

193. A. Grupe und B. Tollens: Ueber das Verhalten von
Phosphaten zu citronensaurem Ammon.

Dritte Mittheilung.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit¹⁾ haben wir eine Notiz über das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammonium publicirt und vor Kurzem eine andere²⁾ Mittheilung über das Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösung, in welcher wir unserer Ansicht Ausdruck gaben, dass das letztere Reagens gegenüber dem erstgenannten einige Vorzüge besitzt, folgen lassen. Wir sehen uns genöthigt, eine neue Mittheilung zu geben, weil nach Absendung der zweiten Abhandlung über den besagten Gegenstand von Herzfeld und Feuerlein³⁾ eine Arbeit erschienen ist, in welcher diese Chemiker die Beobachtungen unserer ersten Abhandlung bestätigen, jedoch in Betreff einer der Fragen, welche wir uns gestellt hatten, zu anderen Schlüssen als wir gelangt sind. Wir hatten auf eine Reihe von Thatsachen hin geäußert: „wir glauben gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen.“ Herzfeld und Feuerlein geben zu, dass unsere Ansicht nach den vorhandenen Thatsachen viel Wahrscheinliches habe, und führen weiter von Bolton gebrachte Thatsachen an, welche diese Wahrscheinlichkeit noch erhöhen sollen, ziehen jedoch trotzdem die Ansicht vor, dass beim Lösen von Dicalciumphosphat ($\frac{2}{3}$ phosphorsaurer Kalk) in Ammoniumcitrat keine solche Umsetzung stattfindet, sondern dass das Phosphat sich in citronensaurem Ammonium unter Bildung eines Doppelsalzes (Verbindung von phosphorsaurem Calcium und citronensaurem Ammonium) löse.

Zur Stütze ihrer Ansicht führen Herzfeld und Feuerlein an, dass aus Lösungen von phosphorsaurem Calcium in ihrem Ammoniumcitrat⁴⁾ durch Ammoniak ein phosphorsaures Ammoniumcalcium,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1267.

²⁾ Diese Berichte XIV, 754.

³⁾ Fresenius' Zeitschr. f. analytische Chemie XX, 1881, No. 2, 191.

⁴⁾ Herzfeld und Feuerlein bereiten das Ammoniumcitrat nicht auf die von Fresenius, Neubauer und Luck, Joulie, Millot, sowie besonders Petermann angegebene Weise mittelst Ammoniakflüssigkeit, sondern durch Sättigen von Citronensäure mit kohlensaurem Ammonium, sie machen es weiter nicht schwach oder stark alkalisch wie die früheren Beobachter, sondern neutral. Es giebt dies jedenfalls ein von dem früher sowie von uns angewandten verschiedenes Reagens, und vermehrt die schon sehr grosse Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der von den einzelnen Beobachtern benutzten Lösungen. Die Anwendung von Citronensäure würde diese Verwirrung beseitigen.

welches dem phosphorsauren Ammoniummagnesium, sowie einem von Herzfeld hergestellten phosphorsauren Ammoniumnatrium¹⁾ entspricht, ausgefällt werde, und glauben, dass, da ein solches Phosphat ausfalle, es schon vorher in Lösung gewesen sein müsse.

Herzfeld und Feuerlein schliessen auf die Existenz dieses Salzes $\text{Ca} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{PO}_4$ in dem phosphorsauren Ammoniummagnesium der Citratanalysen aus der von uns gefundenen von ihnen bestätigten Thatsache, dass in dem betreffenden Niederschlage Kalk enthalten ist. Dieser Kalk ist nach Herzfeld und Feuerlein nicht als citronensaures Calcium in dem ursprünglichen Niederschlage und nicht als orthophosphorsaures Calcium (Tricalciumphosphat) oder kohlen-saures Calcium in dem geglühten Niederschlage, denn die Verfasser haben in dem letzteren mittelst der „Silberreaktion“ keine Orthophosphorsäure nachweisen können.

