Über Citrate.

Von

E. I. VAN ITALLIE.

Mit 2 Figuren im Text.

Im Niederländischen Arzneibuch, vierte Ausgabe, findet sich folgende Reaktion auf Oxalsäure in Citronensäure angegeben: „Die Lösung von 5 g Citronensäure in 12 ccm Ammoniakflüssigkeit (10%) darf durch gesättigte Calciumsulfatlösung nicht verändert werden.“

Versucht man eine derartige Lösung herzustellen aus Citronensäure, welche Oxalsäure enthält, so gelingt es nicht, eine klare Flüssigkeit zu bekommen, da sich Ammoniumoxalat ausscheidet. Setzt man Wasser hinzu, dann geht das Oxalat wieder in Lösung. Wird nun Calciumsulfatlösung beigemischt, dann bleibt die Flüssigkeit klar; der erwartete Niederschlag von Calciumoxalat bleibt aus.

Es war meine Absicht, zu versuchen, diese beiden Erscheinungen — Unlöslichkeit von NH_4 -Oxalat in NH_4 -Citratlösung und Löslichkeit von Ca-Oxalat in NH_4 -Citratlösung — systematisch zu erklären. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. SCHREINEMAKERS wollte ich zuerst die Gleichgewichte in den Systemen NH_4 .HO-Citronensäure- H_2O , CaO-Citronensäure- H_2O , NH_4 .HO-Oxalsäure- H_2O und CaO-Oxalsäure- H_2O bestimmen. Obwohl ich diese Arbeit noch nicht beendet habe, möchte ich doch schon in dieser Mitteilung die NH_4 - und Ca-Citrate bei 30° besprechen.

Ammoniumcitrate bei 30°.

Die mir bekannten Mitteilungen über die Zusammensetzung von Ammoniumcitrat¹en sind von HELDT, HEUSER und SESTINI. HELDT¹ beschreibt nur das zweibasische Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$.

¹ *Lieb. Ann.* 47, 157.

Die nämliche Verbindung wird angeführt durch HEUSER¹ zugleich mit den Salzen $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$ und $(\text{NH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2$.

Bei SESTINI² findet sich eine ausführliche Beschreibung der Darstellung und Analyse des Tricitrats $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. SESTINI löst eine bestimmte Menge Citronensäure in konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und läßt die Lösung im Kalkexsiccator austrocknen, um nachher die Krystalle, welche sich nach einiger Zeit abgesetzt haben, schnell zwischen Fließpapier zu trocknen. Er gibt Analysen des von ihm hergestellten Salzes, dessen Zusammensetzung sein mußte: 73.56% Citronensäure, 19.54% NH_3 und 6.9% H_2O . Er bestimmte nur NH_3 und Krystallwasser und fand im Durchschnitt 19.67% NH_3 und 7.81% H_2O . Ich fand in Salz, das ich nach der Methode von SESTINI gewann und in welchem ich Citronensäure und NH_3 bestimmte, durchschnittlich 72.9% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ und 20.31% NH_3 . Die Verbindung ist also nicht leicht rein zur Analyse zu bringen, was leicht zu verstehen ist, weil sie hygroskopisch ist und leicht dissoziiert.

Die Bestimmung der Komponenten machte in diesem System nicht viel Schwierigkeiten. Es war das Nächstliegende dafür $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, NH_3 und H_2O zu nehmen. Es diente mir als Ausgangsmaterial im Gebiet mit niedrigem NH_3 -Gehalt reine Citronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und wässrige NH_3 -Lösung mit 24–25% NH_3 . Ich konnte aber mit diesen beiden Materialien einen gewissen NH_3 -Gehalt nicht überschreiten und ich stellte sodann durch Lösung von Citronensäure in starker NH_3 -Flüssigkeit und Leitung von NH_3 -Gas durch dieselbe eine Citratlösung her, aus der sich bei langsamer Eindampfung ein Salz absetzte, das ich nach Analysierung anstatt Citronensäure benutzte. Es enthielt 15.15% NH_3 und 72.66% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Aber auch mit diesem Salz und der 24–25% NH_3 -Lösung war es mir unmöglich, das Gebiet des 2-Citrats zu überschreiten. Ich mußte nun trockenes NH_3 in die Gemische einleiten, aber dabei die Hoffnung aufgeben, Komplexe von bekannter Zusammensetzung zu erhalten, denn bei Einführung von NH_3 in die Schüttelflaschen entwich H_2O , während das Glasrohr dauernd sich verstopfte durch abgesetzte Krystalle. Es muß zum Teile diesen Schwierigkeiten zugeschrieben werden, daß der Quadrupelpunkt zwischen 2- und 3-Citrat nicht mit Gewißheit gefunden worden ist.

