at det af ham fremstillede Narcotinrijodid ved Kogning med Vinaand spaltedes under Dannelse af Opiansyre og Overjodidet af en ny Base, som han kaldte Tarconin²⁾, samt Jodbrinte.

Med Hensyn til det her foreliggende Spørgsmaal kunde denne Proces udtrykkes:



Skøndt der finder en Omdannelse af Jod til Jodbrinte Sted, kunde det godt tænkes, at denne Spaltningsproces er Aarsag i, at der ved Bestemmelsen findes for meget Jod (og derfor for lidt Alkaloid); thi samtidigt med Jodbrinten dannes der en Syre,

¹⁾ Overjodider af Alkaloider, Kjøbenhavn 1869.

²⁾ Senere har Wright (Chemical Society Journ. 32, Pag. 535) af Bromcortarinbromhydrat fremstillet en Base, $C_{11} H_9 NO_3$, som han har kaldt Tarconin, og af denne Forbindelses Monobromsubstitutionsprodukt har v. Gerichten (An. d. Chem. und Pharm. 212, Pag. 171) fremstillet $C_{11} H_8 Br NO_3 \cdot CH_3 J$, som han kalder (og som i Beilsteins Haandbog er kaldet) Methylmonobromtarconinjodid. Roser (An. d. Chem. und Pharm. 245, Pag. 320) fremstillede det hertil svarende Methyltarconin og konstaterede dets Identitet med Jørgensens Tarconin; men ikke desto mindre kalder han det dog for Methyltarconin, og det synes saaledes som Betegnelsen «Tarconin», skøndt med Urette, kommer til at gælde for Wrights $C_{11} H_9 NO_3$. — Ved Tarconin har jeg her forstaaet $C_{12} H_{11} NO_3$.

Opiansyre, som i Forbindelse med hin kunde virke paa Kaliumjodat, der altid findes i Vædsken, hvori Titringen foretages, og Jodet, der frigøres af denne Forbindelse, vil da findes for meget, medens det endnu er muligt, at Opiansyren yderligere kunde frigøre Jod af Jodkalium og Kaliumjodat. Jørgensen omtaler Pag. 17 (nederst)¹⁾, at Spaltningen foregaar selv ved svag Opvarmning eller (Pag. 18), naar man udryster Narcotintrijodid med fortyndet Vinaand og Æther. Det syntes mig derfor ogsaa muligt, at den kunde foregaa under de foreliggende Omstændigheder, idet Vædsken ved Tilblanding af Vinaand var bleven opvarmet til 28° C.

Grunden til, at Jodmængden findes for høj, kunde imidlertid ogsaa være den, at Narcotinsulfatet dissocieredes i Opløsningen.

For at undersøge Forholdene nærmere foretog jeg følgende Bestemmelser:

b. 20 Ccm. af samme Opløsning, hvoraf der var benyttet til Bestemmelsen «a», fortyndedes til 50 Ccm. og tilblandes lige Maal Vinaand. Vædsken opvarmedes nu til 50°, og efter Tilsætning af Jodsaltene afkøledes og titreredes. Der brugtes 14,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natriumthiosulfat, hvoraf beregnes 0,0413 Gram Narcotin i Stedet for 0,104 Gram. Til dette Forsøg var altsaa medgaaet 0,9 Ccm. $Na_2S_2O_3$ mere end til det forrige («a»).

c. Andre 20 Ccm. af samme Opløsning afkøledes efter Tilblanding af Vinaand og Vand til $\div 5^\circ$ C., hvorefter der titreredes, og hertil anvendtes 12,5 $Na_2S_2O_3$, hvilket svarer til 0,1032 Gram Narcotin (i Stedet for 0,104).

d. 0,1715 Gram rent Narcotin opløstes i 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 , tilsattes 30 Ccm. Vand og 50 Ccm. Vinaand, hvorefter afkøledes til 0°. Til Titringen medgik 16,2 Ccm. $Na_2S_2O_3$, hvilket svarer til 0,157 Gram Narcotin (i Stedet for 0,1715). Ved Titringens Afslutning var Opløsningen 8° varm.

