Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffes in mineralischen und organischen Substanzen.

Von

Professor A. P. Lidoff.

Bekanntlich gibt es bis jetzt keine spezielle Methode zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffes.

Gewöhnlich wird die Prüfung auf Wasserstoff gleichzeitig mit derjenigen auf Kohlenstoff ausgeführt. Zu diesem Zwecke mischt man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz mit dem mehrfachen Volumen vorher ausgeglühten Kupferoxydes. Die Mischung wird in ein kleines Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas gebracht, und dann schüttet man noch etwas Kupferoxyd darüber. Auf das Probierröhrchen setzt man einen guten, ein Gasentbindungsröhrchen tragenden Stopfen und erhitzt dann die Mischung zum Glühen. Wenn das entwickelte Gas in Barytlösung einen weissen Niederschlag hervorruft, so erkennt man, dass die Substanz Kohlenstoff enthält. Wenn man beobachtet, dass sich im Probierröhrchen oder in dem Gasentbindungsröhrchen Wassertropfen kondensieren, so kann man daraus schliessen, dass die Substanz auch Wasserstoff enthält.

Auf dasselbe Prinzip gründet sich auch die jetzt viel angewandte Methode der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes. Zuerst von Lavoisier vorgeschlagen, hat sie durch Gay-Lussac, Thénard, Berzelius, Liebig, Blau, Hess und Dennstedt sehr sinnreiche Verbesserungen und Vereinfachungen erfahren und jetzt eine hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht.

Nichtsdestoweniger wird auch jetzt noch die Elementaranalyse organischer Substanzen als eine der schwierigsten Arbeitsmethoden angesehen, denn um richtige und bei wiederholten Analysen immer gleiche

Ergebnisse zu erhalten, ist es unbedingt nötig, die kleinsten Einzelheiten der Ausführung streng und peinlich zu beachten. Dazu kommt noch, dass die Elementaranalyse zwar in den Händen eines erfahrenen und gewandten Chemikers sehr genaue und zuverlässige Ergebnisse liefert, nicht aber in den Händen von Anfängern, bei denen sehr oft grosse Fehler vorkommen. Die unten angeführten Daten beweisen, in welchen Grenzen sich die gewöhnlichen Fehler der Wasserstoffbestimmung im Mittel bewegen. Im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, Jahrgang 1905, wurden 46 Elementaranalysen organischer Substanzen veröffentlicht. 42 Wasserstoffbestimmungen lieferten höhere Zahlen, als es die Theorie verlangt, und zwar betrug der Fehler im Mittel $+0,1\%$. 4 Bestimmungen ergaben weniger, und zwar betrug der Fehler im Mittel $-0,47\%$ (Maximum $-0,69\%$, Minimum $-0,01\%$). Im Bulletin de la Société chimique de Paris, 1893, II, wurden 64 Analysen organischer Substanzen veröffentlicht. 63 davon lieferten bei der Wasserstoffbestimmung zu hohe Resultate; im Mittel betrug der Fehler $+0,2\%$ (Maximum $+0,5\%$, Minimum $+0,02\%$) und eine ein zu niedriges Resultat.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1890, II, sah ich die ersten 88 Elementaranalysen organischer Substanzen durch. 81 davon lieferten bei der Wasserstoffbestimmung ein zu hohes Resultat; der Fehler betrug im Mittel $+0,29\%$ (Maximum $+0,77\%$). 7 Analysen gaben ein zu niedriges Resultat; der Fehler betrug im Mittel $-0,22\%$ (Minimum $-0,02\%$).

Man kann danach annehmen, dass die gewöhnliche Fehlergrenze etwa $0,3\%$ beträgt, und dass der Fehler meist in positiver Richtung liegt.

Im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, Jahrgang 1905, Seite 940, sowie in der Zeitschrift »Azetylen in Wissenschaft und Industrie«, 1905, Seite 128, veröffentlichte ich in Gemeinschaft mit M. J. Kuznezoff eine Arbeit: »Das Verhalten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu glühendem Magnesium«. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung auf glühendes Magnesium fast quantitativ gespalten werden, indem der Kohlenstoff vom Magnesium gebunden und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Später hatte ich Gelegenheit, diese Beobachtung auch auf gasförmige anorganische Wasserstoffverbindungen auszudehnen, und zwar auf Ammoniak, Salzsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. Es ergab

sich, dass sich diese Verbindungen ganz analog den Kohlenwasserstoffen verhalten.