¹ *Pogg. Ann.* 88, 121.

² *Gaz. Chim. Ital.* 9, 298.

Jetzt noch ein Wort über die Analyse, wobei stets die „Restmethode“ von SCHREINEMAKERS¹ benutzt wurde. In den Auflösungen und in den Resten wurde Citronensäure und NH_3 bestimmt. Der totale Säuregehalt wurde gefunden indem eine gewisse Menge der Flüssigkeit gekocht wurde mit bekanntem Überschuß von Kalilauge und zurücktitriert mit Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indicator. Das Ammoniak wurde bestimmt durch Destil-

Fig. 1.

lation mit Kalilauge, Auffangung in titrierter Schwefelsäure und Zurücktitrierung mit Kalilauge Lackmoid als Indicator.

In Fig. 1 sind schematisch die Kurven *ab*, *bed*, *def* und *gh* im Dreieck gezeichnet, welche durch die Zusammensetzungen der Lösungen gezogen wurden. Die Punkte *A*, *B* und *C* stellen resp. 100% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 100% H_2O und 100% NH_3 vor. Die Punkte S_1 , S_2 und S_3 geben resp. die Zusammensetzungen der Mono-, Di- und Tricitraten, Punkt *D* von Citronensäurehydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

¹ Z. anorg. Chem. 37, 207.

an. Punkt *a* deutet die Löslichkeit von Citronensäure in Wasser bei 30° an; diese beträgt 65.0%. Zweig *ab* der Isotherme ist die Sättigungslinie des Citronensäurehydrats, Zweig *bcd* die des Monocitrats ($C_6H_8O_7 \cdot NH_3$), Zweig *def* die des Dicitrats [$C_6H_8O_7(NH_3)_2$], während der freiliegende Teil der Isotherme *gh*, der punktiert ist, wahrscheinlich mit dem Trictrate [$C_6H_8O_7(NH_3)_3$] oder mit einem oder mehreren Hydraten desselben im Gleichgewicht ist. Versuche die Linie zu verfolgen in der Richtung des Eckpunktes *C* hatten keinen Erfolg. Bei 30° konnte ich die Komplexe vermehrtes NH_3 -Gas nicht aufnehmen lassen, und wenn ich auch bei niedriger Temperatur NH_3 einleitete, nützte mir dies nichts, weil bei Öffnung

Tabelle 1.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

Nr.	Lösung		Komplex		Rest.		Feste Phasen
	% $C_6H_8O_7$	% NH_3	% $C_6H_8O_7$	% NH_3	% $C_6H_8O_7$	% NH_3	
1	65.0	0	—	—	—	—	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.
2	69.6	1.0	75.0	0.8	—	—	„
3	74.1	1.8	75.6	1.6	85.0	0.7	„
4	75.0	2.34	77.75	2.97	82.6	4.5	{ $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ + $C_6H_7O_7 \cdot NH_4$
5	72.2	2.4	75.0	3.0	82.5	5.1	$C_6H_7O_7 \cdot NH_4$
6	64.7	2.6	73.0	4.5	—	—	„
7	52.3	2.8	67.9	5.0	83.2	7.1	„
8	49.2	5.1	63.0	6.0	—	—	„
9	51.5	7.0	—	—	73.6	7.6	„
10	55.6	8.2	58.5	8.5	—	—	„
11	59.1	8.5	67.5	9.8	68.9	10.0	{ $C_6H_7O_7 \cdot NH_4$ + $C_6H_8O_7 \cdot (NH_4)_2$
12	53.6	8.5	—	—	69.0	12.7	$C_6H_8O_7 \cdot (NH_4)_2$
13	52.3	8.4	65.7	10.65	68.5	11.8	„
14	45.8	8.4	—	—	66.5	11.8	„
15	45.6	9.8	—	—	65.9	12.5	„
16	46.9	11.0	—	—	69.5	12.8	„
17	52.2	13.9	—	—	70.5	14.9	„
18	54.5	14.5	61.7	14.8	69.2	14.5	„
19	52.8	15.1	57.0	16.7	60.2	17.3	„
20	51.6	15.2	—	—	64.2	18.9	{ Wahrscheinlich ein oder mehrere Hydrate von $C_6H_8O_7(NH_4)_3$.
21	51.2	15.3	—	—	64.6	17.6	
22	50.6	15.5	—	—	69.0	18.3	
23	49.0	17.0	—	—	66.5	18.2	
24	48.4	17.9	—	—	63.1	19.1	

der Schüttelflaschen bei 30° eine derartige NH_3 -Spannung in den Flaschen war, daß der Stopfen fast immer mit Gewalt absprang.

