

τοῦ δείκτου ἐπιρροῆς τῶν σχηματιζομένων ρυθμιστικῶν μειγμάτων, 2) ἡ διπλῇ ἔνδειξις τοῦ πραγματικοῦ τέλους τῆς τιτλοδοτήσεως, 3) ἡ δυνατότης ἐκτελέσεως τοῦ προσδιορισμοῦ ἐντὸς ὑγρῶν ἰσχυρῶς κεχωσμένων, 4) ἡ δυνατότης ἀπομακρύνσεως χρησιμοποιηθέντος ἤδη κατὰ προηγουμένην τιτλοδοτήσιν δείκτου, εἰὰ ἡ παρουσία τούτου παραβλάπτῃ τὴν περαιτέρω ἐργασίαν.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ τῆς ταχύτητος ὀξειδώσεως ἀπλῶν τινῶν σακχάρων ὑπὸ τοῦ βρωμίου*, ὑπὸ Κωνστ. Ἀσκητοπούλου καὶ Ἀντ. Δανοπούλου**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἡ ὀξειδωτικὴ ἱκανότης τοῦ βρωμίου ἐπηρεάζεται, ὥς γνωστόν, μεγάλως ἐκ τῆς ἐνεργοῦ ὀξύτητος τῶν διαλυμάτων ἐντὸς τῶν ὁποίων διενεργεῖται ἡ ὀξείδωσις. Πλεῖστα ὅσα παραδείγματα ἀναφέρει ἐν προκειμένῳ ἡ χημικὴ βιβλιογραφία, μετὰ τῶν ὁποίων ἀξιοσημείωτος εἶναι ἡ περίπτωσις τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, ἐνώσεως σταθερᾶς, μὴ προσβαλλομένης ὑπὸ τῶν συνήθων ὀξειδωτικῶν μέσων ἢ τοῦ βρωμίου ἐν ὀξίνῳ ἢ ἰσχυρῶς ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι, ὀξειδουμένης ὅμως ταχέως καὶ ποσοτικῶς ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου πεδίῳ¹.

Τὰ ἀνωτέρω δεδομένα, ὥς καὶ παρόμοιαι παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως ἐνώσεων τοῦ θείου ὑπὸ τοῦ βρωμίου, μὴ δημοσιευθεῖσαι εἰσέτι, ἐνεθάρρουναν ἡμᾶς εἰς τὴν μελέτην τῶν ταχυτήτων ὀξειδώσεως ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου τῶν ἀπλῶν σακχάρων εἰς διάφορα πεδία ἐνεργοῦ ὀξύτητος, μὲ τὸν ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τῆς ἀνευρέσεως ἀπλῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων ὀγκομετρίας διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀπλῶν σακχάρων ἐν μίγματι μετ' ἄλλήλων. Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ἐπὶ τῶν σταφυλοσακχαροῦ, ὀπωροσακχαροῦ καὶ γαλακτοσακχαροῦ παρουσίᾳ ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος, καυστικοῦ νατρίου, οὐδετέρου ἢ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου, κατὰ μεθόδους ἀναλόγους πρὸς τὰς ὑπὸ τῆς «βρωμιομετρίας κατὰ Manchot» ὑποδεικνυμένας², χρησιμοποιουμένου ἐκάστοτε διαλύματος $N/_{10}$ βρωμίου ἐντὸς $N/_{1}$ διαλύματος βρωμιούχου καλίου. Τὸ διάλυμα τοῦτο τοῦ βρωμίου δεικνύει ἐλαχίστην

* (Ἐκ τοῦ χημικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Οἰκονομικῶν καὶ Ἐμπορικῶν Ἐπιστημῶν).

** K. KONST. ASKITOPOULOS und ANT. DANOPOULOS, Ueber die Geschwindigkeit der Bromoxydation einiger einfacher Zucker.

¹ Κ. Ἀσκητοπούλου. Περὶ τοῦ ἐκ παραλλήλου προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων φωσφορῶδους, ὑποφωσφορῶδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν, τόμ. 19 (1944) 328 κέξ.