Auf Grund dieser Beobachtung lag es nahe, zu prüfen, ob nicht bloss gasförmige, sondern auch flüssige und feste Substanzen sich in dieser Hinsicht ebenso verhalten.

Die ersten ausgeführten Proben haben dies bestätigt und ergaben, dass bei Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaassregeln das Glühen der Substanzen mit metallischem Magnesium eine einfache, rasche und zuverlässige Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Wasserstoffes in den meisten gasförmigen, flüssigen und festen mineralischen und organischen Substanzen darstellt. Die Arbeit lässt sich am zweckmässigsten mit dem bekannten Gasvolumeter von Lunge ausführen. Das Glühen führt man in dickwandigen Probirröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase von 120 bis 130 *mm* Länge und mit mehr als 7 bis 9 *mm* lichter Weite aus. In einem solchen Röhrchen nehmen 2 bis $2\frac{1}{2}$ *g* pulverförmiges Magnesium eine Höhe von 90 bis 100 *mm* ein. Das zu diesem Zwecke anzuwendende Magnesium muss unbedingt vorher in einem Strome trockenen und chemisch reinen Wasserstoffes geglüht werden. Diese Vorsichtsmaassregel ist notwendig, weil wiederholte Versuche mit verschiedenen Sorten käuflichen Magnesiums gezeigt haben, dass das pulverförmige Magnesium immer eine grössere oder kleinere Menge wahrscheinlich mechanisch eingeschlossenen Wassers enthält, welches beim Glühen im Wasserstoffstrome durch das Magnesium zersetzt wird. Gewöhnlich entwickelt 1 *g* des vorher nicht geglühten Magnesiums 5 bis 10 *cc* Wasserstoff, reduziert auf 0° und 760 *mm* Barometerstand. Nach dem Glühen dagegen entwickelte dieselbe Menge nicht mehr als 0,2 bis 1 *cc*.

Wenn die Substanz 3 bis 7 Gewichtsprocente Wasserstoff enthält, verwendet man für die Analyse genau 100 *mg*. In diesem Falle erhält man nach dem Umrechnen des gefundenen Volumens auf Gewicht die Menge des Wasserstoffes in Milligrammen und Prozenten. Enthält die Substanz 7 bis 10 Gewichtsprocente Wasserstoff, so verwendet man genau 50 *mg*, enthält sie 10 bis 15 Gewichtsprocente und mehr, 25 *mg*; enthält sie nur bis zu 3 $\frac{0}{10}$, so verwendet man 200 bis 500 *mg*. Die abgewogene Menge Substanz wird in einer kleinen gläsernen Reibschale mit 0,6 bis 1 *g* Magnesium vermischt und zerrieben. Die Mischung bringt man in ein vorher sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Probirröhrchen. Bei sauerstoffreichen Substanzen muss man vorsichtig sein

