Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia.

Von

W. Kubel*).

I. Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia in ammoniakhaltigem Wasser.

Nach den Versuchen von Fresenius**) wurde bisher angenommen, dass in 54 CC. Mutterlauge (u. Waschwasser) von der gefällten phosphorsauren Ammon-Magnesia soviel derselben gelöst sei, dass diese Menge 0,001 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia entspreche und nach dieser Annahme bei der Bestimmung der Phosphorsäure die nöthige Correction angebracht.

Bei vergleichenden Untersuchungen über die gewichtsanalytische und maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure habe ich die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia nochmals bestimmt und bin zu Resultaten gelangt, welche mit obiger Annahme von der Löslichkeit nicht übereinstimmen, sondern nach denen angenommen werden muss, dass die phosphorsaure Ammon-Magnesia sich in Wasser, welches $\frac{1}{4}$ Volumen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. Gew. und nur noch Salmiak enthält, nicht löst, oder doch nur in solch geringer Menge, dass die Löslichkeit gänzlich zu vernachlässigen ist, die frühere Correction daher fortfallen muss.

Fresenius bestimmte die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia durch Lösen des gut ausgewaschenen Niederschlages (bis Silber-salzlösung in dem angesäuerten Filtrat keine Trübung hervorruft) in Säure, Fälln mit Ammoniak, Abfiltriren der Mutterlauge nach etwa 12 Stunden, Eindampfen einer gemessenen Menge derselben und Wägen des Rückstandes nach Verjagung der Ammonsalze. Der bleibende Rückstand ist als phosphorsaure Magnesia in Rechnung gebracht.

Bei den von mir angestellten Versuchen wurde ähnlich verfahren, nur wurde das Hauptgewicht auf die Nachweisung der Phosphorsäure in

*) Eine Arbeit über denselben Gegenstand von Hrn. Assistenten Kissel findet sich in den in diesem Hefte enthaltenen Mittheilungen aus meinem Laboratorium. R. F.

**) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 55. S. 111. Fresenius Anleitung zur quantitat. chem. Analyse, 5. Auflage, S. 937.

dem Rückstande gelegt, da sich sehr bald herausstellte, dass die Menge desselben (nach dem Glühen) verschieden war, bei gleichem Volumen der Mutterlauge, je nachdem die stets gleiche Menge des Niederschlages in mehr oder weniger angesäuertem Wasser gelöst war. Die Nachweisung der Phosphorsäure geschah in dem Verdampfungsrückstande der Mutterlauge entweder nach Verjagung der vorhandenen Ammonsalze durch Glühen, oder bei Vorhandensein derselben; jedes Mal wurde der Rückstand zur Umwandlung der entstandenen Pyrophosphorsäure längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure, meist im Wasserbade, erhitzt. Die so erhaltene Lösung des Rückstandes setzte ich zu einer nach Fresenius bereiteten erwärmten Molybdänlösung und fügte, wenn nach längerem Erwärmen keine, oder nur schwache Reaction sich zeigte, zur Controle eine sehr verdünnte Lösung von pyrophosphorsaurer Magnesia in Salpetersäure, die ebenfalls längere Zeit erwärmt war, hinzu.

Ein gut ausgewaschener Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, der etwa 0,320 Gr. pyrophosphorsaure Magnesia geben musste, wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt und durch Ammoniakflüssigkeit die phosphorsaure Ammon-Magnesia wieder gefällt. 200 CC. des Filtrats gaben 0,008 Gr. Glührückstand, dessen Lösung in Salpetersäure keine Reaction auf Phosphorsäure gab. Von einer Lösung von 0,004 Gr. pyrophosphorsaurer Magnesia genügte eine sehr geringe Menge, um die Phosphorsäurereaction hervorzurufen.

200 CC. eines Filtrates von zwei anderen Niederschlägen gaben 0,013 Gr. Glührückstand; bei der Prüfung desselben auf Phosphorsäure färbte sich die Molybdänlösung schwach gelblich.

