

Zur Kenntniss der Wagner'schen Kritik der Methode der Säurebestimmung mittelst Calciumcarbonat.

Von

Dr. **C. Friedheim** und Prof. Dr. **H. Leo**
Privatdocent der Chemie in Berlin. in Bonn.

Eine von Herrn Dr. Julius Wagner im 50. Bande dieses Archivs S. 375 veröffentlichte Mittheilung richtet sich gegen die von uns gegebene Berichtigung seiner Kritik der Methode zur Bestimmung freier Säure neben Biphosphaten mittels Calciumcarbonat¹⁾ und gipfelt in der Behauptung, „dass beide Grundlagen der Leo'schen Methode falsch seien und in derselben eine analytische Methode jedenfalls nicht vorliege.“

Herr Wagner hätte nicht nöthig gehabt zu versichern, dass es ihm schwer geworden, sich ruhig über den einen Punkt unserer Arbeit zu äussern: Man merkt dies seinen Ausführungen, die voller Widersprüche sind und als Muster dafür bezeichnet werden können, wie eine sachliche Discussion nicht geführt werden soll, ohne Weiteres in allen strittigen Punkten an! Wenn wir nochmals auf die Gefahr hin, uns wiederholen zu müssen und weitschweifig zu erscheinen auf den Gegenstand zurückkommen, so geschieht dies nur aus dem Grunde, weil wir besonders zeigen müssen, was auf den ersten Blick aus der Wagner'schen Arbeit nicht hervorgeht, dass sie ebensowenig geeignet ist den Werth der Carbonatmethode herabzusetzen, wie seine erste Mittheilung²⁾ und dass die oben citirten Behauptungen durch Nichts gerechtfertigt sind.

Auf jene haben wir zunächst zurückzukommen: Drei Punkte sind es, die Herr Wagner früher als Fehler der Methode hervorhob:

Erstlich: RH_2PO_4 und HCl setzen sich, auch in verdünntester Lösung, zu H_3PO_4 und RCl theilweise um. Man neutralisire also — die

1) Archiv f. d. ges. Phys. Bd. XLVIII, S. 614—624.

2) Centralblatt für klinische Medicin 1890. Nr. 40.

Unangreifbarkeit des RH_2PO_4 durch CaCO_3 angenommen — beim Schütteln mit demselben nicht nur die HCl , sondern führe auch die vorhandene freie Phosphorsäure in in der Kälte unlösliches CaHPO_4 über, wodurch die Acidität vor und nach der Behandlung verschieden ausfalle, da vorher derjenige Theil des RH_2PO_4 ja mittitirt werde, der nachher als unlösliches CaHPO_4 ausfalle.

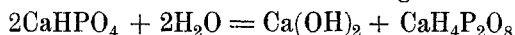
Dieser Uebelstand ist nach Herrn Wagner zu berücksichtigen, obgleich er nach seiner ersten Mittheilung den Rückstand von der Behandlung mit CaCO_3 auswäscht, bis derselbe keine saure Reaction mehr zeigt.

War der Einwand von Herrn W. richtig, so musste in dem ausgewaschenen Rückstand von der CaCO_3 -behandlung P_2O_5 enthalten sein. Bei der Prüfung finden wir keine Phosphorsäure, was Herr W. auch für richtig erklärt. Anstatt aber dadurch mit uns zu folgender Ansicht zu kommen: Weil keine P_2O_5 gefunden wurde, war im Rückstand kein CaHPO_4 , also auch in der Lösung keine freie H_3PO_4 , also tritt die behauptete Zersetzung nicht ein, sagt Herr W.: „Es gehöre nicht einmal guter Wille dazu, die Phosphorsäure herauszuwaschen, da mit dem NaH_2PO_4 auch das in Wasser durchaus nicht unlösliche CaHPO_4 herausgewaschen werde.“ Wir haben, unter Uebergang der Unterstellung, darauf zu erwidern, dass wohl jeder Chemiker hier unter Auswaschen: natronfrei waschen verstehen wird, dass während NaH_2PO_4 leichtlöslich ist, nach Birnbaum¹⁾ 1000 Thl. Wasser nur 0,13—0,15 Thl. CaHPO_4 lösen! Wie soll es also wohl möglich sein, selbst „unbeabsichtigt“ das CaHPO_4 ebenso schnell als das NaH_2PO_4 herauszulösen, und wo bleibt bei Aufwerfung solcher Fragen noch die Möglichkeit einer chemischen Beweisführung? Warum wiederholt Herr Wagner nicht einfach unseren Versuch, anstatt auf Grund seiner durch nichts bewiesenen Vermuthung unsere Ansicht als „in Widerspruch stehend mit den elementarsten Kenntnissen über die Verhältnisse gelöster Körper“ zu bezeichnen.

