Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide;

von

S. M. Jörgensen.

(Fortsetzung.)¹⁾

D. Chinidinverbindungen.

Bei Chinidin wird hier das Chinidin von Pasteur, das Conchinin von Hesse verstanden. Das zu nachstehenden Untersuchungen verwendete Alkaloid wurde zum grossen Theil aus dem charakteristischen, schwer löslichen, jodwasserstoffsäuren Salze dargestellt.

1tes Chinidinperjodidsulfat.

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

Diese Verbindung wurde von Herapath dargestellt und von ihm und Muspratt mit dem bereits angegebenen²⁾ Resultat analysirt. Sie wird leicht und sicher erhalten beim Auflösen des Chinidins in der theoretischen Menge normaler Schwefelsäure und heissem Weingeist und Zusatz der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure und etwas weniger Jod in heisser weingeistiger Lösung, als die Formel verlangt. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung und ist nach einer Umkrystallisation rein. Sie bildet centimeterlange, granatrothe Nadeln von bläulichem Glanz. Sie absorbiren kaum polarisirtes Licht, sind stark glänzend, häufig aber gestreift und unregelmässig ausgebildet. Bei schnellem Erkalten erhält man jedoch oftmals dünnere Blätter, von $\infty\overline{\text{P}}\infty$ und mehreren makrodiagonalen Atomen begrenzt. Ausser $\overline{\text{P}}\infty$ (gef. in 6 Messungen an 4 Krystallen $\overline{\text{P}}\infty:\infty\overline{\text{P}}\infty = 119,5^\circ$ bis 120°) beobachtete ich $\frac{3}{2}\overline{\text{P}}\infty$, $\frac{2}{3}\overline{\text{P}}\infty$ und $\frac{1}{3}\overline{\text{P}}\infty$, bisweilen alle auf dem-

¹⁾ Fortsetzung der S. 268 abgebrochenen Abhandlung.

²⁾ S. 218.

selben Krystall, dessen Enden dann abgerundet erschienen.

Aus $\overline{\text{P}}\infty : \infty \overline{\text{P}}\infty = 120^\circ$ berechnen sich:

$$\frac{3}{2} \overline{\text{P}}\infty : \infty \overline{\text{P}}\infty = 130,9^\circ. \quad \text{Gef. im Durchschnitt } 131,5^\circ$$

$$\frac{2}{3} \overline{\text{P}}\infty : \infty \overline{\text{P}}\infty = 111^\circ. \quad \text{,, ,, ,, } 110^\circ$$

$$\frac{1}{6} \overline{\text{P}}\infty : \infty \overline{\text{P}}\infty = 100,1^\circ. \quad \text{,, ,, ,, } 101,5^\circ$$

Das auf 100° erhitzt gewesene Salz decrepitiert stark beim Erkalten, was Herapath auch bemerkt, so dass Theile der Krystalle weit herumspringen. Schon dies deutet an, dass die Verbindung wasserfrei ist. Auch verliert die neben Vitriolöl getrocknete Verbindung bei 100° im Durchschnitt nur 0,4 Proc. Wasser (von 0,36 bis 0,45 Proc.), was bei den Analysen in Abrechnung gebracht ist.

Die Analysen ergaben:

	Rechn.	Gefunden			Herap. Muspr.	
		a.	a.	b.	c.	fanden im Durchschn
C	31,79	31,36	—	31,56	—	32,76 32,15
H	3,44	3,58	—	3,61	—	3,98 3,97
N	3,71	—	—	—	—	4,44 —
SO ₃	5,30	5,34	—	5,43	—	6,34 6,26
J	50,46	50,06	50,07	50,06	50,13	39,73 39,78
Freieres Jod	33,65	33,70	—	—	—	— —

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol.: gef. 1,97 Mol.,
Rechn. 2.

Rationelle Formel daher:

Es lag mit Rücksicht auf Herapath's und Muspratt's Jodbestimmungen nahe, anzunehmen, dass sie und ich ganz verschiedene Verbindungen untersuchten. Hiergegen spricht aber, dass die von Herapath angegebenen physikalischen Eigenschaften (u. a. auch das eigenthümliche Decrepitationsphänomen) ganz meinen Beobachtungen entsprechen, so wie, was ich oben¹⁾ bemerkte. Ausserdem kann ich hier hervorheben, dass man selbst aus den theoretischen Mengen Chinidin, Schwefelsäure und Jodwasserstoff, aber

¹⁾ S. 223.

nur der Hälfte der berechneten Jodmenge, noch immer dieselbe Verbindung erhält (s. die dritte obiger Analysen). Auch kann ich hinzufügen, dass mehrere Versuche, das Jod in dieser Verbindung durch Kochen desselben in feingepulvertem Zustande mit wässrigem Silbernitrat und schliesslich mit verdünnter Salpetersäure, folglich unter weit günstigeren Verhältnissen als denen, unter welchen Herapath und (wahrscheinlicher Weise) Muspratt gearbeitet haben, zu bestimmen, mir allzu niedrige Resultate (44 bis 46 Proc. Jod) gaben. Dass das Jodsilber in obigen Analysen rein war, geht daraus hervor, dass es in den zwei Analysen nach der (S. 221) beschriebenen Weise zwei Mal gefällt wurde. Dass die von mir analysirte Verbindung keine Spur freien Jods enthielt, wurde dadurch angezeigt, dass sie Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff auch nicht die geringste Färbung mittheilte, so wie dadurch, dass die heisse weingeistige Lösung, mit Quecksilber geschüttelt, keine Spur Quecksilberjodür bildete. Dagegen bildet sich hier ein Quecksilberjodiddoppelsalz, in heissem Weingeist löslich (bei nicht hinreichendem Weingeist schmilzt es beim Erwärmen zu gelben Tropfen), daraus sich bei langsamem Erkalten als Rosetten ziemlich grosser, rechteckiger, stark gestreifter Prismen abscheidend. Zur Darstellung des unter c untersuchten Präparats wurde das umkrystallisirte Acidperjodid selbst in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das durch Stehen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat durch Ammoniak gefällt, das gewaschene Alkaloid in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Jodkalium gefällt. Das so gewonnene umkrystallisirte Jodid, das, bei 100° getrocknet, 28,0 Proc. Jod (Rechn. 28,09) hält, wurde endlich in obiges Acidperjodid verwandelt. Auch eine mit letzterem in Eigenschaften ganz analoge, unten zu beschreibende Selensäureverbindung hat entsprechende Zusammensetzung.

2tes Chinidinperjodidsulfat.

 $3 \text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_2, 3 \text{SH}_2 \text{O}_4, 2 \text{HJ}, \text{J}_8.$

Schon oben¹⁾ wurde bemerkt, dass Herapath ein optisch wirksames Chinidinsalz dieser Gruppe oberflächlich untersucht hat. Er leitet seine Mittheilung mit der Bemerkung ein, dass die conc. Lösung des sauren schwefelsauren Chinidins beim Sieden grünlich wird, was nach ihm eine Veränderung in dem Chinidinmolekül andeutet, und da er unmittelbar darauf mittheilt, dass das optisch wirksame Salz aus solchen und nur aus solchen Lösungen entsteht, während verdünnte Lösungen immer die oben als 1tes Chinidinperjodidsulfat beschriebene Verbindung liefern, während nie beide Salze aus derselben Lösung abscheiden, so scheint es seine Meinung zu sein, dass das optische Salz eine andere Chinidinmodification als die gewöhnliche enthält. Dem ist aber nicht so, wenigstens wenn die jetzt zu beschreibende Verbindung, welche in allen physikalischen Eigenschaften mit der von Herapath beschriebenen übereinstimmt, wirklich mit letzterer identisch ist. Eine Analyse von Herapath's Verbindung liegt nicht vor. Die Bildungsbedingungen meiner Verbindung sind, dass die Flüssigkeit sehr überschüssige Schwefelsäure, aber sehr wenig Jodwasserstoffsäure hält, dass sie weit weniger als die theoretische Jodmenge hält, und dass eine Temperatur von etwa 60° eingehalten wird. War die Flüssigkeit nicht hinreichend sauer oder zu reich an Jodwasserstoff, so wird zugleich oder allein 1tes Chinidinperjodidsulfat gebildet, hält sie zu viel Jod, oder war die Temperatur zu hoch, so wird zwar das Salz erhalten, aber gewöhnlich mit theerähnlichen Produkten gemischt, von welchen es nicht getrennt werden kann. Die Wirkung von zu viel Jodwasserstoff ist so gross, dass ich ganz aufgeben musste, diese Säure direct zuzusetzen, die gekocht gewesene Jodlösung enthält hinreichend. Von den vielen verschiedenen Gemischen, die ich unter ungleichen Bedingungen versuchte, empfehle ich: 3,5 Grm. Chinidin (von 8 bis 10 Proc. Wassergehalt),

¹⁾ S. 219.

