

Ueber eine Bestimmung der Magnesia im Harn durch Titration.

Von **F. Kraus.**

(Aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium in Prag.)
(Der Redaction zugegangen am 15. August 1881).

Bei Neubauer ¹⁾ findet sich eine Vorschrift, die Magnesia des Harns als phosphorsaure Ammonmagnesia in essigsaurer Lösung mit Uranoxyd zu titiren. Diese Methode setzt jedoch die vorherige Entfernung des Kalkes durch oxalsaures Ammon voraus. Nun hat Stolba ²⁾, ein auch von Mohr ³⁾ empfohlenes Verfahren angegeben, die phosphorsaure Ammonmagnesia mit Hilfe von Cochenilletinctur acidimetrisch zu bestimmen. Dasselbe beruht darauf, dass die Cochenilletinctur durch Säuren und ebenso auch durch sg. saure Phosphate rothgelb, durch die neutralen und basischen Phosphate dagegen, und zwar auch in Gegenwart von saurem Phosphat, rothviolett gefärbt wird. Trägt man also in eine mit Cochenilletinctur versetzte Lösung eines Gemisches von saurem und neutralem oder basischem Phosphat Säure ein, so erscheint sie solange rothviolett, als sie neutrales Phosphat enthält und wird erst dann gelbroth, wenn alles neutrales Phosphat gradeauf in saures übergeführt ist. Da diese Bestimmungsweise auch da direct anwendbar bleibt, wo die Magnesia neben Kalk vorkommt, so erspart sie gegenüber derjenigen Neubauer's die umfängliche Operation einmaligen Filtrirens, Auswaschens und eventueller Concentration des Filtrats durch Eindampfen, und

¹⁾ Neubauer, Anleitung zur Analyse des Harns. 7. Aufl. S. 239.

²⁾ Stolba, Zeitschrift f. analyt. Chemie **16**, 100.

³⁾ Mohr, ebendas. **16**, 326.

es lag sonach nahe, zu untersuchen, ob das Verfahren auch auf den Harn anwendbar sei. Um mir zunächst aus eigener Anschauung eine Vorstellung von der Schärfe der Reaction überhaupt zu bilden, titrirte ich direct eine Neutralphosphat-lösung von bekanntem Gehalt unter Anwendung der Cochenilletinctur, mit Zehntelnormal-Schwefelsäure. Die Cochenilletinctur, deren man sich in unserem Laboratorium bedient, ist nach einer Angabe von Luckow¹⁾ bereitet. Das Dinatriumphosphat wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren chlorfrei erhalten. Um genau eine bestimmte Menge des Salzes lösen zu können, wurde sein Wassergehalt durch Glühen bestimmt: es enthielt im Mittel 62,87 (gegenüber 62,85% der Rechnung). Davon wurde nun eine einpercentige P_2O_5 -Lösung hergestellt (5,042 gr. Salz = 1 P_2O_5 auf 100 Cc. Lösung). Zur Ueberführung der in einem Cc. einer solchen Lösung enthaltenen Menge von neutralem Phosphat in saures sind nach der Rechnung 1,4 Cc. der Zehntelsäure nöthig. Oftmals wiederholte Proben bestätigten ziemlich genau dieses theoretische Resultat: die verbrauchte Säuremenge schwankte bei sehr promptem Einfallen des Farbenwechsels zwischen 1,35 und 1,4 Cc.

Ausserdem versuchte ich auf dieselbe P_2O_5 -Lösung die Methode Stolba's. Es wurden abgemessene Mengen davon in Bechergläsern mit Ammon und Magnesiamixtur gefällt; nach ungefähr zwölfstündigem Stehlassen wurde der auf einem salzfreien Filter gesammelte Niederschlag erst mit ammoniakhaltigem (1:3) Wasser, dann bis zur Entfernung alles freien Ammoniaks mit verdünntem Alkohol gewaschen. Dabei war es nicht nöthig, die Ammonmagnesia vollständig aus dem Glase auf's Filter zu bringen, da in demselben Gefäss, in welchem die Fällung vorgenommen war, der Niederschlag auch wieder gelöst und titirt wurde. Hiezu wurde derselbe sammt Filter mit wenig heissem Wasser aufgeschwemmt und darauf so lang Zehntelsäure aus einer Burette zufließen gelassen, bis die schon vorher mit Cochenilletinctur versetzte Lösung rothgelb erschien. Diese Färbung,

¹⁾ Mohr, Lehrbuch der Titrimethode, 5. Aufl. S. 77.