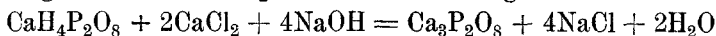
Seine ganze Beweisführung ist um so unbegreiflicher, als sie ihn in grössten Widerspruch mit sich selbst setzt: Wie oben hervorgehoben, tritt nach seiner ersten Mittheilung die erste Fehlerquelle ein, weil, wie er selbst sagt, das CaHPO_4 unlöslich ist

1) Gmelin-Kraut, II. 1. S. 372.

und obgleich nach seiner Angabe der Rückstand säurefrei gewaschen wurde! Bleibt also bei Hrn. Wagner das Salz zurück, so müsste dies auch bei uns, die wir dasselbe thun, wie er, der Fall sein! Für unseren Versuch behauptet er jedoch das Gegentheil! Herr Wagner bringt sich aber auch in Widerspruch mit der von Reichardt angegebenen¹⁾ Thatsache, dass CaHPO_4 durch anhaltendes Behandeln mit kaltem Wasser zersetzt wird und krystallinisch werde, wobei das Wasser saure Reaction annimmt. Hierbei müsste also wohl nach der Gleichung:



schliesslich wieder lösliches Biphosphat entstehen, welches dann bei Gegenwart von CaCl_2 nach der Gleichung:



neutralisirt wird, d. h. genau dieselbe Menge Alkali erfordert wie die nach Wagner vorher der Reaction entzogene Phosphorsäure! Wir dürfen wohl hiermit diesen Punkt für erledigt halten und können mit grösserem Recht als Herr Wagner ausrufen: „Wozu bei ihm die ganze Klage!“

Der zweite Einwand Herrn Wagners war folgender: Durch Einwirkung des CaCO_3 auf HCl entsteht CaCl_2 , welches sich mit dem NaH_2PO_4 zu $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ umsetze und letzteres werde durch CaCO_3 in unlösliches CaHPO_4 übergeführt. Wir zeigten, dass eine Lösung von $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ in ihrer Acidität nach Behandlung mit CaCO_3 nicht geändert werde, dass demgemäss diese Reaction nicht verlaufen könne, die Fehlerquelle also nicht einträte! Da Herr Wagner auf diesen Punkt nicht mehr zurückkommt, dürfen wir wohl annehmen, dass er hierin mit uns einer Meinung ist. Wir thun dies umsomehr, als bei seiner früheren Arbeitsmethode auch hier (nach seiner jetzigen Ansicht) das CaHPO_4 ausgewaschen werden müsste; der von ihm früher gertigte Fehler ja also gar nicht eintreten könnte.