870 CC. Filtrat verschiedener zweimal gefällter Niederschläge gaben einen Rückstand, welcher nach dem Glühen und wiederholtem Behandeln mit Salpetersäure eine nur äusserst schwache Reaction auf Phosphorsäure gab. Eine verdünnte Lösung von phosphorsauerm Natron, welche 0,001 Gr. Phosphorsäure enthielt, veranlasste weit stärkere Reaction. Nach Fresenius hätten in dem Glührückstand 0,010 Gr. Phosphorsäure enthalten sein müssen.

Der Rückstand von 210 CC. eines anderen Filtrats wurde, ohne die Ammonsalze vorher zu verjagen, auf Phosphorsäure geprüft, jedoch ohne Erfolg. Alle Filtrate von der zum zweiten Male gefällten phosphorsauren Ammon-Magnesia gaben, obgleich die ersten Niederschläge sehr sorgfältig ausgewaschen waren, Silberlösung im Waschwasser nach dem Ansäuern durchaus keine Trübung verursachte, mehr oder weniger starke Reactionen auf Magnesia durch Zusatz einer Lösung von phosphorsauerm Natron und häufig, wenn auch nur schwache Reaction auf Schwefelsäure.

War der erste Niederschlag in Salpetersäure gelöst, so liessen sich im Filtrat der zweiten Fällung nur sehr selten geringe Spuren von Chloriden nachweisen.

Der beim Eindampfen des Filtrats bleibende Rückstand ist daher nach dem Glühen im Wesentlichen Magnesia mit Spuren von Schwefelsäure.

Schliesslich wurde noch folgender Versuch angestellt. War die Annahme von Fresenius richtig, blieben also in 54 CC. ammoniakhaltigem Wasser 0,0022 Gr. wasserhaltige phosphorsaure Ammon-Magnesia, entsprechend 0,001 Gr. pyrophosphorsaurer Magnesia in Lösung, so durfte in einer Lösung von 0,040 Gr. wasserhaltiger phosphorsaurer Ammon-Magnesia in Salzsäure, mit Wasser und schliesslich 250 CC. Ammoniakflüssigkeit zum Liter verdünnt, keine Ausscheidung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia entstehen. Aus einer so dargestellten, anfangs vollkommen klaren Lösung schied sich schon nach kaum einer Stunde phosphorsaure Ammon-Magnesia ab, deren Menge sich nach 12 Stunden beträchtlich vermehrt hatte. Nach 48stündigem Stehen wurde abfiltrirt; das Filtrat verdampft, gab einen Glührückstand von 0,008 Gr., welcher annähernd eine solch starke Reaction auf Phosphorsäure gab, wie eine Lösung von 0,003 Gr. pyrophosphorsaurer Magnesia in Salpetersäure.

Die zu diesem Versuche benutzte (2mal gefällte) phosphorsaure Ammon-Magnesia hatte die richtige Zusammensetzung $\text{AmMgPO}_4 + 6 \text{ aq.}$, 0,222 Gr. derselben hinterliessen 0,101 Gr. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (statt 0,1006 Gr.)

II. Zusammensetzung des Niederschlages, welcher in einer ammoniakalischen Phosphorsäurelösung durch überschüssige Magnesialösung erhalten wird.

Der Umstand, dass die Menge der pyrophosphorsauren Magnesia oft beträchtlich geringer ausfällt, wenn die gefällte phosphorsaure Ammon-Magnesia nach dem Auswaschen in Säure gelöst und nochmals gefällt wird, als bei nur einmaliger Fällung, sowie das Vorkommen von Magnesia bei Abwesenheit von Phosphorsäure im Filtrate von zum zweiten Male erzeugtem Niederschlage der phosphorsauren Ammon-Magnesia, veranlassten mich, nachfolgende Versuche anzustellen, um zu ermitteln, ob der zuerst hervorgerufene Niederschlag oder das zweimal gefällte Doppelsalz die richtige Zusammensetzung hat.

Zu den Versuchen benutzte ich eine Lösung von reinem phosphorsauerm Natron, welches durch gestörte Krystallisation in kleinen Krystallen erhalten war. Die Lösung enthielt im Liter 20,170 Grm. des Salzes.

