

## Über Alkalicitrate.

Von Theod. Salzer.

(Eingegangen den 17. VII. 1891.)

Nach einer von mir in Liebig's Annalen (Bd. 223) aufgestellten Regel sollen die neutralen Salze mehr oder mindestens ebensoviel Krystallwasser binden können als die zugehörigen sauren Salze; zu den von mir damals erwähnten Ausnahmen gehört das Monokaliumcitrat; denn nach Heldt's Angaben (Liebig's Annalen Bd. 43 S. 157) soll Trikaliumcitrat 1 Molekül Wasser enthalten, Dikaliumcitrat wasserfrei krystallisieren, dagegen Monokaliumcitrat 2 Moleküle Krystallwasser binden können.

Die Richtigkeit der Heldt'schen Angabe konnte umsomehr von mir bezweifelt werden, weil Heldt das Salz irrthümlicherweise dadurch dargestellt hatte, daß er „einer Auflösung des dreibasischen Salzes genau ebensoviel Citronensäure, als sie bereits enthielt, zugesetzt“, also unrichtige Verhältnisse angewendet hatte.

Als neuen Beweis für die Gültigkeit meiner Regel erhielt ich denn auch das Monokaliumcitrat in wasserfreien Krystallen; daraus ergab sich denn die Notwendigkeit, auch die Formel des entsprechenden Natriumsalzes auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem sich bei dessen Darstellung derselbe Irrtum eingeschlichen hatte. Außerdem erschien es aber auch sehr wünschenswert, die Formel des Trikaliumcitrats erneut festzustellen, weil nach Heldt dieses Salz erst bei 2000° C. sein Krystallwasser abgeben sollte, und weil Fleischer in Bd. 9 S. 320 ff. des Archivs der Pharmacie (Jahrgang 1876) Bedenken gegen einige Heldt'schen Formeln geltend gemacht hatte und die alte Berzelius'sche Formel der Citronensäure verdreifacht haben wollte.

Herrn Professor Dr. E. Schmidt in Marburg, auf dessen Veranlassung Herr Dr. A. Partheil besonders zur Lösung der letzten Aufgabe einige Analysen ausführte, sage ich auch hier für seine sehr wertvolle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank.

### 1. Monokaliumcitrat,



Das Salz wurde dargestellt durch Auflösen von 8,4 g Citronensäure und 4 g Monokaliumkarbonat in 10 g Wasser, Verjagen der Kohlensäure bei gelinder Wärme und Einstellen in den Exsiccator.

Das Salz ist löslich in etwa  $\frac{1}{2}$  Teil kochenden und etwas mehr als 2 Theilen kalten Wassers; es kann auf 1500° C. erwärmt werden, ohne Gewichtsverlust zu erleiden und wird bei etwa 1600° C. unter Aufblähen und Gelbfärbung zersetzt; es enthält kein Krystallwasser und hat das Molekulargewicht 230, so daß 0,230 g Salz 20 ccm Zehntelnormalkali zur Neutralisation bedürfen.

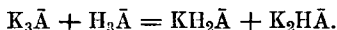
Gefunden:	Berechnet:
0,200 g 17,4 bis 17,5 ccm	0,200 g 17,38 ccm

Herr Dr. A. Partheil schreibt über die von ihm ausgeführte Analyse:

0,2187 g Substanz bei 100° getrocknet und mit Kaliumdichromat gemischt lieferten bei der Verbrennung mittels Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,0642 g H<sub>2</sub>O und 0,2511 g CO<sub>2</sub>.

Gefunden:	Berechnet für KC <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> :
H = 3,26 Proz.	H = 3,04 Proz.
C = 31,31 „	C = 31,30 „

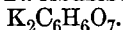
Das gleiche Salz erhielt ich bei einer zweiten ähnlichen Darstellung, und zwar als wesentlichen Bestandteil der ersten Krystallisation, als ich versuchte, das Salz nach Heldt's Angaben zu gewinnen; im letzten Falle war der Rest und die nachfolgende Krystallisation, wie nicht anders zu erwarten, Dikaliumcitrat.



