

## Über die Bestimmung des Magnesiumoxyds als Magnesiumpyrophosphat.

Von

H. Neubauer.

Mittheilung aus der agriculturchemischen Versuchsstation Breslau.

Die Regeln, die man bisher für die Bestimmung des Magnesiumoxyds als Magnesiumpyrophosphat in Anwendung gebracht hat, sind zumeist abgeleitet aus dem Studium der Eigenschaften des Magnesiumammoniumphosphats, die bei der Phosphorsäurebestimmung hervortreten. Nun habe ich nachzuweisen versucht<sup>1)</sup>, dass das Magnesiumammoniumphosphat einige früher unbekannte Eigenschaften besitzt, die das Analysenresultat beeinflussen. Im Folgenden soll versucht werden, das bisher Gewonnene für die Magnesiabestimmung zu verwerthen.

In der erwähnten Abhandlung ist dargelegt, dass der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat je nach der Art seiner Entstehung verschiedene Zusammensetzung besitzt. Besonders zu beachten sind 3 verschiedene Zustände bei seinem Entstehen:

1. Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die keinen Magnesiumsalzüberschuss enthält. Die Folge ist: Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken, dass der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht.

2. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschuss und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniaküberschuss vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag besitzt die normale Zusammensetzung.

3. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschuss und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschuss vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag enthält mehr Magnesiumoxyd, als der normalen Zusammensetzung entspricht.

Der Zustand 2 kommt für die Magnesiabestimmung gar nicht in Betracht, der Niederschlag kann also nur im 1. oder 3. Zustand entstehen und muss folglich in dem einen Falle zuviel, im anderen zu wenig Phosphorsäure enthalten. Besitzt der Niederschlag nicht genug Phosphorsäure, um beim Glühen in  $Mg_2P_2O_7$  quantitativ übergehen zu können, dann bilden sich entsprechende Mengen von Trimagnesiumphosphat,  $Mg_3(PO_4)_2$ , und der Factor 0,36 zur Umrechnung von  $Mg_2P_2O_7$  in  $MgO$  ist zu klein: das Resultat fällt zu niedrig aus. Es

ist also bei der Magnesiabestimmung falsch, das zur Fällung dienende Phosphat langsam zuzufügen. Der Niederschlag bildet sich, wenigstens bei grösseren Magnesiummengen und Abwesenheit organischer Ammonsalze, augenblicklich, die langsam zugefügte Phosphorsäure fällt also sofort aus und der Niederschlag entsteht folglich, während noch Magnesiumsalz, aber keine Phosphorsäure in Lösung ist (Zustand 3). Die Zugabe des Fällungsmittels zur ammoniakalischen Magnesiumsalzlösung muss im Gegentheil so rasch als möglich geschehen, ja die im Princip einzig richtige Art der Fällung ist die, dass man zur sauren Magnesiumsalzlösung ein lösliches Phosphat im Überschuss zugibt, umrührt und dann mit Ammoniak ausfällt. Verfährt man in dieser Weise, so entsteht der Niederschlag im Zustand 1, er besitzt also nicht nur eine genügende Menge Phosphorsäure, um beim Glühen Magnesiumpyrophosphat bilden zu können, sondern sogar noch einen Überschuss daran, der erst durch anhaltendes starkes Glühen verflüchtigt werden kann.

Löst man reines  $MgNH_4PO_4$  in Salzsäure, so fällt auf Zusatz von Ammoniak stets alle Phosphorsäure, aber nur bei Abwesenheit von Ammonsalz auch alles Magnesiumoxyd aus. Je mehr Ammonsalz zugegen ist, mit desto weniger Magnesiumoxyd begnügt sich die ausfallende Phosphorsäure, destomehr bleibt also in Lösung. Diese Beobachtung habe ich schon früher mit Zahlen belegt. Damit auch bei Gegenwart von Ammonsalz alles Magnesiumoxyd ausfällt, ist mehr Phosphorsäure nöthig, als der Zusammensetzung des Molecüls  $MgNH_4PO_4$  entspricht. Um von der Menge überschüssiger Phosphorsäure, die in den Niederschlag eingehen kann, eine Vorstellung zu erhalten, stellte ich folgenden Versuch an:

