

Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus.
und

über einige Verhältnisse des Blutserums

von Prof. **Richard Maly** in Graz.

(Der Redaction zugegangen am 28. Juli 1877.)

Die Frage, wodurch die so auffallende und ungleichartige Vertheilung von Säure und Alkali in den Flüssigkeiten des thierischen Organismus bewirkt werden könnte, hat mich mehrfach beschäftigt, und ein Theil dieser Studien ist in meiner Abhandlung über die Magensaftsäure⁽¹⁾ niedergelegt. Es hat sich gezeigt, dass Milchsäure schon in verdünnter Lösung aus Chloriden Salzsäure frei macht und bei gewöhnlicher Temperatur; ferner dass in der Regel einige Zeit, nachdem ein Thier Magensaft abgesondert hat, dasselbe compensirend einen säureärmeren Harn secernirt. Da jedoch im nüchternen Magen ohne Milchsäurematerial Magensaftsäure, also Salzsäure, producirt wird, so ist der bezeichnete Process vielleicht für dyspeptische Zustände aber gerade für die normalen Verhältnisse nicht in Anspruch zu nehmen.

Es mussten also neue Gesichtspunkte gewonnen werden, und es lag nahe, den Gegenstand allgemeiner zu fassen. Wohl ist die Salzsäure des Magensaftes wenigstens bei den höheren Thieren das hervorragendste Beispiel einer Säurebildung, aber nicht das einzige; es sind ausser dem Magensaft noch sauer der Harn bei animalischer Nahrung, der Schweiß, häufig die Milch. Von diesen Flüssigkeiten sind die alkalischen Säfte — Blut und Lymphe — die Muttersubstanzen, und die Chemie hat also die Aufgabe, zu erklären, wie so derlei zu Stande kommen kann.

Am bedeutendsten scheinen die Schwierigkeiten beim Magensaft, dessen Säurenatur als Salzsäure nicht mehr zu

(¹) Liebig's Annalen 173, 227.

bestreiten sein wird: es kommt also hier auf die Aufgabe hinaus, durch chemische Reactionen den Nachweis zu liefern, dass mittelst alkalisch reagirender im Blute vorhandener Substanzen oder doch bei Gegenwart solcher, Salzsäure aus Chloriden abgeschieden werden kann. Mit der Lösung dieser Aufgabe wird sich die vorliegende Abhandlung vorzüglich beschäftigen.

Einfacher liegen schon die Verhältnisse bei den andern sauren Flüssigkeiten, als deren Repräsentant der Harn nach animalischer Kost gelten kann, da bei diesen (den Schweiss ausgenommen) die Ursache der sauren Reaction auf saure Phosphate zurückzuführen ist.

Diese Verhältnisse sind in befriedigender Weise aufgeklärt durch die von Dr. Posch vor zwei Jahren in meinem Laboratorium angestellten Diffusionsversuche⁽¹⁾. Es wurde nämlich gezeigt, dass von einer Flüssigkeit, welche ein Gemenge gelöst enthält, von dem alkalischen Dinatriumphosphat und dem sauren Mononatriumphosphat, bei der Dialyse durch Pergamentpapier oder thierische Membranen vorwiegend das saure Mononatriumphosphat durchgeht und im Diffusat zum Ueberschuss gelangt, während das Dinatriumphosphat sich in der Zelle anhäuft. Eine physikalische Abtrennung einer sauren Substanz von einer alkalischen ist hier dadurch möglich, weil die beiden Phosphate das in der Chemie seltene, vielleicht einzige Beispiel darstellen von einem Körperpaar, das seine entgegengesetzte Reaction aufeinander nicht ausgleicht, obwohl der eine Körper sauer, der andere alkalisch reagirt⁽²⁾.

Die Hypothese einer Säurebildung in den Nieren selbst wird dadurch unnöthig, und die mechanische Theorie der Harnabscheidung erhielt eine neue Stütze.

So weit also die Säure des Harns saures Natriumphos-

⁽¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1876.

⁽²⁾ Es ist in der citirten Abhandlung nicht verschwiegen, dass mitunter, unter nicht präcisirbaren Umständen, besonders wie es scheint, wenn eine Membran oftmals gebraucht worden ist, die Diffusion vorübergehend sich umkehrt.

phat ist, ist ihr Auftreten im Harn verständlich, denn sowohl die Kohlensäure als auch die während des Stoffwechsels durch Oxydation entstehenden Säuren — Hippursäure, Harnsäure, etc. — machen aus Dinatriumphosphat des Blutserums das saure Salz, das im feinen Röhrensystem der Niere sich natürlich viel vollständiger abtrennen wird, als auf der nur eine verhältnissmässig beschränkte Oberfläche darbietenden Dialysatormembran.

Dann aber weiss man, dass im sauren Harn die Säureursache auch noch auf Kosten kleinerer Mengen freier organischer Säuren selbst, zumal auf Harn- und Hippursäure zu setzen ist. Wenn man nach Byasson⁽¹⁾ frischen Morgenharn nach einer Muskelanstrengung in einer Epröuvette mit Steinöl überschichtet, 24 Stunden stehen lässt, so findet man abgeschiedene Harnsäurekrystalle.

Ebenso gibt saurer Morgenharn durch Ausfrieren concentrirt beim Schütteln mit Aether an diesen Hippursäure ab, wie Donath angegeben.

Wie die Form ist, in der man sich die genannten Säuren im Harn zu denken hat, darüber geben die Versuche von Donath⁽²⁾ Aufklärung. Kommt z. B. Hippursäure zu gewöhnlichem Dinatriumphosphat, so entsteht Natriumhippurat und Mononatriumphosphat, wie sich aus der löslichen Menge Hippursäure ergibt. Beim Eindampfen krystallisirt aber Hippursäure aus, und auch der Schütteläther nimmt von ihr auf. Ebenso verhält sich aber ein Lösungsgemisch, das von vornherein aus Natriumhippurat und Mononatriumphosphat zusammengesetzt ist. Wir haben damals dieses Verhalten als einen eigenthümlichen labilen Gleichgewichtszustand bezeichnet.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass ein Abtrennen von freier Hippursäure aus diesem Gemisch ebenso wie dem Aether, so auch der Diffusion durch Membranen namentlich von jener Vollkommenheit gelingen wird, wie es das Harnröhrensystem der Nieren darstellt.

⁽¹⁾ Jahresber. für Thierchemie, 2. 140.

⁽²⁾ Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. 69. III. Abth. Januar.

Ich gedenke zu zeigen, ein wie günstiger Umstand hierbei noch mitwirkt, diese Säureabtrennung zu bewerkstelligen.

Nachdem die früher erwähnten Diffusionsversuche mit dem Gemisch der beiden Phosphate gemacht waren, und aus verschiedenen Gründen abgebrochen werden mussten, schien es mir, den untersuchten Fall als einen speciellen zu betrachten und nachzusehen, ob sich der beobachteten analoge Erscheinungen verallgemeinert zeigen, d. h. ob überhaupt saure Salze leichter und rascher diffundiren als neutrale resp. alkalische, und ob die Erscheinung etwa noch in dem Sinne weitergeht, dass auch freie Säuren leichter diffundiren als saure Salze oder Salze dieser Säure überhaupt.

Aus dem hierüber von anderen über Diffusion gelöster Substanzen Ermittelten, liessen sich manche Erfahrungen zusammenfinden, die der ausgesprochenen Vermuthung günstig sind, so namentlich in den berühmten Arbeiten von Graham, obwohl ich nicht finden konnte, dass derlei bereits allgemeiner ausgesprochen, oder in der Bedeutung für gewisse Secretionsvorgänge erkannt worden sei.

Graham hat bekanntlich bei seinen älteren Versuchen ein Glas bis oben mit der Salz- resp. Säurelösung gefüllt, dieses in ein grösseres Glasgefäss gestellt, und letzteres nun mit destillirtem Wasser so weit angefüllt, dass es um 1 Zoll hoch die Flüssigkeit des Innengefässes überragte. Hier war also eine Membran ausgeschlossen, aber das ändert principiell die Vergleichung solcher Versuche nicht, denn die Diffusion durch Membranen, wenn diese sich mit den angewandten Flüssigkeiten tränken, ist nur eine erschwerte, oder wenn es sich um strömende Flüssigkeiten handelt, erleichterte Form der Diffusion flüssiger Schichten, und die mehr oder weniger «krystalloide» oder «colloide» Eigenschaft der gelösten Substanzen constatiren wir ebenso mit dem Membran-dialysator als durch Gefäss- (Schichten) Diffusion. Die Diffusion, welche bei directer Aufeinanderlagerung der Schichten im ganzen Verlauf der Grenzflächen stattfindet, beschränkt sich bei der Membrandiffusion auf die Bewegung im Innern der muthmasslichen Poren, aber es ist nicht einzusehen,

dass ein relativ verschiedenes Verhalten von 2 oder mehreren verschiedenen Substanzen dadurch bedingt werden könnte, wenigstens nicht für den gewöhnlich bei Anwendung von Pergamentpapier zutreffenden Fall, da die Substanz dieser Membran bei ihrer Indifferenz als chemisches Material spezifische die Diffusion alterirende Anziehungen auf die gelösten Substanzen nicht ausüben wird.