Af disse Forsøg fremgaar det, at Jodmængden findes be-

¹⁾ Overjodider af Alkaloiderne.

tydeligt højere ved Opvarmning til 50° end ved 28° , og at den findes lavere og rigtig eller næsten i den rigtige Mængde, naar Vædsken afkøles til 0° eller derunder. Denne Kendsgerning, at Jodudskilningen forøges med Temperaturen, kan imidlertid tages til Indtægt for begge de ovennævnte Forklaringer; thi lige saa vist som den først omtalte Spaltning vil foregaa lettere, jo varmere Vædsken er, hvori den finder Sted, lige saa vist vil Narcotinsulfatets Dissociation, og dermed Jodudskilningen, voxe med Temperaturen.

Spørgsmaalet om disse to Aarsager lod sig imidlertid løse ved Hjælp af den Pag. 106 nævnte Methode af Léger. Som det vil erindres, har man i den et Middel til at bestemme den Mængde Syre, der er bunden til et Alkaloid, idet denne ligeoverfor Phenolphthaleïn og Natron forholder sig, som om den var tilstede i fri Form.

Hvis nu Grunden var at søge i Narcotinet's Spaltning til Tarconin, Jodbrinte og Opiansyre, vil der, efter endt Titring med Natriumthiosulfat, medgaa lige saa megen Natron til Mætning af Svovlsyren, som da den var bunden til Narcotin alene; thi for hvert Mol. Narcotin, der spaltes, dannes et Mol. af det andet Alkaloid, Tarconin, medens Syrerne, Jodbrinte og Opiansyre, omsætte sig med Jodkalium og Kaliumjodat, danne Kaliumsalte og saaledes ikke faa noget at sige ved denne sidste Proces.

Hvis Aarsagen derimod var Narcotinsulfatets Spaltning i basisk Salt og fri Svovlsyre, vilde denne ved Omsætning med Jodsaltene være omdannet til Kaliumsalt, og den Svovlsyremængde, der kan titreres med normal Natron og Phenolphthaleïn, maa nu være bleven formindsket. I sidste Tilfælde vil der derfor ved Titring med $\frac{1}{10}$ normal Natron og Phenolphthaleïn findes saa mange Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre for lidt, som der bruges Natriumthiosulfat for meget, eller, hvad der bliver det samme, Antal af forbrugte Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Natron + Thiosulfat blive = Antallet af de oprindelig tilsatte Ccm. Svovlsyre. I

første Tilfælde derimod maa Summen blive større, idet Tilvæksten af frit Jod her ikke skyldes Svovlsyre, men en anden Syre, Opiansyre.

0,851 Gram rent Narcotin opløstes i 50 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, hvorefter der fyldtes op til 200 Ccm.

Heraf toges 50 Ccm. i Arbejde, og efter Tilblanding af 50 Ccm. Vinaand opvarmedes til 50° C., Jodsaltene tilsattes, og der titreredes efter Afkøling. Der forbrugtes 11,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$. Ved paafølgende Titrering med $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$ og Phenolphthaleïn brugtes 1,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$. Den oprindelig tilsatte Mængde Svovlsyre var 12,5 Ccm., medens $11,4 + 1 = 12,4$.

En anden Bestemmelse paa 50 Ccm. af samme Opløsning udførtes uden Opvarmning, ved 17° . Der brugtes 9,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ og 2,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natron. $9,9 + 2,7 = 12,6$.

Ifølge disse 2 Bestemmelser maa det være bevist, at Grunden til, at Narcotinet ved denne Bestemmelse findes for lavt, skyldes en Dissociation af Sulfatet. Ved Afkøling til -5° under Titreringen finder denne Dissociation ikke Sted, og Resultatet bliver derfor rigtigt.

Strychnosalkaloiderne.

Strychnin. 1 Gram rent Strychnin opløstes i 100 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, hvorefter der fyldtes op til 200 Ccm. Titreringen foretoges i en Blanding med lige Maal Vinaand.

Taget i Arbejde	Forbrugt Ccm. $Na_2S_2O_3$	Fundet
I. 25 Ccm. = 0,125 Gram	8,9	0,120
II. 25 — = 0,125 —	8,8	0,1236
III. 50 — = 0,250 —	17,6	0,247

Til Udregning af disse Bestemmelser er Regnaults Formel, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, benyttet. Med Hensyn til de forskellige An-

skuelser om Strychninets Sammensætning skal jeg tillade mig at henvise til E. Koefoeds Arbejde: «Studier i Platosoforbindelserne»¹⁾. Koefoed, der sidst har undersøgt dette Spørgsmaal, kom ved sine Forsøg til det Resultat, at Strychninet, som det gaar i Handelen, er en Blanding af 2 Alkaloider af Formlerne henholdsvis $C_{21}H_{22}N_2O_2$ og $C_{22}H_{24}N_2O_2$. For at bestemme Ækvivalenttallet — eller rettere Gennemsnittet af Ækvivalenttallene — for det Strychnin, jeg arbejdede med, var det nødvendigt at tage en større Mængde Stof, end der var anvendt til ovennævnte Bestemmelser, i Arbejde.

