Ueber Citronensäure und ihre Alkalisalze.

von Th. Salzer.

(Eingegangen den 26. Mai 1893.)

§ 1. Nachdem ich in meiner ersten Arbeit über Alkalicitrate*) gezeigt hatte, daß die Citrate, entgegen älteren Angaben, einer von mir aufgestellten Regel über den Krystallwassergehalt folgen, haben Buchner & Witter**) von Neuem darauf hingewiesen, wie verschieden sich die wasserfreie Citronensäure von der gewöhnlichen Säure verhält; es soll z. B. der Methylester der wasserfreien Säure nach Verseifen mit Natronlauge ein Bleisalz liefern, welches nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff wasserfreie Säure giebt. Hierdurch sah ich mich veranlaßt, zu untersuchen, ob der Citronensäure etwa beigemengte wasserfreie Säure Ursache der verschiedenen Angaben sein könne. Außerdem war zu berücksichtigen, daß dieselbe Citronensäure je zwei verschiedene Mono- und Di-Alkalicitrate liefern könnte, weil in ihr eine Carboxylgruppe wesentlich verschieden von den beiden andern ist.

Ist es doch wahrscheinlich, daß die auffallende Thatsache der Abscheidung von Calciumcitrat aus kochender Lösung nur eine Folge der Atomumlagerung innerhalb des Salzmoleküls ist, wie es ähnlich bei anderen Säuren bereits nachgewiesen ist.

§ 2. Zunächst habe ich das Verhalten der Citronensäure in der Wärme von Neuem untersucht, weil die Angaben darüber so sehr verschieden sind: Zerriebene chemisch reine Säure giebt bei langsamem Erwärmen auf etwa 55° C. das Krystallwasser (8,57 Proc.) vollständig ab und kann dann ohne weitere bemerkbare Veränderung bis etwa 160° C. erhitzt werden; bei weiterer Steigerung der Temperatur beginnt die Schmelzung, aber nicht, ohne daß damit ein Gewichtsverlust in Folge von Kohlensäureentwicklung verbunden wäre. Säure, welche eine Spur Schwefelsäure oder Staub enthält, ist wesentlich leichter schmelz- bzw. zerlegbar.

Wird reine Citronensäure in ganzen Krystallen erwärmt, so zeigt sich das Entweichen des Wassers dadurch so sehr erschwert, daß ein Schmelzen im Krystallwasser erfolgen kann. In diesem Falle ist die Schmelztemperatur abhängig von der Raschheit der Wärme-

*) Archiv der Pharm. Bd. 29. **) Berl. Ber. Bd. 25, S. 1159.

zufuhr, von der Größe der Stücke u. a. m. Es ist also ganz gerechtfertigt, daß Ph. G. III eine Angabe über den Schmelzpunkt der Citronensäure nicht mehr aufgenommen hat.

Die so entwässerte Säure giebt beim Auflösen in Wasser und Verdunsten wieder wasserhaltige Krystalle.

§ 3. Die wasserfreie Modification der Citronensäure soll durch Erhitzen der concentrirten wässerigen Lösung gewöhnlicher Säure bis auf 130°C ., baldiges Abgießen der Mutterlauge nach dem Erkalten u. s. w. erhalten werden; es ist mir nun leider nicht möglich gewesen, auf diese oder andere Weise vollkommen wasserfreie Krystalle zu gewinnen; die wasserärmste so erhaltene Krystallisation gab beim Erhitzen auf 100°C . noch 2,2 Proc. Wasser ab, schmolz aber, wie auch von Witter angegeben, bei 153°C .

Beim Liegen an der Luft wurden nur die 2,2 Proc. Wasser wieder aufgenommen; die wirklich modifizierte wasserfreie Säure ist nicht hygroskopisch. Da die wasserfreie Säure von der wasserhaltigen äußerlich nicht zu unterscheiden ist, und da sie, nach Witter, in Lösung, bei Gegenwart von letzterer, wieder in diese übergehen soll, so war die Hoffnung, aus solcher Säure andere Salze zu gewinnen, sehr gering.