Ein Präparat von Magnesiumammoniumphosphat, das für chemisch rein gelten konnte, wurde in Salzsäure gelöst. Von der Lösung wurden verschiedene Mengen stets mit genau soviel chemisch reiner (aus Silberphosphat hergestellter) Phosphorsäurelösung, als 0,0502 g  $P_2O_5$  entspricht, und verschiedenen Ammonchloridmengen versetzt und mit Ammoniak ausgefällt. Die Verhältnisse wurden so gewählt, dass der Niederschlag stets in 100 cc einer 2,5 proc. Ammoniaklösung entstand. Der filtrirte und ausgewaschene Niederschlag wurde bis zur Gewichtsconstanz stark geglüht und dabei flüchtige  $P_2O_5$  in der früher angegebenen Weise durch einen mit Magnesiumoxyd versehenen Tiegeldeckel aufgefangen und gewogen. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. II (1892), S. 45 bis 50 u. IV. (1893), S. 251 bis 266.

bestimmt und dadurch ermittelt, wieviel weniger dasselbe enthielt, als vor dem Fällen zugesetzt war. Das Ergebniss ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

wiederholt — das unmögliche Resultat zu ergeben, dass die Summe des rückständigen und in Lösung gegangenen Magnesiumoxyds etwa 3 mg weniger betrug, als ursprünglich

Magnesiabestimmungen in  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ -Lösungen.  
Vor dem Fällen zugesetzt: 0,0502  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Volumen beim Fällen: 100 cc.

Die zur Analyse verwandte Substanz entsprach		Zusatz von $\text{NH}_4\text{Cl}$	Gewicht des geglühten Niederschlags		Flüchtige $\text{P}_2\text{O}_5$	Im Filtrat weniger $\text{P}_2\text{O}_5$ als zugesetzt vor dem Fällen
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{MgO}$			$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{MgO}$			
0,1253	0,0451	0,1	0,1254	0,0451	0,0003	(0,0015 mehr)
		3,0	0,1258	0,0453	0,0021	0,0013
		6,0	0,1260	0,0454	0,0027	0,0023
0,2504	0,0901	9,0	0,1274	0,0459	0,0033	0,0035
		0,4	0,2506	0,0902	0,0009	0,0000
		3,0	0,2512	0,0904	0,0029	0,0029
0,3754	0,1351	6,0	0,2512	0,0904	0,0043	0,0047
		9,0	0,2519	0,0907	0,0058	0,0064
		0,6	0,3758	0,1353	0,0016	0,0008
0,5005	0,1802	3,0	0,3763	0,1355	0,0060	0,0062
		6,0	0,3766	0,1356	0,0074	0,0085
		9,0	0,3773	0,1358	0,0094	0,0108
		0,8	0,5017	0,1806	0,0054	0,0053
		3,0	0,5016	0,1806	0,0077	0,0085
		6,0	0,5021	0,1808	0,0106	0,0119
		9,0	0,5028	0,1810	0,0138	0,0157

Man sieht, wie die Menge flüchtiger  $\text{P}_2\text{O}_5$  abhängig ist gleichzeitig von der Grösse des Niederschlags und von der anwesenden Ammonsalzmenge. Selbstverständlich muss im Filtrat soviel zugesetzter  $\text{P}_2\text{O}_5$  verschwunden sein, als im Magnesianiederschlag überschüssig vorhanden und deshalb bei starker Glut flüchtig ist. Die Tabelle zeigt diese Gesetzmässigkeit. Nur wenn sehr viel  $\text{P}_2\text{O}_5$  flüchtig ist, stimmen die betreffenden Zahlen nicht gut überein, jedenfalls hauptsächlich deswegen, weil die grosse Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  nicht quantitativ verflüchtigt werden kann (daher ist auch das Gewicht des Niederschlags etwas zu hoch). Bei Gegenwart von sehr wenig Ammonsalz war die im Filtrat fehlende  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Menge nicht so gross als die flüchtige  $\text{P}_2\text{O}_5$  des Niederschlags; gleich bei der ersten Bestimmung beträgt die Differenz 0,0018 g. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich dadurch auf, dass bei Anwesenheit nur sehr geringer Mengen Ammonsalz der Niederschlag von  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  theilweise zerlegt wird in Ammonphosphat und Magnesiumhydroxyd. Damit hängt es auch zusammen, dass er sich dann kaum klar filtriren lässt und sich nach dem Glühen, mit neutraler Silbernitratlösung befeuchtet, gelb färbt durch Bildung von Silberorthophosphat (Tollens'sche Reaction).