Hvis Ækvivalenttallet var 334 (= $C_{21}H_{22}N_2O_2$) vilde til Mætning af 1 Gram Strychnin fordres 29,9(4) Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, hvis det var 348 (= $C_{22}H_{24}N_2O_2$) 28,7(2) Ccm. Forskellen er altsaa 1,2 Ccm.

I. Jeg afvejede 1,0425 Gram Strychnin, der opløstes i 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal H_2SO_4 og 100 Ccm. Vinaand.

Ved Titreringen forbrugtes 9,35 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$, eller 30,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre ere medgaaede til at mætte Strychninet. Ækvivalenttallet bliver altsaa:

$$\frac{1,0425 \cdot 10000}{30,6} = 340,7.$$

II. 1,0545 Gram af samme Strychnin behandlede paa samme Maade. Der medgik 9,0 Ccm. $Na_2S_2O_3$ -Opløsning, eller Strychninet har mættet Svovlsyren af 31 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal. Heraf faas Ækvivalenttallet: $\frac{10545}{31} = 340,16$.

Udfaldet af Bestemmelserne passe altsaa med Resultatet af Koefoeds Undersøgelser, at det i Handelen gaaende Strychnin bestaar af 2 Alkaloider af de ovennævnte Formler, idet det af mig fundne Tal, 340, ligger imellem 334 og 348, Tallene for disse Formler.

¹⁾ Vidensk. Selsk. Skr., 6 R., naturv. og math. Afd., 4 B., VII.

Brucin. I. 0,510 Gram vandfrit Brucin opløstes i 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre og 100 Ccm. Vinaand. Opløsningen var her¹⁾ taget stærkere vinaandholdig, eftersom Overjødiderne viste Tilbøjelighed til at udskilles i den sædvanlige, mere vandholdige Blanding.

Der brugtes 7,47 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2 S_2 O_3$, hvorefter findes 0,4937 Gram vandfrit Brucin.

II. 0,614 Gram vandfrit Brucin opløstes i 25 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre og 75 Ccm. Vinaand. Der forbrugtes 10,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natriumthiosulfat, hvoraf beregnes 0,591 Gram vandfrit Brucin.

III. 0,614 Gram vandfri Substans behandlede paa samme Maade. Forbrugt 10,15 Ccm. Natriumthiosulfat, hvoraf faas 0,585 Gram vandfrit Brucin.

IV. 0,6585 Gram vandfrit Brucin behandlede som ved de foregaaende Bestemmelser. Dog anvendtes til Opløsning 30 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $H_2 SO_4$. Der forbrugtes 13,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $Na_2 S_2 O_3$, hvoraf findes 0,634 Gram vandfrit Alkaloid.

Til disse Bestemmelser Beregning var benyttet Tallet 394 for $C_{23} H_{26} N_2 O_4$. E. Koefoed uddrager af sine Analyser af Brucinets Platosoforbindelser det Resultat, at det i Handelen gaaende (rene) Stof bestaar af 2 Alkaloider, af hvilke det første svarer til Ækvivalenttallet 398,24²⁾, det andet til 414,85, og paaviser, at Regnaults Analyser, efter hvilke han (R.) fastsatte den nævnte Formel ($C_{23} H_{26} N_2 O_4$) efter de korrigerede Atomtal bedst passer med Formlen $C_{24} H_{27} N_2 O_4$ eller med Ækvivalenttallet 406,14 (407).

Beregnes Ækvivalenttallenes Gennemsnit efter mine Bestemmelser, findes:

$$I. \frac{0,510 \cdot 10000}{12,53} = 407.$$

¹⁾ Ligesom ved de 2 sidste Strychninbestemmelser, hvor samme Grund, foranlediget ved de større Mængder Alkaloid, fandtes.

²⁾ Efter Meyer og Seuberts Atomtal.

$$\text{II. } \frac{0,614 \cdot 10000}{15} = 409,3.$$

$$\text{III. } \frac{0,614 \cdot 10000}{14,85} = 413,4.$$

$$\text{IV. } \frac{0,6585 \cdot 10000}{16,1} = 409.$$

Da disse Tal ligge imellem de to af Koefoed fundne, staa de altsaa i god Overensstemmelse med hans Antagelse.