Da der Zweig *bcd* durch die Verbindungslinie des Eckpunktes *B* und des Punktes S_1 geschnitten wird, kann das Monocitrat aus Wasser umkrystallisiert werden; dies ist auch der Fall mit dem Dicitrate. Die Linie BS_3 fällt außerhalb des Zweiges *gh* und erklärt die Unbeständigkeit des Tricitrats.

Tabelle 1 enthält die Zusammensetzungen der Lösungen, Komplexe und Reste.

Im Systeme $\text{NH}_3\text{—C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ wurden also bei 30° nur bekannte Salze gefunden.

Calciumcitrate bei 30°.

Von den Calciumsalzen der Citronensäure sind bis jetzt nur die Di- und Tricitate beschrieben; Monocitate konnte ich nirgends in der Literatur auffinden. HELDT¹ kennt das Dicitrat mit $1\text{H}_2\text{O}$ und das Trictrat mit $4\text{H}_2\text{O}$; KÄMMERER² zwei Tricitate resp. mit 4 und $7\text{H}_2\text{O}$.

Die Bestimmung der Komponenten war hier nicht so leicht wie bei dem vorigen Systeme. Wenn ich nämlich neben H_2O und CaO die Citronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) als Komponenten annehmen würde, so würden die Citrate im Diagramm außerhalb des Dreiecks fallen. Dies macht theoretisch keine Schwierigkeit, aber es erschwert einigermaßen die Deutlichkeit der Vorstellung. Ich habe deshalb, wie dies auch bei den anorganischen Oxysäuren geschieht, ein Anhydrid als Komponent angenommen, und zwar unter Berücksichtigung der Dreiwertigkeit der Citronensäure: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—}1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, also eine fiktive Verbindung. Ich erreichte damit, daß das Trictrat im Dreieck auf der Seite Säure- CaO liegt und daß event. auftretende Di- und Tricitate auf der Verbindungslinie Trictrat- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ zu finden sein müssen.

In Fig. 2, welche die Isotherme bei 30° stark schematisch angibt, stellen die Eckpunkte *A*, *P* und *Q* resp. 100% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—}1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 100% H_2O und 100% CaO vor. Bei *G* befindet sich die Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ und bei *H* das Hydrat $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die Punkte *D*, *E* und *F* geben die Zusammensetzung der Citrate resp. von $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, $\text{CaC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ und $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2$ an, während bei *I* das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liegt.

¹ Lieb. Ann. 47, 157.

² Lieb. Ann. 148, 294 u. 170, 176.

Der Punkt *B*, der auf der Linie *PF* liegt, ist das Hydrat des Monocitrats mit $3\text{H}_2\text{O}$; der Punkt *C* auf der Linie *PE* ist das Hydrat des Dicitrats mit $4\text{H}_2\text{O}$. Der Zweig *ab* der Isotherme ist im Gleichgewicht mit $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *bc* mit $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *cd* mit $\text{CaC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und *fg* mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Der punktierte Teil der Isotherme *def* ist vermutlich im Gleichgewicht mit einem oder mehreren Hydraten des Tricitrats. Da die Konjugationslinien in

Fig. 2.

diesem Gebiete — das in Wirklichkeit viel kleiner ist als die Zeichnung andeutet — fast parallel verlaufen, war es mir unmöglich festzustellen, mit welchen festen Phasen die Lösungen des Zweiges *def* im Gleichgewicht sind.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich wieder die im vorigen System genannte Citronensäure und außerdem CaO , erhalten durch Brennen von chemisch reinem CaCO_3 . Die Ca -Bestimmung geschah durch Wägung als CaO . In den Lösungen der Komplexe war dies sehr einfach; ich dampfte die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne ein, glühte und wog. Bei den Resten mußte ich anders verfahren, da die Calciumcitrate und das Calciumhydroxyd (und mit

diesen hatte ich doch hauptsächlich zu tun, weil der Zweig *ab*, das Gebiet des Citronensäurehydrats, sehr klein ist) in Wasser ja wenig löslich sind. Ich löste diese Reste in der kleinst möglichen Menge Salzsäure von bekannter Stärke, konzentrierte diese Flüssigkeit im Wasserbade, führte das CaCl_2 mit Ammoniumcarbonat in CaCO_3 über, dampfte die Mischung bis zur Trockne ein und brachte nach Glühung das Calcium als CaO zur Wägung. Die Citronensäure fand ich durch Addition der „gebundenen“ und „freien“ Citronensäure. Die gebundene Citronensäure wurde berechnet aus dem Gehalt an CaO , und zwar für jede 3 Mol. CaO 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (oder $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Die freie Citronensäure wurde in der Lösung der Komplexe durch Titration mit Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Reagierte diese Lösung alkalisch und war also anstatt freier Citronensäure freies Calciumhydroxyd anwesend, dann wurde mit Salzsäure titriert und das Ergebnis dieser Titration als „negative“ Citronensäure von der gebundenen Säure subtrahiert.