Dass von Ammonsalzen freie Ammoniaklösung in der That Magnesiumammoniumphosphat theilweise zersetzt, geht auch aus Versuchen hervor, die ich früher zur Bestimmung der Löslichkeit dieses Salzes angestellt habe. Dieselben schienen — oft

vorhanden war. Der Fehler lag darin, dass ich den Magnesiumoxydgehalt des geglühten Rückstands der Formel  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend angenommen hatte, während er in der That höher sein musste.

Da der bei der Magnesiabestimmung erhaltene Niederschlag, wie aus der Tabelle ersichtlich, besonders bei Gegenwart von viel Ammonsalz eine grosse Menge überschüssiger Phosphorsäure enthalten kann, so wird das Resultat zu hoch, wenn man nicht bis zur Gewichtconstanz stark glüht. Fünf Minuten langes noch so heftiges Glühen genügt keineswegs, sondern die Sorgfalt erfordert, dass man erst nach halbstündigem Glühen das Gewicht feststellt und sich überzeugt, dass der Niederschlag nach weiterem halbstündigen starken Glühen nicht mehr an Gewicht abnimmt.

Aus der Tabelle erkennt man ferner, dass Ammonchlorid bei der Bestimmung geringer Magnesiummengen ohne grossen Einfluss ist. Auch die Art der Fällung muss hier gleichgültig sein, denn der Niederschlag entsteht so langsam, dass ganz sicher bei seiner Bildung Phosphorsäure im Überschuss vorhanden ist. Ebenso wie bei der Phosphorsäurebestimmung also, das möge ausdrücklich hervorgehoben werden, treten auch hier die Schwierigkeiten erst bei Verwendung grösserer Substanzmengen zu Tage.

Für das Gesagte noch einige Zahlenbelege. Verschiedene Gewichtsmengen einer Lösung von Magnesiumchlorid, deren Gehalt durch Wägung als Magnesiumsulfat festgestellt war, wurden mit Wasser auf 75 cc

gebracht, 25 cc 10 proc. Ammoniaklösung zugefügt und langsam unter Umrühren mit 20 cc 10 proc. Natriumphosphatlösung gefällt. In einer zweiten Reihe von Versuchen wurde dieselbe Menge Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf dasselbe Volumen verdünnt, 20 cc Natriumphosphatlösung zugefügt und sodann mit 25 cc 10 proc. Ammoniaklösung gefällt. Vor dem Fällen wurden verschiedene Mengen Ammonchlorid zugegeben. Der filtrirte und ausgewaschene Niederschlag wurde bis zur Gewichtconstanz stark geglüht. Diese trat natürlich bei den auf die erstere Weise erhaltenen Niederschlägen sehr bald, bei den anderen erst nach einiger Zeit ein, wenn die überschüssige Phosphorsäure verflüchtigt war. Die auf die erstere Art erzeugten geglühten Niederschläge geben alle mehr oder weniger deutlich die Tollens'sche Reaction auf Orthophosphat.

Berechnet $Mg_2 P_2 O_7$	Zusatz von $NH_4 Cl$ vor dem Fällen	Aus ammoniakali- scher Lösung mit $Na_2 HPO_4$ gefällt		$Na_2 HPO_4$ zur sauren Lösung. Mit Am- moniak gefällt	
		Ge- funden	Abweichung vom richti- gen Gewicht	Ge- funden	Abweichung vom richti- gen Gewicht
0,2204	2	0,2194	— 0,0010	0,2204	0,0000
	4	0,2196	— 0,0008	0,2200	— 0,0004
	6	0,2197	— 0,0007	0,2202	— 0,0002
0,3324	2	0,3292	— 0,0032	0,3314	— 0,0010
	4	0,3305	— 0,0019	0,3314	— 0,0010
	6	0,3310	— 0,0014	0,3320	— 0,0004
0,4427	2	0,4404	— 0,0023	0,4437	+ 0,0010
	4	0,4379	— 0,0048	0,4427	0,0000
	6	0,4387	— 0,0040	0,4428	+ 0,0001