Pilocarpin. Det anvendte Stof fremstillede jeg af rent Chlorhydrat ved Behandling med Ammoniak og Udrystning med Chloroform.

1,397 Gram opløstes i 100 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal H_2SO_4 , hvorefter jeg fyldte op til 200 Ccm.

I. 50 Ccm. titreredes i den sædvanlige vinaandige Blanding. Der brugtes 10,0 Ccm. til at affarve Vædsken; men denne farvedes strax igen, saaledes at der efter kort Tids Henstand endnu kunde tilsættes 1,5 Ccm. af Natriumthiosulfat-Opløsningen, hvorefter den atter strax blev gul o. s. v. Da en anden Bestemmelse foretagen paa samme Maade udviste samme Forhold og gav et lige saa urigtigt Resultat, idet der brugtes 10,7 Ccm. $Na_2S_2O_3$ - Opløsning til Affarvning, var det givet, at dette Alkaloid ikke paa sædvanlig Vis lod sig bestemme efter denne Methode. Jeg forsøgte da en Bestemmelse uden at tilsætte Vinaand, nemlig:

III. 50 Ccm. toges i Arbejde, der fortyndedes med Vand til 100 Ccm. og tilsattes Jodkalium og Kaliumjodat. Det udskilte Overjodid-Bundfald opløste sig fuldstændigt før Titringens Slutning, medens der endnu var saa meget Jod tilbage, at Vædsken var farvet gulbrun. Affarvning indtraadte, da der var forbrugt 8,76 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $Na_2S_2O_3$. Vel blev Opløsningen, ved derefter at henstaa, lidt gulfarvet, men dog i langt ringere Grad end Tilfældet var for de i vinaandig Vædske foretagne Titringer. Efter $\frac{1}{2}$ Times Henstand var 0,1 Ccm.

$Na_2 S_2 O_3$ -Opløsning tilstrækkelig til Affarvning; men blandedes Vædsken nu med lige Maal Vinaand, blev den strax gulbrun og forbrugte 0,7 Ccm. Natriumthiosulfat-Opløsning til Affarvning, farvedes strax igen og forholdt sig i det hele taget ligesom de tidligere 2 Bestemmelser. Heraf fremgaar, at Pilocarpinsulfat under de forhaandenværende Omstændigheder dissocieres i vinaandig Opløsning, idet den udtrædende Svovlsyre strax sætter Jod i Frihed fra Jodsaltene, men, at dette ikke finder Sted i vandig Vædske, saaledes at Bestemmelsen maa udføres uden Tilsætning af Vinaand.

IV. 25 Ccm. toges i Arbejde og behandlede ganske som «III». Der forbrugtes 4,26 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2 S_2 O_3$.

Udregnes Resultaterne efter de sidste 2 Bestemmelser, faas ved Hjælp af Harnack og Meyers Formel $C_{11} H_{16} N_2 O_2$ ¹⁾:

$$\text{III. } \frac{208 \cdot 16,24}{10000} = 0,338 \text{ Gram i Stedet for } 0,349.$$

$$\text{IV. } \frac{208 \cdot 8,24}{10000} = 0,1714 \text{ Gram i Stedet for } 0,1744.$$

Af Bestemmelsen III beregnes Ækvivalenttallet $\frac{10000 \cdot 0,349}{16,24}$
= 214,9.

Af Bestemmelsen IV beregnes Ækvivalenttallet $\frac{10000 \cdot 0,1744}{8,24}$
= 211,7.

Tallene bekræfte — skøndt lidt for høje — Harnack og Meyers Formel $C_{11} H_{16} N_2 O_2$. (208), medens Kingzets tidligere benyttede, $C_{23} H_{35} N_4 O_4$, ogsaa herved viser sig at være urigtig.

Atropin. 0,656 Gram rent Atropin (fra Merck) opløstes i 75 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, hvorefter der fyldtes op til 100 Ccm. Før Titrationen tilsattes lige Maal Vinaand.

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 204.

Taget i Arbejde	Forbrugt Ccm. $Na_2S_2O_3$	Fundet
I. 25 Ccm. = 0,164 Gram	12,97	0,167
II. 25 — = 0,164 —	12,97	0,167

III. 0,5345 Gram af samme Atropin opløstes i 50 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre, hvorefter tilbandedes lige Maal Vinaand. Til Titrationen medgik 31,38 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$, hvoraf beregnes 0,538 Gram Atropin. Ved Beregningerne benyttedes Formlen $C_{17}H_{23}NO_3 = 289$, om hvis Rigtighed der ikke hersker nogen Tvivl.