Wie Herzfeld und Feuerlein die Silberreaction angestellt haben, wissen wir nicht, wenn auch die letzten Zeilen auf Seite 195 der betreffenden Abhandlung darauf schliessen lassen, dass der geglühte Niederschlag in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt worden ist, wobei ein gelber Niederschlag Orthophosphorsäure anzeigt. Die Verfasser geben an, dass die Silberreaktion „nicht übermässig scharf“ sei, und wir können dies für Gemenge von pyrophosphorsaurem und orthophosphorsaurem Natrium bestätigen, denn es ist die Reaction, wenn salpetersaures Silber zu den letztgenannten Lösungen zugegeben wird, in der Kälte erst bei circa 10 pCt. Gehalt an orthophosphorsaurem Natrium in dem pyrophosphorsauren Natrium deutlich gelblich (wenn man erwärmt, ist die Reaction empfindlicher und besonders in dem Moment des bei genügender Menge von Silbernitrat eintretenden Verschwindens der alkalischen Reaction tritt eine gelbliche Färbung schon bei geringem Gehalt an Orthophosphat auf, doch ist die Reaction launisch, und sie trat einige Male sogar mit reinem Pyrophosphat²⁾ auf).

Auf andere Weise angestellt, nämlich mit dem nicht vorher aufgelösten Phosphat ist dagegen die Reaction mit Silbernitrat sehr brauchbar zur Erkennung von Beimengungen des pyrophosphorsauren Magnesiums. Uebergiesst man nämlich dieses Salz oder auch pyrophosphorsaures Calcium mit einer Lösung von salpetersaurem

¹⁾ Siehe übrigens Uelsmann, Archiv der Pharmacie 2. Ser., Bd. 99, 148.

²⁾ Uebrigens wäre aus dem positiven Resultate der auf diese Weise angestellten Silberreaktion noch keineswegs auf die Existenz der Orthophosphorsäure in dem geglühten pyrophosphorsauren Magnesium zu schliessen, weil während der Lösung in Salpetersäure, welche zuweilen sehr lange Zeit erfordert, schon Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure eintritt (siehe z. B. E. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie XIX, 1880, S. 149).

Silber, so tritt weder in der Kälte noch in der Wärme sichtbare Veränderung ein. Uebergiesst man dagegen ein Orthophosphat, z. B. Magnesiumammoniumphosphat, Trimagnesiumphosphat¹⁾ oder Dicalciumphosphat²⁾ mit Silberlösung, so tritt sofort intensive Gelbfärbung auf, indem sich phosphorsaures Silber bildet, und Tricalciumphosphat färbt sich sogar gelbbraun (siehe unten). Mit Trimagnesium- und Tricalciumphosphat tritt die resp. Reaktion fast ebenso gut ein, wenn dieselben vorher im Gebläse geglüht sind, Dicalciumphosphat und Magnesiumammoniumphosphat dagegen zeigen dann natürlich keine Farbenänderung. Ist dem Ammoniummagnesiumphosphat³⁾ also Trimagnesiumphosphat oder Tricalciumphosphat beigemischt, so erhält man nach dem Glühen im Gebläse eine weisse Masse, welche sich nach dem Uebergiessen mit Silbernitrat rascher beim Erwärmen, in einigen Stunden in der Kälte mehr oder weniger gelb färbt, und direkte Versuche mit im Mörser unter Befeuchten mit Wasser zusammengeriebenen abgewogenen Gemengen haben uns gezeigt, dass schon 1 pCt. des Ammoniummagnesiumphosphats an beigemischttem Trimagnesiumphosphat sich auf diese Weise in dem geglühten Niederschlage leicht nachweisen lässt, ebenso verrathen sich Beimengungen von $\frac{1}{2}$ —1 pCt. Tricalciumphosphat in dem Dicalciumphosphat nach dem starken Glühen des letzteren sehr deutlich.

Ebenso wie eine Beimengung von Triphosphat im pyrophosphorsauren Magnesium Gelbfärbung mit Silberlösung veranlasst, bewirkt dieses auch Beimengung von Aetzkalk oder Magnesia, und zwar ist ebenfalls 1 pCt. dieser Beimengungen mit Sicherheit an der eintretenden Gelbfärbung zu erkennen³⁾. Ob die beigemischten Basen in dem geglühten Niederschlage noch frei oder aber als Triphosphat

¹⁾ Das Trimagnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, war von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Stein bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung über die Phosphate des Harns dargestellt (siehe Liebigs Annalen der Chemie 187. Bd., S. 84).

²⁾ Das Dicalciumphosphat, $Ca. HPO_4 + 2H_2O$, war aus einer Lösung von Knochenasche in Salzsäure durch Zusatz von essigsäurem Natrium erhalten, und es ist klar, dass auf diese Weise dargestellt, nämlich aus essigsaurer Flüssigkeit und bei nicht übermässig langer Berührung mit Wasser (siehe Bulletin de la Société chimique (2) 35. Bd., S. 358) keine nennenswerthe Spur Tricalciumphosphat darin sein kann. Durch kurzes Glühen in der einfachen Flamme wird es nicht vollständig in Pyrophosphat umgewandelt, wohl aber bei 2—3 Minuten langem Glühen im Gebläse. Hierbei darf jedoch die Temperatur nicht bis zum Schmelzen des Salzes gesteigert werden.