Darnach glaube ich also Diffusionsversuche mit und ohne Membran in ihrem Verlauf als gleichsinnig betrachten zu können.

Graham erhielt, nach der erwähnten Methode angestellt, folgende hier verwerthbare Resultate. In einer Versuchsreihe verhielt sich das Diffusionsvermögen der unten genannten Substanzen (Kochsalz zu 100 gesetzt) wie:

Schwefelsäure.	168;	Salpetersäure	215;
saur. schwefels. Kali	118;	Natronsalpeter	96.
schwefelsaur. Magn.	35;		

Als ferner Graham 1 Thl. $Mg\ SO_4$ mit 1 Thl. $H_2\ SO_4$ und 10 Thl. Wasser diffundirte, waren im Aussenwasser:

nach 4 Tagen:	nach 8 Tagen:
$MgSO_4$ 5. 6	9. 46 Thl.
H^2SO_4 21. 9	29. 32 »

Also war mehr Schwefelsäure diffundirt als Sulfat, mehr Salpetersäure als Nitrat.

Besonders ist noch ein Versuch mit HCl und $NaCl$ hieher zu ziehen; Graham nahm je 10% Lösungen beider Körper und liess beide gegen die höheren Wasserschichten und zwar die Salzsäure durch 3 Tage bei 5° , die Kochsalzlösung durch 7 Tage bei ebenfalls 5° diffundiren; nach dieser Zeit wurden je 15 Schichten abgehoben, und es zeigte sich, dass correspondirende Schichten gleichviel Substanz in Grämm enthielten. Es stimmt also die Diffusion von HCl in 3 Tagen sehr nahe mit der von $NaCl$ für 7 Tage überein, oder die Zeiten gleicher Diffusion verhalten sich wie:

HCl	1.
$NaCl$	2. 33.

Ferner führt Graham einen numerisch nicht mitgetheilten Versuch an, von dem er sagt: eine merkliche Scheidung von HCl und NaCl wurde erhalten, als eine 2% von jeder dieser Substanzen erhaltene Lösung in ein cylindrisches Diffusionsgefäß gegeben, dieses auf 95° erwärmt und während 4 Stunden bei dieser Temperatur erhalten wurde.

Das sind die wichtigsten in unser Thema einschlagenden Graham'schen Versuche. Dazu kommen die ebenfalls bereits bekannt gewordenen und vorher erwähnten von Posch, die sich auf saures und mittleres Natriumphosphat beziehen. Ich glaubte, dass es nützlich sei, noch weiter mit Gemengen von sauren und nicht sauren Substanzen Diffusionsversuche anzustellen, um zu sehen, ob es allgemeiner noch Geltung hat, dass die Moleküle der Säuren sich durch grössere Beweglichkeit vor den Molekülen ihrer (löslichen) Salze hervorthun. Dies war Veranlassung, dass einige solcher Versuchsreihen ausführlich von Hrn. Hinteregger im hiesigen Laboratorium angestellt worden sind.

Dieselben bezogen sich namentlich auf Gemenge von saurem schwefelsaurem Kali mit neutralem Kaliumsulfat und auf solche von Schwefelsäure mit saurem Kaliumsulfat. Die Zahlen darüber werden von Hrn. Hinteregger mitgetheilt werden; hier erwähne ich daraus nur, dass auch diese Fälle der vernutheten Regel sich anschlossen, die demnach bereits eine gewisse experimentelle Stütze hat.

Nach Erörterung des vorgetragenen Punktes kann ich ausführlicher auf die Absonderung des Harns in der Niere zurückkommen. Wir haben zur Erklärung des Factums, dass aus dem alkalischen Blute saurer Harn abgesondert werden kann, folgende Momente:

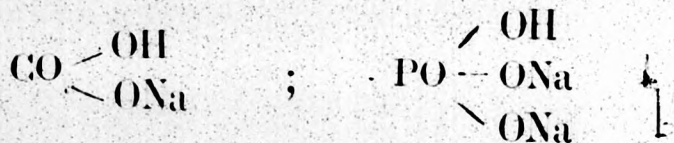
1. Das Blutserum enthält trotz seiner alkalischen Reaction saure reagirende Salze. Am verständlichsten ist zumal das Vorkommen von saurem Mononatriumphosphat. Seinerzeit hat Berzelius, neuestens und mit Bezug auf die Verhältnisse des Blutes hat Setschenow⁽¹⁾ wieder erinnert,

(¹) Jahresb. f. Thierch. 5, 83. — Cent. f. d. med. Wiss. 1875.

dass sich $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ mit Kohlensäure in $\text{Na H}_2 \text{PO}_4$ und in Natriumbicarbonat (Na HCO^3) umsetzt. In der That werden verdünnte Lösungen von gewöhnlichem Natriumphosphat durch Chlorbarium nicht mehr gefällt, nachdem sie mit CO_2 behandelt worden sind. Da sich im Blute Natriumphosphat befindet, und ebenso im Ueberschuss von Kohlensäure (sonst würde diese beim Auspumpen nicht schäumend entweichen) so folgt, dass darin auch eine gewisse Menge von saurem — sauer reagirendem — Natriumphosphat sich befindet. Dieses saure Phosphat kann neben alkalisch reagirenden Substanzen — Dinatriumphosphat und doppelt kohlensaurem Natron — bestehen, und seine Reaction auf Farbstoffe wird von letzterem übertäubt.

2. Die im Blute vorhandenen alkalisch reagirenden Substanzen — das Dinatriumphosphat und das Natriumbicarbonat — sind theoretisch saure Körper.

Man rechnet sie nach ihrem Verhalten zu den alkalischen, weil sie Lakmus bläuen und Corallin roth färben; ihrer chemischen Constitution nach sind sie aber nicht alkalische vielmehr saure Salze:



da sie noch ein Hydroxyl enthalten, und mittelst dieses Hydroxyls üben sie, obwohl scheinbar selbst alkalisch, noch Säurewirkungen aus, d. h. sie vermögen noch Basen zu binden. Aber selbst directes Freiwerden von Säuren kann man beobachten, worauf ich noch ausführlich zurückkomme, hier sei zur Demonstration dieser Wirkung folgender einfache Versuch erwähnt.

Versetzt man die Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat, die bekanntlich alkalisch reagirt, mit einem neutralen Chlorid, dessen Metall ein schwer lösliches Phosphat gibt z. B. CaCl_2 oder BaCl_2 etc., so wird die Flüssigkeit, speciell das Filtrat intensiv sauer sein. War also die Phosphat-

phatlösung etwa mit Lakmus blau gefärbt, so wird sie nach Zusatz des genannten neutralen Chlorides roth sein.

Wirkungen solcher Art wird bei der reichen Collection von anorganischen Substanzen das Natriumphosphat auch im Blut ausüben müssen. Man könnte und würde vielleicht dagegen einwenden, dass der Natriumphosphatgehalt des Blutserums sehr klein sein soll. Sertoli⁽¹⁾ hat im Hoppe-Seyler'schen Laboratorium nach Abzug der dem Phosphor des Lecithins entsprechenden Phosphorsäure für 100 Gramm Blutserum vom Rind nur 0,005 Gramm $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ gefunden. Im Hundebutserum ist nach den directen Fällungen von R. Pribram⁽²⁾ allerdings beträchtlich mehr, nämlich 0,01 bis 0,012 Procent $\text{P}_2 \text{O}_5$, was etwa das 4fache vom Rinderblutserum beträgt. Die momentan im lebenden Blute enthaltene Menge löslichen Phosphates ist also auch beim Fleischfresser nicht gross, allein, und das muss hier betont werden, darauf kommt es gar nicht an. Die Wirkungen des Natriumphosphates im Blute können nur erwogen werden an jenen Mengen, die in einer gewissen Zeit hindurchpassiren und dafür ist der Maassstab die Menge der im Harn zur Ausscheidung kommenden phosphorsauren Salze, die bedeutend genug ist, denn sie beträgt als $\text{P}_2 \text{O}_5$ ausgedrückt 2,5 bis 4 Gramm und darüber in 24 Stunden.

3. Im Blute wachsen fortwährend durch die Oxydationsprocesse Säuren zu, sowohl organische als anorganische. Am massigsten steht hier obenan die Kohlensäure, dann die intermediären organischen Säuren, endlich Phosphor- und Schwefelsäure.

4. Die Vertheilung und gegenseitige Bindung von Säuren und Basen im Blute ist höchst complicirt und im einzelnen gegenwärtig nicht zu übersehen. Die Aschenanalysen sind zur Erkennung dieser Verhältnisse gar nicht zu brauchen, es ist nichts unglücklicher als aus

(¹) Centr. f. d. med. Wissensch. 1868.