25 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (17 Proc. SO_3 haltend) und 60 Ccm. Weingeist von 92 Proc. T., hierzu werden 2 Grm. Jod in 60 Ccm. Weingeist von 92 % T. gesetzt. Die Jodlösung darf keine höhere Temperatur als 50° haben, und viel höher darf auch nicht die Temperatur der sauren Flüssigkeit sein. Beim Umrühren fängt das Gemisch fast augenblicklich an, Krystalle abzuscheiden, und bei langsamem Erkalten und Stehen vergrössert sich die Menge derselben sehr beträchtlich, obwohl man auch nicht annähernd die theoretische Menge erreicht, u. A., weil in so saurer Flüssigkeit gearbeitet werden muss. Die Verbindung wird mit kaltem, verdünntem Weingeist gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet.

In Masse bildet sie olivenbraune (in der Flüssigkeit suspendirt metallisch glänzende) rhombische Blätter oder kleine, abgeplattete Prismen. Selten oder nie ist ∞ mit mehr als einer Fläche an jedem Ende des Prisma ausgebildet, so dass letzteres als Rhombus oder Parallelogramm von $111,33^\circ$ (Durchschnitt von 18 Messungen an 5 Krystallen) erscheint. Die optische Wirkung ist sehr hervortretend: $\parallel$ der einen Seite des Rhombus oder der Längsaxe des Prisma ganz hell olivengelb; + undurchsichtig.

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung, welche unter dem Mikroskop ganz frei von dem vorhergehenden Salze erschien, ergab:

	Rechn.	Gefunden							
		a.	a.	b.	b.	c.	d.	e.	f.
C	28,37	—	—	—	—	—	—	28,29	—
H	3,15	—	—	—	—	—	—	3,29	—
SO_3	9,46	9,38	9,41	—	—	9,54	—	9,47	9,31
J	50,04	49,77	—	—	—	—	49,80	49,83	—
Freieres Jod	40,03	—	—	40,00	40,10	—	—	—	40,60

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol.: gef. 4,06, 4,09 (Rechn. 4) Mol.

Berücksichtigt man, dass die Chinaalkaloide öfter übersaure Salze bilden, z. B. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, $2\text{SH}_2\text{O}_4$, in welchen das mit 4 At. Wasserstoff verbundene Alkaloid vierwerthig auftritt, so erscheint folgende Formel der Verbindung einigermassen wahrscheinlich:

Beim Aufbewahren scheint die Verbindung eine eigenthümliche Veränderung zu erleiden, wobei das in freierem Zustande vorhandene Jod allmählich verringert wird, ohne dass die totale Jodmenge merklich vermindert wird. In einem Präparat, das länger als ein Jahr verschlossen gestanden hatte, war so die Menge des freieren Jods bis auf 35,5 Proc. herabgesunken, während die frisch dargestellte Verbindung immer sehr nahe 40 Proc. hält. Dies eigenthümliche Verhalten machte eine oftmals wiederholte Darstellung und Analyse dieser Verbindung nöthig, um so mehr, als eine andere Formel, die aber nur 38,02 Proc. freieres Jod verlangt, fast eben so gut wie die obige den gefundenen Zahlen entspricht, nämlich:

	Rechn.	Gef. im Mittel.
C	28,78	28,29
H	3,20	3,29
SO ₃	9,57	9,45
J	49,40	49,80

Letztere Formel schien um so wahrscheinlicher, als eine sehr ähnliche Selensäureverbindung, welche ausserdem mit der Schwefelsäureverbindung isomorph zu sein schien, Zahlen geliefert hat, welche kaum mit einer anderen Formel als der mit der letzteren Formel analogen sich vereinigen lässt. Nichts desto weniger glaube ich nicht, dass die letztgenannte Formel die richtige ist, und zwar aus folgenden Gründen. Die Jodbestimmungen fallen gewöhnlich ein wenig zu niedrig, die Schwefelsäurebestimmungen ein wenig zu hoch aus; mit der letzteren Formel sollte das Umgekehrte der Fall sein. In der frisch dargestellten Verbindung habe ich immer etwa 2 Proc. mehr freieres Jod gefunden, als letztere Formel verlangt, und ein solcher Fehler scheint mir bei den angewandten Methoden kaum möglich. Endlich ist die obenerwähnte Isomorphie eigenthümlicher Art. Bei dem Seleniat kommen Blätter vor, von $\overline{\text{Poo}}$ (alle 4 Flächen) und $\infty \overline{\text{Poo}}$ begrenzt, und $\overline{\text{Poo}} : \overline{\text{Poo}}$

ist = 103° gemessen; bei dem Sulfat kommen $\overline{P}\infty$ (mit 2 parallelen Flächen) und $\infty\overline{P}\infty$ vor, und $\overline{P}\infty:\overline{P}\infty$ ist = $111,33^{\circ}$ gefunden. Mit $\overline{P}\infty$ bei dem Seleniat als Grundform wird nun die entsprechende Form beim Sulfate zwar = $\frac{1}{2}\overline{P}\infty$ (Rechn. = $111^{\circ}40'$). Aber hier sollte dann das eigenthümliche Verhalten stattfinden, dass das Seleniat die optische Wirkung: || undurchsichtig, + hell olivengelb, das Sulfat aber die entgegengesetzte zeigen sollte, was mir im höchsten Grade unwahrscheinlich vorkommt.

Dass die Verbindung unverändertes Chinidin enthält, wurde auf dieselbe Weise wie bei dem ersten Chinidinperjodidsulfat dargethan. In dem schwer löslichen jodwasserstoffsäuren Salze wurden 27,97 Proc. Jod gefunden (Rechn. 28,09).

Auch lässt sich diese Verbindung leicht in die vorhergehende umwandeln. Dadurch wird zugleich dargethan, dass diese zwei Verbindungen nicht, wie Herapath annahm, zwei verschiedene Chinidinmodificationen enthalten. Löst man nämlich das zweite Salz in heissem Weingeist unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure, so scheiden sich beim Verdünnen mit etwas Wasser, Erkalten und Stehen rothbraune, ziemlich kurze Prismen des ersten Chinidinperjodidsulfats mit allen seinen physikalischen Eigenschaften ab (gef. 49,82 Proc. Jod, 33,2 freieres Jod; Rechn. 50,46 und 33,65).

Vom 2ten Chinidinperjodidsulfat wird kalter Schwefelkohlenstoff kaum, siedender schwach, Chloroform und Aether nicht gefärbt. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Weingeist. Schon beim Schütteln mit kaltem Weingeist und Quecksilberjodiddoppelsalz, in heissem Weingeist löslich, beim Erkalten sich in amorphen Kügelchen abscheidend.

Die ursprüngliche Verbindung lässt sich nicht umkrySTALLISIREN, wenigstens nicht aus siedendem Weingeist. Bei langsamem Erkalten scheidet die Lösung theils ein rothbraunes Pulver ab, mit schwarzen halbflüssigen Massen gemischt, theils Gruppen diamantglänzender, brauner Prismen

mit blauem Reflex, dem 1ten Chinidinperjodidsulfat sehr ähnlich und auch fast dieselbe Menge freieres Jod haltend (gef. 34,3; Rechn. 33,65 Proc.). Jedoch bestehen sie aus einer ganz verschiedenen Verbindung. Schon beim Waschen mit kaltem, verdünntem Weingeist verlieren sie den Glanz, und sie wirken auf polarisirtes Licht sehr kräftig ein: || der Längsaxe schwarzbraun bis undurchsichtig, + gelbbraun bis braun. Diese Verbindung habe ich leider nicht näher untersuchen können. Erstens wird sie in verhältnissmässig geringer Menge gebildet; dann erscheint es kaum möglich, dieselbe vollständig von den gleichzeitig gebildeten Substanzen zu trennen.

E. Aethylchinidinverbindung.

Versetzt man eine weingeistige Lösung von Chinidin mit Jodäthyl und reichlichem Aether, so wird die Flasche beim Stehen mit farblosen, mehrere Cm. langen, seidenglänzenden Nadeln von Jodäthylchinidin angefüllt. Zu den von Stenhouse¹⁾ gegebenen, ziemlich spärlichen Mittheilungen von den Aethylchinidinverbindungen kann ich Folgendes hinzufügen.