Wie man sieht, sind die Differenzen nicht eben gross, besonders da der Factor zur Umrechnung auf Magnesiumoxyd verhältnissmässig klein ist; sie würden sich noch um etwas verringern, wenn man das Natriumphosphat zur ammoniakalischen Lösung nicht langsam, sondern sehr rasch zufügte. Immerhin halte ich die obigen Erörterungen nicht für ganz überflüssig, da es doch sicherlich wünschenswerth ist, einen Einblick in den ganzen Verlauf der Reaction zu bekommen.

Dem Ammonchlorid analog verhalten sich die Ammonsalze der anderen starken Mineralsäuren. Einen ganz merkwürdig abweichenden Einfluss zeigen aber gewisse organische Ammonsalze, besonders das Ammonoxalat, das in sehr vielen Fällen bei der Magnesiabestimmung zugegen ist, weil man es zur Entfernung des Kalkes brauchte. Das Ammonoxalat muss auch bei Gegenwart von viel Magnesia aus bekannten Gründen in ziemlich grossem Überschuss zugesetzt werden. Die alte Regel fordert nun zwar, den

Überschuss an Ammonsalzen, also auch das Oxalat, vor der Magnesiafällung durch Glühen zu verjagen, weil man früher ziemliche Besorgniss vor der lösenden Wirkung der Ammonsalze hatte. Bei genauen Bestimmungen verfährt man zweifellos auch jetzt noch so, in den meisten Fällen indessen schenkt man sich das unbequeme und zeitraubende Eindampfen und Glühen und fällt direct, da man weiss, dass es mit der Löslichkeit des Ammoniummagnesiumphosphats in Ammonsalzlösungen so schlimm nicht ist. Nun kann man sich aber leicht überzeugen, dass das Resultat bei Gegenwart von Ammonoxalat nicht nur nicht etwas knapp, sondern zu hoch, in extremen Fällen sogar sehr viel zu hoch ausfällt, wie die folgenden Zahlen beweisen. Die Fällung geschah hier aus 100 cc einer Magnesiumchloridlösung in 2,5 proc. Ammoniak nach Zusatz von etwas Ammonchlorid und bestimmten Mengen Ammonoxalat mit 20 cc 10 proc. Natriumphosphatlösung. Das Fällungsmittel wurde schnell zugefügt, die Fällung also ganz in der üblichen Weise vorgenommen. Der Niederschlag wurde erst gewogen, nachdem er 2 Stunden über einem grossen Teclubrenner geglüht war.

Berechnet $Mg_2 P_2 O_7$	Zusatz von Ammonoxalat vor dem Fällen	Gefunden $Mg_2 P_2 O_7$	Zuviel gefunden $Mg_2 P_2 O_7$
0,2204	1,0	0,2208	0,0004
	2,0	0,2226	0,0022
0,3324	1,0	0,3430	0,0106
	2,0	0,3405	0,0081
0,4441	0,5	0,4478	0,0037
	1,0	0,4520	0,0079
	2,0	0,4546	0,0105

Was ist nun der Grund für die zu hohen Resultate? Eine frühere Beobachtung bei Phosphorsäurebestimmungen nach der Citratmethode liess mich die Ursache dieser auffälligen Erscheinung sehr leicht entdecken. Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung eines Phosphates bei Gegenwart von viel Ammoncitrat so langsam und allmählich Magnesiumchlorid, dass der grösste Theil der Phosphorsäure Zeit hat, auszufallen, ehe ein Überschuss an Magnesiumchlorid vorhanden ist, so erfolgt ebenso wie bei gewissen Modificationen der Molybdänmethode beim Glühen des Niederschlags eine Verflüchtigung von  $P_2 O_5$ , jedoch bei Weitem schwerer und langsamer, und offenbar gelingt es nicht in der üblichen Weise, sämmtliches überschüssige Phosphorsäureanhydrid auszutreiben. Ob im vorliegenden Falle, wo auch ein organisches Ammonsalz zugegen ist und auch der Niederschlag bei Phosphorsäureüberschuss entsteht, derselbe Grund die zu

hohen Resultate bedingt, musste sich leicht nachweisen lassen.