(²) Ber. d. k. s. Gesellsch. d. Wissensch., Leipzig, 1871. — Jahresber. d. Thierch. 1. 108.

den dabei gefundenen Oxyden und Säuren Gruppierungen zu versuchen.

Man weiss heute, dass wenn eine Lösung von KCl mit einer solchen von Na_2SO_4 versetzt wird, in dem Gemisch nicht mehr diese 2 Salze unverändert, sondern, dass darin 4 Salze enthalten sind. Die Anzahl der Combinationen in einem gewöhnlichen Brunnenwasser⁽¹⁾ ist schon zu gross, um bestimmbar zu sein, obwohl hier die, die Mischung complicirenden Phosphate fehlen, und ebenso die organischen Säuren. Man wird sich nach dem gegenwärtigen Stand der Frage der Wahrheit am meisten nähern, wenn man in solchen Mischungen ziemlich alle möglichen Combinationen annimmt, die aus den vorhandenen Bestandtheilen möglich sind.

Auch das Eiweiss wird bei dieser Vertheilung von Säure und Base eine Rolle spielen, denn die Existenz von Alkalialbuminat beweist, dass sein Molekül nach irgend einer Seite Metall- resp. alkalibindende Kraft besitzt.

Endlich, und auf das kommt's hier vor allem an, im Blutserum befindet sich freie Kohlensäure, und daher befinden sich daselbst auch andere Säuren und sauerwirkende und reagirende Körper.

Man muss sich klar machen, dass entgegen der alten dogmatischen Auffassung, nach welcher die sog. starken Säuren die schwachen Säuren quantitativ austreiben, täglich mehr Experimente uns zeigen, dass, wie bei der Wechselwirkung der Salze so auch bei Einwirkung einer jeden Säure auf ein Salzgemisch Theilung in die Basen stattfindet und je nach den Umständen und Affinitäten grössere oder kleinere Mengen von jeder Säure in Freiheit gesetzt werden.

Salzsäure kann Schwefelsäure deplaciren (Hensgen). Milchsäure treibt Salzsäure aus den Chloriden l. c.; Kohlensäure macht aus alkalischem das saure Natriumphosphat (Berzelius, Ssetschenow), das saure Natriumphosphat zerlegt das Kochsalz (Maly); das essigsaure Zink und essigsaure Blei werden partiell durch eingeleitete Kohlensäure zerlegt, und Essigsäure daraus frei gemacht (Mohr) etc.

⁽¹⁾ Siehe j. B. die Arbeit v. Thaan, Chem. Centr. 1865, 1047.

Dies sind Thatsachen.

Für die vorliegenden Zwecke genügt daraus hervorzuheben, dass in einer Flüssigkeit, in welcher Natriumbicarbonat, Dinatriumphosphat, die Salze von Hippursäure, Harnsäure, etc. neben freier Kohlensäure sich befinden; dass in dieser Flüssigkeit neben den genannten Substanzen auch saures Mononatriumphosphat, desshalb ferner auch freie Hippursäure, Harnsäure, etc. sich befinden werden.

Ich behaupte daher, dass in dem Blutserum eine grosse Anzahl von Combinationen gebende Vertheilung von Säuren und Basen stattfinden muss, dass sich darunter die mannigfachsten neutralen und wegen des Vorwaltens freier Kohlensäure die mannigfaltigsten sauren Körper befinden müssen, gleichzeitig und nebeneinander. Alkalische Substanzen existiren darin nur im empirischen Sinn, sofern manche der vorhergenannten Lakmus stark bläuen; theoretisch alkalische existiren darin nicht.

5. Wie vorher gezeigt, haben die Säuren und sauren Körper ein grösseres Diffusionsvermögen als die neutralen Substanzen, sie werden daher aus einem Gemisch von Körpern beider Art vorwiegend abdiffundiren, und um so grösser wird der Unterschied im durchgegangenen Theil zu der Mutterflüssigkeit sein müssen, je vollkommener die Diffusionsvorrichtung.

Die Vollkommenheit der letzteren wird steigen mit der Düntheit aber Feinporigkeit der Membran, mit der Vergrösserung ihrer Oberfläche und dadurch, dass sie nicht auf eine stagnirende Flüssigkeit wie im künstlichen Dialysator, sondern auf eine kreisende bewegte Flüssigkeit wirkt.

Der Schweissdrüsenknäuel mit seinem ihn umspinnenden korbartigen Capillarnetz oder gar eine Filtrirvorrichtung wie die Niere sie darstellt, wird desshalb noch dialytische Scheidungen aus Flüssigkeiten wie Blut bewerkstelligen können, aus denen wir mit unseren groben und unvollkommenen Dialysatoren keine Säure mehr abtrennen können.

In dem vorhergehenden liegt eine Erweiterung der Theorie von der Secretion säurer Flüssigkeiten speciell des sauren Harns. Sie erklärt die bedeutende Regulationsfähigkeit des Blutes, seine Reaction, seinen Alkaligehalt zu bewahren, indem von den eingeführten Säuren weder nur diese, oder doch nur saure Salze abgehen; sie erklärt das abweichende Verhalten der Grassfressernieren dadurch, dass diese einem alkalireicheren und säure- (phosphorsäure) ärmeren Blute gegenübersteht; sie erklärt, dass, wie meist beobachtet wird⁽¹⁾, der Menschen- und Hundeharn in der Verdauung alkalischer wird, dadurch, dass zu dieser Zeit eine andere — wir wollen sagen noch vollkommeneren — Dialysirvorrichtung nämlich der Magendrüsensapparat eine grosse Säuremenge den Nieren aus dem Blute vorwegnimmt; sie erklärt die stark saure Reaction der Fieberharnen durch die hierbei vermehrte CO_2 Production.

Die Entstehung der freien Salzsäure.

Die auffallendste Säurebildung im Organismus ist die, durch welche der Magensaft sauer wird. Hier handelt es sich um freie Salzsäure. Man hat gegenwärtig, abgesehen von mystischen Erklärungsweisen, keine Vorstellung, durch welche Mittel der Organismus die Säure erzeugt.

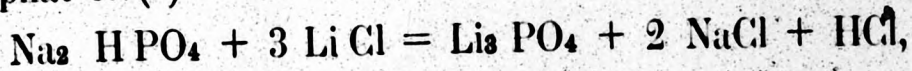
Doch lassen sich die Einwirkungen auf Chloride auffinden, bei welchen HCl frei werden muss, und bei denen keine anderen Substanzen in's Spiel kommen, als solche, die in der Blutflüssigkeit enthalten sind.

Eine solche Einwirkung ist die vom gewöhnlichen phosphorsaurem Natrium auf gewisse Chloride. Schon vorher wurde flüchtig dieses Processes, der nun näher zu erörtern sein wird, gedacht.

Zunächst sehr auffallend und den analytischen Chemikern reichlich bekannt, ist die Reaction des Phosphats auf Lithiumsalze. Versetzt man z. B. Chlorlithium mit $\text{Na}_2 \text{H PO}_4$, so entsteht ein weisser Niederschlag, der aber nicht correspon-

⁽¹⁾ Meine Abhandlung in Liebig's Ann. 143 p. 227.

dirend dem Fällungsmittel zusammengesetzt, sondern Triphosphat ist⁽¹⁾:

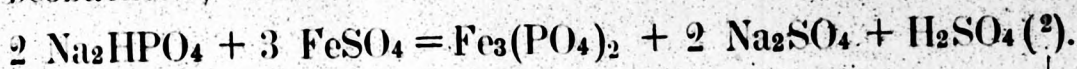


weshalb nebenbei Salzsäure frei wird.

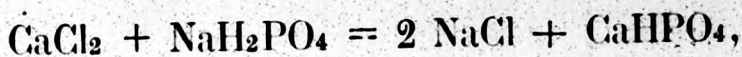
Das alkalisch reagirende Natriumphosphat macht hier HCl frei, aus den andern Lithiumsalzen die entsprechend enthaltenen Säuren.

Wie man sieht, beruht die Reaction auf dem Bestreben des Metalls, ein Triphosphat zu erzeugen. Aehnliches findet sich aber noch mehrfach.

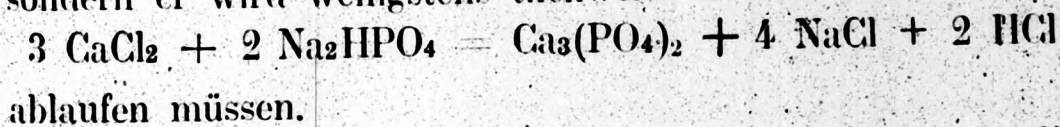
Aus Silbernitrat fällt das Dinatriumphosphat Trisilberphosphat, den bekannten gelben Niederschlag $\text{Ag}_3 \text{PO}_4$, also wird Salpetersäure frei. Besonders häufig ist bei Reactionen des Phosphats auf die Salze der zweiwerthigen Metalle Ausreten von Säure, bei Chloriden also von Salzsäure zu beobachten, z. B.:



Wichtig wird der correspondirende Vorgang bei den Kalksalzen erscheinen müssen. Fällt man neutrales Chlorcalcium mit dem Phosphat, so erhält man gleichfalls ein stark sauer reagirendes Filtrat, und desshalb kann der Process nicht so stattfinden, wie man ihn gern ausdrückt:



sondern er wird wenigstens theilweise nach dem Schema:



Dies scheint der Grund zu sein, dass diejenigen, welche die künstlich gefällten Kalkphosphate analysirt haben, häufig keine Zahlen erhielten, die sich durch die einfachen Schablonen von Di- oder Triphosphat ausdrücken liessen, sondern vielmehr solche, auf Grund deren complicirte Zusammensetzung angenommen wurde.