² Ztschr. f. anorg. Chemie 130, 161 (1923).

σχετικῶς τάσιν ἀτμῶν βρωμίου, ἥτοι 1.7 χλστμ. εἰς 12° ¹, ἡ δὲ περιεκτικότης τοῦ εἰς ἐλευθέρον βρώμιον ἐξευρίσκεται εὐκόλως δι' ὀγκομετρούσεως τῇ βοηθείᾳ $N/_{10}$ διαλύματος ἀρσενικώδους νατρίου παρουσία ἀραιοῦ διαλύματος ἰνδικοκαρμίνης, 0.2—0.3 %, ὡς δείκτου.

Ἡ δὲ ἐκ τῶν πρώτων πειραμάτων κατεδείχθη, ὅτι ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ διαλύματι ἐπὶ τῶν ἀλδοζῶν δὲν ἀνακόπτεται εἰς τὴν βαθμίδα τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀλδονικῶν ὀξέων, ἀλλὰ χωρεῖ περαιτέρω, ὑπερβαίνουσα σὺν τῇ παρόδῳ τοῦ χρόνου καὶ τὴν βαθμίδα τῆς καταναλώσεως 6 γραμμοῖσοδυνάμων βρωμίου, ἥτοι τὸν σχηματισμὸν τῶν σακχαρικῶν ὀξέων. Ἀνάλογόν τι παρατηρήθη καὶ εἰς τὰ διαλύματα τῆς φρουκτόζης. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας ἦτο προφανές, ὅτι τὸ βρώμιον δὲν ἦτο τὸ κατάλληλον ὀξειδωτικὸν μέσον διὰ τὸν ἀναλυτικὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀπλῶν σακχάρων καὶ ἡ περαιτέρω ἔρευνα ἐγκατελείφθη.

Παρὰ ταῦτα, ἐδημοσιεύθη τελευταίως περίληψις ἐργασίας τῶν J. G. Shrinkhande καὶ Ram Dev.², ἀνακινωθεῖσα εἰς τὸ περιοδικὸν J. Indian Chem. Soc, ὑπὸ τὸν τίτλον «Χρησιμοποίησις τοῦ βρωμίου εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀλδοζῶν». Ἡ ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω ἐρευνητῶν προτεινομένη μέθοδος βασίζεται εἰς τὴν ἐλευθέρῳσιν ὠρισμένης ποσότητος βρωμίου ἐντὸς τοῦ διαλύματος τοῦ σακχάρου ἐκ μίγματος βρωμιούχου - βρωμικοῦ ἁλατος τῇ ἐπίδρασει $N/_{10}$ διαλύματος θεικοῦ ὀξέος. Μετὰ 10λεπτον ἄφασιν προστίθεται εἰς τὸ ὑγρὸν ὠρισμένη περίσσεια $N/_{10}$ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου, ἀφίεται ἡ φιάλη ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 20 λεπτά εἰς 30° , ἐξουδετεροῦται τὸ τελευταίως προστεθὲν διάλυμα ἀλκαλίου δι' ἴσης ποσότητος $N/_{10}$ ὀξέος, προστίθεται ἰωδιοῦχον κάλιον ἐν περισσεΐᾳ, ἀφίεται ἐκ νέου ἐπὶ 30 λεπτά καὶ ὀγκομετρεῖται ἡ ποσότης τοῦ ἐλευθερουμένου ἰωδίου διὰ διάλυματος $N/_{20}$ $Na_2S_2O_3$. Συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις βρωμίου ἐν ἀναλογίᾳ 2:1 πρὸς τὸν ὀξειδούμενον ὑδατάνθρακα καὶ ἡ τήρησις τῆς εὐνοϊκωτέρας θερμοκρασίας ὀξειδώσεως τῶν $30 - 35^{\circ}$.