Durch Digeriren des Jodids mit Chlorsilber und Wasser erhält man eine Lösung des neutralen Chlorids. Dieselbe verhält sich gegen Reagentien in folgender Weise: Natron, Ammoniak und kohlensaure Alkalien sind ohne fällende Wirkung. — Platinchloridlösung fällt blass orange-farbenes, fast unlösliches Platindoppelsalz, aus äusserst kleinen Krystallen bestehend. Aus stark verdünnten, stark salzsauren und siedenden Lösungen erhält man deutlichere Krystalle von etwas dunklerer Farbe. Bei 120° getrocknet hält das Doppelsalz 25,70 Proc. Platin (Rechn. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$, C_2H_5 . HPt Cl_6 = 25,81). — Goldchlorid erzeugt einen gelben, körnigen Niederschlag, bei Erwärmen sich zum Theil lösend, zum Theil aber zu einem braungelben Oel schmelzend. Das frisch gefällte Salz löst sich in Weingeist. — Quecksilberchlorid giebt einen weissen, fast unlöslichen

¹⁾ Lond. Roy. Soc. Proceed. 12, 491.

Niederschlag, der bei Erwärmen unter der Flüssigkeit zu farblosem Oel schmilzt. Der kalt gefällte Niederschlag löst sich leicht in erwärmter verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten schiessen dann farblose Nadeln an. — Kaliumquecksilberjodid liefert einen weissen voluminösen Niederschlag; aus heisser weingeistiger Lösung scheiden sich blassgelbe Nadeln aus. — Wasserstoffwismuthjodid fällt in kalten wässrigen oder in heissen weingeistigen Lösungen scharlachroth, amorph. — Jodkalium fällt das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, in heissem lösliche Jodid. Beim Erkalten krystallisirt es in prachtvollen, seidenglänzenden, doppelbrechenden Nadeln von mehreren Cm. Länge. — Kaliumperjodid erzeugt in heissen, weingeistigen Lösungen lange braune Nadeln des Trijodids. — Sulfoeyanalkalium giebt einen weissen, voluminösen, krystallinischen Niederschlag, in siedendem Wasser löslich, daraus beim Erkalten in feinen, diamantglänzenden, doppelbrechenden Nadeln krystallisirend. — Kaliumchromat fällt nicht, Kaliumdichromat giebt einen gelben voluminösen, schnell sich zu Klumpen zusammenballenden Niederschlag. — Saures Silbersulfat liefert ein stark fluorescirendes Filtrat.

Aethylchinidinperjodidsulfat.

Löst man 2 Mol. Jodäthylchinidin in 1 Mol. normaler Schwefelsäure (= 20 Ccm.) in 50 Ccm. heissem Weingeist von 93° T. und versetzt die Lösung mit 4 At. Jod, in warmem Weingeist gelöst, so krystallisirt bei langsamem Erkalten und Stehen das Acidperjodid in ziemlich grossen Krystallen, und zwar so vollständig, dass man ohne Schwierigkeit bis 97 Proc. der theoretischen Menge gewinnt. Die Krystalle sind dunkelbraune, diamant-, fast metallglänzende Prismen, jedoch sind sie häufig gestreift und canelirt, und etwa vorhandene Pyramiden und Domen immer undeutlich ausgebildet. Im Aeussern ist diese Verbindung kaum vom 1ten Chinidinperjodidsulfat zu unterscheiden. Sie absorbirt schwach das polarisirte Licht: || dunkler,

+ heller braun. Die lufttrockne Verbindung verliert neben Vitriolöl kein Wasser.

Die Analyse ergab:

	Rechn.	a.	b.
SO ₃	5,11	5,20	—
J	48,66	48,60	48,57
Freieres Jod	32,44	—	32,40

Die rationelle Formel entspricht ganz der des 1ten Chinidinerjodidsulfats. Die Verbindung löst sich sehr schwer in kaltem, schwer selbst in siedendem Weingeist. Sie färbt nicht kaltes oder siedendes Chloroform, Aether oder Schwefelkohlenstoff. Das Quecksilberjodiddoppelsalz (bei dessen Bildung kein Quecksilberjodür entsteht) löst sich schwer in kaltem, weit leichter in siedendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten, in hellgelben, klaren, anscheinend rhombischen Prismen, oftmals zu Bündeln vereinigt. Mit Silbernitrat bildet das Perjodidsulfat sowohl Silberjodat wie Jodsilber.

F. Cinchoninverbindungen.

1tes Cinchoninerjodidsulfat.

Diese Verbindung wird leicht erhalten beim Auflösen von 2 Mol. Cinchonin, 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Jodwasserstoffsäure in heissem Weingeist und Zusatz von 2 At. Jod in heisser, weingeistiger Lösung. Hat man nicht mehr als 100 Ccm. Weingeist auf jedes Mol. Cinchonin (= 3,08 Grm.) angewandt, so erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von braunen, wolli- gen, höchst undeutlichen Warzen, die selbst unter dem Mikroskop kaum Spuren krystallinischer Structur darbieten. Beim Waschen mit schwachem Weingeist (50° T.) wird die Verbindung schon theilweise zersetzt unter Bildung des folgenden Acidperjodids, und die Zersetzung schreitet in diesem Falle beim Trocknen neben Vitriolöl noch weiter fort. Daher ist die Verbindung mit eiskaltem, starkem Weingeist zu waschen, sogleich umzukrystallisiren,

zu pressen und neben Vitriolöl zu trocknen. Wegen der ungemein voluminösen Form dieser Verbindung wäscht man zweckmässig durch Decantation. Um vollständiges Trocknen zu erreichen, ist es nothwendig, nach Trocknen bis zu constantem Gewicht die Verbindung zu pulverisiren und dann wieder zu trocknen.

Das neben Vitriolöl völlig getrocknete Salz verliert die Hälfte seines Wassers bei etwa 100° in trockenem Luftstrom (es beginnt schon bei etwa 70° Wasser abzugeben); bei 120° fängt es wieder an Wasser zu verlieren; dieser Wasserverlust ist bei 130° vollständig vorüber; bei 140° bis 145° schmilzt die Verbindung und schon bei 160 bis 170° wird sie vollständig unter Entwicklung von Chinolin zersetzt.

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	Gefunden				
		a. ¹⁾	b.	c.	d.	d.
C	36,21	—	—	—	36,04	—
H	4,41	—	—	—	4,45	—
SO ₃	9,05	8,92	9,07	—	9,18	—
J	38,27	38,96	38,09	38,08	—	—
Freieres Jod	23,94	24,80	—	24,10	24,10	—
Wasser bei 100°	2,03	—	1,86	—	1,89	1,83
„ „ 130°	2,03	—	—	—	2,19	—

Eine rationelle Formel, welche zugleich die leichte Umbildung der Verbindung in die folgende berücksichtigt, wird sein:

Beim Behandeln mit schwachem Weingeist oder bei langem Stehen unter der Mutterlauge wird die Verbindung nämlich so verändert, dass die eingeklammerten Atom-

¹⁾ Dies Präparat hielt Spuren der folgenden Verbindung.

complexe (saure Cinchoninsalze) weggespalten werden unter Hinterlassung der folgenden Verbindung. Letztere tritt übrigens hier, besonders bei längerem Stehen, gebildet in schönen, fast schwarzen, glasglänzenden Krystallen auf (gef. 39,6 Proc. freieres Jod; Rechn. 39,56), die beim langen Stehen an Glanz verlieren.

1stes Cinchoninperjodidsulfat ist ziemlich schwer in kaltem, äusserst leicht in heissem Weingeist löslich, daraus unverändert krystallisirbar. Es färbt weder Aether, Chloroform, noch Schwefelkohlenstoff. Die weingeistige Lösung liefert, mit Quecksilber geschüttelt, kein Quecksilberjodür, sondern ein weissgelbes, auch in siedendem Weingeist ziemlich schwer lösliches Quecksilberjodiddoppelsalz, das beim Erkalten in derselben Form, wie die Quecksilberjodiddoppelsalze der anderen Cinchoninperjodidsulfate krystallisirt ($\overline{P}\infty:\infty\overline{P}\infty$ gef. = 136° bis $136,5^{\circ}$). Auch das Thalliumjodiddoppelsalz ist dem der folgenden Verbindung ganz ähnlich. Wahrscheinlich ist daher die Verbindung in heisser weingeistiger Lösung zersetzt, bindet sich aber wieder beim Erkalten.

2tes Cinchoninperjodidsulfat.

Man löst Cinchonin in siedendem Weingeist unter Zusatz der berechneten Mengen Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure, aber auf jedes Mol. Cinchonin höchstens 2 At. Jod in warmer weingeistiger Lösung. Bei langsamem Erkalten krystallisiren dann, nach der Concentration der Auflösung, dünne, braune, diamantglänzende Blätter oder dickere, fast schwarze Prismen. Im Mikroskop erscheinen erstere rechtwinklig. Dünnere Blätter zeigen das optische Verhalten: || dunkelbraun bis braun, + hellbraun bis braungelb, je nach der Dicke. Dickere Exemplare sind fast ganz undurchsichtig.

