gibt α -Trioxymethylen keine der bekannten Aldehyd- oder Ketonreaktionen und erleidet in wässriger Lösung keine Spaltung. Es ist bei Temperaturen bis zu 100° sehr beständig. Diese Beständigkeit und das Ausbleiben aller Aldehydreaktionen legt den Gedanken einer ringförmigen Konstitution nahe. In der Tat stehen alle beobachteten physikalischen und chemischen Eigenschaften des α -Trioxymethylens mit der Konstitutionsformel

in Einklang.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Fig. 31.

Zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen haben H. Baubigny und G. Chavanne¹⁾ ihr früher²⁾ für Jod angegebenes Verfahren modifiziert. Dasselbe beruhte auf der Zersetzung der organischen Verbindung durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure und der Überführung des Jods in die beständige Jodsäure, welche sodann in das unlösliche Silbersalz verwandelt wird. Chlor und Brom können wegen ihrer Flüchtigkeit hierbei nicht gleichzeitig bestimmt werden. Zur Behebung dieser Schwierigkeit haben die Verfasser einen besonderen Apparat konstruiert (siehe Figur 31). Dieser besteht aus einem langhalsigen Rundkolben v von 100 cc Inhalt, der durch einen eingeschliffenen Stopfen (r) geschlossen ist, durch diesen gehen zwei Röhren; die eine

¹⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris **31**, [3. série] 396.

²⁾ Ibid. **29**, [3. série] 807; vergl. auch diese Zeitschrift **43**, 56.

(m n n') endet 4–5 cm über dem Boden des Kolbens, die zweite verbindet den Kolben mit einem Liebig'schen Kugelkondensator. Das Ende des Kondensators (eo) kreuzt das Rohr mn und wird mit diesem zur Erhöhung der Haltbarkeit zusammengebunden.

Zur Ausführung der Analyse beschickt man von o aus den Kondensator mit 25 cc alkalischer Natriumsulfitlösung, die man durch leichtes Einblasen in die verschiedenen Kugeln verteilt, und schliesst das Rohr m mittels eines kleinen Stopfens. In den Kolben v gibt man 30–40 cc Schwefelsäure (1:1), 1–1,5 g Silbersulfat und 8–10 g Kaliumbichromat. Liegen nur Bromverbindungen vor, so ist der Zusatz des Silbersalzes unnötig. Das Einfüllen geschieht mittels eines weiten Trichters, da eine Verunreinigung des Glasschliffes r vermieden werden muss. Nun erwärmt man unter Umschütteln, bis alles gelöst ist, lässt nach dem Erkalten die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz in das Chrom-Schwefelsäuregemisch hineinfallen und schliesst sofort den Kolben. Der Glasschliff r wird vorher mit etwas konzentrierter Schwefelsäure gedichtet. Die nun eintretende Reaktion (bei manchen Verbindungen beginnt sie erst beim Erwärmen) verlangsamt man nötigenfalls durch Einstellen in kaltes Wasser. Die Zersetzung der Substanz dauert gewöhnlich 30–40 Minuten. Ist diese beendet, so hängt man den Apparat in ein Paraffinbad und steigert die Temperatur ganz allmählich bis auf 135–140° unter öfterem Umschwenken. Wenn die Gasentwicklung langsamer wird, öffnet man das Rohrende m und leitet mittels desselben einen Luftstrom durch den Apparat. Nach einigen Minuten sind die letzten Spuren von Brom oder Chlor in die Sulfitlösung übergeführt. Man öffnet den Kolben und spült das untere Ende von nn¹ in diesen hinein ab. Im Kolben befindet sich alles etwa vorhandene Jod als jodsaures Silber, welches nach der oben angegebenen Abhandlung in Jodsilber übergeführt und zur Wägung gebracht wird. Das Rohr mnn¹ stellt man in eine Flasche, welche so hoch ist, dass der untere Teil des eingeschliffenen Stopfens noch mit hinein geht, bläst bei o und bringt dadurch die gesamte alkalische Sulfitlösung in die Flasche. Zum Nachspülen füllt man noch 3–4 mal 30–40 cc Wasser in den Konsensator und bläst es wieder heraus.

Zur Bestimmung des Chlors und des Broms gibt man in die Sulfitlösung einen schwachen Überschuss von Silbernitrat, säuert mit Salpetersäure an und kocht, bis die kleine sich stets bildende Menge metallischen Silbers wieder aufgelöst ist. Man kann nun entweder direkt

den Niederschlag abfiltrieren und wägen oder, wenn man eine $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung angewendet hat, den Überschuss des Silbernitrats nach Volhard zurücktitrieren.

Gegenüber anderen Methoden hat die beschriebene den Vorteil, dass sie rasch ausführbar ist und die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in einer Probe gestattet. Insbesondere hat sie für Jodverbindungen eine unleugbare Überlegenheit gegenüber der Kalkmethode. Dagegen bietet sie Schwierigkeiten bei leicht flüchtigen Verbindungen, zum Beispiel bei dem Chloranil, dessen Chlorgehalt etwas zu niedrig gefunden wird. Das Paradibrombenzol hinterlässt bei der Behandlung mit Chromschwefelsäure einen unlöslichen Rückstand von 6—10 mg, wodurch Fehler bis über 1 % entstehen.

Zum Schluss werden 13 Beleganalysen angeführt, welche mit den erwähnten Ausnahmen gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem gefundenen Halogengehalt zeigen.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über die Glukuronsäure haben K. V. Lefèvre und B. Tollens¹⁾ eingehende Untersuchungen angestellt.

Die Glukuronsäure ($C_6H_8O_6$) ist als ein Anhydrid oder Lakton aufzufassen. Sie zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Furfurol, Kohlensäure und Wasser:

Auf diese Reaktion haben die Verfasser zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Glukuronsäure-Laktons oder, nach Neuberg's Vorschlag, des Glukurons gegründet.

Nach der ersten Methode wird das entstandene Furfurol durch Fällung mit Phlorogluzin in der üblichen Weise bestimmt, bei der zweiten dagegen die Kohlensäure absorbiert und gewogen.

Das zu den Versuchen benutzte Glukuron wurde aus Piuri oder Indischgelb hergestellt.

Die Bestimmung des Glukurons als Furfurol-Phlorogluzid wurde mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 genau so ausgeführt, wie es bei den Pentosen üblich ist³⁾. Die Methode gibt gute Resultate, deren Abweichungen 1—1,5 % nicht überschreiten.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 4513; vergl. auch Zeitschrift für physiologische Chemie **44**, 127 und 388.

²⁾ Vergl. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 2569 und Annalen der Chemie **290**, 155.

³⁾ Vergl. Kröber, Journal für Landwirtschaft 1900, 357.