Das dritte und zwar hauptsächlichste Bedenken Wagner's bezieht sich auf das Verhalten des NaH_2PO_4 gegen CaCO_3 . In seiner ersten Mittheilung hiess es, „dass wechselnde Mengen aber bei den innegehaltenen Versuchsbedingungen, etwa 30% des Phosphats vollständig neutralisirt werden.“

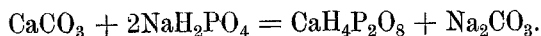
Wir erklärten daraufhin, dass „die Angabe, dass Lösungen von RH_2PO_4 vor und nach dem Behandeln mit CaCO_3 in der Kälte

1) Gmelin-Kraut, II. 1. S. 372.

dieselbe Acidität zeigen, bei Innehaltung bestimmter Bedingungen unbedingt richtig ist und die von Wagner hervorgehobenen theoretischen Bedenken zwar zum Theil ihre Richtigkeit haben mögen, jedoch nicht geeignet sind, deren Anwendbarkeit zu beeinträchtigen.“

Auf fünf Seiten unserer Abhandlung beweisen wir, woher die Fehler bei der Methode Wagner's rühren, wir besprechen lediglich das Verhalten von RH_2PO_4 gegen CaCO_3 , geben Zahlenbelege, — die Herrn Wagner, wie wir aus seiner Klage, dass er „wegen Mangels derselben unsere Resultate nicht zu übersehen vermöge“, entnehmen, ganz entgangen sein müssen — und zeigen, wie gearbeitet werden muss, um richtige Werthe zu erhalten.

Wir kommen dabei zu folgendem Ergebniss: In der Kälte wirkt zwar CaCO_3 auf einen Theil des NaH_2PO_4 im Sinne folgender Gleichung ein:



Hierbei werde jedoch die Acidität nicht geändert, was erst dann eintrete, wenn man, wie dies bei Wagner geschieht, koche¹⁾, da dann nach der Gleichung



eine Zersetzung eintrete. —

Wir erwähnen also in diesem Theile unserer Mittheilung kein Wort von der Titration bei Gegenwart von CaCl_2 , welches bei der Anwendung der Methode zugegen ist, weil es sich für uns lediglich darum handeln musste, zu zeigen, wie man bei der Behandlung des RH_2PO_4 mit CaCO_3 mögliche Fehler zu vermeiden habe, — also zu verfahren habe, ohne dass ein Verlust an Acidität eintrete, da ja eine andere Fehlerquelle als die hierbei mögliche nicht in Betracht zu ziehen war. Sagt doch Herr Wagner selbst in seiner ersten Mittheilung: „Dass bei Gegenwart von CaCl_2 das Salz NaH_2PO_4 doppelt soviel Alkali erfordert, als bei Abwesenheit desselben, ist richtig.“

1) Der Einwand, dass Leo früher selbst das Kochen der Filtrate angegeben habe, ist für Herrn Wagner's Publikation nicht stichhaltig. Die Vorschrift, das Filtrat nicht zu kochen, sondern Luft hindurch zu leiten, ist in den ersten Tagen des August 1890 (Leo, Diagnostik der Krankheiten der Verdauungsorgane, S. 116) veröffentlicht worden, also zwei Monate vor dem Erscheinen der Arbeit des Herrn Wagner.

Welche Wirkung haben nun unsere Auseinandersetzungen über seine Bedenken auf Herrn Wagner? Zunächst eine, die wir etwas mehr festlegen möchten, als dies aus seiner Arbeit ersichtlich ist: Während nach seiner ersten Mittheilung ein Fehler von ca. 30% bei der Leo'schen Methode eintritt, sinkt dieser jetzt plötzlich auf durchschnittlich 4–4,5% herab! Jedenfalls eine schon nicht zu unterschätzende Wirkung unserer für Herrn Wagner „nicht zu ersehenden Resultate“.

Wie kommt aber Herr Wagner nun jetzt noch zu dieser Differenz? Lediglich wieder, wie bei seiner ersten Mittheilung durch fehlerhafte Versuchsanordnung, wie aus Folgendem hervorgeht:

Es war zu beweisen, dass RH_2PO_4 vor und nach Behandlung mit CaCO_3 dieselbe Acidität zeige, also:

- 1) RH_2PO_4 für sich zu titiren,
- 2) „ mit CaCO_3 zu schütteln,
- 3) „ wieder zu titiren!