Diese wasserfreie Säure gab mir denn auch nur bereits bekannte Salze; besonders sei erwähnt, daß das neutrale Natronsalz mit $5\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und das Monokaliumcitrat wasserfrei krystallisierte.

Dagegen konnte ich feststellen, daß die gewöhnliche Citronensäure je zwei verschiedene Mono- und Di-Natriumcitrate liefern kann.

§ 3. Mono-Natriumcitrate.

Ich erinnere zunächst daran, daß ich bei meiner ersten Arbeit Mono- und Natriumcitrat als mikrokrySTALLINISCHES, wasserfreies Pulver, Heldt dagegen Spießse erhalten hatte, die trotz der anscheinend unrichtigen Darstellungsweise die richtige Formel $\text{Na C}_6\text{H}_7\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ haben sollten. (Vergl. a. a. O.).

Die wasserfreie Citronensäure mit der nötigen Menge Soda zum dritten Teile neutralisiert, lieferte mir nun bei freiwilligem Verdunsten hauptsächlich Krystallrinden und nur wenig blumenkohlartige Efflorescenzen, wie ich sie zuerst aus der gewöhnlichen Säure gewonnen hatte.

Die Rinden entsprachen der Formel $\text{Na C}_6\text{H}_7\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden		
$\text{Na C}_6\text{H}_7\text{O}_7 =$	214	92,24	—	—	—
$+ \text{H}_2\text{O}$	18	7,76	7,98	7,60	7,80
	<u>232</u>	<u>100,00</u>			
Neutralisationswert $\frac{2000}{232} =$	8,62		8,60	8,79	—

Häufig wiederholte Darstellungen des Salzes aus wasserhaltiger Säure gaben mir nun aber auch vorzugsweise die wasserhaltige Form und nur sehr wenig wasserfreies Salz; nie mehr erhielt ich dieses ausschließlich wie bei meiner ersten Darstellung, so daß es mir unmöglich ist, den Versuchen mit demselben die gewünschte Ausdehnung zu geben. Die beiden Salze bleiben beim Umkrystallisieren unverändert; ein Gemenge von beiden liefert wieder beide Salze. Obgleich das wasserhaltige Salz erst beim Erwärmen auf 110°C. das Krystallwasser abgab, verloren doch ganz ähnlich aussehende Rinden bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz und wurden dabei wasserärmer.

Das wasserhaltige Salz ist in etwa 5 T. kaltem und $1\frac{1}{4}$ T. kochendem Wasser löslich; das wasserfreie Salz erscheint etwas schwieriger löslich, denn die durch längeres Schütteln der fein zerriebenen Salze mit ungenügender Menge Wasser bei 18°C. hergestellte gesättigte Lösungen verlangten:

für 1 cc der ersteren 21,4 cc $\frac{1}{10}$ Kalilauge,
 „ 1 cc „ zweiten 16,8 cc „ „ zur Neutralisation;
 demnach enthielt 1 cc der ersten Lösung 0,23 g $\text{Na C}_6\text{H}_7\text{O}_7$
 „ „ 1 cc „ zweiten „ 0,18 g „ „ „ „

Das wasserfreie Salz gab durch Sättigen mit Soda das gewöhnliche Tri-Natriumcitrat mit $5\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, nicht, wie etwa erwartet werden konnte, das von mir ausnahmsweise erhaltene Salz mit nur 3 Mol. Wasser; seine Lösung reagierte gegen Kalkwasser normal.

Aus den hier erwähnten Erscheinungen dürfte folgende Schlussfolgerung gezogen werden können:

So lange nicht nachweisbar ist, daß das wasserfreie Mono-Natriumcitrat das Salz einer noch unbekannten Isomeren ist, wird es als eine weniger begünstigte Salzform zu betrachten sein, in welcher das Metall an eines der beiden endständigen Carboxyle gebunden ist; dagegen wäre das wasserhaltige Salz die meist begünstigte (symmetrische) Form, weil in ihr das Metall an das stärkste elektronegative Carboxyl gebunden ist, also hätte:

§ 4. Di-Natriumcitrate. Nach dieser Schlussfolgerung war aber auch das Bestehen zweier Di-Natriumcitrate wahrscheinlich und ich nahm die Versuche zu seiner Darstellung wieder auf.