und die Mischung mit einer grösseren Menge Magnesium vornehmen (etwa auf 100 *mg* Substanz 1000 *mg* Magnesium), da anderenfalls (zum Beispiel, wenn man 0,5 bis 1 *g* Weinsäure mit 0,5 bis 1 *g* Magnesium mischt) sich wegen der Verbrennung des Magnesiums auf Kosten des gebundenen Sauerstoffes die Temperatur so steigert, dass explosionsartige Verpuffungen und Zertrümmerungen des Röhrchens erfolgen. Das Gläschen, in welchem die Substanz abgewogen worden ist, sowie auch die Reibschale werden einigemal mit pulverigem ausgeglühtem Magnesium nachgespült, und dieses Magnesium wird ebenfalls in das Probierröhrchen geschüttet. Wenn die Mischung weniger als 80 *mm* der Höhe des Röhrchens einnimmt, schüttet man noch eine Schicht Magnesium auf, bis die genannte Grenze erreicht ist. Oben über das Magnesium bringt man eine kleine Spirale aus Aluminiumblech, setzt dann den Pfropfen mit dem Gasentbindungsröhrchen auf und stellt nun mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches die Verbindung mit dem zur Messung des entwickelten Gases dienenden Rohr des Gasvolumeters her. Da infolgedessen im Innern des Apparates ein kleiner Überdruck eintritt (0,2 bis 0,4 *cc*), so lässt man die entsprechende Menge Luft aus dem Apparate austreten. Dann wird der Apparat geprüft, ob er hermetisch schliesst. Zu diesem Zwecke senkt man das Druckrohr auf 300 bis 400 *mm*, wodurch im Innern des Apparates eine kleine Luftverdünnung eintritt. Wenn 10 bis 15 Minuten, nachdem man das Druckrohr wieder gehoben hat, der Stand des Quecksilbers wie vorher genau unter dem Hahn bleibt, so ist der Beweis erbracht, dass Luft nicht in den Apparat eindringen kann, der Apparat also hermetisch dicht ist. Ehe man das Probierröhrchen glüht, stellt man wieder eine kleine Verdünnung von ungefähr 100 *mm* her und fängt dann damit an, die obere Schicht des Magnesiums zu glühen. Ist dieselbe rotglühend (wegen der Abscheidung des Siliziums, welches das Magnesium aus der Kieselsäure reduziert, wird das Röhrchen schwarz), dann schreitet man sehr langsam mit dem Glühen fort, bis zu der Stelle, wo sich die Mischung des Magnesiums mit der zu analysierenden Substanz befindet.¹⁾ Es versteht sich von selbst, dass man in dem Masse, wie die Wasserstoffentwicklung fortschreitet, das Druckrohr mehr und mehr senkt, um im Innern des Apparates stets eine kleine Verdünnung zu erhalten. Keinenfalls darf man die Mischung von Anfang an erhitzen; es ist

¹⁾ Wie Versuche gezeigt haben, wird das Glühen am besten mittels eines kleinen elektrischen Ofchens ausgeführt.

wichtig, dass im vorderen Ende des Röhrchens immer eine Schicht glühenden metallischen Magnesiums vorhanden ist. In dieser Schicht werden die Dämpfe des Wassers, der Kohlenwasserstoffe und anderer flüchtiger Wasserstoffverbindungen unter Abscheidung des freien Wasserstoffes zersetzt.

Wie die erhaltenen Resultate beweisen, liefert die Methode, wenn auch nicht immer, so doch meistens gut übereinstimmende und genaue Resultate. Im Vergleich mit der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse organischer Substanzen hat das Verfahren den nicht unbedeutenden Vorzug der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung. Im ganzen wurden mehr als 40 Wasserstoffbestimmungen mit Materialien gemacht, deren wichtigere Konstanten kontrolliert wurden, und welche meistens von Kahlbaum bezogen waren. Alle Angaben sind auf 100 mg Substanz berechnet.

I. Mineralische Substanzen.

1. Ammoniumchlorid NH_4Cl .

	In mg und ‰
Berechnet 83,4 cc bei 760 mm und 0° . .	7,47
Gefunden 80,8 „ „ 760 „ „ 0° . .	7,23
	— 0,24 ‰.

2. Mohr'sches Salz in kleinen Kristallen

	In mg und ‰
Berechnet 55,8 cc bei 760 mm und 0° . .	5,10
Gefunden 63,2 „ „ 760 „ „ 0° . .	5,65
	+ 0,55 ‰.

Unter der Annahme, dass die kleinen Kristalle ausser Kristallwasser auch etwas hygroskopisches Wasser enthalten, kann man die erhaltenen Resultate nicht schlecht nennen.

3. Mononatriumkarbonat NaHCO_3 .

α	In mg und ‰
Berechnet 13,3 cc bei 760 mm und 0° . .	1,19
Gefunden 15,9 „ „ 760 „ „ 0° . .	1,42
	+ 0,23 ‰.
β .	In mg und ‰
Berechnet 13,3 cc bei 760 mm und 0° . .	1,19
Gefunden 12,1 „ „ 760 „ „ 0° . .	1,08
	— 0,11 ‰.

In diesem Falle entweicht mit dem Wasserstoff eine kleine Menge Kohlenoxydes, welches zu Kohlensäure verbrennt und so aus dem Volumen des Wasserstoffes entfernt wird.

4. Ausgeglühtes Natriumchlorid NaCl .

	In mg und ‰
Berechnet 0,0 cc bei 760 mm und 0° . .	0,0
Gefunden 0,5 « « 760 « « 0° . .	0,04
	<hr/> + 0,04 ‰.