Am nächsten lag es, den Phosphorsäuregehalt der geglühten Niederschläge direct festzustellen. Doch dabei traten sofort gewisse Schwierigkeiten hervor: die Substanzmengen sind für die Phosphorsäurebestimmung etwas gross, und die Überführung des Pyrophosphats in Orthophosphat ist eine missliche Sache. Deswegen erschien der Weg der Differenzbestimmung vortheilhafter. Es wurde folgendermaassen verfahren.

Gewogene Mengen der schon wiederholt angewandten Magnesiumchloridlösung von bekanntem Gehalt wurden schwach salzsauer gemacht und mit Natriumphosphatlösung im

nesiamengen die Anwesenheit selbst geringer Mengen von Ammonoxalat einen sehr merklichen Fehler bedingt. Man findet immer zuviel, selbst wenn der Niederschlag 2 Stunden lang stark geglüht wurde. Wenn nun der geglühte Niederschlag wirklich nur aus  $MgO$  und  $P_2O_5$  bestände, so müsste, vorausgesetzt, dass alle Magnesia ausgefallen ist, die Summe der Gewichte von Magnesianiederschlag, dem dabei flüchtigen  $P_2O_5$  und im Filtrat verbliebenen  $P_2O_5$  nicht grösser sein als die Summe der Gewichte von ursprünglich angewandtem  $MgO$  und  $P_2O_5$ .

Diese Bilanz stellt sich folgendermaassen (die einzelnen Summanden sind aus obiger Tabelle leicht zu ersehen):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Summe der Gewichte von geglühtem $MgO$ -Niederschlag, flüchtigem $P_2O_5$ und $P_2O_5$ im Filtrat . . . . .	0,3877	0,4157	0,4143	0,4895	0,4962	0,4832	0,4917
Ursprünglich war vorhanden $MgO$ und $P_2O_5$ . . . . .	0,3870	0,4148	0,4145	0,4879	0,4952	0,4820	0,4914
Differenz	0,0007	0,0009	— 0,0002	0,0016	0,0010	0,0012	0,0003

Überschuss versetzt. Die Natriumphosphatlösung (1 : 10), deren Gehalt durch Analyse genau festgestellt war, wurde mittels einer kleinen Bürette, die an die Wage angehängt werden konnte, zugewogen. Zu dem schwach saueren Gemisch von Magnesiumchlorid- und Natriumphosphatlösung wurde noch etwas Ammonchlorid, sodann bestimmte Mengen von Ammonoxalat gegeben und das Ganze mit soviel Wasser und Ammoniak versetzt, dass 120 cc einer 2 proc. Ammoniaklösung resultirten. Der entstandene Niederschlag wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und zwar schliesslich 2 Stunden lang über einem starken Teclubrenner und sodann gewogen. Um dabei flüchtige  $P_2O_5$  auffangen und wägen zu können, war der Tiegeldeckel mit einem dünnen Magnesiumoxydüberzug versehen worden. Die in das Filtrat übergegangene Phosphorsäure wurde nach der Molybdänmethode bestimmt. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Die zu hohen Ergebnisse bei Gegenwart von Ammonoxalat sind also in der That (wenigstens im Wesentlichen) bedingt dadurch, dass der Magnesianiederschlag nicht reines  $MgNH_4PO_4$ , sondern eine Verbindung ist, die mehr  $P_2O_5$  enthält. Dieses  $P_2O_5$  lässt sich aber selbst bei starkem Glühen unter gewöhnlichen Umständen nicht abspalten, verhält sich also ganz anders wie das „überschüssige“  $P_2O_5$  eines Niederschlags, bei dessen Bildung nur anorganische Ammonsalze zugegen waren, das sich bei starkem Glühen verflüchtigt. Für diese eigenthümliche Thatsache ist eine befriedigende, einfache Erklärung schwer zu finden. Sie ist ein neuer Beweis für die merkwürdige Eigenschaft des Magnesiums, Doppelsalze von complicirter Constitution zu bilden, von der wir uns bis jetzt nur eine sehr unvollkommene Vorstellung machen können.

