stoff und Wasserstoff. Von besonderem Vorteil ist sie auch bei halogenhaltigen Substanzen, da durch die Anwesenheit von Halogen die Resultate nicht beeinträchtigt werden.

Zur Ausführung der Analyse wird die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt und in ein einseitig geschlossenes Verbrennungsrohr eingeführt, welches auf die übliche Weise mit grobem Kupferoxyd gefüllt wird. Eine reduzierte Kupferspirale wird vorgelegt, das Rohr zu einer Spitze ausgezogen und mittels einer Sprengel-Pumpe evakuiert. Man erhitzt nun zunächst die Kupferspirale und führt die Verbrennung dann wie üblich unter schliesslichem Evakuieren aus. Das entwickelte Gas sammelt man über Quecksilber in einem graduierten Zylinder und liest die Temperatur und das Gasvolumen bei Atmosphärendruck ab. Zur Absorption der Kohlensäure behandelt man das Gas mit einer konzentrierten wässerigen Kaliumhydroxydlösung und erfährt so aus der Differenz den Stickstoff, welchen man vor dem Ablesen zweckmäßig in ein kleineres Messgefäß überführt.

In einer späteren Zuschrift¹⁾ weist der Verfasser auf die bereits früher von Klingemann²⁾ veröffentlichte Arbeit hin, welche dieselbe Methode behandelt, und bedauert, von dieser erst jetzt Kenntnis erhalten zu haben. Er sieht jedoch einen Vorteil seines oben beschriebenen Verfahrens darin, dass die Bestimmung sich ohne Anwendung eines komplizierten gasanalytischen Apparates ausführen lässt.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Zur quantitativen Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen beider Alkohole benutzt Julius Meyerfeld³⁾ das von Blank und Finkenbeiner⁴⁾ beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Methylalkohols, welches auf der quantitativ verlaufenden Oxydation des Methylalkohols zu Kohlensäure mittels 2n-Chromsäure und Schwefelsäure beruht; der zur Oxydation erforderliche Sauerstoff wird durch Titration der Chromsäure vor und nach der Verbrennung des Methylalkohols zu Kohlensäure auf jodometrischem Wege mit Natriumthiosulfat ermittelt.

¹⁾ Proceedings of the chem. Society **27**, 309.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **33**, 609 (1894).

³⁾ Chemiker-Zeitung **37**, 649.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 1326; vergl. auch diese Zeitschrift **52**, 56 (1913).

Durch Versuche wurde festgestellt, dass durch das gleiche Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure reiner Äthylalkohol in Essigsäure übergeführt wird, so dass eine Bestimmung beider Alkohole in ihren Gemischen ermöglicht wird.¹⁾ Oxydiert man nämlich ein Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol mit einer abgemessenen Menge 2 n-Chromsäure, so lässt sich durch Feststellung des Titors nach der Oxydation leicht der Gesamtsauerstoff berechnen, welcher zur Umwandlung des Methylalkohols in Kohlensäure einerseits, und zur Überführung des Äthylalkohols in Essigsäure anderseits verbraucht wird.

Weiterhin wird das zu untersuchende Gemisch der beiden Alkohole pyknometrisch bei $15/15^{\circ}$ C. bestimmt und dann der Gehalt an Alkohol aus der Windisch'schen Tabelle abgelesen; hierbei wird angenommen, dass Methyl- und Äthylalkohol genau dasselbe spezifische Gewicht haben, was in Wirklichkeit nicht ganz der Fall ist. Aus folgenden Gleichungen berechnet sich dann der Gehalt an Methylalkohol (x) und Äthylalkohol (y):

$$x = \frac{46 b - 32 a}{37} \quad \text{und} \quad y = \frac{69 a - 46 b}{37},$$

wobei a das Gewicht von absolutem Methylalkohol + absolutem Äthylalkohol in Gramm, b den zur Oxydation verbrauchten Sauerstoff in Gramm bedeutet.

Enthält das Gemisch kein oder nur wenig Wasser, so lässt sich dasselbe sehr genau analysieren; ist aber viel Wasser zugegen, so wird die Methode wegen der verschiedenen Kontraktion von Methylalkohol und Äthylalkohol beim Mischen mit Wasser ungenauer. Es empfiehlt sich für diesen Fall, durch Destillation mit einem guten Dephlegmator ein wasserarmes Gemisch der Alkohole vorher zu bereiten.

Die Oxydation des Alkoholgemisches wird am besten in einem mit einem Trichter bedeckten, etwa 500 ccm fassenden Kolben vorgenommen, welcher vorher mit dem Chromsäuregemisch ausgekocht worden ist. Der Titer der Chromsäure wird durch einen blinden Versuch ermittelt, indem man 50 ccm der etwa doppelt normalen Chromsäurelösung mit 20 ccm derselben reinen konzentrierten Schwefelsäure, die man auch zur Analyse benutzt, einige Zeit zum Kochen erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird auf 1 l aufgefüllt und ein aliquoter Teil (am besten 50 ccm) mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3—4 g Jodkalium versetzt und:

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **44**, 48 (1905).

nach kurzem Umschütteln sogleich mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung titriert.

Die Methode hat den Vorteil, dass sie sich rasch ausführen lässt und keinerlei Apparatur erfordert.

Eine leicht ausführbare quantitative Bestimmungsmethode der Pentosen neben anderen Zuckerarten mit Hilfe des Spektralapparates, welcher die Tollens'sche Phlorogluzin-Salzsäure-Reaktion auf Pentosen¹⁾ zugrunde liegt, ist von E. Pinoff und K. Gude²⁾ ausgearbeitet worden.

Führt man letztere Reaktion nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung aus, so wird die Haltbarkeit der kirschrot gefärbten Lösung eine fast unbegrenzte. Ausserdem zeigt sich hierbei nicht nur ein Absorptionsstreifen rechts von der D-Linie im Gelb, sondern auch im Rot und einer im Blau, deren Entstehung abhängig ist von den angewandten Mengen Pentosen, Phlorogluzin und Salzsäure.

Zur Ausführung der Bestimmung erhitzt man in einem 150 bis 200 *ccm* fassenden Kolben, der mit einem Rückflusskühler oder Steigrohr verbunden ist, 25 *ccm* der wässrigen, möglichst nicht über drei-prozentigen, pentosehaltigen Lösung, nachdem man 25 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19, 50 *ccm* 96-prozentigen Alkohol und 0,6 g Phlorogluzin hinzugefügt hat, auf dem Wasserbad zum Sieden und erhält darin genau eine halbe Stunde. Man kühlt schnell ab, gibt einen Teil der Lösung, vielleicht 20 *ccm*, in ein Hehner'sches Kolorimetergefäss und verdünnt so lange mit Alkohol, bis die Lösung, vor den Spektralapparat gehalten, gerade noch ganz schwach einen, beziehungsweise zwei Absorptionsstreifen erkennen lässt. Multipliziert man den Verdünnungsgrad $+1$, das heisst die Zahl, welche angibt, wie viel mal man die pentosehaltige Lösung nach Beendigung der Reaktion mit Alkohol verdünnen musste, vermehrt um 1, mit $0,0237 \times 4 = 0,0948$, so erhält man die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Menge Pentose. Die Zahl 0,0237 bedeutet die geringste Menge Pentose, in Gramm ausgedrückt, welche mit Hilfe dieser quantitativen Methode noch nachgewiesen werden kann.

Zahlreiche Versuche mit Lösungen, welche ausser Pentose noch Dextrose, Lävulose und Rohrzucker enthielten, ergaben, dass die Bei-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **29**, 1202.

2) Chemiker-Zeitung **37**, 621.