Leider wurde erst nach Herstellung einer grösseren Menge der Lösung eine Wasserbestimmung des benutzten Salzes gemacht, wobei sich herausstellte, dass den Krystallen noch eine geringe Menge Feuchtigkeit anhing.

2,449 Gr. des Salzes hinterliessen, schliesslich über dem Gebläse erhitzt, 0,922 Gr. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ = 36,89 Procent,

2,146 Gr. desselben Salzes hinterliessen 0,791 Gr. = 36,86 Procent, statt 37,15 Procent. Das benutzte Salz enthielt daher nur 99,3 Procent krystallisiertes phosphorsaures Natron, die dargestellte Lösung in 50 Cc. 0,1986 Gr. Phosphorsäure.

Die Fällung der Phosphorsäure geschah, nachdem eine abgemessene Menge der Lösung des phosphorsauren Natrons verdünnt und mit kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. Gew. versetzt war, durch Magnesialösung (nach Fresenius dargestellt). Diese wurde im Ueberschusse zugefügt, dann umgerührt. Bei den letzten Versuchen verdünnte ich die nöthige Menge der Magnesialösung mit Wasser und setzte die verdünnte Lösung nach und nach unter fortwährendem Umrühren zu der Phosphorsäurelösung.

Die Niederschläge blieben 12 Stunden bedeckt stehen, wurden dann gesammelt und sorgfältig mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 Ammoniak, 3 Wasser) ausgewaschen, bis im angesäuerten Filtrat Silberlösung keine Trübung mehr verursachte. Sollte die phosphorsaure Ammon-Magnesia zweimal gefällt werden, so wurde der ausgewaschene, noch feuchte erste Niederschlag auf dem Filter gelöst, dieses vollständig ausgewaschen, die erhaltene Lösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzt und der Niederschlag nach 12 Stunden gesammelt.

Correctionen wegen Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia sind bei sämtlichen Berechnungen nicht vorgenommen.

1) 25 CC. der Phosphorsäurelösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, durch 75 CC. Wasser verdünnt, mit 25 CC. Ammoniakflüssigkeit versetzt und schliesslich 10 CC. Magnesialösung zugefügt, gaben 0,162 und 0,161 Gramm $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ein dritter Niederschlag, zweimal gefällt, gab 0,156 Grm.

2) 50 CC. der Lösung, 50 CC. Wasser, 25 CC. Ammoniakflüssigkeit und 20 CC. Magnesialösung gaben 0,319 Gr., 2 andere Niederschläge, zweimal gefällt, 0,311 und 0,311 Gr. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

3) Bei Wiederholung wurden durch einmalige Fällung, auch bei stärkerem Verdünnen mit Wasser vor der Fällung 0,320—0,321—0,321 Gr. Pyrophosphat erhalten; 2 Niederschläge, der eine in Salzsäure, der andere in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt, gaben 0,312—0,312 Gr.

4) Zu 50 CC. der Lösung setzte ich vor der Fällung 25 CC. kalt gesättigte Salmiaklösung. Es resultirten 0,318 Gr., bei zweimaliger Fällung 0,310 Gr. $Mg_2P_2O_7$.

5) 50 CC. der Lösung mit 10 CC. Salzsäure, 50 CC. Wasser, 50 CC. Ammoniak-Flüssigkeit versetzt und 20 CC. Magnesialösung, die mit 20 CC. Wasser verdünnt war, allmählich unter Umrühren zugefügt, gaben 0,316 Gr., ein ebenso erhaltener Niederschlag, gelöst und nochmals gefällt 0,311 Gr. $Mg_2P_2O_7$.

6) Bei Wiederholung wurden bei einmaliger Fällung 0,316 und 0,315 Gr., bei zweimaliger Fällung 0,311—0,311 Gr. Pyrophosphat erhalten.