Die Einwirkung von Phosphat auf Kalksalz wird in

(¹) Graham-Otto, 4. Aufl. 2. Bd.

(²) Ebendas., S. 1123.

Betracht kommen, wenn sich im Blutserum das Vorhandensein von Kalksalzen ergibt. Dabei ist natürlich nicht der strikte Beweis zu führen, dass solche Reactionen im Blute stattfinden, es muss genügen zu überdenken, ob sie dort stattfinden können. Nun hat R. Pribram ⁽¹⁾ constatirt, dass im (Hunde-) Blutserum durch Ammoniak keine Fällung von Calciumphosphat, wohl aber nach Zusatz von Ammoniumoxalat Trübung und Abscheidung von Calciumoxalat stattfand. Aus Pribram's Zahlen ergibt sich ferner, dass, selbst wenn man die Möglichkeit eines gelösten Zustandes von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ im Blutserum unter Mithilfe irgend eines organischen Körpers zugeben wollte, die direct fällbare Phosphorsäure nicht hinreichen würde, den gesammten Kalk zu binden, und dass demnach eine gewisse Menge in anderer Weise d. h. als lösliches Kalksalz vorhanden sein muss. Bei der Art wie sich die Basen und die Säuren vertheilen und bei dem Ueberschuss von Chloriden im Blute, ist die Annahme, dass man es im Blute z. Th. wenigstens mit Chlorecalcium zu thun hat, sehr wahrscheinlich. Auch Gerlach ⁽²⁾ hat die gleichen Resultate wie Pribram erhalten.

Darnach möchte also die Einwirkung vom Natriumphosphat auf Chlorecalcium als Säurequelle in Erwägung zu ziehen sein; sie repräsentirt einen Vorgang, durch welchen aus einem Chlorid mittelst einer alkalischen Substanz (oder doch einer so reagirenden) Säure frei wird.

Aber die Sachen stehen noch günstiger im Blutserum, denn hier laufen die Processe in einer eine freie Säure — nämlich Kohlensäure — enthaltenden Flüssigkeit ab. Ein eigentliches Alkali existirt im Blute nicht, die alkalische Reaction ist daselbst durch theoretisch saure Körper — das Natriumbicarbonat und Dinatriumphosphat — bedingt. Das Säureäquivalent, welches die freie CO_2 darin ausübt, wird sich auf alle Säuren vertheilen. Sollte es sonderbar erscheinen, was damit gesagt ist, so gebe ich z. B. Folgendes zu be-

⁽¹⁾ Jahresb. f. Thierch. 1, 107.

⁽²⁾ Jahresber. f. Thierch. 3, 109. — Ber. d. k. s. Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig. 1872.

denken. Die freie Kohlensäure macht aus dem gewöhnlichen Dinatriumphosphat, wenn es in verdünnter Lösung vorhanden ist, Mononatriumphosphat. Letzteres für sich allein betrachtet, reagirt bereits intensiv sauer, verhält sich wie eine mässig starke Säure, und es wird keine widerstrebende Ansicht mehr kosten, von ihm anzunehmen, dass es Chloride partiell etwa so weit zersetzt, als dies die Milchsäure bekanntlich thut.

Das hiemit Gesagte ist nur eine Weiterführung, ja eine nothwendige Consequenz des früher in Bezug auf den Harn erörterten Zustandes der Vertheilung der Basen in die vorhandenen — wegen der freien Kohlensäure. — überschüssigen Säuren.

Ich denke mir im Blutserum ebenso freie Salzsäure, als darin freie Kohlensäure, Fettsäure, Milchsäure, Harnsäure und saures Mononatriumphosphat vorhanden sein muss.

Ist das richtig, so ist das Auftreten von freier und als solcher nachweisbarer Salzsäure, wie dies im Magensecret vorkommt, nur mehr auf einen Diffusionsvorgang zurückzuführen.

Eine hervorragende Eigenschaft der Salzsäure lässt dies begreifen. Es ist bereits hervorgehoben worden, dass die Säuren ein grösseres Diffusionsvermögen haben, als die weniger oder nicht sauren Körper. Nun steht aber unter sämtlichen untersuchten Säuren die Salzsäure durch ihre Diffusibilität wieder oben an.

Auch hierüber kann ich aus den Graham'schen Arbeiten fertige Daten entnehmen. Als von demselben eine Reihe verschiedener organischer und anorganischer Säuren und ebenso NaCl auf ihre Diffusionsgrösse verglichen wurden, war unter gleichen Umständen die Menge der diffundirten:

Salzsäure . . .	34
Salpetersäure . .	28, 7
Schwefelsäure	} 18
Essigsäure	
Oxalsäure	} 12
Arsenige S.	
Phosphorsäure	} 9
Weinsäure	

während die Kochsalzmenge 12, 3 also circa das Drittel der Salzsäure betrug. Nehmen wir noch dazu, dass schon das Kochsalz ein grösseres Diffusionsvermögen hat, als die meisten andern Salze oder die organischen Krystalloide, so muss das Uebergewicht, das die Salzsäure hat, in dem leichten Vermögen, Membranen zu passiren, ausserordentlich gross erscheinen.

Würden wir einen Diffusionsapparat künstlich von solcher Leistungsfähigkeit construiren können, als gewisse Drüsenapparate einen solchen vorstellen, so würden wir auch künstlich aus dem Blute eine verdünnte Salzsäure abdiffundiren können, was mit unseren Mitteln unmöglich ist.

In den Magendrüsen wird aber solches bewerkstelligt bis dahin, dass 0.33 Procent H Cl im Diffusat enthalten sind. Natürlich ist auch bei diesem fein gestimmten Diffusionsvorgang die Trennung nicht auf die H Cl allein beschränkt, sondern wir finden im Magensaft desshalb noch die sämtlichen andern leicht diffundirbaren Salze, wie uns die Analysen von C. Schmidt⁽¹⁾ lehren, welcher darin viel Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlorammonium und phosphorsaure Salze nachwies, welche letztere als Erdsalze bei der Analyse gefällt wurden, im Magensaft selbst natürlich als verschiedene saure Salze enthalten waren.

Die hier entwickelte Theorie der Magensäurebildung ist von dem für die Secretion von saurem Harn in Anspruch genommenen Vorgang principiell nicht verschieden. Der Unterschied liegt nur in der Leistungsgrösse; die Nieren bringen es nie zu einer so sauren Flüssigkeit als die Magendrüsen, und sie lassen z. B. den Harnstoff noch durchdiffundiren, während derselbe (wenigstens für gewöhnlich) im Magensaft nicht mehr erscheint. Erst hier bei der Annahme von verschieden scharf eingestellten Diffusionsmechanismen wird der Boden der Hypothese betreten.

Für mich ist es nur nothwendig zu zeigen, dass durch Einwirkung von im Blute vorkommenden Substanzen auf

(¹) Verdauungssäfte und der Stoffwechsel von Bidder und Schmidt. Mitau und Leipzig, 1852.

Chloride Salzsäure frei werden kann, und das wird im Folgenden geschehen. Die mitzutheilenden Untersuchungen beziehen sich auf die Einwirkung der Natronphosphate (Mono- und Diphosphat) auf Chloride.

Qualitativer Nachweis freier Salzsäure bei Gegenwart von Chloriden.

Es ist bekanntlich nicht leicht, in einer Flüssigkeit die sauer reagirt und Chloride enthält, den Nachweis von wirklich vorhandener freier Salzsäure zu liefern, namentlich wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt. Die hierzu empfohlenen Mittel sind jedoch sehr zahlreich und ich habe sie fast alle nacheinander versucht, ohne von den meisten für meine Zwecke befriedigt zu sein. Das Vorhandensein von Phosphorsäure in irgend einer Form stört nämlich viele Reactionen, so z. B. Alle, bei denen irgend ein Eisensalz in die Reaction treten soll aus leicht begreiflichen Gründen. Dann musste die Säurewirkung ausgeschlossen werden, welche schon vom Monophosphat ausgeübt wird, welches bei meinen Reactionen überall in's Spiel kommen musste.

So ist von allen den versuchten Reactionen nur eine als Erkennungsmittel für kleine Mengen freier Säure übriggeblieben und das ist die schöne Farbstoffreaction mit Methylanilinviolett, wie es im Handel vorkommt. Auf dieses Reagens ist meines Wissens zuerst von Witz⁽¹⁾ aufmerksam gemacht worden, und Hilger⁽²⁾ hat es weiter empfohlen.