Ἡ δημοσίευσις τῆς ἐργασίας ταύτης παρεκίνησεν ἡμᾶς εἰς τὴν συστηματικωτέραν μελέτην τοῦ φαινομένου τῆς ὀξειδώσεως τῶν ἀπλῶν σακχάρων ὑπὸ τοῦ βρωμίου, τὰ πειραματικὰ δὲ ἡμῶν δεδομένα καὶ ἡ παρακολούθησις τῆς πορείας τῶν παριστωσῶν τὴν ταχύτητα ὀξειδώσεως καμπυλῶν (πρὸβλ. Σχ. 1 - 3) κατέδειξαν ὅτι α') τὰ ἀπλᾶ σάκχαρα δὲν ὀξειδοῦνται ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ἐν ὀξίνῳ πεδίῳ, καὶ β') ἡ ταχύτης τῆς ὀξειδώσεως τῶν σακχάρων ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ πεδίῳ εἶναι σημαντική, ὑπερβαίνουσα εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων ἐντὸς

¹ Ztschr. f. anorg. Chemie **139**, 40 (1924).

² C. A. **43**, 1290 (1949).

τῶν πρώτων 5 λεπτῶν τὴν βαθμίδα τῶν ἀλδονικῶν ὀξέων προκειμένου περὶ ἀλδοζῶν, τὰ δύο γραμμοῖσοδύναμα βρωμίου προκειμένου περὶ τῆς φρουκτόζης. Σὺν τῇ παρόδῳ τοῦ χρόνου ἡ ταχύτης αὕτη καθίσταται μεγαλυτέρα εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς χρησιμοποίησεως διαλύματος 2N οὐδετέρου ἀνθρακικοῦ νατρίου.

Εἰδικώτερον, προκειμένου περὶ τοῦ σταφυλοσακχάρου παρατηρεῖται ἡ ἰδιορρυθμία, ὅτι παρουσίᾳ καυστικοῦ νατρίου ἡ ταχύτης ὀξειδώσεως αὐτοῦ ἀνακόπτεται μετὰ πάροδον 25 λεπτῶν περίπου, λαμβάνουσα μικρὰν μόνον τιμὴν. Παρόμοιόν τι φαινόμενον, ὀλιγώτερον ὅμως ἐκπεφρασμένον, παρατηρεῖται καὶ εἰς τὰ λοιπὰ ἔξετασθέντα σάκχαρα.

Τὰ ἀνωτέρω πειραματικὰ συμπεράσματα ἐπιτρέπουν εὐρύτεραν κριτικὴν τῆς ἀνωτέρω περιγραφείσης μεθόδου τῶν Schrinkhande καὶ Ram Dev., ἀνεξαρτήτως τοῦ δυσχεροῦς τῆς πρακτικῆς ἐφαρμογῆς ταύτης καὶ τοῦ παρατηρουμένου μειονεκτημάτος, ὅτι τὸ πέρας τῆς ὀγκομετρήσεως δὲν εἶναι σαφὲς λόγῳ τῆς ἐξακολουθητικῆς ἀποβολῆς ἰωδίου. Πράγματι ἡ ὀξειδώσις τῆς γλυκόζης ὑπὸ τοῦ βρωμίου διενεργεῖται μόνον κατὰ τὸ διάστημα τῆς ἐπὶ 20 λεπτὰ ἀφέσεως τοῦ διαλύματος παρουσίᾳ τῆς περισσεύεις τοῦ καυστικοῦ νατρίου εἰς 30°, εἰς τρόπον ὥστε ἡ ἀρχικὴ 10λεπτος ἀφesis μετὰ τοῦ βρωμίου ἐν ὀξίνῳ περιβάλλοντι καὶ ἡ τελευταία 30λεπτος μετὰ τοῦ ἰωδίου οὐδόλως συμβάλλουν εἰς τὴν ὀλοκληρωτικὴν τοῦ σακχάρου ὀξειδώσιν· δεδομένου δὲ ὅτι αἱ ἀντιδράσεις τῆς ἀπελευθερώσεως τοῦ βρωμίου ἐκ μίγματος βρωμιούχου-βρωμικοῦ ἁλατος τῇ ἐπιδράσει ὀξέων ἢ τοῦ ἰωδίου ὑπὸ τοῦ βρωμίου ἐκ τοῦ ἰωδιούχου καλίου, ὡς ἀντιδράσεις ἰόντων, βαίνουν τάχιστα, αἱ τοιαῦται ἀφesis ἀποτελοῦν ἐν τῇ πραγματικότητι ἄσκοπον χρονοτριβὴν.