Immerhin wäre es denkbar, daß das Monokaliumcitrat auch mit 2 Molekülen Wasser krystallisieren könnte, wenn es bei niedriger Temperatur gewonnen würde, aber Heldt sagt ausdrücklich, daß er die Lösung bei etwa 40° C.<sup>1</sup> verdunsten liefs; dazu kommt noch, daß die Angaben Heldt's vielfach den Eindruck des Ungenauen oder Widersprechenden machen, in welcher Beziehung ich auf die Arbeit selbst verweisen muß. Nur in betreff dieses Salzes sei erwähnt, daß es Heldt als ein „Aggregat von ineinander gewachsenen, großen (vollkommen durchsichtigen), prismatischen Krystallen, deren Form sich nicht deutlich erkennen liefs“, beschreibt.

Ferner soll das Salz ein „merkwürdiges“ Verhalten in der Wärme zeigen: — „die Krystalle verloren bei 100° 13,81 Proz. — auf 100° erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser, und die zuletzt gummiartig werdende Flüssigkeit krystallisiert bis auf den letzten Tropfen zu einem Aggregat von konzentrisch gruppierten, spiefsigen Krystallen der Formel KC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>“.

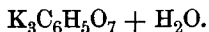
## 2. Dikaliumcitrat oder zweibasisch citronensaures Kali,



Heldt erhielt dieses Salz in amorphen Rinden; nach Heufser bildet es monokline Krystalle; ich erhielt strahlig krystallinische Massen, welche Mutterlauge einschließen; diese Mutterlauge erstarrt dann leicht vollständig, weil das Salz äußerst leicht löslich ist. Wenn die Lösung nicht ganz genau die richtige Zusammensetzung hat, finden sich leicht Krystalle des einbasischen oder dreibasischen Salzes beigemischt. Das Dikaliumcitrat ist, wie auch Heldt's Analysen ergaben, wasserfrei; es kann auf 150° erhitzt werden, ohne nennenswerten Gewichtsverlust zu erleiden, und 1 g verlangt zur Neutralisation 3,70 ccm Normalkali, berechnet 3,73 ccm.

<sup>1</sup> Auch bei dieser Temperatur von mir dargestelltes Salz hatte immer wieder die Formel KC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>.

### 3. Trikaliumcitrat oder neutrales citronensaures Kalium,



Das Salz ist leicht durch Eindampfen einer mit Kaliumkarbonat neutralisierten Citronensäurelösung bis zur Salzhaut in schönen, hygroskopischen Krystallen darstellbar, welche in etwa  $\frac{3}{4}$  Teilen Wasser von 15° löslich sind, auf 170° erwärmt werden können, ohne Verlust zu erleiden, bei weiterer Steigerung der Wärme auf 200° aber langsam 5,5 bis 5,7 Proz. Wasser verlieren. Erhitzen auf 230° ergab Heldt einen Gewichtsverlust von 8,4 bis von 8,5 Proz.

Da es immerhin zweifelhaft erschien, ob der Gewichtsverlust bei solch hoher Temperatur wirklich nur auf Krystallwasserverlust und nicht auf tiefer gehender Zersetzung beruht, führte Herr Dr. A. Partheil eine genaue Analyse des Salzes aus; derselbe schreibt darüber:

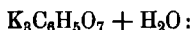
- I. 0,1694 g Substanz verloren bei 100° 0,0011 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 II. 0,2274 g derselben „ „ 100° 0,0015 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dies Wasser ist hygroskopisches Wasser.

- I. 0,1683 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten (wie bei Monokaliumcitrat verbrannt) 0,0346 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,1372 g  $\text{CO}_2$ ,  
 II. 0,2259 g lieferten 0,0476 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,1864 g  $\text{CO}_2$ .

Berechnet für

Gefunden



Partheil:

Heldt:

H 2,16 Proz.