Durch das freundliche Wohlwollen des Hrn. Dr. Topsoé kann ich folgende krystallographische Mittheilungen von dem aus der vorhergehenden Verbindung durch längeres

Stehen unter der Mutterlauge gebildeten Salze hinzufügen:

„Monoklinisch. Die Krystalle sind kleine, 4seitige Tafeln, das Flächenpaar (100) von Randkantenflächen, den Formen (110). (001). (101) gehörend, begrenzt. Die Flächen spiegeln sehr schlecht, die Messungen sind daher ganz approximativ.

$$\left\{ \begin{array}{l} 100 : 110 \text{ c. } 55^\circ \\ 110 : \bar{1}10 \text{ c. } 70^\circ \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 100 : 001 \text{ c. } 88\frac{3}{4}^\circ \\ 100 : \bar{1}01 \quad \quad 42^\circ \\ 001 : \bar{1}01 \text{ c. } 54\frac{1}{4}^\circ \end{array} \right.$$

„Guter Durchgang parallel dem Flächenpaar (100).“

Versucht man die Verbindung umzukrystallisiren, so erhält man ein Gemenge der vorhergehenden und der folgenden Verbindung, möglicher Weise bildet sich zugleich Cinchonintrijodid.¹⁾

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	Gefunden		
SO ₃	4,99	5,12	—	—
J	55,39	55,09	55,24	55,28
Freieres Jod	39,56	—	39,70	—

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol. der Verbindung gef. 5,04 Mol. (Rechn. 5).

Daraus folgt die wahrscheinliche rationelle Formel:

Die Verbindung färbt nicht kalten, kaum siedenden Aether; kalter Schwefelkohlenstoff wird kaum, siedender schwach gefärbt; Chloroform färbt sich weder in der Kälte, noch beim Sieden. Mit Quecksilber bildet die weingeistige Lösung Jodür und ein Jodiddoppelsalz, das sich beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit als ein kaum krystallinischer, weissgelber Niederschlag, welcher sehr fest an den Gefässwänden haftet, absetzt. Wird dasselbe in siedendem Weingeist, worin es ziemlich schwer löslich, gelöst, so

¹⁾ Dies Journ. [2] 3, 148.

scheiden sich bei langsamem Erkalten Rosetten diamantglänzender, fast farbloser, centimeterlanger, rhombischer Blätter ab ($\overline{\text{P}}\infty:\infty\overline{\text{P}}\infty$ gef. = 136°). Das Thalliumjodid-doppelsalz bildet grosse, scharlachrothe, unregelmässig ausgebildete Prismen und federförmige Aggregate; bei schnellem Erkalten werden orangegelbe, eigenthümlich entwickelte, ästige Aggregate von Prismen und Blätter erhalten, welche jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit in das eben erwähnte scharlachrothe Salz übergehen. — Das gepulverte Acidperjodid liefert, mit wässrigem Silbernitrat erwärmt, ein Gemenge von Jodsilber und Silberjodat.

8tes Cinchoninperjodidsulfat.

Diese, wahrscheinlich mit dem von Herapath erhaltenen Cinchoninsalz identische Verbindung erhielt ich nach folgenden Weisen: 1) Man löst Cinchonin in den berechneten Mengen normaler Schwefelsäure und schwachem Jodwasserstoff, versetzt mit Weingeist, erwärmt, jedoch nicht stark, und fügt die berechnete Menge heisser Jodtinctur hinzu. Bei langsamem Erkalten und Stehen scheiden sich dann schwarze Prismen ab, zu breiten Blättern mit bläulichem Reflex parallel zusammengewachsen. So wird fast die theoretische Menge der Verbindung erhalten; aus 3,08 Grm. Cinchonin erhielt ich 8,21 Grm. (Rechn. 8,66) der reinen Verbindung. — 2) Man löst das vorhergehende Salz in heissem Weingeist und versetzt mit Wasser in kleinen Antheilen und unter Umrühren, oder 3) man löst die theoretischen Mengen der Bestandtheile in heissem Weingeist und fällt ebenso mit Wasser. Auch so habe ich fast die berechnete Menge erhalten (95,8 Proc.).

Die Analysen des neben Vitriolöl getrockneten Salzes haben ergeben:

370 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

	Rechn.	1.	2.	3.	Herapath fand im Mittel.
C	27,72	27,71	—	27,48	27,70
H	3,00	3,08	—	3,22	3,49
N	3,23	—	—	—	3,31
SO ₃	4,62	4,72	—	4,72	5,23
J	58,66	58,65	58,80	58,40	50,41
Freieres Jod	43,49	—	43,80	43,90	—

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol. gef. 3,04
(Rechn. 3).

Die wahrscheinliche rationelle Formel ist:

Herapath's Analysen zeigen die gewöhnlichen Fehler für Schwefelsäure und Jod, während seine Zahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff meiner Formel vollständig entsprechen.

Die Verbindung färbt kaum kalten Aether, siedender wird schwach, kalter Schwefelkohlenstoff deutlich, siedender etwas stärker, kaltes Chloroform äusserst schwach, siedendes etwa wie kalter Schwefelkohlenstoff gefärbt. In heissem Weingeist löst sich das Salz ziemlich leicht. Die weingeistige Lösung liefert, mit Quecksilber geschüttelt, viel Jodür und ein Jodiddoppelsalz von ganz denselben Eigenschaften wie das aus der vorhergehenden Verbindung entstandene. Auch die Thalliumsalze scheinen identisch. Ebenso ist das Verhalten gegen Silbernitrat das nämliche.

Die Verbindung enthält, der Ansicht Herapath's entgegengesetzt, unverändertes Cinchonin. Die Lösung des gepulverten Acidperjodids in verdünnter wässriger schwefliger Säure giebt mit Ammoniak einen völlig farblosen krystallinischen Niederschlag von Cinchonin, das nach Wiederauflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, um Spuren von Jodwasserstoff zu entfernen, ein Platinchloriddoppelsalz von 27,41 Proc. Platingehalt (Rechn. 27,35), so wie das für Cinchonin charakteristische Trijodid in aller Schönheit dieser Verbindung lieferte.

G. Cinchonidinverbindungen.

Unter Cinchonidin wird hier das Cinchonidin von Pasteur, das Chinidin von Hesse verstanden. Das zu nachstehenden Untersuchungen verwendete Alkaloid wurde grossen Theils aus dem charakteristischen schwer löslichen Tartrat, theilweise auch aus dem messinggelben Perjodidsulfat dargestellt.

1tes Cinchonidinperjodidsulfat.

$12 \text{ C}_{20} \text{ H}_{24} \text{ N}_2 \text{ O}, 9 \text{ SH}_2 \text{ O}_4, 8 \text{ HJ}, \text{J}_{24}, 8 \text{ H}_2 \text{ O}.$

Diese Verbindung (Herapath's messinggelbes Salz) wird durch langsames Erkalten einer Lösung der theoretischen Mengen der Bestandtheile in heissem Weingeist leicht erhalten. Sie krystallisirt dann in ungemein schönen, mehrere Mm. langen, rhombischen, goldgrünen Blättern mit einem, im Gegensatz zu dem grasgrünen des Herapathits, hervortretenden messinggelben Glanz. Auch bei Anwendung von nur 6 Mol. Jodwasserstoff auf 12 Mol. Cinchonidin wird die Verbindung erhalten, selten aber in so schön ausgebildeten, auch nicht in so grossen und glänzenden Formen. Ueberhaupt wird diese Verbindung am sichersten und schönsten bei Gegenwart etwas überschüssiger Schwefelsäure gebildet. Sie scheint von den 4 von mir untersuchten Cinchonidinperjodidsulfaten die zu sein, welche besonders bei höherer Temperatur gebildet wird. Denn selbst bei so abweichenden Verhältnissen, wie $12 \text{ Ci} : 6 \text{ SH}_2 \text{ O}_4 : 9 \text{ HJ} : 18 \text{ J}$, fängt sie in der Nähe des Siedepunktes der Flüssigkeit an, sich zu bilden. Jedoch wird sie dann bei langsamem Erkalten ziemlich schnell in eine Verbindung verwandelt, die grosse äussere Aehnlichkeit mit den später zu beschreibenden olivengrünen Nadeln zeigt. Ob wirklich letzteres Salz hier entsteht, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, weil auch die olivengrünen Nadeln unter diesen Verhältnissen noch vor dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit in eine dritte Verbindung (gelbe glänzende Nadeln) übergehen; jedoch ist letztere Veränderung erst nach einigen Tagen vollständig.