5. Kalialaun $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{ aq.}$

$\alpha.$	In mg und ‰
Berechnet 55,8 cc bei 760 mm und 0° . .	5,00
Gefunden 57,7 « « 760 « « 0° . .	5,16
	<hr/> + 0,16 ‰.

$\beta.$	In mg und ‰
Berechnet 55,8 cc bei 760 mm und 0° . .	5,00
Gefunden 56,0 « « 760 « « 0° . .	5,01
	<hr/> + 0,01 ‰.

6. Borsäure H_3BO_3 .	In mg und ‰
Berechnet 53,9 cc bei 760 mm und 0° . .	4,83
Gefunden 63,8 « « 760 « « 0° . .	5,71
	<hr/> + 0,88 ‰.

Es wurde beobachtet, dass sich in diesem Falle neben dem Wasserstoff schwere weisse Dämpfe bildeten. Da der Versuch gezeigt hatte, dass die Borsäure nur 0,08 ‰ hygroskopisches Wasser enthielt, so kann man die Vermehrung des Volumens nicht dem Wasser zuschreiben. Vielleicht bildet sich unter diesen Versuchsbedingungen Borwasserstoffsäure B_3H , welche der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H analog sein soll.

7. Hexachlorkohlenstoff C_2Cl_6 .

	In mg und ‰
Berechnet 0,0 cc bei 760 mm und 0° . .	0,0
Gefunden 2,1 « « 760 « « 0° . .	0,18
	<hr/> + 0,18 ‰.

8. Schwefelsaures Hydrazin $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 68,8 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	6,17
Gefunden 64,2 < < 760 < < 0° . .	5,75
	<hr/> — 0,42 $\%$.

9. Rhodanammonium NH_4CNS .

	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 58,7 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	5,26
Gefunden 60,6 < < 760 < < 0° . .	5,42
	<hr/> + 0,16 $\%$.

10. Cyannickel $\text{Ni}(\text{CN})_2 + x \text{aq.}$

Nach den Angaben der Literatur ist der Wassergehalt des Cyannickels unbekannt oder wird zu $1\frac{1}{2} \text{ aq.}$ angegeben. Das Salz wurde im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$\alpha.$	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet für $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2 \text{ aq.}$ 30,4 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0°	2,73
Berechnet für $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$ 24,3 < < 760 < < 0°	2,18
Gefunden	33,2 < < 760 < < 0° 2,97
	gegen die erste Formel + 0,24 $\%$
	gegen die zweite Formel + 0,79 $\%$.

$\beta.$	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet für $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2 \text{ aq.}$ 30,5 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0°	2,73
Berechnet für $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$ 24,3 < < 760 < < 0°	2,18
Gefunden	28,7 < < 760 < < 0° 2,49
	gegen die erste Formel — 0,24 $\%$
	gegen die zweite Formel + 0,31 $\%$.

Auf diese Zahlen gestützt, kann man sagen, dass das Cyannickel 2 Moleküle Kristallwasser enthält.

11. Ein Tropfen Wasser H_2O .

Unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und den Dimensionen der Büettenöffnung wiegt ein Tropfen Wasser aus einer (in $\frac{1}{5} \text{ cc}$ geteilten) 25 *cc* enthaltenden Bürette 40 bis 50 *mg*.

a) Bürette mit kleiner Öffnung.

Ein Tropfen Wasser wog im Mittel von 5 Wägungen 41,1 mg. Man liess einen Tropfen Wasser genau auf den Boden des ganz trockenen Röhrchens fließen und gab dann, wie gewöhnlich, eine Schicht von 10 bis 11 cc ausgeglühten Magnesiums in das Röhrchen.

		In mg
Berechnet für 41,1 mg Wasser	51,0 cc bei 760 mm und 0°	4,56
Gefunden	54,6 « « 760 « « 0°	4,89
		<hr/> + 0,33 mg.

b) Bürette mit grösserer Öffnung.

Ein Tropfen Wasser hatte im Mittel von 5 Wägungen ein Gewicht von 46,8 mg.

		In mg
Berechnet für 46,8 mg Wasser	58,1 cc bei 760 mm und 0°	5,20
Gefunden	61,0 « « 760 « « 0°	5,46
		<hr/> + 0,26 mg.