Das Methylanilinviolett ist in Wasser löslich und wird in kleiner Menge angewandt, d. h. man setzt zu der Probe, welche auf freie Säure geprüft werden soll, einige Tropfen der mässig stark violett gefärbten Lösung. Bei Gegenwart von kleinen Mengen stärkerer freier Mineralsäuren wird die Flüssigkeit blau, bei noch mehr Säure grün, endlich farblos.

Nach Hilger, welcher technische Zwecke im Auge

⁽¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 108.

⁽²⁾ Ebendas. 16, 118.

hatte, verändern Essige von 2—4 % die Farbe vom Methylanilinviolett nicht, dagegen färben sog. Essigsprite das Violett zu Blau. Salzsäurehaltiger Essig zeigte bei $\frac{1}{10}$ % H Cl mit dem Violett geprüft, sofort eine blaue, bei $\frac{1}{5}$ % H Cl dagegen eine grüne Färbung. Bei 1 % H Cl verschwindet die Farbe gänzlich.

Ich kann die interessante Empfindlichkeit des genannten Farbstoffs für kleine Mengen freier Mineralsäuren nur bestätigen. Vertheilt man mit Methylanilinviolett gefärbtes Wasser in 2 Porzellanschälchen und gibt zum einen noch 1 Tropfen $\frac{1}{4}$ Normalsalzsäure, so ist deutlicher Unterschied durch eine Färbung gegen blau hin zu erkennen. Ein Tropfen dieser Säure ist circa $\frac{1}{3}$ Milligramm HCl. Zu 10 C. C. gefärbten Wassers gesetzt macht 1 Tropfen dieser Säure allerdings kaum mehr eine Aenderung; wenn man aber im Wasserbade neben einem Vergleichschälchen ohne HCl abdampft, so ist der Uebergang nach Blau sehr schön und deutlich.

Das Reagens erfüllte ferner die Bedingungen, dass das saure Monophosphat nicht darauf reagirt (während Lakmus davon bekanntlich roth wird) und dass die Gegenwart von Phosphaten in der Lösung überhaupt die Farbenübergänge nicht stört.

Einwirkung von $\text{Na H}_2 \text{PO}_4$ auf Kochsalz.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen aufeinander ist mittelst des Methylanilinvioletts sehr deutlich zu beobachten: das Phosphat treibt hier HCl aus. Durch kein anderes qualitatives Mittel dürfte sich gegenwärtig die sich durch nichts äusserlich kund gebende Reaction constatiren lassen. Das Mononatriumphosphat wirkt also noch wie eine Säure, und man hat in der Lösung gleichzeitig die vier Körper:



Man färbt Wasser mit Methylanilinviolett, vertheilt in 3 Porzellanschälchen, setzt zu 1 NaH_2PO_4 , zu 2 NaCl und zu 3 beide Salze. Sofort ist bei 3 merkliche Neigung

zur Blaufärbung bemerkbar, bei 1 und 2 nicht. Sehr deutlich wird der Unterschied beim Einengen am Wasserbad.

Trotzdem wurde beabsichtigt, noch auf andere Weise vor allem mit der Wage die freie Säure nachzuweisen. Ich habe dazu die Schichtdiffusion mit darauf folgender quantitativer Analyse der abgehobenen oberen Schichten benützt, also denselben Weg eingeschlagen, der mir bei dem Beweis von der Zersetzung von Chloriden durch verdünnte Milchsäure⁽¹⁾ nützliche Dienste geleistet hat.

Versuch I.

Auf den Boden eines circa 4 Cent. weiten, 20 Cent. hohen Glascylinders kam die gemischte Lösung von 2 Gramm NaCl und 4 Gramm $\text{Na H}_2\text{PO}_4$, 2 H_2O , worauf vorsichtig, ohne zu mischen, destillirtes Wasser bis oben aufgeschichtet wurde.

Nach 14tägigem Stehen wurden die 2 oberen Drittel vom Cylinderinhalt mit einem Heber herausgehoben und darin möglichst sorgfältig alle Bestandtheile quantitativ bestimmt, und zwar in einer Portion Chlor, in einer zweiten Phosphorsäure und in einer dritten Natrium. Zum Zwecke der Trennung des letzteren von Natrium wurde mit reinem essigsaurem Eisenoxyd und ein wenig Ammon in der Hitze gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, in der Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und als Na_2SO_4 gewogen.

Durch Vergleichung der erhaltenen 3 Zahlen muss sich ergeben, ob HCl abgespalten und in die oberen Schichten hinaufdiffundirt ist. Die Menge der entstandenen freien Säure wird ausgedrückt sein durch das Plus von HCl, welches überbleibt, wenn man die Bestandtheile in der angewandten Weise als $\text{Na H}_2\text{PO}_4$ und NaCl gruppirt:

In 100 C. C. analysirter Flüssigkeit waren:

0,1237 Chlor.

0,0908 Natrium.

0,0833 P_2O_5 .

(¹) Liebig's Annalen, Bnd. 173.

Daher : 0,0833 $P_2 O_5$ brauchen (als $Na H_2 PO_4$) 0,02698 Na
 bleiben noch 0,06388 »
 diese brauchen zu Na Cl. 0,0984 Chlor
 Daher sind übrig 0,0253 »
 oder 26 Milligramm HCl in 100 C. C. Flüssigkeit

Versuch II.

In je 80 C. C. der abgehobenen oberen Hälfte der Flüssigkeit waren:

0,1270 Chlor,
 0,09524 Natrium,
 0,05337 $P_2 O_5$.

Daher 0,0534 $P_2 O_5$ brauchen (als Monophosphat)
 0, 0173 Na.

Bleiben noch 0,0780 Na,
 diese brauchen. 0,1204 Cl,
 daher Ueberschuss 0,0066 Cl.

Das Resultat aus diesen Versuchen ist, dass eine allerdings nur sehr kleine aber doch unverkennbare Menge Salzsäure durch das, wie eine Säure wirkende Natriumphosphat abgeschieden wird, und dass in den untersuchten Lösungen 4 Körper enthalten sind. Das Gleichgewicht, in das sich diese 4 Körper stellen, wird eine Function vielfacher Umstände: des relativen Verhältnisses der angewandten Substanzen, der Verdünnung, der Temperatur sein, und da durch die Schichtendiffusion sich nur ein — unbestimmter wie grosser — Theil der vorhandenen H Cl Moleküle ablöst, so kann man das Gleichgewichtsverhältniss der Anzahl der Moleküle der 4 Körper in der Lösung nicht bestimmen, und die obigen Zahlen haben nicht mehr als eine qualitative Bedeutung.

Diese letztere wird am ersichtlichsten, wenn man sich erinnert, dass das gewöhnliche (alkalisch reagirende) Natriumphosphat durch CO_2 in saures Natriumphosphat und Natriumbicarbonat umgewandelt wird; es muss sonach ein Gemenge der 3 Substanzen $Na Cl + Na_2 H PO_4 + CO_2$ eine gewisse Anzahl freier Salzsäuremoleküle enthalten, aber sie werden

geringer noch an Zahl sein als in der Lösung von Na Cl und Na H₂ PO₄, weil in letzterer die Moleküle von H Na CO₃ fehlen, und es wird noch viel günstigerer Diffusionsverhältnisse bedürfen, um so viel H Cl Moleküle abzulösen, dass sie bei Gegenwart der übrigen Substanzen noch nachweisbar sind.

Mit den vorhandenen Mitteln gelingt es, wie ich vorläufig gefunden habe, nicht mehr. Es wurde eine verdünnte Lösung von den 2 Salzen Na₂ H PO₄ und Na Cl mit CO₂ gesättigt, und am Pergamentdialysator in der Art dialysirt, dass das Ganze in einem grösseren mit CO₂ gefüllten Gefässe stand, oder so, dass während der Diffusion sowohl in die Innen- als Aussenflüssigkeit CO₂ geleitet, beide also dadurch gesättigt und in Bewegung erhalten wurden. Man erhielt so zwar stark sauer reagirende Flüssigkeiten; hatte man aber daraus durch Kochen die CO₂ entfernt, so trat bereits die alkalische Reaction vom Na₂ H PO₄ hervor, und ein Nachweis freier H Cl war also nicht zu führen.

Einwirkung von Na H₂ PO₄ auf Ca Cl₂.

Bei dem Chlorecalcium sind die Umstände für die Säurebildung günstiger durch die Vorliebe des Calciums Di- und Tricalciumphosphat zu bilden; so kann man leicht aus Ca Cl₂ sowohl bei Einwirkung von Na₂ H PO₄ als auch von Na H₂ PO₄ stark saure Flüssigkeiten erhalten. Dass im letzteren Falle Salzsäure frei wird, geht aus den zunächst mitzutheilenden Versuchen hervor.