Werden die drei unten zu beschreibenden Cinchoninperjodidsulfate in siedendem Weingeist gelöst, so krystallisirt ebenfalls aus der fast siedenden Flüssigkeit, besonders bei starkem Umrühren und Reiben der Gefässwände, das messinggelbe Salz, welches jedoch unter diesen Umständen ziemlich schnell wieder auf verschiedene Weise umgebildet wird, worüber unten Näheres.

Die völlig metallglänzenden Blätter des ersten Cinchonidinperjodidsulfats sehen dem krystallisirten Messing sehr ähnlich. Bei langsamem Erkalten ausgeschieden, zeigen sie nur $P\infty$ oder $\overline{P}\infty.0P$. Letztere Form tritt bisweilen so stark hervor, dass die Krystalle die Form von flachen Nadeln erhalten. Bei schnellem Erkalten oder aus einer Flüssigkeit, die ein vom Salz selbst viel abweichendes Verhältniss der Bestandtheile hat, erhält man sie gewöhnlich äusserst dünn, zerrissen oder höchst unregelmässig ausgebildet und zusammengewachsen. $\overline{P}\infty:0P$ wurde in 3 Messungen an einem Krystall = $111,7^\circ$, in 3 an einem anderen = 112° , $\overline{P}\infty:\overline{P}\infty$ im Mittel von 23 Messungen an 6 Krystallen von 4 Präparaten = $43,9^\circ$ gefunden. Die Blätter wirken äusserst kräftig polarisirend: || der Axe undurchsichtig, in sehr dünnen Blättern dunkelblau, + hell olivengelb bis olivenbräunlich, in sehr dünnen Blättern fast farblos.

Bei wiederholtem Umkrystallisiren verliert das Salz ein wenig Jod und Schwefelsäure, wird dabei weniger metallglänzend, mehr gräulich und krystallisirt schliesslich in undeutlichen Warzen. Dagegen lässt es sich unverändert mit schwachem Weingeist waschen, ja aus der weingeistigen Lösung lässt es sich unverändert durch Wasser fällen und unterscheidet sich dadurch gänzlich vom entsprechenden Seleniat (s. u.).

Die Analysen des neben Vitriolöl getrockneten Salzes ergaben:

	Rechn.	a.	a.	b.	c.	α.	d.	d'	d ²	a.
C	32,75	—	—	31,80	32,00	—	—	—	—	—
H	3,75	3,91	—	3,85	4,01	—	—	—	—	—
SO ₃	8,19	8,32	—	—	8,11	—	8,21	—	—	8,18
J	46,21	46,39	46,23	46,36	46,45	—	46,34	—	45,45	46,34
Freieres J	34,66	34,50	—	—	34,70	34,80	—	34,30	33,80	—
H ₂ O b. 100°	1,64	—	—	—	1,77	—	1,67	—	—	—

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol. gef. 12,19 Mol. (Rechn. 12).

Das unter d' war 2 Mal, das unter d² 3 Mal umkrySTALLISIRT worden.

Die ungemein complicirte Formel, zu welcher die gefundenen Zahlen führten, so wie der Umstand, dass Herapath, der die Verbindung entdeckt hat, nicht nur wie gewöhnlich allzu wenig Jod (im Mittel 39,23 Proc.) und zu viel Schwefelsäure (im Mittel 8,63 Proc.), sondern auch sehr abweichende Zahlen für Kohlenstoff (im Mittel 35,49) und Wasserstoff (im Mittel 4,31) gefunden hat, waren die Ursache, warum diese Verbindung so häufig dargestellt und analysirt wurde. In Bezug auf die Schwefelsäure und das Jod weise ich auf meine allgemeinen Bemerkungen zu Herapath's Analysen hin. Wenn aber Herapath's Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen hier zu hoch ausgefallen sind, so hat dies einen besonderen Grund. Das von ihm analysirte Präparat wurde nämlich „at 212° F. during 4 heures, on till the weight remained constant“ getrocknet. Aber bei 4stündigem Erwärmen auf 100° verliert die Verbindung, je nach der in Arbeit genommenen Menge, 5 bis 7 Proc. im Gewicht, indem sie gleichzeitig Wasser und Jod verliert; auch hört sie nicht nach 4 Stunden auf an Gewicht zu verlieren, für jede weitere Stunde erfährt sie einen Gewichtsverlust von ein paar Milligramm. Ich habe so das Salz über 11 Proc. im Gewicht verlieren sehen; dann brach ich den Versuch ab, der mir zu keinem Resultat führen zu können schien. Herapath hat daher eine theilweise zersetzte Verbindung analysirt, wurde aber darauf nicht aufmerksam, weil die Substanz auch nach dem Trocknen bei 100° nicht viel ihr Ansehen verändert.

374 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

— Dass die von mir analysirten Präparate kein freies Jod enthielten, zeigte sich dadurch, dass sie, auch in fein gepulvertem Zustande mit kaltem Schwefelkohlenstoff geschüttelt, denselben nicht oder doch nur ganz verschwindend färbten; selbst kochender Schwefelkohlenstoff färbte sich äusserst schwach, Aether oder Chloroform gar nicht, selbst beim Kochen.

Mit Quecksilber geschüttelt liefert die heisse weingeistige Lösung Quecksilberjodür, das Filtrat setzt beim Erkalten weisse Warzen eines Quecksilberjodiddoppelsalzes ab, das unter dem Mikroskop als äusserst kleine Nadeln erscheint. Das Perjodidsulfat löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Weingeist. Beim Zusatz von Jodwasserstoffsäure löst es sich sehr leicht in warmem Weingeist, beim Erkalten scheidet sich gewöhnlich nichts ab, erst beim Stehen bilden sich die langen olivengrünen Nadeln des 3ten Cinchonidinperjodidsulfats, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen und nach und nach in 2tes Cinchonidinperjodidsulfat übergehen.

2tes Cinchonidinperjodidsulfat.

Diese Verbindung scheidet sich fast immer aus der Mutterlauge der vorhergehenden und der nachfolgenden Verbindung als lange, dünne, seidenglänzende, rothgelbe, oft fast goldgelbe Nadeln. Unter dem Mikroskop zeigen sie sich als parallel der Axe gestreifte Prismen, deren Enden immer undeutlich modificirt sind, und die das Licht nur schwach polarisiren: || der Axe hellgelb, + braungelb. Obwohl aber diese Verbindung oft in der Mutterlauge der vorhergehenden erscheint (bisweilen geht letztere unter der Mutterlauge allmählich vollständig in diese über) und obwohl diese Mutterlauge immer sauer ist, so beruht die Bildung der gelben Nadeln keineswegs, wie Herapath annimmt, auf die Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure. Man erhält im Gegentheile immer am leichtesten und sichersten die gelben Nadeln aus einer Flüssigkeit, die weniger

Schwefelsäure enthält, als der Zusammensetzung des messinggelben Salzes entspricht; auch enthalten die gelben Nadeln weit weniger Schwefelsäure als das messinggelbe Salz. Dagegen ist es wichtig, dass die Mutterlauge sauer ist, am besten jodwasserstoffsauer, weil 1tes Cinchonidinperjodidsulfat weit leichter in jodwasserstoffsauerm Weingeist als in reinem löslich ist. Dies beruht nämlich, wie oben angedeutet, darauf, dass es hierdurch in olivengrünes Perjodidsulfat übergeht, und letzteres verwandelt sich weit leichter als das messinggelbe Salz in die gelben Nadeln. Dies Verhalten musste aber Herapath unbekannt bleiben, weil er das olivengrüne Salz nicht gekannt hat, und zwar deshalb, weil er nie Jodwasserstoff, nur Jodtinctur allein zu seinen Präparaten anwendete. Zwar erwähnt auch er ein olivengrünes Salz, dies ist aber etwas ganz anderes als mein 3tes Cinchonidinperjodidsulfat, was aus dem Folgenden erhellen wird.