Ἡ ἀνὰ χεῖρας ἡμῶν περίληψις τῆς μνημονευομένης ἐργασίας δὲν ἀναφέρει τι τὸ συγκεκριμένον διὰ τοὺς χρησιμοποιημένους συντελεστὰς ὑπολογισμοῦ τῆς περιεκτικότητος τῶν διαλυμάτων εἰς σάκχαρον. Εἶναι ὅμως λίαν πιθανόν, ὅτι ἡ ἀνακοπὴ τῆς ταχύτητος ὀξειδώσεως τοῦ σταφυλοσακχάρου παρουσίᾳ καυστικοῦ νατρίου εἰς ὠρισμένον σημεῖον ὠδήγησε τοὺς ἐν λόγῳ ἐρευνητὰς εἰς τὴν παραδοχὴν, ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἐτερματίσθη καὶ οὕτω, διὰ τῆς τηρήσεως ὠρισμένων συνθηκῶν αὐστηρῶς προδιαγραφομένων, κατέληξαν οὗτοι εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς μεθόδου ταύτης, ἣτις ὅμως, ὑπὸ τοὺς ὅρους τούτους, προσλαμβάνει καθαρῶς συμβατικὸν χαρακτῆρα.

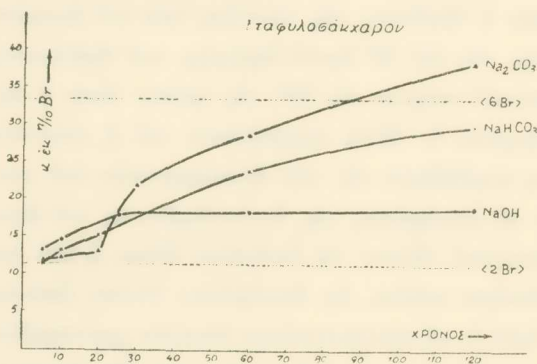
Ἐν συμπεράσματι δύναται νὰ τονισθῇ, ὅτι κατὰ τοὺς ὀγκομετρικοὺς προσδιορισμοὺς τῶν ἁπλῶν σακχάρων δὲν δύναται τὸ ἰώδιον νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τοῦ βρωμίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1) Σταφυλοσακχαρον.

α') *Όξινον πεδίο*. 1.0006 γραμ. ξηροῦ, χημικῶς καθαροῦ, σταφυλοσακχαροῦ διελύθησαν ἐντὸς 250 κ. ἐ. ὕδατος καὶ ἐκ τοῦ διαλύματος ἐλήφθησαν 4 δείγματα ἕξ 25 κ. ἐ. εἰς κωνικὰς φιάλας μετ' ἐσμυρισμένου πώματος. Εἰς ἕκαστον δείγμα προσετέθησαν 10 κ. ἐ. H_2SO_4 (15 % κατ' ὄγκον) καὶ 25 κ.ἐ. διαλύματος $\text{N}_{10} \text{Br}$ ἐντὸς $\text{N}/1 \text{KBr}$. Μετὰ πάροδον 15, 30, 60 καὶ 120 λεπτῶν προσετέθη περίσσεια διαλύματος KJ , τὸ δὲ ἀποβλήθην ἰώδιον ὠγκομετρήθη διὰ $\text{N}_{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Εἰς οὐδὲν τῶν δειγμάτων παρατηρήθη κατανάλωσις βρωμίου,