Statt diese, sich doch eo ipso ergebende, Versuchsanordnung zu befolgen, verfährt Herr Wagner wie folgt:

- 1) der Titer des RH_2PO_4 wird aus dem gewichtsanalytisch ermittelten Gehalt der Lösung berechnet,
- 2) RH_2PO_4 wird mit CaCO_3 geschüttelt,
- 3) es wird CaCl_2 zugesetzt,
- 4) es wird — jetzt zum ersten Male — titirt.

Hierbei sind zwei Fehlerquellen eingeschlossen: Der berechnete Neutralisationspunkt des NaH_2PO_4 deckt sich nicht mit dem beim Titiren gefundenen und zweitens beeinflusst der zur Entscheidung der Frage ganz überflüssige Zusatz von CaCl_2 ebenfalls die Endreaction, wie wir auf einer ganzen Seite unserer Abhandlung (s. S. 612) ausführlich auseinandersetzen.

Trotzdem Herrn W. diese Thatfachen, wie aus dem letzten Abschnitt seiner Arbeit hervorgeht, bekannt waren, hat er dieselben unberücksichtigt gelassen: er hat das RH_2PO_4 nicht allein titirt, er hat ferner nicht, falls er nach der Behandlung mit CaCO_3 bei Gegenwart von CaCl_2 titiren wollte, den von uns angegebenen Normalversuch gemacht, die Lösung des NaH_2PO_4 einfach mit CaCl_2 für sich zu versetzen und allein zu titiren? Herr Wagner durfte also nicht die Behauptung aufstellen: „Die Differenz von 4% hat ihren Grund in der Neutralisation des RH_2PO_4 durch

CaCO_3 “, sondern er musste das Resultat seiner Versuche wie folgt definiren: „Nach Behandlung von RH_2PO_4 mit CaCO_3 und Zusatz von CaCl_2 weicht die gefundene Acidität von der berechneten, die aber, wie mir aus der Arbeit von Friedheim und Leo bekannt geworden, nicht direct damit verglichen werden darf, um 4% ab!“ Dies wäre correct gewesen, und bei dieser rein logischen Schlussfolgerung wäre es Herrn Wagner wohl selbst nicht entgangen, dass er garnicht das, was für ihn zu beweisen war, bewiesen hat und dass die Thatsache, dass RH_2PO_4 allein vor und nach der Behandlung mit CaCO_3 dieselbe Acidität zeigt, von ihm wiederum nicht entkräftet ist.

Denn, wie nochmals betont wird, kam weder bei uns noch bei Herrn Wagner die Richtigkeit der Titration bei Gegenwart von CaCl_2 in Frage, nachdem Herr W. selbst in seiner ersten Mittheilung zugegeben hat, dass bei Gegenwart von CaCl_2 eine genaue Verdoppelung des für RH_2PO_4 bei der Titrirung gefundenen Werthes eintritt!

Was geschieht aber — und dies dient zur weiteren Kennzeichnung der Wagner'schen Beweisführung — jetzt? In den letzten Seiten seiner Arbeit wird hervorgehoben, dass es grade das CaCl_2 sei, welches fehlerhafte Resultate innerhalb weiter Grenzen bedinge, also dasjenige negirt, was zuerst als richtig angesprochen wurde. Involvirt aber nach seiner eigenen Erfahrung das CaCl_2 eine Fehlerquelle, so wird die oben analysirte Beweisführung des Herrn Wagner noch durch ein weiteres Moment als schief hingestellt, denn es ist doch zweifellos, dass die Differenz von 4 bis 4,5% auch mit durch die Anwesenheit des CaCl_2 veranlasst wird. Wie darf man, wenn man weiss, dass dasselbe schädlich wirkt, es gänzlich unnöthig hinzufügen? Herr Wagner schätzt den durch dasselbe bedingten Fehler auf 1% — lässt also die Leo'sche Methode jetzt nur noch um 3% falsch sein; — was berechtigt ihn zu dieser Schätzung? Auf S. 383 sagt er doch selbst, dass „die Abweichungen manchmal auf 5% steigen!“ Kann dies denn nicht gerade bei seinen Versuchen der Fall gewesen sein und so der unnöthige Zusatz von CaCl_2 den Fehler bedingen?