Die gelben Nadeln werden zwar aus den berechneten Mengen Cinchonidin, Schwefelsäure, Jodwasserstoff und Jod in heisser weingeistiger Lösung erhalten, am besten, indem man auf 1 Mol. = 3,08 Grm. Cinchonidin etwa 150 Ccm. Weingeist von 90° T. anwendet (incl. den zur Auflösung des Jods gebrauchten). Indessen bilden sich hier zuerst, während die Flüssigkeit noch heiss ist, die messinggelben Blätter und bei weiterem Erkalten die olivengrünen Nadeln. Bei vollständigem Erkalten und besonders bei einigen Tagen Stehen werden nun zwar die letzteren in die gelben Nadeln verwandelt, und diese Umbildung ist eine vollständige, dagegen kann es sehr lange (mehrere Monate) dauern, bevor die letzten Spuren der messinggelben Verbindung verschwinden. Filtrirt man dagegen die Flüssigkeit, sobald die olivengrünen Nadeln sich zu bilden anfangen, so giebt das Filtrat entweder nur die gelben Nadeln, oder wenn sich auch anfangs olivengrünes Salz abscheidet, so wird letzteres nach weniger als 24 Stunden vollständig zu den gelben Nadeln verwandelt. Auch wenn man Cinchonidin, Schwefelsäure und Jod in berechneten Mengen, aber statt 3 Mol. Jodwasserstoff

4 Mol. anwendet, erhält man, besonders wenn man die Temperatur nicht 60° übersteigen lässt, gar kein messinggelbes Salz gebildet, und zwar aus oben angeführten Gründen, sondern ein Gemenge des gelben und olivengrünen Salzes, das bei einigen Tagen Stehen unter der Mutterlauge vollständig zu gelben Nadeln wird, welche letztere bei der etwas verlangsamten Bildung sehr schön, mehrere Cm. lang und gewöhnlich etwas dicker und daher dunkler wie gewöhnlich sind.

Aus Gemengen, welche die gelben Nadeln mit mehr oder weniger der übrigen Cinchoninperjodidsulfate enthalten, können erstere gewöhnlich fast rein erhalten werden bei Auflösen des Ganzen in heissem Weingeist unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure, wobei sich alle diese Verbindungen weit leichter als in reinem Weingeist lösen, vorsichtigem Zusatz von Wasser zu der noch heißen Flüssigkeit bis zur bleibenden Trübung, dann von ein wenig Weingeist, und Stehenlassen des Ganzen. Die so erhaltenen scheinen zwar fast rein, jedoch immer ein wenig überschüssigen Jodwasserstoff zu enthalten.

Die reine Verbindung verliert alles Wasser neben Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur. Bei kürzerem (einer Stunden) Erhitzen auf 100° verliert sie dann nicht an Gewicht, aber bei mehrtägigem Verweilen bei 100° giebt sie fortwährend kleine Mengen Jod ab.

Meine Analysen der lufttrocknen (nicht neben Vitriolöl getrockneten) Verbindung ergaben folgende Resultate:

	Rechn.	1.	2.	3a.	3b.
C	36,28	—	35,88	—	—
H	4,20	—	4,23	—	—
SO ₃	6,05	—	5,96	5,94	—
J	43,19	43,14	—	—	—
Freieres Jod	28,79	28,80	28,80	28,90	29,00
H ₂ O	2,72	2,49	2,68	2,76	2,67

1 war aus der Mutterlauge des 1ten Cinchonidinperjodidsulfats, 2 aus der Mutterlauge der olivengrünen Nadeln, 3 als Umbildungsprodukt der olivengrünen Nadeln erhalten.

Die neben Vitriolöl getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse:

	Rechn.	Gefunden.		
SO ₃	6,22	6,36	—	—
J	44,41	44,15	44,45	44,27

Diese Resultate weichen ganz von denen Herapath's ab; er betrachtet nämlich diese und die vorhergehende Verbindung nur als verschiedene Hydrate desselben Atomcomplexes, und in diesem geht, seiner Meinung nach, die das Cinchonidin constituirende Atomgruppe gar nicht ein. Dass aber diese Verbindung unverändertes Cinchonidin enthält, geht daraus hervor, dass ich aus derselben reines Cinchonidin von allen gewöhnlichen Eigenschaften dieses Alkaloids erhalten habe. Es giebt z. B. leicht das charakteristische, schwer lösliche Tartrat, in welchem ich eine Wasserbestimmung ausführte, die 4,55 (Rechn. 4,48) Proc. Wasser lieferte.

Herapath findet nun, dass das lufttrockne gelbe Perjodidsulfat neben Vitriolöl 4,71 Proc. an Gewicht verliert und dabei olivenfarbig wird, und dass er dann bei 100° noch 0,71 Proc. verliert. In einem anderen Versuche — er hat nur diese zwei ausgeführt — findet er zwar, dass die lufttrockne Verbindung bei 100° 5,86 an Gewicht verliert, meint aber selbst, dass dies Präparat nicht völlig trocken gewesen ist. Es ist der so getrocknete olivenfarbene Rückstand, welchen er analysirt hat. In diesem findet er:

				Rechn. nach meinen Analysen (s. oben).
C	36,08	35,69	—	37,29
H	4,05	4,03	4,07	4,00
N	2,85	—	—	4,35
SO ₃	9,06	8,32	—	6,22
J	40,50	40,41	—	44,41
O als Verlust	8,06	—	—	3,73
				100,00

Obwohl seine Kohlenstoffbestimmungen nicht eben gut mit meiner Formel stimmen, so ist hier die grosse Schwerverbrennlichkeit dieser Verbindungen wohl zu be-

rücksichtigen. Die gefundenen Zahlen für Wasserstoff stimmen ausgezeichnet, dagegen die für Jod, Stickstoff und Schwefelsäure gar nicht. Die Abweichungen in den Jodbestimmungen sind, wie ich glaube, im Vorhergehenden hinlänglich beleuchtet. Rücksichtlich der einzigen Stickstoffbestimmung, welche nach Peligot's Methode ausgeführt wurde, so leuchtet so viel ein, dass, da die Verbindung Cinchonidin enthält, was oben nachgewiesen wurde, so muss die Stickstoffbestimmung Herapath's fehlerhaft sein, sofern die Kohlenstoffbestimmungen richtig sind, und umgekehrt. Denn in einer Verbindung von Cinchonidin mit kohlen- und stickstofffreien Stoffen entsprechen

35,89 (Mittel) Proc. Kohlenstoff:	4,18 Stickstoff und
2,85 Proc. Stickstoff:	24,43 Proc. Kohlenstoff.

Es erscheint nun ganz unwahrscheinlich, dass Herapath bei Verbrennung mit Bleichromat in 2 Versuchen über 11 Proc. Kohlenstoff zu viel gefunden haben sollte. Weit natürlicher ist die Annahme, dass die für Stickstoff gefundene Zahl mit einem zufälligen Fehler, einer Fehlrechnung oder dergl., behaftet ist.

In Bezug auf die für Schwefelsäure gefundenen Zahlen, so weichen sie sehr stark sowohl unter einander, als von den nach meiner Formel zu berechnenden ab, und zwar so stark, dass ich es nicht für möglich halte, die Abweichungen durch die oben erwähnten Mängel der Herapath'schen Methode im Allgemeinen zu erklären. Herapath's Präparat hielt unzweifelhaft überschüssige Schwefelsäure. Wie schon angedeutet, sieht er einen Ueberschuss von Schwefelsäure als nothwendige Bedingung der Bildung dieser Verbindung an. Er arbeitete daher in stark schwefelsauren Flüssigkeiten (auf 1 Mol. Cinchonidin 2,25 Mol. Schwefelsäure) und aller Wahrscheinlichkeit nach ist sein Präparat nicht vollständig ausgewaschen worden, vielleicht lässt es sich nicht völlig auswaschen. Mehrere Umstände scheinen hierauf zu deuten. Zuerst der hohe Schwefelsäuregehalt, dann dass nicht nur seine Zahl für das neben Vitriolöl entweichende Wasser zu hoch ist, sondern dass die so getrocknete Substanz, die 9 Tage neben Vitriolöl

verweilte, noch bei 100° weiteren Gewichtsverlust erfuhr; endlich dass die reine Verbindung nach meinen Beobachtungen neben Vitriolöl oder bei 100° gar nicht olivenfarben wird und kaum eine sehr wenig dunklere Nuance annimmt, während die Spuren von freier Schwefelsäure haltende eben jene Farbenänderung erfährt. Alles dies zusammengenommen, scheint mir keine andere Erklärung der von ihm und mir erhaltenen so verschiedenen Resultate möglich, als dass Herapath's Präparat eine geringe Menge freier Schwefelsäure enthielt.

Das reine Perjodidsulfat färbt gar nicht kalten oder kochenden Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Weingeist, und diese Lösung liefert beim Schütteln mit Quecksilber keine Spur von Quecksilberjodür, sondern ein fast weisses, in kaltem Weingeist schwer lösliches Quecksilberjodiddoppelz, das sich beim Erkalten in seidenglänzenden Rosetten schwach gelblicher, häufig rectangulärer, flacher Nadeln abscheidet. Die siedende weingeistige Lösung des Perjodidsulfats giebt beim Erkalten zuerst messingglänzendes Salz, welches beim Erkalten und Stehen der Flüssigkeit sich allmählich wieder in die ursprüngliche Verbindung verwandelt. Wird letztere bei gelinder Wärme und unter Zusatz von ganz wenig Schwefelsäure in Weingeist gelöst, so erscheint beim Erkalten zuerst messingglänzendes, dann olivenfarbenedes Salz (die folgende Verbindung), in welch' letzteres schliesslich alles übergeht. Wird dagegen die Verbindung in kochendem Weingeist unter Zusatz von Schwefelsäure und Jod aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten nur messingglänzendes Salz, und zwar ungemein schön.