II. Organische Substanzen.

12. Paraformaldehyd CH_2O . In mg und %

Berechnet	74,4 cc bei 760 mm und 0°	. 6,66
Gefunden	71,3 « « 760 « « 0°	. 6,38
		<hr/> — 0,28 %.

13. Saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (Gewöhnlicher Zucker).

		In mg und %
Berechnet	71,8 cc bei 760 mm und 0°	. 6,43
Gefunden	72,5 « « 760 « « 0°	. 6,49
		<hr/> + 0,06 %.

14. Weizenstärke $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. In mg und %

Berechnet	68,9 cc bei 760 mm und 0°	. 6,17
Gefunden	71,0 « « 760 « « 0°	. 6,35
		<hr/> + 0,18 %.

15. Essigsäures Silber $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

		In mg und %
Berechnet	20,1 cc bei 760 mm und 0°	. 1,80
Gefunden	23,3 « « 760 « « 0°	. 2,08
		<hr/> + 0,28 %.

16. Saures weinsaures Kalium $C_4H_5KO_6$.

	In <i>mg</i> und ‰
Berechnet 29,7 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	2,66
Gefunden 34,3 « « 760 « « 0° . .	3,07
	<hr/> + 0,41 ‰.

17. Weinsäure $C_4H_6O_6$. In *mg* und ‰

Berechnet 44,6 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	4,00
Gefunden 45,8 « « 760 « « 0° . .	4,10
	<hr/> + 0,10 ‰.

18. Brechweinstein $C_4H_4K(SbO)O_6 + \frac{1}{2} \text{ aq.}$

	In <i>mg</i> und ‰
Berechnet 16,8 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	1,51
Gefunden 20,9 « « 760 « « 0° . .	1,87
	<hr/> + 0,36 ‰.

19. Salizylsaures Natrium $C_6H_4OHCOONa + \text{aq.}$

	In <i>mg</i> und ‰
Berechnet 43,9 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	3,93
Gefunden 46,8 « « 760 « « 0° . .	4,09
	<hr/> + 0,16 ‰.

Viel schlechtere Resultate erhält man bei der Bestimmung des Wasserstoffes in Fettsäuren und stickstoffhaltigen Substanzen.

20. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

$\alpha.$	In <i>mg</i> und ‰
Berechnet 139,6 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	12,5
Gefunden 116,5 « « 760 « « 0° . .	10,4
	<hr/> — 2,1 ‰.

$\beta.$	In <i>mg</i> und ‰
Berechnet 139,6 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	12,50
Gefunden 122,7 « « 760 « « 0° . .	10,98
	<hr/> — 1,52 ‰.

$\gamma.$	In <i>mg</i> und ‰
Berechnet 139,6 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0° . .	12,50
Gefunden 115,6 « « 760 « « 0° . .	10,35
	<hr/> — 2,15 ‰.

Im Mittel von 3 Bestimmungen wurde weniger gefunden

$$\frac{(2,15 + 1,52 + 2,10)}{3} = 1,92 \text{ } \%$$

Der abgeschiedene Wasserstoff brennt mit leuchtender Flamme; er enthält ohne Zweifel Kohlenwasserstoffe. Es kann aber auch sein, dass sich dies Verhalten durch die Beobachtung von Hebert¹⁾ erklären lässt, dessen Versuche zeigen, dass beim Glühen der hohen Glieder homologer Fettsäuren der Essigsäurereihe mit metallischem Natrium, Magnesium, Aluminium und Zink bis 350° C. sich Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe von sehr hohem Molekulargewicht (bis 22 Kohlenstoffatome im Molekül) bilden.

18. Orthotoluidin $C_6H_4CH_3 \cdot NH_2$.

α .	In mg und %
Berechnet 93,9 cc bei 760 mm und 0° . .	8,41
Gefunden 78,8 < < 760 < < 0° . .	7,04
	<hr/> — 1,37 %.

β .	In mg und %
Berechnet 93,9 cc bei 760 mm und 0° . .	8,41
Gefunden 73,9 < < 760 < < 0° . .	6,62
	<hr/> — 1,79 %.

19. Paratoluidin $C_6H_4CH_3 \cdot NH_2$.

α .	In mg und %
Berechnet 93,9 cc bei 760 mm und 0° . .	8,41
Gefunden 88,9 < < 760 < < 0° . .	7,96
	<hr/> — 0,45 %.