³⁾ Phosphorsaures Ammoniummagnesium, welches zu anderen Zwecken ohne besondere Vorsicht hergestellt war, gab nach dem Glühen im Gebläse eine mit Silberlösung gelb werdende Masse. Nach dem Auflösen in Salzsäure und Wiederfällen mit Ammoniak (wobei durch phosphorsaures Natrium im Filtrat leicht Magnesia nachgewiesen werden konnte, Magnesiamixtur dagegen keine Phosphorsäure anzeigte) dagegen einen mit Silberlösung weissbleibenden Glührückstand.

vorhanden sind, vermögen wir nicht zu entscheiden¹⁾, das Letztere möchte aber das Wahrscheinlichere sein.

Prüft man auf die oben angegebene Weise das geglühte phosphorsaure Ammoniummagnesium aus der Petermann'schen Citratlösung, so findet man sehr starke Gelbfärbung, und dies beweist, dass neben Pyrophosphat entweder Orthophosphat oder aber Kalk oder Magnesia als freie Basen vorhanden sind²⁾.

Löst man den aus der Citratlösung mit Magnesiamixtur erhaltenen nicht geglühten Niederschlag wieder in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, so findet man im Filtrate Kalk und, wie wir ebenfalls in unserer ersten Abhandlung angaben, Magnesia, denn das Filtrat giebt mit phosphorsauerm Natrium einen sehr erheblichen Niederschlag.

In dem ursprünglichen Niederschlage aus der Citratlösung ist ferner nicht unbedeutend organische Substanz enthalten, wie die entschiedene Schwarzfärbung des Niederschlages beim Erhitzen, welche sehr von der häufig eintretenden Dunkelfärbung des phosphorsauren Ammoniummagnesium beim Glühen absticht, beweist, und der Sicherheit halber haben wir sie auch als Kohlensäure durch Eintragen von Parthien des getrockneten Niederschlages in ein vorher erwärmtes Gemenge von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und Einleiten der Gase in Barytwasser nachgewiesen, hierbei verursachten die eingeworfenen Stückchen des Niederschlages Grünfärbung der Chromsäurelösung.

Es ist also erwiesen, dass das durch direktes Ausfällen aus der ammoniakalischen Citratlösung der Phosphate erhaltene phosphorsaure Ammoniummagnesium Beimengung von

Organischer Substanz

Kalk

Magnesia } als Orthophosphat frei oder,

enthält, wovon die organische Substanz nichts anderes als Citronensäure sein kann. Wenn nun aber dies erwiesen ist, so ist klar, dass die aus der entgegengesetzten Behauptung, dass keine Citronensäure

¹⁾ Tricalciumphosphat, welches aus Chlorcalcium, phosphorsauerm Natrium und Ammoniak dargestellt war, gab nach wie vor dem Glühen mit Silberlösung gelbbraune Färbung, es erklärt sich dies leicht dadurch, dass, wie u. A. Warrington gefunden hat (diese Berichte VI. Jahrg. 826, siehe auch Kraut, Handbuch der unorg. Chemie 2. Bd., I. Abth. S. 365), dieser Niederschlag fast stets mehr Kalk enthält als der Formel, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, entspricht und dass Kalk wie Magnesia in ätzendem Zustande mit Silberlösung dunkelbraune Färbung annehmen.

²⁾ Auf unsere Bitte hatte Hr. Dr. v. Grote die Güte, auf die von uns angegebene Weise einige von ihm im Verlauf der Phosphat-Controle-Analysen erhaltenen Niederschläge zu prüfen. Auch hier blieben die sorgfältig mit vorschriftsmässigen Mengen Magnesiamixtur gefällten Niederschläge von phosphorsauerm Ammoniummagnesium nach dem Glühen im Gebläse und dem Uebergiessen mit Silberlösung weiss, während sämmtliche nach dem Petermann'schen Verfahren erhaltenen Niederschläge bei gleicher Behandlung sich hochgelb färbten.

in dem ursprünglichen und kein Orthophosphat (resp. Carbonat) in dem geglühten Niederschlage vorhanden seien, gezogene Schlussfolgerung Herzfeld's, dass der Kalk des Niederschlages als Calciumammoniumphosphat vorhanden sei, unerwiesen ist, und weiter natürlich die hieraus gezogene Folgerung von Herzfeld und Feuerlein, dass sich das Dicalciumphosphat als solches in Ammoniumcitrat löse.

