Die genau abgewogene Substanzmenge, ungefähr 0,012—0,04 g, wird in ein Verbrennungsrohr eingeführt, welches in einem Ofen erhitzt werden kann. Das Rohr wird mit Sauerstoff gefüllt, dessen Volum man dadurch ermittelt, dass man den Apparat mittels einer Quecksilberpumpe entleert und den Sauerstoff in ein Messgefäß drückt. Hierauf lässt man den Sauerstoff wieder in das Verbrennungsrohr eintreten, welches man sofort zur Rotglut erhitzt. Ist die Verbrennung nicht vollständig, so kann man mit Hilfe zweier Quecksilberbehälter die Gase durch das Verbrennungsrohr hin- und herstreichen lassen, so dass alles Kohlenoxyd vollständig und rasch zu Kohlendioxyd verbrennt.

Das gesamte Gasvolumen wird nun gemessen, zur Absorption der Kohlensäure in ein mit konzentrierter Kalilauge beschicktes Gefäß geleitet und schliesslich wieder in das Messgefäß zurückgepumpt.

Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt der angewandten Substanz berechnen.

Da man bei dieser Methode nur vom Abmessen der Gasvolumina abhängig ist, so bietet sie manche Vorteile; bei Anwendung einer nur sehr geringen Menge Substanz ist sie ausserordentlich genau, und die Analyse selbst erfordert nur kurze Zeit.

Jedoch ist das Verfahren nur anwendbar zur Verbrennung von Substanzen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und welche im Vakuum nicht merklich flüchtig sind.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über die Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen haben H. Hibbert und J. J. Sudborough¹⁾ gearbeitet. Ihre Untersuchungen ergaben, dass man keine genügenden quantitativen Resultate erhält, wenn man nach der von Tschugajeff angegebenen Methode²⁾ verfährt. Die Kautschukverbindungen sind für Wasser durchlässig, welches alsdann mit Grignard's Reagens unter Bildung von Methan reagiert; ferner absorbiert das Magnesiummethyljodid allmählich atmosphärischen Sauerstoff, und schliesslich wird bei Anwendung von Äthyläther bei geringen Temperaturschwankungen der Dampfdruck wesentlich verändert. Diese Nachteile werden jedoch umgangen, wenn man

1) Journal of the chemical Society **85**, 933.

2) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 444.

statt des gewöhnlichen Äthers trockenen Amyläther benutzt, die Bestimmung in einer Stickstoffatmosphäre ausführt und das Gas in einem Lunge'schen Nitrometer oder in einer Hempel'schen Bürette auffängt.

Zur Darstellung der Magnesiummethyljodid-Lösung wird der Amyläther über Chlorkalzium getrocknet, mehrere Stunden mit metallischem Natrium gekocht, mit etwa 5 cc Magnesiummethyljodid-Lösung behandelt, nochmals mit Natrium gekocht, mehrere Stunden über Phosphorpentoxyd gestellt und schliesslich destilliert.

6,09 g Magnesiumdraht werden zu 100 cc des trockenen Äthers gefügt und 35,5 g Methyljodid, in 20 cc Amyläther gelöst, hinzugegeben. Die Reaktion beginnt bei mässigem Erwärmen und vollzieht sich dann bei gewöhnlicher Temperatur; zum Schluss wird dann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Man filtriert vom Rückstand ab und füllt das Ganze mit Amyläther auf 200 cc auf.

Die Lösung muss gut verschlossen aufbewahrt werden, da sie sonst leicht Feuchtigkeit, Sauerstoff oder Kohlensäure absorbiert.

Zur Bestimmung der Hydroxylradikale verwendet man einen Kolben von ungefähr 200 cc Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch ein Glasrohr, welches durch die eine Bohrung geht, wird der Kolben mit einem Lunge'schen Nitrometer oder einer Hempel'schen Bürette verbunden, während durch die andere Bohrung ein mit einem Glashahn versehenes Rohr geführt ist, welches bis fast auf den Boden des Kolbens reicht, und durch welches Stickstoff eingeleitet werden kann.

In den Kolben bringt man 10—20 cc Amyläther und 0,1—0,25 g der Substanz und in einem Gläschen vorsichtig ungefähr 15 cc der Magnesiummethyljodid-Lösung, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Man verdrängt die Luft durch Stickstoff und lässt den Apparat zur Ausgleichung der Temperatur mehrere Stunden stehen. Man liest Quecksilberhöhe, Temperatur und Druck ab, mischt nun die Lösungen durch kräftiges Schütteln und liest die aufgefangene Gasmenge ab.

Verschiedene Hydroxylverbindungen, auf diese modifizierte Weise bestimmt, lieferten befriedigende Resultate. Bei ketonartigen, tautomeren Körpern jedoch ist das Verfahren nicht anwendbar.

Über die Polyrotation der Zuckerarten hat E. Roux¹⁾ eine ausführliche Arbeit veröffentlicht.

1) Annales de Chimie et de Physique **30**, 422.