β .	In mg und %
Berechnet 93,9 cc bei 760 mm und 0° . .	8,41
Gefunden 92,7 < < 760 < < 0° . .	8,30
	<hr/> — 0,11 %.

Während die Ergebnisse bei der Untersuchung des festen Paratoluidins ganz befriedigend sind, weichen die bei der Untersuchung flüssigen Orthotoluidins erhaltenen sehr von der Theorie ab.

Dies erklärt sich wohl durch die grössere Flüchtigkeit des Orthotoluidins, es kann aber auch sein, dass der eine, neunte oder Imid-

1) Bull. de la soc. chim. de Paris 1905, S. 316.

wasserstoff unter den vorliegenden Bedingungen nicht vom Stickstoff getrennt wird, wenn die Amidogruppe in der Orthostelle steht.

Der freie Imidwasserstoff oder das Diimid, N_2H_2 , ein inertes Gas von höherem spezifischem Gewicht als Stickstoff, in welchem der Wasserstoff fest gebunden ist, und welches durch Verbrennung mit Sauerstoff oder Kupferoxyd nicht zersetzt werden kann, wird von glühendem Magnesium wie Stickstoff selbst leicht absorbiert.¹⁾

20. Koffein $C_8H_{10}N_4O_2$.

α .	In mg und %
Berechnet 57,5 cc bei 760 mm und 0° . .	5,15
Gefunden 47,9 < < 760 < < 0° . .	4,31
	<hr/> — 0,84 %.
β .	In mg und %
Berechnet 57,5 cc bei 760 mm und 0° . .	5,15
Gefunden 44,0 < < 760 < < 0° . .	3,94
	<hr/> — 1,21 %.

Da das käufliche Koffein gewöhnlich eine Mischung des hydratischen und des wasserfreien Alkaloids ist, so sind die gefundenen Resultate in Wirklichkeit noch schlechter. In solchen stickstoffreichen Verbindungen kann die Bestimmung des Wasserstoffes nach dieser Methode nicht ausgeführt werden.

21. Azetamid $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$.

α .	In mg und %
Berechnet 94,5 cc bei 760 mm und 0° . .	8,47
Gefunden 75,9 < < 760 < < 0° . .	6,79
	<hr/> — 1,68 %.
β .	In mg und %
Berechnet 94,5 cc bei 760 mm und 0° . .	8,47
Gefunden 76,3 < < 760 < < 0° . .	6,83
	<hr/> — 1,64 %.

Es ist interessant, dass in diesem Falle immer genau um $\frac{1}{5}$ Wasserstoff zu wenig gefunden wurde. Auch in diesem Falle kann man annehmen, dass der fünfte Teil des Wasserstoffes (genau 1,41 %) der Imidwasserstoff ist, welcher vom Magnesium gebunden und auf diese Weise nicht in Freiheit gesetzt wird.

¹⁾ Physik. Chem. Zentralblatt 1906, 3, No. 15, S. 462.

21. Oxalsaures Ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{aq.}$ $\alpha.$ In *mg* und $\%$ Berechnet 78,6 *cc* bei 760 *mm* und 0^0 . . 7,04Gefunden 80,1 « « 760 « « 0^0 . . 7,17

+ 0,13 $\%$. $\beta.$ In *mg* und $\%$ Berechnet 78,6 *cc* bei 760 *mm* und 0^0 . . 7,04Gefunden 83,8 « « 760 « « 0^0 . . 7,50

+ 0,46 $\%$.22. Ameisensaures Ammonium NH_4HCO_2 .In *mg* und $\%$ Berechnet 105,3 *cc* bei 760 *mm* und 0^0 . . 9,43Gefunden 97,6 « « 760 « « 0^0 . . 8,74

— 0,69 $\%$.23. Maleinsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. In *mg* und $\%$ Berechnet 38,4 *cc* bei 760 *mm* und 0^0 . . 3,44Gefunden 39,2 « « 760 « « 0^0 . . 3,51

+ 0,07 $\%$.24. Kampfer $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. In *mg* und $\%$ Berechnet 117,6 *cc* bei 760 *mm* und 0^0 . . 10,53Gefunden 122,8 « « 760 « « 0^0 . . 10,99

+ 0,46 $\%$.25. Nitronaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NO}_2$.In *mg* und $\%$ Berechnet 45,1 *cc* bei 760 *mm* und 0^0 . . 4,04Gefunden 43,4 « « 760 « « 0^0 . . 3,88

— 0,16 $\%$.26. Metanitroanilin $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{NH}_2$. $\alpha.$ In *mg* und $\%$ Berechnet 48,6 *cc* bei 760 *mm* und 0^0 . . 4,34Gefunden 51,8 « « 760 « « 0^0 . . 4,63

+ 0,29 $\%$.