Wenn man aber trotzdem Herzfeld und Feuerlein's Angabe, dass der Kalk als Ammoniumcalciumphosphat etwa neben Magnesiumcitrat und Magnesiumtriphosphat oder dergl. niedergefallen sei, gelten lassen will, so entscheidet das doch nichts über die Eingangs dieser Abhandlung berührte Hauptfrage nach der Art, wie das citronensaure Ammon auf Phosphate wirkt.

Es ist dies eine Frage, welche mit dem bekannten von Bergmann und Berthollet an bis jetzt discutirten Problem der Gruppierung von in Lösung befindlichen Salzen zusammenhängt (welches u. A. bei Gruppierung der in Analysen mannigfacher Stoffe gefundenen Säuren und Basen eine so grosse Rolle spielt).

Wenn mehrere Säuren und Basen, also Salze, zugleich in Lösung sich befinden, ist bekanntlich schwer zu entscheiden, wie sie gruppirt sind, ob, wenn z. B. ursprünglich Chlornatrium und schwefelsaures Kalium aufgelöst sind, noch diese Salze oder aber schwefelsaures Natrium und Chlorkalium sich in Lösung befinden, und erst in neuester Zeit ist durch die Untersuchung der physikalischen Erscheinungen, wie der Lösungs-, Volum- und Wärmeverhältnisse bei diesen Reaktionen etwas Licht über das Gebiet verbreitet worden¹⁾. Es geht aus den Arbeiten hervor, dass bei Säuren von annähernd gleicher Stärke, wie Salpetersäure und Salzsäure, ziemlich gleichmässige Vertheilung der Basen auf beide stattfindet, bei Säuren verschiedener Stärke, wie Schwefelsäure und Salzsäure, eine ungleichmässige; jedenfalls findet Theilung statt, und es entsteht dasselbe Gemenge von Chlornatrium, schwefelsaurem Natrium, Salzsäure und Schwefelsäure gleichgültig, ob vorher Kochsalz und Schwefelsäure oder Glaubersalz und Salzsäure aufgelöst wurden²⁾.

1) S. hierüber besonders die Arbeiten von J. Thomsen, Poggendorff's Annalen 138, 65; 140, 504 sowie die Zusammenstellung der Arbeiten von Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie (2) 21, 46.

Berthelot. Ausser sehr vielen Originalarbeiten: Essai de mécanique chimique Paris 1879, II, Mécanique.

Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) 16, 385, wo eine Zusammenstellung der älteren Literatur, Citirung der Arbeiten von Guldberg und Waage u. s. w.

2) Die verschieden starke diesbezügliche Wirkung verschiedener Säuren bezeichnet Thomsen bekanntlich mit Avidität (Poggend. Annalen 138, 90);

Die Ausscheidungen und Niederschläge, welche sich bei solchen Reaktionen zeigen, geben keine sicheren Aufschlüsse über die vorher vorhanden gewesen Gruppierungen, indem die Tendenz zur Ausscheidung eines Niederschlages (ob dieser Erscheinung die in solchen Fällen grössere Ausscheidung von Wärme zu Grunde liegt, wollen wir nicht entscheiden) zuweilen erst die Bildung der sich niederschlagenden unlöslichen Substanz veranlassen mag, und die Concentrationsverhältnisse der Lösungen von grossem Einflusse sind. Wir brauchen als Beispiel nur daran zu erinnern, dass aus Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und Chlornatrium bei niederer Temperatur schwefelsaures Natrium, bei höherer Temperatur durch Verdunstung Chlornatrium erhalten wird.

Eine sehr grosse Rolle spielen bei allen diesen Reaktionen die Mengen oder Massen der aufeinander wirkenden Körper, und in den reciproken oder umgekehrten Reaktionen sind die Vorgänge je nach der Quantität der in Wechselwirkung tretenden Stoffe ganz entgegengesetzt, so entsteht aus gleichen Molekülen Alkohol und starker Essigsäure eine gewisse Menge Essigäther (etwas mehr als $\frac{1}{3}$ der den Materialien entsprechenden Menge) neben Wasser¹⁾; wenn mehrere Moleküle Essigsäure auf ein Molekül Alkohol wirken, entsteht mehr Essigäther, wenn aber Essigäther mit viel Wasser erhitzt wird, äussert letzteres seine zersetzende Thätigkeit.