Aber selbst wenn bei Gegenwart von CaCl_2 eine Fehlerquelle eingeführt wird, ist dies nicht, wie Herr Wagner meint, geeignet, „die zweite Grundlage der Leo'schen Methode in Frage zu stellen?“

Herr Wagner scheint trotz seiner wiederholten Beschäftigung mit derselben ihren Kernpunkt nicht erfasst zu haben, sonst würde er dies nicht behaupten. Die Methode von Leo dient garnicht zur Bestimmung der Biphosphate, sondern zu der der HCl. Bei ihrer Ausführung setzt man von Anfang an CaCl_2 zu der zu titirenden Lösung und bestimmt deren Acidität. Dies wiederholt man nach der Behandlung mit CaCO_3 , wobei eine Differenz gefunden wird, die lediglich, die Nichtangreifbarkeit der Biphosphate durch CaCO_3 vorausgesetzt, durch die Neutralisation der HCl bedingt ist. Ob hierbei die Titration des Biphosphates im Sinne der Gleichung:

$$2\text{RH}_2\text{PO}_4 + 4\text{NaOH} + 3\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{RCl} + 4\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$$

verläuft oder nicht, ist vollständig gleichgültig; macht man vorher einen Fehler, so thut man dies auch nachher in gleicher Weise: die Differenz wird also immer richtig die Salzsäure anzeigen¹⁾.

1) Auch die Angabe von Rosenheim (Deutsch. medic. Wochenschr. 1891. Nr. 49), dass die im Mageninhalte für Phosphate gewichtsanalytisch gefundenen Werthe niemals mit den nach meinem Verfahren ermittelten übereinstimmen, beruht auf der falschen Voraussetzung, als würde durch die CaCO_3 -Methode die Menge der Phosphate ermittelt. Es ist mir niemals in den Sinn gekommen, etwas derartiges zu behaupten. Ich habe vielmehr stets hervorgehoben, dass nur die freien Säuren durch CaCO_3 neutralisirt werden, die Biphosphate und anderen im Mageninhalte vorhandenen säureartigen Verbindungen dagegen unverändert bleiben. Irgend einen Schluss auf die Mengen dieser Verbindungen (incl. Phosphate) kann man aus der Titration des Filtrates vom CaCO_3 selbstverständlich nicht ziehen, denn es handelt sich hier um ein Gemenge, dessen Zusammensetzung uns völlig unbekannt ist. Ich benutze ferner die Gelegenheit, um hervorzuheben, dass die von Herrn R. mitgetheilten Analysen von Mageninhalten meinen Beweis der Unbrauchbarkeit der Sjöqvist'schen Methode (Deutsch. medic. Wochenschr. 1891. Nr. 41) nicht tangiren, ganz abgesehen davon, dass R. ganz willkürlich nur die durch Vanillin-Phloroglucin angezeigte HCl als freie HCl betrachtet. Ich habe bereits früher (Diagnostik der Krankheiten der Verdauungsorgane S. 99) nachgewiesen, dass die Günzburg'sche Reaction negativ ausfallen kann, trotzdem sehr beträchtliche Mengen freier HCl zugegen ist. Wenn dies schon für das flüssige Reagenz gilt, so trifft es noch in sehr erhöhtem Maasse bei dem von R. empfohlenen Reagenzpapier zu, welches ich wegen seiner unsicheren Wirksamkeit für völlig unbrauchbar erklären muss. Nähere Angaben über diesen Punkt sind in der von mir veranlassten Dissertation von Burckardt niedergelegt.

L.