Färbt man eine Lösung von reinem mehrfach umkrystallisirten Chlorecalcium mit Methylanilinviolett, vertheilt in 2 Schälchen und setzt zu einem noch etwas Mononatriumphosphat, so wird in diesem die violette Lösung blau, viel auffallender als bei Anwendung von Kochsalz, und engt man im Wasserbade ein, so geht die blaue Farbe in grün über.

Um durch die Wage eine gewichtliche Nachweisung freier H Cl zu erhalten, wurden wieder Diffusionsversuche im Cylinder angestellt. Man brachte auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Cylinders Ca Cl₂ dann Na H₂ PO₄,

liess stehen und hob nach einiger Zeit den oberen Theil der Flüssigkeit zur Analyse ab. Wegen der kleinen Grössen, um die es sich bei der Analyse handelte, wurden die Bestimmungen häufig doppelt und dann, wenn thunlich, nach verschiedenen Methoden ausgeführt.

Versuch I.

Dauer der Diffusion 2 Wochen. Die mit dem Heber abgehobene obere Hälfte der Flüssigkeit wird mit Corallin deutlich gelb, mit Methylanilinviolett unverkennbar blau, was $\text{Na H}_2 \text{PO}_4$ nicht thut.

Analytische Resultate.

- 1) 50 C. C. gaben 0,774 Ag Cl = 0,19118 Cl; in 100 C. C. also 0,38236.
 15 C. C. gaben 0,234 Ag Cl = 0,0578 Cl; in 100 C. C. also 0,38532.
 oder im Mittel in 100 C. C. 0,3838 Chlor.
- 2) 75 C. C. gaben 0,412 phosph. Uran; oder in 100 C. C. 0,1100 $\text{P}_2 \text{O}_5$.
 100 C. C. gaben 0,185 pyroph. Magn.; oder in 100 C. C. 0,1175 $\text{P}_2 \text{O}_5$.
 daher Mittel in 100 C. C. 0,1137 $\text{P}_2 \text{O}_5$ ⁽¹⁾.
- 3) 100 C. C. gaben 0,436 Ca CO_3 oder 0,1744 Ca.
 100 C. C. gaben 0,8215 Gramm eines Gemenges von Ca SO_4 + Na₂ SO_4 ;
 darin als Oxalat gefällt 0,4375 Ca CO_3 = 0,1750 Ca.
 oder Mittel in 100 C. C. 0,1747 Ca.

⁽¹⁾ Die erste Phosphorsäure war direct mit Uran gefällt; die zweite aus dem durch Digeriren mit Pb CO_3 erhaltenen Bleiphosphat nach vorheriger Ueberführung in Phosphormolybdänsäure. In dem Filtrat vom Bleiphosphat wurde nach Entfernung des Bleis mit H_2S die Doppelbestimmung von Ca SO_4 + Na₂ SO_4 gemacht; die directe Natriumbestimmung rührt von derselben Portion wie die erste der angeführten Kalkbestimmungen her, wobei zuerst mit NH_3 gefällt, mit Essigsäure gelöst, mit Oxalsäure-Ammoniak der Kalk gefällt, im Filtrat die Phosphorsäure mit essigs. Eisen entfernt, und das Filtrat vom phosph. Eisen mit Schwefelsäure eingedampft wurde.

- 1) 100 C. C. gaben 0,2375 Na_2SO_4 = 0,077 Na.
 100 C. C. gaben 0,8215 eines Gemenges von $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$,
 worin daher nach Abzug von in 3. gefundenem
 CaSO_4 0,2265 Na_2SO_4 = 0,0733 Na.
 oder im Mittel in 100 C. C. 0,0753 Na.

Daraus ergibt sich folgende Bilanz:

0,1137 P_2O_5 brauchen (als Monophosph)	0,0368 Na.
bleiben noch	0,0386 Na.
Diese 0,0386 Na brauchen	0,0595 Chlor.
0,1747 Ca brauchen	0,3101 »
Summe	0,3696 »
Dies ab vom Gefundenen	0,3838 »
bleiben überschüssig	<u>0,0140 Gr. Chlor.</u>

Versuch II.

Diffusionsdauer 40 Tage. Cylinder 28 Cent. hoch, 5 weit.
 Am Boden des Cylinders eine weisse krystallinische Kruste
 von CaHPO_4 ähnlich wie bei Versuch I.

Die oberen $\frac{2}{5}$ der ganzen Flüssigkeitssäule abgehoben
 zur Analyse. Mit Methylanilinviolett schon für sich ohne Ein-
 engung deutliche Blaufärbung.

Analyse.

- 1) 50 C. C. gaben 0,0438 Cl oder in 100 C. C. 0,0876 Chlor
- 2) 100 C. C. gaben 0,0305 CaCO_3 = 0,0122 Ca,
 und 0,0925 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0592 P_2O_5 .
- 3) 100 C. C. gaben 0,205 eines Gemenges von $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.
 davon das Ca in 2) als Gyps ab, bleiben 0,1635 Na_2SO_4
 = 0,053 Na.

Bilanz.

0,0592 P_2O_5 brauchen (als Monoph.)	0,0192 Na.
bleiben noch	0,0338 Na.
welche brauchen	0,0522 Cl.
0,0122 Ca brauchen	0,0217 Cl.

Zusammen 0,0739 Cl; diese ab vom
 gefundenen Chlor mit 0,0876,
 ergeben 0,0137 Chlor Ueberschuss.

Versuch III

wurde mit der Modification angestellt, dass sowohl das Chlorcalcium als auch das $\text{Na H}_2 \text{PO}_4$ jedes für sich in concentr. lauer Leimlösung aufgenommen, beide Lösungen dann gemischt und die gemischte Lösung auf den Boden eines ziemlich weiten Cylinders gebracht wurde, wo sie eine circa 3 Cent. hohe Schichte bildete. Nach dem Erstarren zur festen Gallerte wurde der Cylinder mit Wasser gefüllt, und zur Diffusion 3 Wochen lang hingestellt.

Zur Analyse wurde die ganze über der Leimschichte stehende Flüssigkeit verwendet, nachdem sie gut gemischt war.

- 1) 40 C. C. gaben 0,1552 Cl oder in 100 C. C. 0,3880 Cl.
- 2) 100 C. C. gaben 0,290 $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 = 0,1856 \text{P}_2 \text{O}_5$ (1);
und 0,8895 eines Gemenges von $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2 \text{SO}_4$, woraus 0,442 CaCO_3 gefällt wurden mit 0,177 Ca.
- 3) 100 C. C. gaben direct aus der essigsauer gemachten Lösung gefälltes Oxalat mit 0,182 Ca, und 0,2815 $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ worin 0,1802 $\text{P}_2 \text{O}_5$.

Daher im Mittel in 100 C. C. 0,1829 $\text{P}_2 \text{O}_5$ und 0,1795 Ca.

Das Na endlich ergibt sich aus dem obigen Gemenge durch Abzug des Kalks oder Gyps zu 0,2792 $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 0,0904 Na.

Bilanz.

0,1829 $\text{P}_2 \text{O}_5$ brauchen (als Monophosphat)	0,0592 Na.
Bleiben noch . . .	0,0312 Na.
Diese brauchen . . .	0,0481 Cl.
0,1795 Ca brauchen. . .	0,3186 Cl.
Summe. . .	0,3667 Cl.

Sonach in 100 C. C. Ueberschuss von 0,0213 Chlor als HCl .

Damit ist erwiesen, dass das Natriumphosphat das Chlorcalcium zum Theil zerlegt und HCl daraus frei macht. Um sie reichlicher aus dem Gemisch abzusecheiden, wird es nur vollkommener Diffusionsapparate brauchen, als die sind, die im Laboratorium zur Verfügung stehen.

(1) Diese $\text{P}_2 \text{O}_5$ aus dem Bleiphosphat nach vorheriger Ueberführung in Phosphormolybdänsäure.

Einwirkung von $\text{Na}_2 \text{H PO}_4$ auf Ca Cl_2 .

Ersetzt man im $\text{Na H}_2 \text{ PO}_4$ noch ein H Atom durch Na, so wirkt das entstehende $\text{Na}_2 \text{H PO}_4$ gleichwohl noch entsprechend seiner Constitution als Säure, und man ist hier bei dem auffallenden Beispiel angekommen, bei dem durch Einwirkung einer auf Lakmus alkalischen reagirenden Substanz auf ein neutrales Chlorid Säurebildung hervorgebracht wird.

Es ist schon erwähnt worden, dass das Filtrat von dem bei Einwirkung von $\text{Na}_2 \text{H PO}_4$ auf Ca Cl_2 entstehenden Niederschlag stark sauer reagirt, und dass dies davon herührt, dass die Phosphorsäure gegenüber dem Calcium das Bestreben zeigt, alle 3 H durch Metall zu ersetzen. Man kann in der That zu einer Probe des erwähnten Filtrates ziemlich viele Tropfen verdünnter Lauge zusetzen, bevor alkalische oder amphotere Reaction eintritt. Beispielsweise seien zunächst ein Paar Versuche angeführt, zu welchen wie auch zu den folgenden, titrirte Lösungen benutzt wurden.