Heldt hatte ein Salz von der Formel $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ erhalten, während ich keine gleichartige Krystallisation hatte erhalten können.

Im Gegensatz zur leichten Bildung von Di-Natriumorthophosphat (auch aus Lösungen mit Überschufs von Säure oder Alkali) scheint mir die Schwierigkeit der Darstellung des entsprechenden Citrats nur durch die hier vorhandene Verschiedenartigkeit der Carboxylgruppen erklärbar.

Ich habe Di-Natriumcitrat auf folgende Arten darzustellen versucht: 1. allmählicher Zusatz von 1. Mol. Soda zu einer Auflösung von 1 Mol. Citronensäure; 2. umgekehrtes Verfahren; 3. Mischung einer Lösung von 1 Mol. Tri-Natriumcitrat mit einer Lösung von 1 Mol. Mono-Natriumcitrat; 4. Zusatz von 1 Mol. Citronensäure zu einer Lösung von 2 Mol. Tri-Natriumcitrat. Nur auf letztere Weise erhält man gleichartige Krystalle und dies auch nur dann, wenn die Säurelösung in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren in die Salzlösung eingegossen wird.

Dieses Salz hat die von Heldt gegebene Formel $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, ist in $1\frac{1}{3}$ T. kaltem Wasser löslich, kann unverändert umkrystallisiert werden und verliert das Krystallwasser bei 137°C . (bei raschem Erhitzen unter Schmelzung und Aufblähen).

	Berechnet		Gefunden		
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	236	92,91	—	—	—
+ H_2O	18	7,09	7,30	8,00	7,00
	<hr/> 254	<hr/> 100,00			
Neutralisationswert	1000 =	3,93	3,90	--	3,85
	<hr/> 254				
desgl. für entwässertes					
Salz	1000 =	4,23	—	4,15	4,21
	<hr/> 236				

Sucht man jedoch das Dinatriumcitrat auf eine der drei erst-

genannten Arten darzustellen, so erhält man wohl anscheinend gleichartige Krystalle, aber das Verhältnis von Säure zu Basis ist ein wechselndes und es kann nur als ein Zufall bezeichnet werden, wenn in einer herausgenommenen Probe jenes Verhältnis der Formel Na_2Hci entspricht.

Ich schicke voraus, daß es sich hierbei um Abweichungen von der durch die Theorie verlangten Zusammensetzung handelt, welche sich bei gewichtsanalytischer Bestimmung nur am Natriumgehalt erkennen lassen, welche aber durch Maafsanalyse mühelos und viel schärfer nachweisbar sind. Es enthalten z. B.

I	Na_2Hci :	19,5 Na; 30,5 C; 2,5 H
II	$\text{Na}_9\text{H}_3\text{ci}_4$:	21,4 Na; 29,9 C; 2,4 H
1,0 g	Salz I	neutralisiert 42,3 cc $\frac{n}{10}$ Kalilauge
1,0 „ „	II	31,0 „ „ „

sodafs schon beim Arbeiten mit Normalkali der Unterschied sofort in die Augen fällt.

Die Abweichungen entziehen sich natürlich auch dann der Beobachtung, wenn man die Salzlösung ganz eintrocknen läßt; werden jedoch aus der bei Zimmerwärme verdunstenden syrupösen Lauge die sich auf der Oberfläche ausscheidenden fächerartig verwachsenen Krystallblättchen herausgenommen und für sich analysirt, so schwankt der Krystallwassergehalt zwischen 13—17 Proz. und der Neutralisationswert zwischen 4,20—2,40 ccm. (auf wasserfreies Salz berechnet) und der gröfsere Wassergehalt geht mit geringerem Neutralisationswert Hand in Hand.