β') *Παρουσία NaOH* . 1.0002 γραμ. σταφυλοσακχαροῦ διελύθησαν εἰς 250 κ. ἐ. ὕδατος καὶ ἐκ τοῦ διαλύματος ἐλήφθησαν 5 δείγματα ἕξ 25 κ. ἐ. (0.100 γραμ.) εἰς κωνικὰς φιάλας μετ' ἐσμυρισμένου πώματος. Εἰς ἕκαστον δείγμα προσ-



Σχ. 1.

ετέθησαν 25 κ. ἐ. $\text{N}_{10} \text{NaOH}$ καὶ 25 κ. ἐ. εἰς τὰ δύο πρῶτα ἢ 50 κ. ἐ. εἰς τὰ ἐπόμενα τρία δείγματα $\text{N}_{10} \text{Br}$ ἐντὸς N/KBr . Μετὰ ἀφαιρῶν ἐπὶ 5, 10, 25, 60 καὶ 120 λεπτά εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου, προσετέθη πρὸς δξύνισιν τοῦ ὑγροῦ περίσσεια H_2SO_4 (15 % κατ' ὄγκον) καὶ διάλυμα KJ , τὸ δὲ ἀποβλήθην ἰώδιον ὠγκομετρήθη

διὰ $\text{N}_{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Κατηναλώθησαν ἀντιστοίχως 12.90, 14.35, 17.75, 18.25, 18.55 κ. ἐ. $\text{N}_{10} \text{Br}$ διὰ τὴν δξείδωσιν 0.100 γραμ. σταφυλοσακχαροῦ (πρβλ. Σχ. 1).

γ') *Παρουσία NaHCO_3* . Κατὰ τὸν αὐτὸν ὡς ἄνω τρόπον, 5 δείγματα ἕξ 25 κ. ἐ. διαλύματος σταφυλοσακχαροῦ (0.100 γραμ.) κατέστησαν ἀσθενῶς ἀλκαλικά διὰ προσθήκης 1 γραμ. περίπου χημικῶς καθαροῦ NaHCO_3 καὶ 25 κ. ἐ. ὕδατος καὶ ἀφέθησαν ἐν ἡρεμίᾳ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου μετὰ περισσείας διαλύματος $\text{N}_{10} \text{Br}$ ἐντὸς $\text{N}/1 \text{KBr}$ ἐπὶ 5, 10, 20, 60 καὶ 120 λεπτά. Ἡ περίσσεια τοῦ βρωμίου προσδιορίσθη κατόπιν προσεκτικῆς δξύνισεως τῇ βοηθείᾳ H_2SO_4 (15 % κατ' ὄγκον), διὰ προσθήκης KJ καὶ ὠγκομετρήσεως διὰ $\text{N}_{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Κατηναλώθησαν ἀντιστοίχως 11.55, 13.05, 15.00, 23.75, καὶ 29.55 κ.ἐ. $\text{N}_{10} \text{Br}$ πρὸς δξείδωσιν 0.100 γραμ. σταφυλοσακχαροῦ (Σχ. 1).

δ') *Παρουσία Na_2CO_3* . Εἰς 5 δείγματα ἕξ 25 κ. ἐ. διαλύματος σταφυλο-

σακχάρου (0.100 γραμ.) προσετέθησαν 25 κ. έ. 2N διαλύματος Na_2CO_3 καὶ ἀκριβῶς μετρηθεῖσα ποσότης διαλύματος $\text{N}/_{10}$ Br ἐντὸς $\text{N}/_1$ KBr ἐν περισσεΐα, ἡ δὲ ἐργασία ἐξετελέσθη ὡς ἀνωτέρω. Κατηναλώθησαν 11.85, 12.25, 13.00, 28.55, 38.25 κ. έ. διαλύματος $\text{N}/_1$ Br δι' ἀφαιρῶν τοῦ διαλύματος τοῦ σακχάρου ἐπὶ 5, 10, 20, 30, 60 καὶ 120 λεπτὰ μετὰ τῆς περισσεΐας τοῦ βρωμίου (Σχ. 1).