Die alte Regel, dass das Ammonoxalat bei der Magnesiabestimmung zu entfernen ist, muss also bestehen bleiben, nur lautet

	Zur Analyse verwandt			Zusatz von Ammonoxalat vor dem Fällen	Gewicht des geglühten Niederschlags	Der geglühte Niederschlag wiegt zuviel	Beim Glühen flüchtige $P_2O_5$	$P_2O_5$ im Filtrat
	$MgO$	entspr. $Mg_2P_2O_7$	$P_2O_5$ als $Na_2HPO_4$					
1.	0,1196	0,3323	0,2674	0,5	0,3341	0,0018	0,0020	0,0516
2.			0,2952	1,0	0,3394	0,0071	0,0033	0,0730
3.			0,2949	2,0	0,3388	0,0065	0,0037	0,0718
4.	0,1595	0,4431	0,3284	0,2	0,4450	0,0019	0,0024	0,0421
5.			0,3357	0,5	0,4504	0,0073	0,0029	0,0429
6.			0,3225	1,0	0,4540	0,0109	0,0023	0,0269
7.			0,3319	2,0	0,4517	0,0086	0,0041	0,0359

Man sieht aus der Tabelle wiederum, dass bei der Bestimmung grösserer Mag-

die Begründung der Forderung etwas anders: Nicht zu niedrig, sondern zu hoch

strebt das Ammonoxalat das Ergebniss zu machen. Die Möglichkeit wäre nun trotz der zu hohen Resultate immerhin nicht ausgeschlossen, dass Ammonoxalat unter den bei der Analyse gegebenen Bedingungen Magnesiumammoniumphosphat in merklichem Maasse zu lösen vermöchte, vorläufig ist ja nur erwiesen, dass der durch die Löslich-

Filter kam, das letztere mit etwas Ammoniakflüssigkeit gewaschen, der Niederschlag wieder in etwas Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Ammonchlorid und Natriumphosphat versetzt,  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens 10 proc. Ammoniaklösung zugefügt, der Niederschlag nach seiner vollständigen Abscheidung abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung verwandt		Zusatz von Ammonoxalat vor dem Fällen	Erhalten		Abweichung vom richtigen Gewicht	
Mg O	entspr. $Mg_2P_2O_7$		Mg O	entspr. $Mg_2P_2O_7$	Mg O	entspr. $Mg_2P_2O_7$
0,0040	0,0110	3	0,0042	0,0118	0,0002	0,0008
		3	0,0043	0,0119	0,0003	0,0009
		3	0,0041	0,0114	0,0001	0,0004
0,0598	0,1662	2	0,0597	0,1657	— 0,0001	— 0,0005
		3	0,0594	0,1650	— 0,0004	— 0,0012
0,1197	0,3324	1	0,1201	0,3335	0,0004	0,0011
		2	0,1200	0,3332	0,0003	0,0008
0,1599	0,4441	1	0,1598	0,4439	— 0,0001	— 0,0002
		2	0,1594	0,4427	— 0,0005	— 0,0014

keit bedingte Fehler kleiner sein muss als der, der durch die anormale Zusammensetzung des Niederschlags verursacht ist.

Bringt man frisch gefälltes, reines Magnesiumammoniumphosphat in 1 l einer gesättigten Lösung von Ammonoxalat in 2,5 proc. Ammoniak und lässt einige Tage unter zeitweiligem Umrühren stehen, so geht nach meinen Versuchen eine 0,0442 g  $Mg_2P_2O_7$  entsprechende Menge in Lösung. Das gelöste  $MgNH_4PO_4$  fällt aber, wie wiederholte Versuche ergaben, auf Zusatz von Natriumphosphat so vollständig aus, dass sich dann in der Lösung nur noch Spuren nachweisen lassen. Das Ammonoxalat verhindert die Ausfällung des Magnesiumoxyds also keineswegs, auch nicht in sehr concentrirter Lösung. Allerdings wird die vollständige Abscheidung des Niederschlags, besonders wenn derselbe gering ist, sehr merklich verzögert, indessen war selbst eine nur 0,5 mg MgO entsprechende Magnesiummenge in einer Lösung von 100 cc 2,5 proc. Ammoniaks, die 3 g (entspr. 70 cc gesättigter Lösung) Ammonoxalat enthielt, auf Zusatz von etwas Natriumphosphat nach 24 Stunden ausgefallen.