Wenn phosphorsaures Calcium und citronensaures Ammonium auf einander wirken, sind die unten folgenden 4 Combinationen möglich, (von welchen übrigens nur die vierte bekannt ist, nämlich das von uns untersuchte Doppelsalz von citronensaurem Calcium mit citronensaurem Ammonium, während von den übrigen unerwiesen ist, ob sie löslich sind), und je nachdem der eine oder andere der ursprünglichen Bestandtheile, also Calciumphosphat oder Ammoniumcitrat im Ueberschusse ist, wird sich vorzugsweise die eine oder die andere der folgenden Gruppierungen bilden:

- I. Phosphorsaures Calcium und citronensaures Ammonium.
- II. Phosphorsaures Calcium und phosphorsaures Ammonium.
- III. Citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium.
- IV. Citronensaures Calcium und citronensaures Ammonium.

siehe dagegen Berthelot: *Essai II Mécanique* 641; siehe auch Rathke: *Ueber die Principien der Thermochemie und ihre Anwendung*, Halle 1881, 24.

Einige weitere Beispiele der Austreibung von starken Säuren durch schwache sind folgende: Salpetersäure durch Oxalsäure, siehe Emmerling, diese Berichte V, 782; X, 658. Salzsäure durch Milchsäure, siehe Maly, *Ann. d. Chemie* 178, 257. Nitrobenzoesäure durch Benzoesäure, siehe Hübner und Wiesinger, diese Berichte VIII, 462; Wartze, *Inauguraldissertation* 1879.

¹⁾ Berthelot und Péan de Saint-Gilles, *Zeitschrift f. Chemie* 1862, 135, 408, 468; siehe auch Meneschutkin, diese Berichte XI, 1507.

In dem Falle der Analyse mittelst Ammoniumcitrat ist nun den wenigen Gramm Phosphat gegenüber das citronensaure Ammon der angewandten 100 ccm concentrirter Lösung in grossem Ueberschuss, somit wird sich vorzugsweise citronensaures Calcium bilden, welches dann in der Combination IV in Lösung bleibt. Für dies Doppelsalz spricht weiter, dass es als in Wasser sehr leicht lösliche Masse mittelst Alkoholfällung von uns hergestellt worden ist, und dass man citronensaures Calcium entstehen sieht, wenn man phosphorsaures Calcium mit Petermann'schem Reagens übergiesst.

Etwas anderes ist es, wenn nicht ein Ueberschuss von citronensaurem Ammon auf wenig phosphorsaures Calcium, sondern umgekehrt viel phosphorsaures Ammonium auf wenig citronensaures Calcium wirkt, dann geht die entgegengesetzte Reaction vor sich, und wir haben gefunden, dass, wenn man 1 g citronensaures Calcium mit einer Lösung von 20 g phosphorsaurem Ammonium und etwas Ammoniak in 100 ccm übergiesst, das citronensaure Calcium im Laufe einiger Tage in gallertartiges phosphorsaures Calcium übergeführt wird. Das erhaltene abfiltrirte und gewaschene Produkt verlor beim Glühen, wobei kaum etwas Bräunung auftrat, 18.03 pCt. und der geglühte Rückstand enthielt 49.9 pCt. Phosphorsäure.

Wir halten somit, indem wir uns hüten, unsere Ansicht als Gewissheit hinzustellen, welche eben den heutigen Kenntnissen nach kaum zu erlangen ist, den Ausspruch auf Seite 1267 unserer Abhandlung aufrecht: „wir glauben gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen“, und fügen nur hinzu, dass neben dieser hauptsächlich stattfindenden Reaction vielleicht in geringem Maasse Nebenreaktionen eintreten, wie es eben das Gleichgewicht der in Lösung befindlichen Substanzen verlangt.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen, 21. April 1881.

194. H. Landolt: Ueber die Th. Thomsen'schen Gesetze der multiplen Drehungen.

(In der Sitzung vom 25. April vorgetragen vom Verfasser.)

(Eingegangen am 29. April.)

Hr. Th. Thomsen hat in Heft 6, Seite 807 auf meine Bemerkungen (Heft 3, S. 296) über die von ihm aufgestellten Gesetze eine lange Erwiderung veröffentlicht, in welcher er bei seinen frühern