Beide Lösungen, die von Chlorcalcium und die vom $\text{Na}_2 \text{H PO}_4$ waren $\frac{1}{4}$ normal, d. h. die erstere enthielt 54.75 Gramm $\text{Ca Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O}$ im Liter, letztere 89.5 Gramm vom krystallisirten Phosphat.

Wenn 25 C. C. von beiden Lösungen gemischt, der gelatinöse Niederschlag rasch abfiltrirt wurde, das Filtrat mit Corallin tingirt, so wurden circa 4 C. C. einer $\frac{1}{4}$ Natronlauge zur Neutralisation gebraucht. War die Fällung mit Flüssigkeit aber 24 Stunden stehen geblieben und nun erst filtrirt, so wurden kaum $1\frac{1}{2}$ C. C. derselben Natronlauge gebraucht. Dies stimmt mit der Beobachtung, dass im Beginn der Fällung der Niederschlag gelatinös ist, also wahrscheinlich mehr $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$ enthält, nach einigem Stehen wird er krystallinisch und ist dann im wesentlichen Ca H PO_4 .

Da sich die Umsetzung zwischen beiden Salzen sowohl in der Zusammensetzung des Niederschlages als auch in der des Filtrates spiegeln muss, so wurden auch einige solche Niederschläge quantitativ analysirt, welche mittelst der oben erwähnten $\frac{1}{4}$ Normallösungen unter Anwendung gleicher Vol. erhalten wurden. Dann wurde der Niede-

schlag analysirt, den Na_2HPO_4 erzeugt, wenn es zu sehr überschüssigem CaCl_2 gesetzt wird, und endlich umgekehrt der von CaCl_2 mit überschüssigem Na_2HPO_4 erzeugte.

1. Der aus äquivalenten Lösungsmengen erhaltene Niederschlag, welcher anfangs flockig gelatinös war, durchsetzte sich bald mit glänzenden Nadeln und verwandelte sich nach 24stündigem Stehen zum gossenen Theil aber nicht ganz in solche. Der Niederschlag wurde lufttrocken gemacht und analysirt:

gefunden		für $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet
34.30	Ca O	32.56
42.01	P_2O_5	41.28
24.08	H_2O	26.16

Würde sich im Na_2HPO_4 einfach Na_2 gegen Ca austauschen, so enthielte der Niederschlag 32.56% Kalk, während fast 2% mehr darin enthalten sind.

Als dann aber der durch Fällung äquivalenter Lösungsmengen erhaltene gallertige Niederschlag sofort filtrirt und getrocknet wurde, wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, die zu einem noch viel kalkreicheren Präparate stimmen, nämlich 51.18% Ca O für die geglühte (wasserfreie) Substanz, was zu einem Gemenge von 2 Mol. dreibasischem und 1 Mol. zweibasischem Calciumphosphat oder dem sog. $\frac{3}{2}$ Phosphat, der Knochenerde von Berzelius stimmt, die 51.0% Ca O verlangt.

2. Ist das Chlorcalcium im grossen Ueberschusse, so ist der Niederschlag schwer, dicht und bildet ein sehr feines Krystallmehl, mikroskopisch frei von Flocken.

Er bestand lufttrocken aus:

32.69	Ca O
41.45	P_2O_5
25.85	H_2O

ist also, wenigstens nach mehrstündigem Stehen unter der Flüssigkeit genau Dicalciumphosphat mit $2\text{H}_2\text{O}$. Dies stimmt zu vorhandenen Angaben.

3. Ist das Na_2HPO_4 im Ueberschusse, so bildet sich ein gelatinös flockiger Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit nicht in einen krystallinischen verwandelt. Er enthielt im geglühten (wasserfreien) Zustande:

46.82%	Ca O
53.17%	P_2O_5

und besteht daher zum Theil aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, denn das geglühte Dicalciumphosphat verlangt nur 44.09% Ca O . In diesem Falle muss daher auch Salzsäure frei geworden sein, aber da sie dem in der Mutterlauge befindlichen im Ueberschusse angewandten Na_2HPO_4 sich beimischt, so muss der Hauptmasse nach Umsetzung in NaH_2PO_4 stattfinden.

Die weitere Verfolgung der Zusammensetzung der Niederschläge konnte daher die hier gewünschten Aufschlüsse — über die Verhältnisse, unter denen das Maximum der Säurebildung stattfindet — nicht geben. Es wurde vielmehr versucht durch alkalimetrische Titirungen der Filtrate das Ziel näher zu erreichen. Die dazu benützten Flüssigkeiten waren die beiden oben angeführten $\frac{1}{4}$ Normallösungen von Ca Cl_2 und von $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$.

Dabei wurden von diesen äquivalenten Lösungen so viele C.C. genommen in wechselnden Mengen, dass die Summe beider 30 C.C. betrug, 10 C.C. Wasser hinzugesetzt, geschüttelt, rasch durch ein trocknes Filter gegossen, vom Filtrat immer die gleiche Menge nämlich 25 C.C. abgemessen und diese mit Corallin als Indicator und $\frac{1}{4}$ Normalauge bis zur deutlichen Rosafärbung titriert.

$\frac{1}{4}$ Normal- Phosphat.	$\frac{1}{4}$ Normal- Ca Cl_2	Wasser.	Vom Filtrat genommen.	$\frac{1}{4}$ Normal- Alkali verbraucht.
15 C. C.	15 C. C.	10 C. C.	25 C. C.	2.9 C. C.
15 ..	15 ..	10 ..	25 ..	3.0 ..
14 ..	16 ..	10 ..	25 ..	4.7 ..
13 ..	17 ..	10 ..	25 ..	5.7 ..
13 ..	17 ..	10 ..	25 ..	5.4 ..
12 ..	18 ..	10 ..	25 ..	5.1 ..
10 ..	20 ..	10 ..	25 ..	4.0 ..
17 ..	13 ..	10 ..	25 ..	1.2 ..

Gleiche Moleküle der beiden Salze geben also nicht das Säuremaximum, sondern dies tritt ein bei Anwendung von 13 Mol. Phosphat auf 17 Mol. Chlorcalcium.

Bei einer zweiten solchen Titirreihe wurden 26 C.C. Wasser zugesetzt, und vom Filtrat 35 C.C. genommen, beide Zahlenreihen sind daher direkt vergleichbar:

Phosph.	Ca Cl ₂	H ₂ O	Filtrat genom.	¼ Alkali verbr.	Bemerkungen.
14 C. C.	16 C. C.	26 C. C.	35 C. C.	4.6 C. C.	
13.5 „	16.5 „	„ „	„ „	4.7 „	
13 „	17 „	„ „	„ „	5.2 „	
12.5 „	17.5 „	„ „	„ „	5.1 „	
12 „	18 „	„ „	„ „	5.1 „	
13 „	17 „	„ „	„ „	5.8 „	Die beiden Lösungen wurden heiss vermischt.
13 „	17 „	„ „	„ „	5.5 „	Die Na ₂ H PO ₄ -Lösung war vorher mit CO ₂ be- handelt worden.
13 „	17 „	„ „	„ „	5.9 „	In der einen Lösung wurde vorher etwas Pep- ton aufgelöst.

Dieses 2. Tabellenchen gibt im ganzen dasselbe: es wird das Filtrat vom Kalkphosphatniederschlag am meisten sauer, wenn 13 C.C. der Phosphatlösung zu 17 C.C. der Kalklösung gefügt werden. Der etwas grössere Säuregehalt nach Zufügung einer kleinen Menge Pepton ist erwähnenswerth. Wichtig auch, dass beim Vermischen in der Wärme der Säuregehalt ebenfalls zunimmt. Das kann in Betracht kommen bei Einwirkungen im Organismus.

Es ist bemerkenswerth, um wie viel das (oder irgend ein) Calciumphosphat in Säuren schwerlöslicher wird, oder was dasselbe ist, um wie viel mehr freie Säure es neben sich dulden kann, wenn die Flüssigkeit heiss ist. Löst man z. B. eine nicht zu kleine Menge frisch gefällten Calciumphosphates in Essigsäure und erwärmt, eventuell bis zum Sieden, so wird die klare Flüssigkeit durch Flocken trübe, ja sie geseht wohl auch wie eine gerinnende Eiweisslösung, und solches in der Wärme gefällte Calciumphosphat ist durch Säuren, namentlich Essigsäure, nur mehr sehr schwer in Lösung zu bringen.