Man sieht also, dass es durchaus unnöthig ist, bei der Magnesiabestimmung die Ammonsalze durch Glühen zu entfernen, sondern dass man das unbequeme Eindampfen und Glühen der Lösung durch 2 malige Fällung ersetzen kann, ohne der Genauigkeit den geringsten Eintrag zu thun.

Die folgenden Beleganalysen sind in dieser Weise ausgeführt: Das Magnesiumoxyd wurde aus 120 cc Lösung bei Gegenwart von Ammonoxalat durch überschüssiges Natriumphosphat ausgefällt, nach 24 Stunden wurde die Lösung von dem Niederschlag decantirt, sodass nur wenig davon auf das

Aus all dem Gesagten ergeben sich folgende Regeln für die Bestimmung des Magnesiumoxyds als Magnesiumpyrophosphat:

Die Zugabe von Natriumphosphat zur ammoniakalischen Magnesialösung muss möglichst rasch erfolgen, ja die theoretisch einzig richtige Art der Fällung ist die, dass man zur sauren Lösung Natriumphosphat im Überschuss zusetzt und mit Ammoniak ausfällt.

Es ist unnöthig, die in der Lösung befindlichen Ammonsalze vor der Fällung durch Glühen zu verjagen, nur muss etwa vorhandenes Ammonoxalat dadurch entfernt werden, dass man den abfiltrirten und oberflächlich ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure löst, etwas Natriumphosphat zusetzt und wieder mit Ammoniak ausfällt. Versäumt man die Entfernung von Ammonoxalat, so wird das Resultat leicht zu hoch. Das Lösen in Salzsäure ist deswegen keineswegs unbequem, weil man durchaus nicht allzu sparsam mit der Säure umzugehen braucht: 1 bis 2 g HCl sind nicht zuviel. Die Anwesenheit einer gewissen Menge Ammonsalz ist ja für die Genauigkeit der Resultate unerlässlich.

Das Ammonoxalat verhindert zwar die Fällung nicht im Mindesten, verzögert sie aber. Deshalb muss man besonders kleinen Niederschlägen etwa 24 Stunden Zeit zur vollständigen Abscheidung lassen und mehrere Male kräftig umrühren. Auch darf der Überschuss an Natriumphosphat nicht allzu knapp bemessen sein.

Das Glühen des Niederschlags über dem Gebläse oder einem entsprechenden Brenner muss mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde lang fortgesetzt werden, und man hat sich dann zu überzeugen, dass der Niederschlag bei weiterem  $\frac{1}{2}$  stündigen Glühen nicht mehr an Gewicht abnimmt.

Die Schwierigkeiten bei der Magnesiabestimmung, die zur Erlangung zuverlässiger Resultate die Befolgung der vorstehenden Regeln nöthig machen, sind bei Verwendung geringer Mengen nicht vorhanden, sondern treten erst bei der Analyse etwas grösserer Mengen hervor.

## Kaffee und Kaffeesurrogate.

Von

Heinrich Trillich.

Die deutlichsten Beispiele für die Verwirrung in der Benennung von Kaffees und Kaffeesurrogaten und für die Nothwendigkeit einer gesetzlichen Regelung dieser Angelegenheit geben die sog. Mischkaffees oder Kaffeemischungen.

Einerseits bezeichnet man so mit vollem Recht die Mischungen von verschiedenen Kaffeebohnsorten — grösstentheils gebrannt, welche hergestellt werden, um einen bestimmten gleichbleibenden Geschmack zu erzielen, beispielsweise aus Javakaffee, Brasilkaffee und Centralamerikakaffee. Solche Mischungen führen entweder nur Qualitätsbezeichnungen, wie Kaffeemischung No. I, No. II, oder Feine, Feinste Kaffeemischung, oder aber willkürliche Ortsbezeichnungen, wie Hamburger Kaffeemischung, Wiener-, Pariser-, Karlsbaderkaffeemischung, endlich auch willkürliche Phantasienamen, wie Kaiserkaffeemischung, Fürstenkaffeemischung u. s. w.