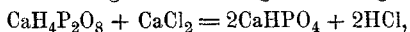
Wir glauben hiermit auch den Hauptpunkt der Wagner'schen Bedenken genügend beleuchtet und unsere Ansichten derartig präcisirt zu haben, dass wir einer Wiederholung derselben überhoben sein können. Herr Wagner sagt S. 382 seiner Arbeit: „Weshalb Herr Leo auch jetzt wieder richtige Resultate erhalten hat, will ich nicht untersuchen.“ Diese Entsagung war für uns um so bedauerlicher, als eine correcte Untersuchung auf Grund unserer früheren Ausführungen wohl Herrn Wagner zu Ergebnissen geführt hätte, die uns die oben gemachten Auseinandersetzungen erspart hätten¹⁾!

Nachschrift zum vorhergehenden Aufsatz.

Nachdem beiden Parteien Gelegenheit gegeben war, ihre Ansichten darzulegen, halte ich eine weitere Fortsetzung des Streites für zwecklos und erkläre die Verhandlung in diesem Archive für geschlossen.

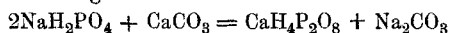
Der Herausgeber.

1) Im letzten Theile unserer Arbeit besprechen wir einen Fehler, der bei Zusatz des CaCl_2 bei Wagner's früherer Versuchsanordnung eintreten könne! Versetzte man eine Lösung von RH_2PO_4 mit CaCl_2 in der Kälte, so trete keine Fällung ein, koche man aber, wie dies Herr W. that, so trete eine Umsetzung unter Bildung einer Fällung nach folgender Gleichung ein:



wobei in Folge des Entweichens der HCl die Acidität sich verringere. — Herr Wagner erklärt dies für unmöglich, „da sich verdünnte Salzsäurelösungen durch Abdampfen concentriren liessen“, er giebt aber leider keine andere Erklärung für den Aciditätsverlust. — Hier handelt es sich aber garnicht um reine Salzsäurelösungen, sondern um Kochen von $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ mit CaCl_2 und wir verweisen nur, um unsere Ansicht zu stützen, darauf, dass CaCl_2 und Phosphorsäure sich bei 100° unter Verlust sämtlicher HCl umsetzen und dass nach Berzelius auch frisch gefälltes $\frac{2}{3}$ phosphorsaures Calcium aus CaCl_2 Salzsäure austreibt. (Gmelin-Kraut III, 1. S. 397.)

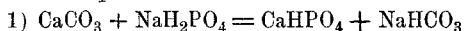
Ein weiteres Bedenken Herrn W.'s richtet sich gegen folgende von uns ausgesprochene Ansicht: das in der Kälte durch die Einwirkung des CaCO_3 nach der Gleichung



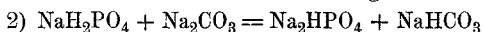
entstandene lösliche Calciumphosphat werde beim Erhitzen, wie es Herr Wagner that, folgendermaassen zersetzt:



wobei unter Ausscheidung von CaHPO_4 die Acidität geändert werde. Wir beweisen die Richtigkeit der ersten Gleichung durch die Thatsache, dass kohlenstoffsaures Ammoniak aus der Lösung Calciumphosphat fälle. — Herr Wagner giebt die Richtigkeit dieser Thatsachen zu — gesteht also implicite, dass er bei seinen ersten Versuchen falsch gearbeitet habe — spricht aber den durch NH_3 erhaltenen Niederschlag für CaCO_3 an, welcher entstehen müsse, da die beiden Körper unter Verlust an Acidität nach der Gleichung



zum Theil aufeinander einwirken. Die Annahme, dass $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ neben Na_2CO_3 existire sei ein Unding, da sich saure Phosphate und Natriumcarbonat bereits in der Kälte z. B. nach der Gleichung



umsetzten.

Wir können dieser Erklärung nicht beipflichten: W.'s erste Gleichung wird durch den Umstand, dass sich die Acidität nicht ändert, hinfällig, ergo muss auch $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ in verdünnter Lösung neben Na_2CO_3 existiren können. Das was beim Natron gilt, braucht noch nicht für das Calciumoxyd richtig zu sein und eine Prüfung des Niederschlages zeigt doch die Gegenwart von P_2O_5 an, die sich nach Wagner's Annahme nicht erklären lässt