welche bereits einen Säureüberschuss bedeutet, wurde mit gleichwerthiger Natronlauge zurücktitirt bis zur neuerlichen Rothviolettfröbung. Da es sich im gegebenen Falle um basisches Phosphat handelt, so erhöht sich der oben berechnete Titer auf das Doppelte (2,8) Säure, oder jeder Cc. verbrauchter Säure entspricht 0,00355 gr. P_2O_5 . Bei den vorgenommenen Titirungen habe ich folgende Resultate erhalten, wobei zu beachten ist, dass ich auf die erste Nuance des Violetthroth zu titiren pflegte:

Cc. Lösung = P_2O_5 .	Zum Lösen verbrauchte Zehntelsäure Cc.	Davon mit gleichwerthiger NaHO zurücktitirt.	Verbleiben Zehntelsäure Cc.	Ge-funden P_2O_5 .	Diffe-renz in %.
1) 20 0,20	65	10	55,0	0,195	-2,30
2) 25 0,25	80	10,1	69,9	0,249	-0,54
3) 30 0,30	100	15,7	84,3	0,299	-0,25
4) 40 0,40	130	19,1	110,9	0,394	-1,57
5) 50 0,50	160	18,8	141,2	0,501	+0,25

Während Stolba nach seinen Versuchen kleine positive und negative Fehler hatte, würde sich hieraus durchschnittlich eine negative Differenz von ungefähr 1% ergeben; doch erschienen mir diese Resultate befriedigend genug, um die Methode auch für die Magnesiabestimmung im Harn zu versuchen.

Ich habe hiezu die Magnesia jedesmal gleichzeitig als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt und titirt und daneben in einer gleichen Portion desselben Harns die Magnesia zur Controle gewichtsanalytisch bestimmt.

Für die Titration fällte ich gemessene Proben des vorher filtrirten Harns mit oxalsaurem Ammonium und Ammoniak und behandelte den Niederschlag, welcher den Kalk als Oxalat und die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia enthält, in der oben ausgeführten Weise.

Die mit Ammoniak übersättigten Harnfiltrate und die Waschwässer pflegen daneben reichlich harnsaurer Ammonium abzuscheiden, was aber die Bestimmung ebensowenig stört, als der Umstand, dass das in der Magnesia eingeschlossene Kalkoxalat zum Schluss trotz überschüssig zugesetzter Zehntel-

säure keine klare Lösung erzielen lässt: ich liess unter solchen Umständen nur soviel Zehntelsäure zufließen, als nöthig, die Flüssigkeit durch Cochenille in der Wärme rothgelb zu färben. Jeder Cc. der Zehntelsäure zeigt dann 0,0020 gr. MgO an.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung der Magnesia würde eine gleiche Harnmenge mit Chlorammonium und Essigsäure versetzt und in der Wärme mit Ammoniumoxalat gefällt; darauf über Nacht stehen gelassen, filtrirt und nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurde nun die Magnesia mit Ammoniak gefällt, auf einem aschefreien Filter mit verdünntem Ammoniak chlorfrei gewaschen, endlich getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Zum Vergleich stelle ich einige nach beiden Methoden erhaltene Resultate hierher:

Die Titration ergab für je 250 Cc. desselben Harns

	Zum Lösen des MgO-Nieder- schlags Zehntel- säure Cc.	Davon zurück- titirt Cc.	Bleiben Säure- Cc.	Also Mg O.
1)	60	42,0	18,0	0,0360
2)	60	42,1	17,9	0,0358

Aus zwei Wägungen ergab sich in Mg O

1) einem Fall,	Pyrosalz	0,0942 = 0,03494
2) im zweiten		0,992 = 0,03574

Es stehen sich also die Mittelwerthe 0,0359 (Titration) und (Wägung) 0,03534 gegenüber, was ein Verhältniss von 105,7 : 100 ergibt.

Weiter wurde in je 300 Cc. desselben Harns die Magnesia maas- und gewichtsanalytisch bestimmt, wobei sich ergab:

	Zum Lösen des Mg O-Nieder- schlags Säure Cc.	Davon zurück- titirt Cc.	Bleiben Säure Cc.	Also Mg O.
1)	50	35,1	14,9	0,0298
2)	50	35,3	14,7	0,0294
3)	70	55,20	14,8	0,0296
4)	50	35,05	14,95	0,0299

bei der Wägung Mg O

5)	Pyrosalz	0,0758 = 0,02731
6)	-	0,0727 = 0,02607

Das Verhältnis der durch Wägung und Titration gefundenen Magnesiummengen — 100: 110,9 — ergibt auch in dieser Tabelle eine Differenz zu Ungunsten der Wägungen, welche ihren Grund in kleinen Verlusten des gewogenen Magnesiumsalzes haben mag. Dagegen stimmen unter sich die Titrationen so gut, dass ich trotz dieser Differenz die Bestimmung der Magnesia im Harn nach Stolba für empfehlenswerth halte.