2) Γαλακτοσάκχαρον.

Ἡ παρακολούθησις τῆς ταχύτητος ὀξειδώσεως τοῦ γαλακτοσακχάρου ἐγένετο κατὰ τὸν αὐτὸν ὡς καὶ προκειμένου περὶ τοῦ σταφυλοσακχάρου τρόπον.

α') Ἐν ὀξίνῳ πεδίῳ οὐδεμία παρατηρήθη ὀξείδωσις τοῦ σακχάρου ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου.

β') Παρουσία NaOH κατηναλώθησαν πρὸς ὀξείδωσιν δειγμάτων ἐκ 0.100 γραμ. γαλακτοσακχάρου ἐντὸς 25 κ. έ. ὕδατος ἐπὶ 5, 10, 20, 30, 60 καὶ 120 λεπτὰ ἀντιστοίχως 6.85, 8.35, 10.95, 14.80, 18.25 καὶ 18.90 κ. έ. $\text{N}/_{10}$ Br (πρβλ. Σχ. 2).

γ') Παρουσία NaHCO_3 κατηναλώθησαν 5.95, 6.85, 8.35, 10.45, 13.65 καὶ 18.80 κ. έ. $\text{N}/_{10}$ Br διὰ τὴν ὀξείδωσιν δειγμάτων ἐκ 0.100 γραμ.

γαλακτοσακχάρου, ἀφαιθέντων μετὰ περισσεΐας βρωμίου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου ἐπὶ 5, 10, 20, 30, 60 καὶ 120 λεπτὰ (Σχ. 2).

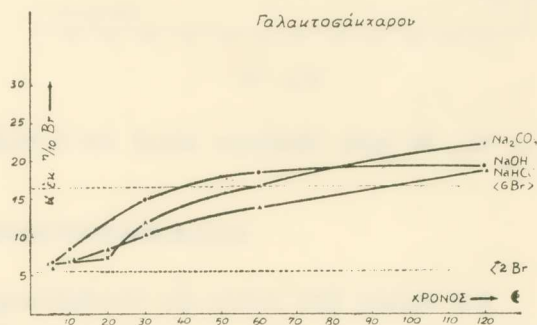
δ) Παρουσία Na_2CO_3 , προστιθεμένου εἰς διάλυμα 0.100 γραμ. γαλακτοσακχάρου, κατηναλώθησαν 6.85, 6.95, 7.25, 12.00, 16.65 καὶ 22.70 κ.έ. $\text{N}/_{10}$ Br πρὸς ὀξείδωσιν αὐτοῦ ἐπὶ 5, 10, 20, 30, 60 καὶ 120 λεπτὰ (Σχ. 2).

3) Ὀπωροσάκχαρον.

Γενικῶς ἠκολούθησαν αἱ αὐταὶ ἀκριβῶς πειραματικαὶ συνθῆκαι ὡς καὶ προκειμένου περὶ τῶν σταφυλοσακχάρου καὶ γαλακτοσακχάρου.

α') Ἐν ὀξίνῳ πεδίῳ οὐδεμία παρατηρήθη ὀξείδωσις τοῦ σακχάρου ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου.