Ifølge de nævnte Bestemmelser faas Ækvivalenttallet for I og II til 284, for III til 287.

Hyoscyamin. 0,2725 Gram rent Hyoscyamin (fra Merck) opløstes i 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre, tilsattes 30 Ccm. Vand og 50 Ccm. Vinaand. Under Titrationen brugtes 10,59 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Efterat Ladenburg havde vist, at Hyoscyamin var isomert med Atropin, blev dets Formel, om hvilken der tidligere havde hersket Usikkerhed, først med Bestemthed fastslaaet. Ved Beregning med Tallet 289 fandtes $\frac{289 \cdot 9,41}{10000} = 0,2719$ Gram Atropin i Stedet for 0,2725; medens Ækvivalenttallet omvendt findes: $\frac{0,2725 \cdot 10000}{9,41} = 289,5$.

Caffeïn og Theobromin lade sig ikke bestemme ved denne Methode, idet Sulfatet fuldstændigt spaltes i Opløsningen, saaledes at man ved Titrationen maaler hele den Syremængde, der er sat til det afvejede Alkaloid.

0,485 Gram Caffeïn opløstes i 35 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre, tilsattes 15 Ccm. Vand, 50 Ccm. Vinaand o. s. v.

Der medgik til Titrationen 35,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

0,278 Gram Theobromin opløstes i 50 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal

Svovlsyre og lige Maal Vinaand. Til Titrationen forbrugtes 50,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal $Na_2S_2O_3$.

I vandig Vædske var Resultatet det samme.

(Ganske paa samme Maade forholdt Urinstof sig).

Anilin, Pyridin og Chinolin kunne heller ikke bestemmes ved Methoden; thi før Vædsken ved Titration med Natriumthiosulfat affarves, er der allerede brugt altfor meget af dette, og endvidere farves Vædsken øjeblikkeligt gul igen af udskilt Jod, hvilket gentager sig, saa længe man vedbliver at tilsætte Natriumthiosulfat. Resultaterne, der aldrig naaede op til $\frac{2}{3}$ af den virkelige Stofmængde, vare, selv om Bestemmelserne foretoges ganske paa samme Maade, temmelig varierende, men navnlig viste det sig (sammenl. Pilocarpin), at Dissociationen var betydeligere, naar Bestemmelsen foretoges i vinaandig Vædske, end naar den foretoges i vandig.

F. Ex. medgik til 0,254 Gram Anilin, der var opløst i 33,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 , ved Titration i vandig Vædske 13,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$, medens der til en ganske lignende Opløsning, der var tilsat lige Maal Vinaand, brugtes 22 Ccm.

Trods det, at Methodene ikke lader sig anvende ligeoverfor disse Baser, maa man dog ifølge de her i det hele taget anførte Exempler sige, at den lader sig anvende ligeoverfor de naturligt forekommende Alkaloider, idet jeg kun har truffet paa en Undtagelse fra denne Regel, nemlig Narcotinet¹⁾.

Vil man anvende denne Methode paa Udtræk af Plantedele, da maa der derved for det første tages Hensyn til, at Garvesyre og andre Stoffer, der selv reducere Jod, ikke maa være tilstede i den Opløsning, der skal titreres, og det vil derfor i Reglen ikke lade sig gøre ligefrem at tage et Udtræk af vedkommende Plantedel med en afmaalt Mængde normal Syre og

¹⁾ Der dog lader sig bestemme ved lav Temperatur.

titrere i dette Udtræk; men hvorledes man end foretager Udtrækningen, om ved Indtørring med Blyilte eller Blycarbonat og paafølgende Extraktion med Vinaand, Æther eller andet, eller ved Overmætning af en sur Opløsning og paafølgende Udrystning med et Opløsningsmiddel, der er uopløseligt i Vand, saa undgaas det ofte ikke, at den tilsidst erhholdte Alkaloidopløsning, hvori Titringen skal foretages, er mere eller mindre farvet. Dette har nu ganske vist intet at sige, hvis Titringen kan foretages i vandig Vædske, idet man da kan bruge Stivelseopløsning, hvorved Overgangen fra blaa (eller grøn) til gul let ses; men kan Titringen, som f. Ex. for China-Alkaloidernes Vedkommende, kun foretages i vinaandig Opløsning, da vil den gule eller brune Farve forstyrre eller forhindre Iagttagelsen af Endereaktionen, og en Titring paa sædvanlig Maade er da ikke mulig.