β .	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 48,6 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0^0 . .	4,34
Gefunden 53,6 « « 760 « « 0^0 . .	4,79
	<hr/> + 0,45 $\%$.

27. Paranitroanilin $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$.

	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 48,6 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0^0 . .	4,34
Gefunden 50,1 « « 760 « « 0^0 . .	4,48
	<hr/> + 0,14 $\%$.

28. Jodoform CHJ_3 .

Für die Analyse wurden 1000 *mg* verwandt, und die gefundenen Zahlen wurden auf 100 *mg* umgerechnet.

	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 2,8 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0^0 . .	0,25
Gefunden 3,1 « « 760 « « 0^0 . .	0,28
	<hr/> + 0,03 $\%$.

29. Isatin $C_8H_5O_2N$.

	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 37,9 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0^0 . .	3,40
Gefunden 41,5 « « 760 « « 0^0 . .	3,71
	<hr/> + 0,31 $\%$.

30. Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 42,5 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0^0 . .	3,81
Gefunden 45,7 « « 760 « « 0^0 . .	4,09
	<hr/> + 0,28 $\%$.

31. Thio-Indigo oder roter Indigo $C_{16}H_{10}N_2S_2$.

α .	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 37,9 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0^0 . .	3,40
Gefunden 39,0 « « 760 « « 0^0 . .	3,49
	<hr/> + 0,09 $\%$.

 β .

	In <i>mg</i> und $\%$
Berechnet 37,9 <i>cc</i> bei 760 <i>mm</i> und 0^0 . .	3,40
Gefunden 36,0 « « 760 « « 0^0 . .	3,22
	<hr/> — 0,18 $\%$.

Überschaut man die gefundenen Zahlen, so kann man feststellen, dass der Fehler bei den 13 Bestimmungen in mineralischen Substanzen (abgesehen vom Wasser) im Mittel $= 0,26 \%$ ist (das Maximum ist in einem Falle $0,88 \%$, das Minimum ist $0,01 \%$). Bei den 33 Bestimmungen des Wasserstoffes in verschiedenen organischen Substanzen war in 17 Fällen der Fehler positiv, in 16 negativ, das heisst es wurde weniger Wasserstoff gefunden als die Theorie verlangt. Im Mittel aller 33 Bestimmungen beträgt der Fehler $0,65 \%$.

Schliesst man aber die bei Fettsäuren und stickstoffhaltigen Substanzen (Azetamid, Orthotoluidin und Koffein), für welche diese Methode wenigstens in der beschriebenen einfachsten Form nicht anwendbar ist, erhaltenen Zahlen aus, so ergibt sich der mittlere Fehler aus 24 Bestimmungen zu $0,256 \%$ (Maximum $0,69 \%$, Minimum $0,03 \%$.)

Die Methode ist gewiss weiterer Verbesserungen fähig, wodurch die Fehlergrenzen noch herabgesetzt werden können.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure.

Von

Gunner Jørgensen.

Hierzu Tafel I.

In meinem Aufsatz »Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat und als Ammoniumphosphomolybdat«¹⁾ habe ich kürzlich angegeben, dass ich viele Versuche über die Verwendung des Molybdänniederschlags zur direkten Bestimmung der Phosphorsäure ausgeführt habe, und daneben habe ich die nach dem Glühen des Molybdänniederschlags gefundenen Hauptergebnisse angeführt, jedoch ohne eine detaillierte Angabe über die Einzelbestimmungen mitzuteilen, was dadurch begründet ist, dass ich diese Methode für minder genau als die Molybdän-Magnesiummethode halte.

¹⁾ Det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, kgl. Hof-Boghandler Andr. Fr. Høst & Søn, Kopenhagen.