In den Resten geschah die Bestimmung der freien Säure auf ähnliche Weise; hierbei mußte natürlich die Salzsäure berücksichtigt werden, die zur Lösung des Restes hinzugefügt war. Auch hier konnte wiederum negative Citronensäure gefunden werden.

Der genaue Verlauf der Isotherme bei 30° wird klar aus der hier folgenden Tabelle 2.

Die Isotherme läuft von dem Punkte *b* fast parallel mit und in kurzer Entfernung von der Seite *AP*, was im Interesse der Deutlichkeit im Diagramm nicht eingezeichnet ist.

Der Gehalt an CaO zeigt nur kleine Schwankungen; allein in der Nähe des Punktes *c* steigt dieser Gehalt bis 0.85% .

Eine besondere Beachtung verdient der kleine Zweig *def*, zu dem auch die Komplexe Nr. 22—29 gehören. Auffallend ist die Verringerung des CaO -Gehaltes bis auf $\pm 0\%$, auf welche alsdann wieder eine gewisse Steigung folgt.

Alle Lösungen des Zweiges *fg* sind im Gleichgewicht mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Setzt man einer derartigen Lösung eine kleine Menge Wasser zu, dann wird sich Tricitrat (oder vermutlich richtiger ein Hydrat des Tricitrats) abscheiden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei 30° in diesem Systeme sind also:

Keines der drei Salze, welche in der Literatur beschrieben sind — das 2-Citrat mit $2\text{H}_2\text{O}$ und die 3-Citrate mit 4 und $7\text{H}_2\text{O}$ — wurde gefunden.

Tabelle 2.
Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

Nr.	Lösung		Komplex		Rest		Feste Phasen
	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{\text{CaO}}$	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{\text{CaO}}$	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{\text{CaO}}$	
1	55.86	0	—	—	—	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	54.8	0.24	—	—	67.7	0.08	„
3	55.4	0.35	60.0	0.50	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} + \\ (\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2 \text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ (\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2 \text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
4	53.7	0.40	—	—	59.4	4.49	„
5	49.1	0.49	59.1	0.9	55.9	4.20	„
6	48.3	0.52	53.0	1.0	58.1	4.11	„
7	42.6	0.60	45.0	1.5	52.2	4.55	„
8	38.5	0.77	43.0	2.5	47.2	5.90	„
9	36.5	0.70	40.0	2.5	45.3	5.63	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2 \text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
10	34.8	0.77	39.0	3.0	43.5	6.29	„
11	32.7	0.85	—	—	39.3	3.20	„
12	27.5	0.45	30.1	2.0	33.5	3.95	„
13	20.3	0.35	24.0	2.0	—	—	„
14	16.3	0.33	23.6	3.3	25.2	4.22	„
15	14.1	0.34	18.9	2.5	30.1	7.39	„
16	12.9	0.42	17.0	2.0	—	—	„
17	12.5	0.39	—	—	21.7	3.89	„
18	8.3	0.28	14.0	2.5	—	—	„
19	5.2	0.25	12.7	2.9	17.3	4.60	„
20	4.7	0.22	—	—	15.8	4.38	„
21	4.1	0.20	11.0	2.8	19.3	5.97	Quadrupelpunkt
22	3.2	0.20	11.0	3.0	—	—	$\left. \begin{array}{l} \text{Wahrscheinlich} \\ \text{Hydrate von} \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \text{Ca}_3. \end{array} \right\}$
23	2.4	0.21	11.0	3.2	12.5	4.16	
24	1.8	0.17	7.0	2.0	13.1	4.18	
25	1.6	0.16	11.0	3.5	—	—	
26	0.4	0.13	4.3	2.2	17.8	9.00	
27	0.0	0.14	3.0	2.0	20.9	12.52	
28	0.06	0.17	3.0	3.0	23.1	24.10	
29	0.12	0.21	2.0	4.0	8.9	17.95	
30	0.18	0.24	1.5	7.0	—	—	$\left. \begin{array}{l} \text{Quadrupelpunkt} \\ \text{Ca(OH)}_2. \end{array} \right\}$
31	0.18	0.24	1.0	12.0	2.9	31.38	
32	0.0	0.113	—	—	—	—	

Über die Möglichkeit der Existenz von Tricitraten geben diese Versuche keinen Aufschluß.

Dagegen sind zwei bisher noch nicht bekannte Salze, das 1-Citrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ und das 2-Citrat mit $4\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen worden.

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1908.