Af de forskellige Veje, jeg har forsøgt for at komme over denne Vanskelighed, skal jeg ikke her komme ind paa dem, der ikke have ført til Maalet, men kun omtale følgende, som jeg har anvendt til Bestemmelse af den samlede Alkaloidmængde i Chinabark, og som har givet tilfredsstillende Resultater; men samtidigt maa jeg beskrive den Fremgangsmaade, efter hvilken Alkaloiderne ekstraheredes af Barken og bragtes i en saadan Form, at Titringen af dem derpaa kunde foretages.

I en med Glasprop lukket Flaske paahældtes 10 Gram fin pulveriseret Chinabark efter den af Prollius¹⁾ angivne Methode en bestemt Mængde Æthervinaand og en ringe Mængde Ammoniak. Herved har jeg fundet det bekvemtest og i hvert Fald ligesaa nøjagtigt at maale disse Vædsker som at veje dem og da anvendt 5 Ccm. Ammoniak (Vf. 0,96), 10 Ccm. Vinaand (90° Tr.) og 100 Ccm Æther. Den ved disse Vædskers Blanding indtraadte Sammentrækning var ifølge flere overensstemmende Maalinger 2,0 Ccm.

¹⁾ Archiv des Pharm. 219. Pag. 85.

Efter Omrystning og Henstand til næste Dag udtoges 50 Ccm., der paa Vandbad inddampedes til Tørhed for at uddrive al den frie Ammoniak. Alkaloiderne i Resten opløstes nu i en passende Mængde $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre (i Almindelighed vil 20 Ccm. være tilstrækkeligt), hvad der foregik lettest, naar der samtidigt tilsattes et lige Maal Vinaand. Efter Henstand paa Vandbad, indtil Vinaanden — eller største Delen af den — var fordampet, tilsattes 20 Ccm. Vand, og der filtreredes fra den udskilte harpixagtige Rest, udvaskedes og tilsattes et lige Maal Vinaand, hvormed Vædsken var færdig til at titreres. At samtlige Alkaloider og ikke — som Prollius selv først antog — kun de i Æther opløselige gaa i Opløsning paa denne Maade, er allerede vist af de Vrej og flere¹⁾.

Jeg har overtydet mig derom ved følgende Forsøg. Den ved en Bestemmelse uopløste Barkrest udrørtes for at fjerne vedhængende ætherisk Opløsning med en ringe Mængde Vinaand og udpressedes, denne Behandling gentoges, og Barken indtørredes nu med Kalkmælk (3 Gram $Ca(OH)_2$) og behandlede i et Extraktionsapparat med Vinaand i 4 à 5 Timer. Efter Vinaandens Bortkogning opløstes Resten i en ringe Mængde fortyndet Svovlsyre, og i den erholdte Opløsning prøvedes for Alkaloider. Der kom herved ganske vist Bundfald med Jod-Jodkalium og Jodkvægsølv-Jodkalium, men ikke med Ammoniak, hvilket viser, at den indeholdte Alkaloidmængde kun var et Spor, saaledes at Udtrækningen, der finder Sted med Ætherblandingen, kan anses som fuldstændig.

At alt Alkaloidet i den fra Æther og Vinaand tilbageblevne Rest opløstes ved Behandlingen med den $\frac{1}{10}$ normale Svovlsyre og lige Maal Vinaand, har jeg ogsaa overtydet mig om, og jeg tror derfor, at der i det hele taget ved denne Behandlingsmaade før Titreringen ikke er begaaet nogen Fejl, ligesom ogsaa den tilsidst erholdte svovlsure Opløsning, hvori Titreringen

¹⁾ Friesenius Zeitschrift f. anal. Chemie 22. Pag. 132.

skal foregaa, kun er lys-gul farvet og med Natron giver et fuldstændigt hvidt Bundfald.