2,28; 2,34

2,27; 2,32 Proz.

C 22,22 „

22,23; 22,50

22,39; 22,18 „

Somit erscheinen die Bedenken Fleischer's nicht gerechtfertigt,

aber das Wasser dürfte in Form von Hydroxyl  $\left( \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}-\text{OK} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)$  gebunden

sein. Die Thatsache, daß das neutrale Kaliumcitrat beim Erhitzen auf 230°  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser verliert und beim Auflösen in Wasser wieder Citrat liefern soll, muß nicht durch die vielbestrittene Annahme von Berzelius,<sup>1</sup> daß ein Doppelsalz von akonitsaurem und citronensaurem Kalium entsteht, erklärt werden; es ist vielmehr wahrscheinlicher, daß durch Wasseraustritt aus 2 Molekülen Citrat, und zwar durch Zersetzung der beiden Hydroxylgruppen, ein Dicitrat entsteht, welches dann durch Wasseraufnahme wieder in Citrat übergeht.

### 4. Mononatriumcitrat,



Durch Einstellen einer konzentrierten wässerigen Auflösung von 8,4 g Citronensäure und 5,7 g Soda in den Exsiccator erhielt ich dieses Salz als mikrokristallinisches Pulver, welches nach dem Pressen zwischen Fließpapier weder beim Erwärmen auf 100° noch auf 150° mehr als etwas anhaftende Feuchtigkeit verliert und höheren Wärmegraden gegenüber noch etwas beständiger erscheint als das Monokaliumcitrat.

<sup>1</sup> Nach Löwig's Chemie II. Aufl., p. 194.

Nach Heldt's Angaben sollte dieses Salz 1 Molekül Krystallwasser enthalten; dieser Angabe ist aber noch weniger Wert beizulegen wie jener über den Wassergehalt des Monokaliumcitrats, weil Heldt hier in denselben Irrtum verfiel wie dort, außerdem „die gummiartig werdende Flüssigkeit zu einer Krystallmasse eingetrocknet“ war und Heldt den Wassergehalt nur aus dem Ergebnis der Elementaranalyse berechnete. Heldt konnte den Natrongehalt seines Salzes so genau mit der Rechnung übereinstimmend finden, weil vielleicht derselbe durch den Gehalt an Mutterlauge erniedrigt, durch die Beimischung von basischerem Salze aber erhöht wurde.

1 g Mononatriumcitrat bedarf, wenn wasserfrei, nach der Rechnung  $\frac{2000}{214} = 9,34$  ccm Normalkali zur Neutralisation; enthielt es 1 Molekül Krystallwasser, so würde 1 g zur Neutralisation  $\frac{2000}{232} = 8,62$  ccm gebrauchen; ich fand für lufttrockenes Salz 9,35 ccm, für zwischen Fließpapier getrocknetes Salz 9,30 ccm, für Mutterlaugensalz 9,20 ccm.

### 5. Dinatriumcitrat.

Ein Versuch, dieses Salz durch Verdunstung einer Auflösung von 8,4 g Citronensäure und 11,45 g Soda in wenig Wasser zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg; ich erhielt nur ein Gemenge von Neutralsalz mit 1- und 2basischem Salz. Die weniger leichte Löslichkeit des Neutralsalzes befördert offenbar dessen Entstehung und verhindert die Bildung des Dinatriumcitrats. Nach Heldt krystallisiert „die zur Sirupkonsistenz konzentrierte Lösung allmählich bis auf den letzten Tropfen in sternförmig gruppierten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen“ der Formel  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ .

### 6. Trinatriumcitrat.

- a)  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .
- b)  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 5\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Das erste Salz erhielt ich durch Neutralisation einer Auflösung von 8,4 g Citronensäure in 15 g Wasser mit (17,2 g) Soda, Verjagen der Kohlensäure durch gelindes Erwärmen und darauf folgende freiwillige Verdunstung.