Man würde aus dem Ergebnis einzelner Analysen zu recht unwahrscheinlichen Formeln, wie

$\text{Na}_{12}\text{H}_3\text{ci}_5 + 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_9\text{H}_3\text{ci}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7\text{H}_2\text{ci}_3$ u. s. w. gelangen, denen jedoch keine Berechtigung zugesprochen werden kann, weil sich die Salze nicht umkrystallisieren und ebensowenig durch Einhalten der betr. Mengenverhältnisse willkürlich darstellen lassen. Ich beschränke mich auf die Angabe des Analysenergebnisses von zwei Krystallisationen, in welchen das Verhältnis zwischen Säure und Basis in der Grenze der Versuchsfehler als richtig erschien, und welche die Annahme der Existenz eines Salzes der Formel $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ oder $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ forderte.

	Berechnet		Gefunden
I $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	236	86,8	
+ 2 H_2O	36	13,2	13,2
	<hr/> 272	<hr/> 100	
Neutralisationswert	1000 =	3,76	3,60
	<hr/> 272		
und	1000 =	4,23	4,15
	<hr/> 236		
II $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	236	83,99	
+ $2\frac{1}{2}$ H_2O	45	16,00	15,0
	<hr/> 281	<hr/> 100,00	
Neutralisationswert	1000 =	3,55	3,50
	<hr/> 281		
	1000 =	4,23	4,12
	<hr/> 236		

Diese beiden Salze waren im Gegensatze zu dem Salze mit nur einem Mol. Wasser in etwa 3 T. kaltem Wasser löslich und verloren den größten Teil ihres Krystallwassers schon bei 100°C ., wurden aber bei der Analyse schließlicb bis 150°C . erwärmt.

Wenn man die Salzlösung, nach Herausnahme der meist allzu alkalischen ersten Krystallisation, weiter verdunsten läßt, erhält man nur klein-krystallinische Ausscheidungen, welche dann natürlich meist zu viel Säure enthalten und Formeln wie $\text{Na}_3\text{H}_3\text{Ci}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{H}_3\text{Ci}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangen würden; (letztere Formel findet sich auch als NaHCl_2 bei Berzelius). Versuchte ich aber durch einen geringen Säureüberschufs die Bildung der allzu alkalischen ersten Krystallisationen zu vermeiden, oder das Berzelius'sche doppelt saure Salz direkt darzustellen, so schieden sich aus der zähflüssigen Lauge schließlicb Körner von Mono-Natriumcitrat aus.

Letzteres Salz schied sich auch aus einer richtig dargestellten Di-Natriumcitratlösung nach Entfernung der ersten Krystallisation einmal plötzlich aus, als die Mutterlauge mit dem Waschwasser verdünnt und vermischt wurde. Die Natriumcitrate sind in Wasser um so leichter löslich, je mehr Carboxylwasserstoff durch Natrium ersetzt ist; die Löslichkeitsverhältnisse können demnach nicht, wie ich anfangs geglaubt, eine Verunreinigung des zwei Drittel sauren Salzes mit Neutralsalz verursachen; sie würden viel eher eine Beimischung von ein Drittel saurem Salz bedingen.

Wenn nun auch die Reindarstellung des reinen wasserreicheren

Di-Natriumcitrats nicht gelungen, glaube ich doch dessen Existenz nachgewiesen zu haben; da nun das wasserärmere Salz unter anderen Umständen aber auch bei gewöhnlicher Temperatur entsteht und ganz andere Löslichkeit besitzt, muß angenommen werden, daß die Verschiedenartigkeit beider Salze durch die Verschiedenartigkeit der Plätze der beiden Metallatome bedingt ist. Nach der von mir bei den Salzen mehrbasischer Säuren aufgefundenen Regel werden in dem wasserreichen Salze die Metallatome den beiden äußeren Carboxylgruppen, in dem wasserarmen Salz aber zwei benachbarten Carboxylen angeschlossen sein, so daß wir die beiden Formeln hätten:

Auch Kalium und Ammonium scheinen je zweidrittelsaure Salze zu bilden, die jedoch alle wasserfrei sind. Di-Ammoniumcitrat wurde von Heldt in rhombischen und monoklinen Krystallen erhalten; Di-Kaliumcitrat wird von Heldt als „amorphe Rinden“, von Huissier als „monokline Krystalle“ und von mir als „strahlig krystallinische Masse“ beschrieben.