3tes Cinchonidinperjodidsulfat.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man 1 Mol. Cinchonidin (= 3,08 Grm.) in 100 Ccm. Weingeist von 98° T. unter Zusatz von 10 Ccm. normaler Schwefelsäure und 10 Ccm. normaler Jodwasserstoffsäure auflösen. Wird

380 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

nun die Flüssigkeit mit einer Lösung von 1,5 At. Jod (= 1,905 Grm.) in 50 Cem. Weingeist so vermischt, dass das Gemenge nach der Mischung eine Temperatur von etwa 55° enthält, so scheiden sich sehr bald mehrere Cm. lange, dünne olivengrüne, halb metallglänzende Nadeln der gesuchten Verbindung ab. Diese müssen vor dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit (bei etwa 30°) abfiltrirt werden, sonst mischt sich die vorhergehende Verbindung bei. Das Filtrat liefert nur letztere. Verfährt man wie oben, wendet aber auf 1 Mol. Cinchonidin nur 1 At. Jod an, so erhält man bei einer Temperatur von etwa 40° und Stehen nur die olivengrüne Verbindung, und selbst wenn diese 14 Tage unter der Mutterlauge hingestellt wird, findet man sehr wenig gelbe Nadeln beigemischt. Das 3te Cinchonidinperjodidsulfat, welches von Herapath nicht erwähnt wird, wirkt sehr kräftig polarisirend: || der Axe fast farblos, + dunkelolivengrün, fast undurchsichtig. Bei 100 bis 110° verliert das Salz alles Wasser. Aus der kochenden weingeistigen Lösung der reinen Verbindung krystallisiren zuerst grüne Blätter, die an messingglänzendes Salz sehr erinnern, jedoch mehr gräulich sind. Aber diese werden schnell, schon vor völligem Erkalten, zu den olivengrünen Nadeln. Sie scheinen dabei eine Zwischenstufe durchzulaufen, indem anscheinend zuerst die folgende Verbindung gebildet wird. Genauer habe ich die Sache nicht untersuchen können, weil der Uebergang so allmählich geschieht, dass die Flüssigkeit zugleich alle 3 Verbindungen enthalten kann.

Analysen der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung:

	Rechn.	a.	a.	b.	c.	c.
SO ₃	7,47	7,67	—	7,73	—	—
J	42,80	42,83	—	42,61	—	—
Freieres Jod	28,46	28,20	28,50	28,20	28,20	28,20
H ₂ O	2,02	—	—	2,32	2,06	—

a war aus 1 Mol. Cinchonidin und 1,5 At. Jod, b und c aus 1 At. Cinchonidin und 1 At. Jod dargestellt.

Die Verbindung färbt nicht Schwefelkohlenstoff, Aether

oder Chloroform weder in der Kälte, noch beim Kochen. Quecksilber liefert mit der heissen weingeistigen Lösung kein Jodür, sondern ein Jodiddoppelsalz, das beim Erkalten der weingeistigen Lösung sich als gelblich weisse, kleine Rosetten häufig rectangulärer, flacher doppelbrechender Nadeln absetzt. Das Perjodidsulfat wird in saurer, besonders jodwasserstoffsaurer Flüssigkeit schon in der Kälte leicht zu der vorhergehenden Verbindung umgebildet.

4tes Cinchonidinperjodidsulfat.

Diese, von Herapath auch nicht erwähnte Verbindung, die dem unten beschriebenen 2ten Cinchonidinperjodidseleniat entspricht, wird leicht und sicher aus der berechneten Menge der Bestandtheile in siedender weingeistiger Lösung erhalten (in Allem etwa 150 Com. Weingeist von 93° T. auf 3,08 Grm. Cinchonidin). Bei langsamem Erkalten kann sich zwar ein wenig messingglänzendes Salz bilden, und immer nur wenig, aber bei weiterem Erkalten wird Alles zu rothbraunen, oder bei sehr langsamem Erkalten dunkelbraunen Rosetten kurzer, stark glänzender, schöner Nadeln, dem entsprechenden Seleniat zum Verwechseln ähnlich, und die unverändert umkrystallisirt werden können. Die Verbindung polarisirt das Licht: || der Axe braungelb, + dunkelbraun bis undurchsichtig. Sie verliert kein Wasser, sondern eine bedeutende Menge Jod bei 100°. In einem Versuche gab 1 Grm. in 6 Stunden bei 100° 0,0842 ab und verlor auch bei fortgesetzter Erwärmung noch an Gewicht (für jede Stunde etwa $\frac{1}{3}$ Mgrm.). Bei 110° giebt die Verbindung alles Wasser ab.

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	a.	b.
SO ₃	5,85	6,04	—
J	46,42	46,49	—
Freieres Jod	37,14	37,20	37,40
H ₂ O	1,32	—	1,32

Die Verbindung färbt weder kalten, noch kochenden Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform. Quecksilber giebt beim Schütteln mit der heissen weingeistigen Lösung Jodür und ein Jodiddoppelsalz, dem von der vorhergehenden Verbindung gebildeten sehr ähnlich. Vertheilt man das Perjodidsulfat in Weingeist und setzt ein wenig verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Jodwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich schon in der Kälte sogleich das messingglänzende Salz, welches, beim Kochen gelöst, bei langsamem Erkalten sehr hübsch krystallisirt. Löst man 4tes Cinchonidinperjodidsulfat in siedendem Weingeist unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure, wobei die Lösung sehr leicht vor sich geht, so scheiden sich beim Verdünnen der heissen Lösung mit Wasser und Stehenlassen, schöne gelbbraune Nadeln des 2ten Cinchonidinperjodidsulfats ab.

Die auf 100° erhitzt gewesene Verbindung, die, wie schon oben bemerkt, hierbei viel Jod verloren, schmilzt theilweise beim Kochen mit Weingeist. Der bei Weitem grössere Theil löst sich jedoch und scheidet sich beim Erkalten theils als rothbraunes Pulver, grösstentheils aber als olivengrüne Nadeln vom 3ten Cinchonidinperjodidsulfat aus.

Von diesen 4 Verbindungen scheinen die 2te und 3te, die 1te und 4te in näherem Zusammenhang zu stehen. Bezeichnet man durch M ein Mol. neutralen schwefelsauren Cinchonidins = $C_{20}H_{24}N_2O$, $H.O.SO_2.O.H$, $C_{20}H_{24}N_2O$, so scheint 2tes Cinchonidinperjodidsulfat am einfachsten so ausgedrückt werden zu können:

Im 3ten scheinen solche 2 Moleküle durch 1 Schwefelsäuremolekül verbunden zu sein:

So erklärt sich leicht der leichte Uebergang von einem zu anderen. Zwischen 1ter und 4ter Verbindung ist in Vorhergehendem kein Zusammenhang bestimmt nachgewiesen; dass aber ein solcher sich findet, und zwar ein sehr enger, zeigt die dem 1ten Cinchonidinperjodidsulfat entsprechende Selensäureverbindung, die weiter unten beschrieben werden soll. Dieselbe zersetzt sich nämlich mit schwachem Weingeist so, dass 2 Mol. Jodwasserstoff und 3 Mol. Selensäure aus dem Molekül heraustreten, wobei dasselbe in 6 Mol. des dem 4ten Cinchonidinperjodidsulfat entsprechenden Seleniate zufällt. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Formel am einfachsten ausdrücken, wo M' 1 Mol. neutrales Cinchonidinseleniat bedeutet:

Wenn die Schwefelsäureverbindung, wenigstens so weit ich beobachtet habe (vergl. oben), kein solches Verhalten zeigt, so kann das darin seinen Grund haben, dass die Selensäure in ihren Alkaloidverbindungen loser als die Schwefelsäure gebunden ist. Wenigstens deutet der Umstand, dass sich nach Oppenheim¹⁾ die Tellursäure weder mit Morphin, Chinin, noch Cinchonin verbindet, darauf hin. Wenn die 2 Mol. Jodwasserstoff im messingglänzenden Salz loser gebunden, so hat dies wohl

¹⁾ Dies Journ. 71, 266.

384 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit
einfach seinen Grund darin, dass sie als übersaures Salz
zugegen sind.