Titrationen foretages derpaa saaledes, at den vinaandige Vædske efter Tilblanding af Jodsaltene, tilgydes Natriumthiosulfatopløsning, indtil der ikke er mere Jod tilbage, end hvad der kan svare til 1 à 2 Ccm. Vædsken rystes nu med lidt Benzol, der ikke blander sig med Vinaanden i den foreliggende Fortyndingsgrad. Der tilsættes saa meget heraf, at det danner et omtrent 1 Ctm. højt Lag ovenpaa Vædsken, hvorved man bedst benytter sig af en Erlenmeyers Kolbe, idet der herved opnaas en forholdsvis mindre Vædskeoverflade. Største Delen af Jodet (eller Overjodiderne) gaar herved over paa Benzolet, der farves violet eller brun-violet, og naar der nu fortsættes med Tildrypning af Natriumthiosulfat, omdannes først den ringe Mængde Jod, der er i den vinaandige Vædske, medens Benzolet endnu indeholder noget, og Reaktionen, der altsaa nu alene foregaaer i denne Vædske, kan derfor følges af Iagttageren, selv om det nedenstaaende Lag er farvet. Lidt af det gule Farvestof gaar ganske vist over paa Benzolet og Farvenuancerne følge under Titrationen saaledes: først violet eller brunviolet, derpaa rød-violet, gulbrun og tilsidst lys-gul, der angiver Reaktionenens Ophør. Den sidste gule Farve er imidlertid kun svag og adskiller sig meget tydelig fra den forud gaaende gul-brune, saa Titrationen i Regelen kan foretages med en Nøjagtighed af et Par Draaber. Er man i Tvivl, kan man let korrigere Bestemmelsen ved at tilsætte 1 Ccm. (eller mindre) $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre, omryste og titrere det paany udskilte Jod, der, hvis den forud gaaende Aflæsning var rigtig, skal svare til 1 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Istedetfor Benzol kan der ogsaa anvendes andre Vædsker, navnlig har jeg prøvet med Svovlkulstof og Petroleumæther, hvoraf den sidste dog gav det tydeligste Udslag; men disse have den Ulempe, at de ikke optage Jodet af den med lige Maal Vinaand blandede Vædske; for at opnaa dette, maa der

først yderligere tilblandes et lige Maal Vand, og, selv om dette tilsættes lidt efter lidt, giver det dog Anledning til, at der udskilles lidt Overjodid. Man finder derfor Jodmængden lidt for lav, men desuden lægger det udskilte Bundfald sig mellem Vædskelegene og virker forstyrrende, naar Farvens Forsvinden skal iagttages. Paa den anden Side har Anvendelsen af Petroleumsæther den Fordel, at denne aldeles ikke opløser Farvestoffer, saa Farven ved Titreringsens Afslutning slaar over fra rød til farveløs. Ved Anvendelsen maa Petroleumsætheren imidlertid ikke tilsættes, før der kun er ganske lidt frit Jod tilbage (ikke over hvad der svarer til 1 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$), i modsat Fald udskilles for meget af Overjodiderne, og af samme Grund maa Fortyndingen med Vand foregaa lidt efter lidt og under Omrystning.

Til Belysning af Methodens Nøjagtighed fremsætter jeg her nogle Analyser, jeg har udført efter den; dog forudskikker jeg den Bemærkning, at man ved Bestemmelsen egentlig kun finder det Antal Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Syre, de i Barken indeholdte Alkaloider svare til. At bestemme samtlige Chinaalkaloiders Mængde nøjagtigt kan jo nemlig ikke lade sig gøre ved Titring, eftersom Chinin og Chinidin have Ækvivalenttallet 324, Cinchonin og Cinchonidin derimod 294. Desuden indeholdes i Chinabarkerne en ofte betydelig Mængde af de saakaldte «amorf Baser», der gaa i Handelen under Navn af Chinoïdin, og som nærmest bestaa af forskellige Omdannelsesprodukter af de nævnte 4 Chinaalkaloider med samme Mætningskapacitet ligeoverfor Syrer som disse. I de nævnte Exempler har jeg imidlertid udregnet Resultaterne med Middeltallet 309, hvilket, om hele Alkaloidmængden svarede alene til et af de 2 Molekyltal, vilde medføre en Fejl af henved 5% af hele Stofmængden. Med Hensyn til Methodens Anvendelighed i Apothekerne, hvor det gælder om, at Alkaloidmængden ikke er under et vist Minimum, kan man imidlertid lige saa godt fastsætte dette efter normal Syre som efter Vægtmængden af en Blanding, der ud-

gøres af det virksomme Chinin og de andre 3 Alkaloider af langt ringere Betydning.