Es sind aber auch Mischungen von Bohnenkaffee mit Surrogaten und Mischungen von Surrogaten unter sich unter dem Namen Kaffeemischung im Handel, bei denen diese Bezeichnung das kaufende Publikum irreführen kann. Aus nachfolgenden Analysen gehen die Bestandtheile einer Reihe solcher in den letzten Jahren im Handel befindlichen Mischkaffees hervor, und es besteht kein Zweifel, dass bei einigen die Namen entschieden zur Täuschung des Publikums geeignet sind, und sie damit gegen § 10 Abs. 2 des Nahrungsmittelgesetzes verstossen.

So wenig man gegen die Benutzung des Wortes „Kaffee“ bei Surrogaten vorbringen kann, wenn es in Verbindung mit dem Rohstoffnamen jede Täuschung ausschliesst, wie z. B. Cichorienkaffee, Feigenkaffee, Malzkaffee, so sehr sollte gegen den Missbrauch des Wortes „Kaffeemischung“, sobald Kaffeesurrogate in Frage kommen, Front gemacht werden, und es wäre gar nicht zu bedauern, wenn die Mischung von Kaffee mit Surrogaten überhaupt verboten würde.

Dass die Bezeichnung „Hamburger Kaffeemischung“ oder „Deutsche Kaffeemischung“ für Surrogatmischungen, insbesondere noch mit den vielangewendeten Schlagwörtern „reinschmeckend“, „vorzüglichste Mischung“ u. s. f. und von Seeplätzen aus noch mehr zur Täuschung der Käufer geeignet ist, als Phantasiebezeichnungen für Surrogate, ist sicher und Missstände dieser Art haben sicherlich auch den nachfolgenden Erlass des Rathes der Stadt Leipzig veranlasst, entnommen dem Generalanzeiger für Delikatesshandlungen 1895, Seite 275:

„Es ist angezeigt worden, dass hier unter der Bezeichnung „Mischkaffee“ Kaffee zur Anpreisung und zum Verkaufe gelangt, dem fremde Stoffe beigemischt sind, während das kaufende Publikum in dem Irrthum sich befindet, es nur mit einer Mischung verschiedener Kaffeesorten ohne Surrogate zu thun zu haben.

Es wird darauf hingewiesen, dass Kaffeesorten, denen fremde Bestandtheile beigemischt sind, nur unter solchen Bezeichnungen verkauft werden dürfen, welche die Beimischung des Surrogates sofort erkennen lassen und dass ev. gegen Zuwiderhandlungen auf Grund der gesetzl. Bestimmungen, insbesondere des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 eingeschritten werden wird.“

So sehr derartige Klarlegungen zu begrüssen sind, so bergen sie doch andererseits die Gefahr in sich, dass Deutschland wieder in eine Reihe kleinster Verordnungsbezirke zerfällt, dass in Leipzig verboten, was in Hamburg und Frankfurt erlaubt ist, und der Fabrikant, der weder alle Verordnungen kennt, noch seine Packungen vielfach ändern kann, zuletzt nicht mehr weiss, was eigentlich Recht ist.

Ein Specialgesetz über den Verkehr mit Kaffee und Kaffeesurrogaten, bez. eine kaiserliche Verordnung im Sinne des § 5 Abs. 2 des Nahrungsmittelgesetzes wäre daher die richtigste Lösung.

Ein weiterer Missstand im Verkehr mit Kaffeesurrogaten ist die Nachsuchung von gesetzlichem Schutz, besonders Gebrauchsmusterschutz für Verfahren und Surrogate, die eigentlich als Fälschung zu bezeichnen sind. Das Gebrauchsmustergesetz kennt keine Prüfung der Anmeldung bezüglich eines Verstosses gegen andere Gesetze, ja überhaupt keine Zurückweisung unzutreffender Anmeldungen, die Eintragung wird erst auf Anordnung eines Gerichtes gelöscht. „Wo kein Kläger, da ist kein Richter“ und so bleiben denn folgende „Mischkaffees“ sogar „gesetzlich geschützt“:

No. 21 922: Cl. 53. „Aus Kaffeebohnen, Roggen, Cichorienwurzeln, Zuckerrüben und Sacharin bestehende Kaffeemischung.“