H. Perjodidsulfate monovalenter Basen.

Auch Anilin und Toluidin bilden ähnliche Verbindungen, obwohl von weit weniger stabiler Natur, und von ganz eigenthümlicher, schwer zu deutender Zusammensetzung, wenn man nicht die leichte Zuflucht zu molekularen Verbindungen nimmt.

Anilinperjodidsulfat. $6\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, $3\text{SH}_2\text{O}_4$, HJ , J_4 .

Werden 6 Mol. Anilin (5,58 Grm.) in 6 bis 7 Mol. normaler Schwefelsäure und 200 Ccm. Wasser gelöst, das Gemisch auf 30 bis 40° erwärmt und eine ebenfalls schwach erwärmte Lösung von 4 At. Jod in 1 Mol. normalen Jodwasserstoffs und 50 Ccm. Weingeist von 93° T. zugesetzt, so wird bald ein glänzender, herapathitähnlicher, krystallinischer Niederschlag dieser Verbindung erhalten. Er ist mit schwachem Weingeist (etwa 40° T.) zu waschen (Wasser zersetzt theilweise), nach dem (schnellen) Auswaschen sofort zwischen Papier zu pressen und neben Vitriolöl im Dunkeln zu trocknen. Hierbei behalten die Krystalle den Glanz und verlieren, so getrocknet, kaum an Gewicht durch kürzeres Erwärmen auf 100°. Sie sind im Dunkeln aufzubewahren, da sie, obwohl langsam, im Lichte und an der Luft theilweise zersetzt werden.

In Masse ist die Verbindung metallgrün, fast genau von der Farbennuance des Herapathits. Sie bildet rhombische Blätter, die nicht oder wenigstens äusserst schwach das Licht polarisiren. In durchfallendem Licht sind sie schön und hell rothbraun, von einer eigenthümlichen, sehr charakteristischen Nuance, die etwas in's Violett neigt. Die Blätter sind immer von $\overline{\text{P}\infty\text{O}} \cdot \infty \overline{\text{P}\infty\text{O}}$ begrenzt, $\overline{\text{P}\infty\text{O}} : \overline{\text{P}\infty\text{O}}$ gef. = 99,75° bis 100° (20 Messungen an 6 Krystallen verschiedener Darstellungen); $\overline{\text{P}\infty\text{O}} : \infty \overline{\text{P}\infty\text{O}} = 130°$ bis 130,5° (5 Messungen an 3 Krystallen).

Analysen der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung:

	Rechn.	a.	b.	c.	d.
C	29,03	—	—	—	28,97
H	3,29	—	—	—	3,28
SO ₃	16,19	16,33	16,32	—	16,01
J	42,60	42,36	—	42,65	42,53
Freieres Jod ¹⁾	34,14	—	—	33,20	33,90

Dass die Verbindung unverändertes Anilin enthält, wies ich auf folgende Weise nach. Das gepulverte, in Wasser vertheilte Salz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat von dem (grauen) Schwefel bedeutend eingeeengt und mit Natron versetzt, die milchige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, der anilinhaltige Aether mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Dabei schied sich krystallisirtes schwefelsaures Anilin ab, welches sich jedoch durch Zusatz von mehr Wasser und Schütteln löste. Diese Lösung mechanisch vom Aether getrennt, gab, mit Natron neutralisirt, die bekannten Anilinreactionen mit Chlornatron und mit weingeistigem Natron und Chloroform, und (ohne Neutralisation) wieder die ursprüngliche Verbindung.

Reines Wasser löst die Verbindung in nicht geringer Menge. Die Lösung ist braun, riecht nach Jod und trocknet neben Vitriolöl oder bei freiwilligem Verdunsten zu einer dünnen Schicht ein, der ähnlich, welche die Rosanilinsalze unter denselben Umständen liefern. Sie zeigt sich nämlich metallisch grün in reflectirtem, roth in durchfallendem Licht, jedoch von ganz anderer Nuance als die Rosanilinsalze. Beim Kochen mit Wasser entwickeln sich Joddämpfe, die Verbindung scheint zu schmelzen, schliesslich

¹⁾ Zu dieser Bestimmung wurden 0,5 bis 0,8 Grm. der fein gepulverten Verbindung mit ca. 60 Ccm. kaltem Weingeist von 93° T. übergossen, wobei der grössere Theil sich löste. Die Entfärbung geschah leicht und die Lösung wurde bald vollständig durch Zusatz von Natriumhyposulfit. Zwar wurde die Lösung nicht farblos, wegen Einwirkung von Licht und Luft, sondern gräulich. Der Uebergang in's Gelbe war jedoch bei 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung kennbar.

löst sich alles fast farblos auf. Auch Weingeist von 93° T. löst ziemlich reichlich, absoluter schwieriger. Aether wird schwach bräunlich gefärbt, Chloroform und Schwefelkohlenstoff färben sich nicht in der Kälte und auch beim Kochen ziemlich schwach. — Beim Schütteln mit Quecksilber und heissem Weingeist bildet sich viel Quecksilberjodür. Das Filtrat hält ein Quecksilberjodiddoppelsalz, das beim Stehen sich als mikroskopische, farblose, kurze, äusserst dünne verfilzte Nadeln abscheidet.

Toluidinperjodidsulfat. $6\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, $3\text{SH}_2\text{O}_4$, HJ, J_4 .

Das Paratoluidin giebt ganz wie Anilin ein Perjodidsulfat, welches der Anilinverbindung sehr ähnlich ist, selten aber regelmässig krystallisirt, sondern in zerrissenen und gebrochenen Blättern auftritt. Es verändert sich weit schneller, als das Anilinsalz in Licht und Luft. Ich habe ein paar Bestimmungen ausgeführt, die jedoch zeigen, dass das Salz der Anilinverbindung entspricht. Die Analysen beziehen sich auf in trockenem und dunklem Vacuum getrocknete Substanz.

	Rechn.	Gefunden.
J	40,39	40,70
SO_3	15,27	15,32

Versuche, die Menge des freien Jods zu bestimmen, gaben bei der grossen Veränderlichkeit der Verbindung ungenügende Resultate (zwischen 29 und 34 Proc., Rechn. 31,7). Bei sehr langem Erwärmen auf 100° verliert die Verbindung etwa 30 Proc. an Gewicht, oxydirt sich aber gleichzeitig theilweise.

Es giebt mehrere hierher gehörige Verbindungen. So bildet Anilin eine ganz ähnliche mit Salpetersäure, statt Schwefelsäure. Alle diese sind aber so leicht zersetzbar, dass es mir nicht gelang, sie in zur Analyse verwendbarem Zustande zu erhalten. Toluidinperjodidphosphat zeichnet sich übrigens durch seine eigenthümlichen optischen Verhältnisse aus. In Masse ist es dem Anilinperjodidsulfat sehr ähnlich, unter dem Mikroskop erscheint es aber als

elliptische Blätter, die Zwillinge und Vierlinge zu sein scheinen. Erstere zeigen das optische Verhalten: || der Längsaxe dunkelbraun, fast undurchsichtig, + hellbraun bis gelbbraun, × die eine Hälfte (nach der langen Axe getheilt) dunkel, die andere hell. Letztere zeigen Folgendes: || der langen Axe hell blassgrün, + rothviolett; steht aber der Hauptschnitt des Nicols in einer Zwischenstellung, so erscheint die Krystalllamelle in 4 Quadranten getheilt, die zwei gegenüberliegenden sind blassroth, die zwei zwischenliegenden rothviolett; steht der Hauptschnitt des Nicols in der auf letzteren senkrechten Stellung, so sind die Farben umgetauscht.

Kopenhagen, Polytechnische Lehranstalt,

October 1876.

(Wird fortgesetzt.)

Zur Ultramarinfrage;

von

W. Stein.

Die werthvollsten Aufschlüsse über den Ultramarin verdanken wir den Arbeiten R. Hoffmann's, bei dem sich gründliche Kenntniss der praktischen Verhältnisse mit scharfer Beobachtungsgabe und besonnenem wissenschaftlichem Urtheile vereint findet. Wenn es durch diese Arbeiten noch nicht gelungen ist, die Frage zu entscheiden, in welcher metallischen Verbindung der Schwefel im Ultramarin sich befindet, so wird man wohl annehmen dürfen, dass dieselbe auf diesem Wege überhaupt nicht zu lösen sei. Einen weiteren Beweis hierfür liefern die „praktisch-theoretischen Studien“ der Herren Dollfuss und Goppelsröder (Dingl. Journ. 1876, S. 337 u. 431 ff.), zu denen ich einige berichtigende Bemerkungen zu machen mich genöthigt sehe, da die von mir zu dieser Frage ge-