4 Bestemmelser foretoges paa samme Chinabark, en Cortex Chinae calisaya, efter ovenangivne Fremgangsmaade:

I	anvendt	14,75	Ccm.	$\frac{1}{10}$	norm.	$Na_2 S_2 O_3$.
II	—	14,75	—	—	—	—
III	—	14,6	—	—	—	—
IV	—	14,55	—	—	—	—

Da der er taget 10 Gram Bark i Arbejde og der af de 113 Ccm. Vædske, disse ekstraheredes med, er anvendt 50 til Bestemmelsen, faas Procenten af Alkaloiderne i Barken, naar der regnes med Tallet 309, ved at multiplicere det Antal Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Syre, der mættes af Alkaloidet (for «I» $20 \div 14,65$) med $(0,0309 \cdot \frac{113}{50} \cdot 10) = 0,6983$. Resultaterne af denne Regning er:

I	3,67 %
II	3,67 %
III	3,77 %
IV	3,80 %

Der anvendtes Petroleumsæther til Udrystning.

Som Kontrol udførtes paa samme Chinabark følgende Bestemmelser:

a. 10 Gram ekstraheredes som ovenfor, og 50 Ccm. indampedes til Tørhed.

Den tørre Rest vejede 0,1985 Gram
Ved Behandling med fortyndet Svovlsyre forblev

heraf uopløst 0,0400 —

Alkaloiderne skulde altsaa udgøre 0,1585 Gram
hvilket beregnet paa 100 Dele Bark bliver:

$$0,1585 \cdot \frac{113}{50} \cdot 10 = 3,58 \%$$

Den med fortyndet Svovlsyre erholdte Opløsning fældedes med Natron og vejede efter Udvaskning og tørret ved 110°

0,113 Gram. Adderes hertil den sædvanlige Korrektion (1—1000) for det i Filtratet tilbageholdte, hvilket blev 0,051 Gram, haves 0,164 Gram = 3,70 % Alkaloider i Barken.

b. 10 Gram Bark toges i Arbejde. 50 Ccm. af Opløsningen aftoges med en Pipette og inddampedes til Tørhed, tilsidst tørredes ved 110°.

Den tørre Rest vejede 0,2055 Gram

Heraf blev uopløst i fortyndet Syre 0,0400 —

Alkaloidmængden 0,1655 Gram = 3,74 %.

Med Anvendelse af Benzol som Udrystningsmiddel foretoges 3 Bestemmelser af en Javachinabark. Til hver toges 10 Gram Bark i Arbejde og af den ætheriske Opløsning igen 50 Ccm. Alkaloiderne i Inddampningsresten opløstes for I og II's Vedkommende i 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 , for III's derimod i 25.

Til I anvendtes 9,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

— II — 9,3 — — —

— III — 14,5 — — —

Hvoraf ved Beregning med Tallet 309 findes:

I 7,47 %

II 7,47 %

III 7,33 %

Med Anvendelsen af Petroleumsæther som Udrystningsmiddel foretoges af samme Bark 2 Bestemmelser, der, som det maatte ventes, gav lidt højere Resultater.

De foretoges med Anvendelse af 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 .

I forbrugt 8,87 Ccm. $Na_2S_2O_3$ = 7,77 %

II — 8,88 — — = 7,82 %

Af samme Chinabark udførtes til Kontrol følgende 2 Bestemmelser paa 10 Gram Bark.

a. 50 Ccm. indtørredes ved 110°. Resten vejede 0,3795 Gram

Heraf forblev uopløst i fortyndet Svovlsyre . . 0,0540 —

De opløste Alkaloider udgjorde 0,3255 Gram

= 7,36 % af Barken.

b udførtes ganske paa samme Maade.

Inddampningsresten vejede 0,390 Gram

Heraf uopløseligt i fortyndet Svovlsyre 0,055 —

Alkaloidmængden: 0,335 Gram

= 7,57 % af Barken.

Som det ses af disse Analyser, stemme Resultaterne for Titreringerne paa samme Chinabark godt overens og staa ogsaa i Overensstemmelse med hvad der findes ved Vægtanalysen. Naar de ved Petroleumsæther udførte Titreringer give lidt for højt Resultat, højere nemlig end de med Benzol udførte og tillige højere end Vægtmethodens, da ligger Grunden hertil i det Pag. 155 omtalte Forhold.

For den Velvilje og Redebonhed, hvormed min Chef, Hr. Dr. phil. O. T. Christensen, har indrømmet dette lille Arbejde den Tid og det Materiel, det behøvede, ligesom for den Støtte, han paa flere Punkter har ydet det, maa det være mig tilladt her at bringe ham min bedste Tak.