§ 5. Wenn schon die neutralen Alkalicitrate nicht sehr geneigt sind, schöne Krystalle zu bilden, so ist dies aus bereits erwähnten Gründen bei den sauren Salzen noch weniger der Fall; es war mir deshalb leider nicht möglich, Herrn Prof. Dr. Groth, welcher die Untersuchung gütigst übernommen hatte, außer dem Mono-Kaliumcitrat meßbare Krystalle zu liefern.

Herr Prof. Groth, für dessen Bemühungen ich auch hier verbindlichst danke, schreibt:

„Das Salz $\text{NaH}_2\text{ci} + \text{H}_2\text{O}$ ist nach dem optischen Verhalten rhombisch, aber die Flächen nicht meßbar“.

„ $\text{Na}_2\text{H} . \text{ci} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist monoklin oder triklin nach den optischen Eigenschaften; die (Natrium reicheren) Salze mit komplizierterer Formel sind noch weniger meßbar, zeigen aber optisch einige Ähnlichkeit mit dem letzteren. Ich glaube, daß es sich nicht um homogene Substanzen, sondern um gleichartige Ausscheidung mehrerer Salze handelt“ u. s. w.

Ich füge hinzu, daß Tri-Natriumcitrat rhombisch krystallisiert.

Auf Wunsch des Herrn Prof. Dr. Groth war Herr Dr. Gill so freundlich, das Monokaliumcitrat zu messen, dessen Beschreibung ich hier meinen Mitteilungen im 29. Band dieses Archivs nachtrage:

Mono - Kaliumcitrat $K C_6 H_7 O_7$ (wasserfrei). Krystallsystem: triklin.

Kombination einer prismatischen Zone: a (100), m, n, b (010), l, mit den Endflächen c (001), q, v, w, von welchen die letzteren auch fehlen; c oft so groß, daß die Krystalle darnach dick tafelförmig werden. Stets sind die Flächen, in Folge nicht paralleler Verwachsung, geknickt und geben mehrfache Reflexe. Infolge dessen sind die Schwankungen der gefundenen Winkel so groß, daß eine genauere Berechnung des Axenverhältnisses nicht möglich war. Die Mittelwerte der Winkel sind folgende:

a : b = 87° 5'	q : b = 70° 4'
b : m = 66° 58	v : q = 34 6
b : n = 31° 54	w : q = 31 13
b : l ¹ = 54 18	v : b = 74 23
c : b = 119 18	c : a = 88 3
c : q = 49 2	w : c = 57 17

Dr. W. C. Gill.

Wenn die Verschiedenartigkeit der Carboxylgruppen bei der Citronensäure einerseits die Bildung von je zweierlei sauren Alkalisalzen ermöglicht, so muß sie andererseits die dauernde Bindung der Metallatome im Säuremolekül innerhalb einer sauren Salzlösung und damit auch die Krystallbildung erschweren. Hieraus wird sich auch die Bildung der in § 4 erwähnten Mischkrystalle erklären lassen, welche sonst zur Annahme von Polymeren der Citronensäure zwingen würde. Die Schwierigkeit der Darstellung von Di-Natriumcitrat, in welchem auf je ein Mol. Säure genau 2 Atome Metall enthalten sind, wird als Beweis dafür angesehen werden dürfen, daß das Natrium nicht zweiwertig ist, für welche Annahme die leichte Bildung von Di-Natriumorthophosphat und die Unmöglichkeit (oder nur Schwierigkeit?) der Bildung von Mono- und Tri-Natriumpyrophosphat als Beweis angeführt werden könnte.

Worms, im Mai 1893.