7) Um darüber Aufklärung zu erhalten, ob bei noch häufigerer Fällung die Menge der pyrophosphorsauren Magnesia sich wesentlich verringere, wurden zwei zweimal gefällte und ausgewaschene Niederschläge nochmals gelöst und zum 3 Male, der eine nach dem Auswaschen wiederum gelöst und zum 4. Male gefällt; es resultirten 0,310 und 0,308 Gr. $Mg_2P_2O_7$.

50 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons enthalten 0,1986 Gr. Phosphorsäure, entsprechend 0,3105 Gr. $Mg_2P_2O_7$, und gaben bei einmaliger Fällung:

	0,324 Gr.	$Mg_2P_2O_7$,	entsprechend	0,2072 Gr.	Phosphorsäure,
	0,322	„ „ „ „	„	0,2058	„ „
2mal	0,321	„ „ „ „	„	0,2053	„ „
	0,320	„ „ „ „	„	0,2046	„ „
	0,319	„ „ „ „	„	0,2040	„ „
	0,318	„ „ „ „	„	0,2034	„ „
2mal	0,316	„ „ „ „	„	0,2020	„ „
	0,315	„ „ „ „	„	0,2015	„ „
	bei zweimaliger Fällung:				
2mal	0,312	„ „ „ „	„	0,1995	„ „
3mal	0,311	„ „ „ „	„	0,1989	„ „
	0,310	„ „ „ „	„	0,1983	„ „
	bei dreimaliger Fällung:				
	0,310	„ „ „ „	„	0,1983	„ „
	bei viermaliger Fällung:				
	0,308	„ „ „ „	„	0,1970	„ „

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass die auf angegebene Weise durch einmalige Fällung erhaltenen Niederschläge die richtige Zusammensetzung nicht haben, mehr Magnesia enthalten, als der Formel der

phosphorsauren Ammon-Magnesia entspricht, bei zweimaliger Fällung dagegen ein sehr genaues Resultat erzielt wird.

Es möchte daher unter allen Umständen anzurathen sein, den zuerst erhaltenen gut ausgewaschenen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia zu lösen und nochmals zu fällen.

Ueber die Veränderung der Albuminate durch Wasser.

Von

Dr. Werner Schmidt.

Nach den Untersuchungen von Meissner (Zeitschr. für rationelle Med. Untersuchungen über die Verdauung der Eiweisskörper, bes. Nr. III. und IV.) stand zu erwarten, dass die Albuminate durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren verhältnissmässig leicht Peptone lieferten.

Die Interpretation jener und früherer Versuche ist jedoch verschieden, insofern letztere wesentlich nur die Bildung löslicher uncoagulirbarer Albuminate annahmen. Die nachfolgenden Beobachtungen sprechen nach meiner Ansicht entschieden für die frühere Annahme, und indem ich die Gasbildung, sowie diejenige von Säuren, von organischen Basen vorderhand übergehe, mag zunächst den Reactionen der entstandenen Albuminlösungen Rechnung getragen werden.

1) Serumeiweiss.

a. Coagulirtes, 5^h bei 150° C. digerirt*) gab eine höchst schwach alkalische Lösung, deren Filtrat nicht gefällt wurde durch Alkohol, Kochen, wohl aber durch CuSO_4 , HgCl_2 , PbAc , $\text{dil. SO}^4\text{H}^2$, Ac und mit dem Millon'schen Reagens eine sehr deutliche Reaction gab.

b. Nach Würtz dargestelltes, 18^h dig. Beim Oeffnen der Röhre entweicht ein nach Knoblauch riechendes Gas; die Lösung war vollkommen klar, fast farblos, vollkommen neutral, die Substanz nicht geschwärzt. Alkohol verursachte keine Fällung, wohl aber Ac , deren Ueberschuss wieder lösend wirkte; das Millon'sche und das Fehling'sche Reagens gaben schöne Erfolge, NO^3H ein im Ueberschuss unlösliches Präcipitat; die Flüssigkeit diffundirte gegen Wasser weder Albumin noch Pepton, und enthielt Spuren von Ammonsalzen (s. u.).

*) Im Carius'schen Ofen, Temp., wo nichts anderes bemerkt ist, 150° C.