Nachdem das wie angegeben günstigste Verhältniss für die Säurebildung gefunden war, handelte es sich vorzüglich darum, die in Folge des theilweise nach der Gleichung:

$$3 \text{ Ca Cl}_2 + 2 \text{ Na}_2 \text{ H PO}_4 = \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 + 4 \text{ Na Cl} + 2 \text{ H Cl}$$

ablaufenden Processes frei werdende Salzsäure im Filtrate nachzuweisen. Das Methylanilinviolett lässt darüber nicht im Zweifel. Wurde eines der im nachfolgenden analysirten sauren Filtrate mit einigen Tropfen der Farbstofflösung versetzt und im Wasserbade eingengt, so war deutlicher Ueber-

gang von violett zu blau ja zu grün und zuletzt Entfärbung zu beobachten, während die nebenher eingedampfte Probe von saurem Natriumphosphat ($\text{Na H}_2 \text{PO}_4$) keine Veränderung des Violetts zeigte, und das zur Fällung benutzte Chlorecalcium für sich ebenfalls nicht.

Soferne diese einfache Reaction keine mir ersichtliche Irrung zulässt, so wäre auch in diesen Flüssigkeiten die Anwesenheit wenigstens einer kleineren Menge freier Mineralsäure nachgewiesen. Ich war aber doch noch bestrebt wie bei den früheren Versuchsreihen so auch hier durch die Wäge das Verhältniss von Säure und Base festzustellen, und zu sehen, ob sich ein ungedecktes Plus der ersteren vorfindet.

I. Versuch.

200 C. C. der vorerwähnten $\frac{1}{4}$ Chlorecalciumlösung wurden mit 250 C. C. Wasser verdünnt und mit 160 C. C. der 1: Lösung von $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ gefällt. Der gallertige Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat analysirt.

- a) 50 C. C. gaben 0,274 Cl; also in 100 C. C. 0,548 Chlor
 b) 100 C. C. „ 0,835 $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 0,2707 Na,
 c) 100 C. C. „ 0,290 Ca CO_3 0,1160 Ca und
 0,253 $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ 0,1619 $\text{P}_2 \text{O}_5$.

Bilanz.

0,1619 $\text{P}_2 \text{O}_5$ brauchen als Monophosphat	0,0525 Na
Bleiben	0,2182 „
Diese 0,2182 Na brauchen 0,3368 Cl	
0,1160 Ca „ 0,2059 „	

Summe 0,5427 Chlor.

Daher 0,0053 Chlorüberschuss über Neutral-Chloride und Monophosphat.

II. Versuch.

$\frac{1}{4}$ Chlorecalciumlösung und $\frac{1}{4}$ Natronphosphatlösung wurden je mit dem gleichen Wasservolumen verdünnt, auf 40° C. erwärmt und im Verhältniss von 17 : 13 gemischt. Nach kurzem Stehen wurde filtrirt und das Filtrat, welches

mit Methylanilinviolett sehr deutliche Reaction auf freie Säure gab, analysirt.

- a) 100 C. C. enthielten 0,4858 Chlor,
 b) 100 C. C. gaben 0,269 Ca CO₃ = 0,1076 Ca und
 0,235 Mg₂ P₂ O₇ = 0,1504 P₂ O₅.
 c) 100 C. C. gaben 1,0847 eines Gemenges von Ca SO₄ und
 Na₂ SO₄, daher nach Abzug vom Ca in b. 0,7189 Na₂ SO₄
 = 0,2329 Na.

Bilanz.

0,1504 P₂ O₅ brauchen als Monophosphat 0,0423 Ca
 Bleiben 0,0653 Ca, wozu 0,1159 Cl nöthig
 0,2329 Na ,, 0,3594 ,, ,,

Summe 0,4753 Chlor.

Daher gegenüber dem direkt gefundenen Chlor mit 0,4858 Gramm ein Ueberschuss von 10 Milligramm Chlor über Metallechloride und saures Phosphat.

III. Versuch.

Die Materialien in demselben Verhältnisse wie bei 2) nur etwas weniger verdünnt.

Das Filtrat reagirt auf Methylanilinviolett beim Einengen im Wasserbade durch blau, grün bis zur Entfärbung.

- a) 100 C. C. gaben 0,2225 Chlor;
 b) 100 C. C. ,, 0,0555 Ca und 0,0438 P₂ O₅;
 c) 100 C. C. ,, 0,48034 eines Gemenges von Calcium-
 und Natriumsulfat; daher 0,0948 Na.

NB. Die Bestimmungen b) und c) sind mit grösseren Flüssigkeitsmengen angestellt, und nur auf 100 C. C. berechnet.

Bilanz.

0,0438 P₂ O₅ brauchen als Monophosphat . . . 0,0142 Na
 Bleiben 0,0806 Na, wozu 0,1244 Cl nöthig
 0,0555 Ca ,, 0,0985 ,, ,,

Summe 0,2229 Chlor.

Daher ausser Chloriden nur noch Monophosphat.

Das Resultat dieser Versuchsreihe ist folgendes: In Versuch I und II ist ausser den Neutralchloriden und Monophosphat wirklich eine kleine Menge freier Salzsäure (resp. freien Chlors), für welche keine Deckung durch Metalle mehr vorhanden. Eine vorzügliche Dialysirvorrichtung müsste im Stande sein aus der analysirten Flüssigkeit eine verdünnte Salzsäure herauszudiffundiren.

Uebrigens ist hervorzuheben, dass es auf diesen analytisch gefundenen und in der Berechnung bei Versuch I und II ausgewiesenen Ueberschuss an freier HCl (resp. freiem Cl) gar nicht ankommt, denn diese ausgewiesene freie Säure ist nicht die ganze im Filtrat enthaltene freie Säure. Die Bilanz ist so gestellt, dass, wenn man diesen Ueberschuss freier Säure sich wegdenkt, dann ein Gemenge von neutralen Chloriden + Monophosphat übrig bleibt, welches Gemenge (siehe vorher pag. 194) wieder fähig ist, Salzsäure zu bilden oder besser solche schon enthält und durch Diffusion abzugeben vermag. Ich habe Beweise dafür, dass diese HCl Menge gewiss grösser ist, als die bei Versuch I und II ungedeckt ausgewiesene. Denn im 3ten mitgetheilten Versuch ist ein solcher Ueberschuss an Cl nicht mehr vorhanden, hier geht bis auf einen Bruchtheil eines Mol. das gefundene Chlor eben auf, wenn die Bilanz auf Chlorid + Monophosphat gestellt wird, und doch übte dieses Filtrat auf Methylanilinviolett gerade so starke Farbveränderung aus, als die in 1 und 2 analysirten Filtrate.

Zur principiellen Entscheidung der Frage, ob das 2basische alkalische $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ bei seiner Einwirkung auf Chloride es bis zur Salzsäurebildung bringt, wäre daher der Befund von über meine Bilanz gestellter Salzsäure gar nicht nöthig, dass sie sich aber doch bei 1 und 2 vorfindet, beweist nur, dass die HCl Bildung eine nicht unbedeutende, und dass sie eine grössere ist, oder sein kann, als bei der Einwirkung von dem sauren Monophosphat auf Chlorid.

Es ist wahrscheinlich, dass sich eine gegenüber der in Versuch 1—3 angewandten, wenig geänderte Versuchsanord-

nung finden wird, bei der die Verhältnisse zur Säurebildung noch günstiger sind. Vielleicht liegen dieselben in einem noch genauer eingehaltenen gegenseitigen Mengenverhältnisse der Componenten, als dies durch meine Titrirversuche zu bestimmen möglich ist. Denn die Titrirversuche ergaben nur das Säuremaximum gemessen durch die alkalimetrische Methode, und hier zählt das Mononatriumphosphat auch mit. Vielleicht ist auch die Einhaltung bestimmter Temperatur bei der Fällung von Einfluss. Das wichtigste, was, indem wir den Säurebildungsprocess auf Blut und als Dialysateurs wirkende Drüsenorgane zurückführen, aber in's Spiel kommen muss, liegt darin, dass in diesem Falle zahlreiche organische Substanzen vorhanden sind, die in einer gegenwärtig uncontrolirbaren Weise mitwirken, von denen man sich aber die Vorstellung machen darf, dass sie etwa zum Theil so wirken, wie es vom Pepton früher erwähnt worden ist. Ich möchte dabei an die eigenthümlichen Bindungsverhältnisse erinnern, die zwischen nascirendem Calciumphosphat und colloiden Körpern so auffallend hervortreten (1) oder daran, dass natives Eiweiss ein wenig Erdphosphate als regelmässigen anorganischen Begleiter bei sich hat. Es wäre verlockend gewesen, die in diesem Capitel studirten Einwirkungen auch bei Gegenwart von eiweissartigen Substanzen zu wiederholen, allein Analysen so delikater Art als sie hier nöthig sind, lassen sich bei Gegenwart von beim Abdampfen verkohlenden Substanzen nicht mit genügender Verlässlichkeit ausführen, so dass davon abgegangen wurde.

Es ist noch mitzuthellen, dass nur aus dem Chlorecium das gewöhnl. phosphors. Natron Salzsäure frei macht, dass hingegen bei Anwendung von Chlormagnesium eine solche Säurebildung auffallenderweise nicht stattfindet.

(1) Siehe unter andern: Maly & Donath, Sitzungsber. d. k. Academie d. Wissensch., II. Abth., Juni 1873.