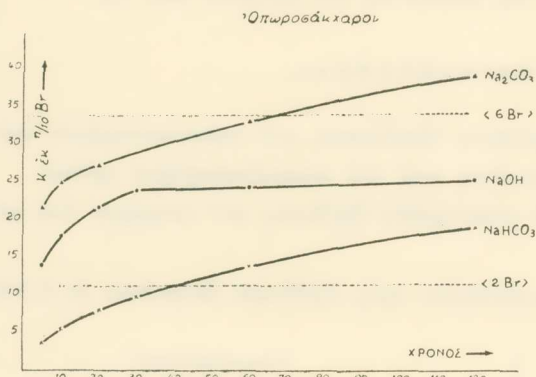
β') Παρουσία NaOH κατηναλώθησαν πρὸς ὀξείδωσιν δειγμάτων ἐκ 0.100



Σχ. 2.

γρμ. όπωροσακχαρόν εντός 25 κ. έ. ύδατος επί 5, 10, 20, 30, 60 και 120 λεπτά αντίστοιχώς 13.35, 17.55, 21.45, 23.55, 24.00 και 25.05 κ. έ. N_{10} Br (πρβλ. Σχ. 3).

γ') Παρουσία $NaHCO_3$ κατηναλώθησαν 3.30, 5.20, 7.85, 9.35, 13.55, και



Σχ. 3.

18.35 κ. έ. N_{10} Br διὰ τήν όξειδωσιν δειγμάτων εκ 0.100 γρμ. όπωροσακχαρόν, άφεθέντων μετά περισσείας βρωμίου εις τήν θερμοκρασίαν τοϋ δοματίου επί 5, 10, 20, 30, 60 και 120 λεπτά (Σχ. 2).

δ') Παρουσία Na_2CO_3 , προστιθεμένου εις διάλυμα 0.100 γρμ. όπωροσακχαρόν, κατηναλώθησαν 21.35, 24.75, 27.05, 28.10, 32.95 και 38.80

κ. έ. N_{10} Br πρὸς όξειδωσιν αϋτοϋ επί 5, 10, 20, 30, 60 και 120 λεπτά (Σχ. 3).

ZUSAMMENFASSUNG

Vor einiger Zeit wurde die Oxydationsgeschwindigkeit einiger einfacher Zucker durch freies Brom in verschiedenen PH-Medien von uns experimental verfolgt und graphisch dargestellt zu dem Zweck, neue volumetrische Bestimmungsmethoden für einfache Zucker auszuarbeiten.

Für die Oxydation wurden Lösungen von $n/10$ Brom in $n/1$ KBr (nach der «Bromometrie nach Manchot») in schwach schwefelsauren Zuckerlösungen oder in Gegenwart von verd. Natronlauge, Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat verwendet. Der Bromüberschuss wurde, nach evtl. Ansäuern der Lösung und Zugabe von KJ, mittels $n/10$ $Na_2S_2O_3$ wie üblich ermittelt. Als einfache Zucker wurden d-Glucose, Lactose und d-Fructose zur Untersuchung herangezogen.

Es wurde festgestellt, dass in schwach alkalischen Medien die Oxydation der Aldosen in der Stufe der Aldonsäuren nicht aufhört, sondern fortschreitet, ja im Laufe der Zeit die Stufen der Zuckersäuren (6 Bromäquivalente) überschreitet, während in schwach sauren Lösungen keine Oxydation bemerkbar wird. Aehnliches Verhalten zeigte auch Fructose. Diese Ergebnisse

gaben uns keinen Anlass zur Fortsetzung unserer Versuche und so wurde unsere Untersuchung aufgegeben.

Vor wenigen Monaten erschien in den «Chemical Abstracts» die Zusammenfassung einer Arbeit von J. G. Schrinkhande und Ram Dev über die Anwendung des Broms in der Bestimmung der Aldosen, worin eine analytische Bestimmungsmethode der Glucose durch Oxydation derselben durch freies Brom beschrieben wird.

Diese neue Methode wird nun von uns durch Veröffentlichung unserer experimentalen Befunde und auf Grund unserer Ergebnisse kritisch bemängelt und als Schlussfolgerung betont, dass das Jod in der volumetrischen Bestimmung der einfachen Zucker von Brom in keiner Weise ersetzt werden kann.