Es stellte sehr harte, fest zusammenhängende Krystalle dar, welche in etwa der  $1\frac{1}{2}$  fachen Menge Wasser von  $15^\circ \text{C}$ . löslich waren und bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz verloren. Es erleidet schon bei gelindem Erwärmen auf 40 bis  $45^\circ$  einen Gewichtsverlust von beinahe 6 Proz., behält dann sein Gewicht bis zum Erwärmen auf  $150^\circ$  bei, verliert dann bei weiterer Steigerung der Temperatur langsam bis  $200^\circ \text{C}$ . noch weitere 11 bis 12 Proz., so daß das Salz von den 3 Molekülen Krystallwasser das erste Molekül sehr leicht, das zweite bei etwa  $150^\circ$  und das dritte bei noch höherer Temperatur abgibt, ohne bei einer Temperatur von  $200^\circ$  auf konstantes Gewicht zu kommen, wahrscheinlich, weil es dabei zum Teil in ein Dicitrat übergeht.

Leider konnte ich dieses Salz nicht wieder erhalten und so die Bedingungen für seine Bildung ausfindig machen; nach anscheinend ganz gleichem Verfahren und aus denselben Stoffen, aber auch nach vielfach abgeändertem Verfahren (geringer Überschuss an Säure oder Basis, Krystallisation bei Temperaturen zwischen 12 und 25°) erhielt ich immer nur das wasserreichere Salz b. Nach Heufser's Angaben krystallisiert das neutrale Natriumcitrat bei 60° C. mit 2 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$ .

Trinatriumcitrat	Berechnet:	Gefunden bei 170° C.:
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	258    82,69	
+ $3\text{H}_2\text{O}$ .	54    17,31	17,1; 17,3.
	312    100,00	

Die Bildung dieses Salzes kann wohl als Andeutung dafür genommen werden, daß die Citronensäure unter gewissen Umständen in einer anderen Modifikation auftritt.

b)  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Wie bereits erwähnt, erhielt ich bei einer Reihe von Darstellungen stets dieses Salz, welches Heldt bereits beschrieben hat; wenige Kryställchen davon waren auch dem erst beschriebenen Salz beigemischt. Das Salz bildet wasserhelle, glänzende Krystalle, welche in etwa der gleichen Menge Wasser von 25° C. und in der Hälfte ihres Gewichts kochenden Wassers löslich sind; es ist an der Luft unveränderlich; wenn Heldt das Salz als „verwitternd“ bezeichnet, so erscheint mir dies nur dadurch erklärlich, daß es damals geringe Mengen des Salzes a oder andere Verunreinigungen enthielt.

Trinatriumcitrat	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	258    72,27	Heldt    Salzer
+ $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .	99    27,73	27,8    28,00; 28,7; 27,3.
	357    100,00	

Ein Salz mit 6 Molekülen Krystallwasser würde einen Gewichtsverlust von 29,51 Proz. erleiden müssen. Die Möglichkeit wäre jedoch auch nicht ausgeschlossen, daß das Salz nur 5 Moleküle Krystallwasser enthält, indem das zuletzt entweichende halbe Molekül Wasser bereits den Elementen der Citronensäure entstammt. Um diese Zweifel zu heben, war Herr Dr. A. Partheil so freundlich, vier verschiedene Salzproben zu verkohlen und die Menge des gebildeten Natriumkarbonats zu bestimmen: derselbe fand 43,56 bis 44,69 Proz. und im Mittel 43,9 Proz. Ein Salz mit  $5\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser hinterläßt 44,54, ein solches mit 6 Molekülen Krystallwasser hinterläßt 43,44 Proz. Natriumkarbonat.

Es liegen also zur Zeit keine zwingenden Gründe vor, die Richtigkeit der Heldt'schen Formel anzuzweifeln.

Ich habe oben bereits erwähnt, daß dieses Salz nicht verwittert; in merkwürdigem Gegensatz zu Salz a verliert es erst dann an Gewicht, wenn es auf 80° C. erwärmt wird und giebt dann bis zu 100° C. 4 Moleküle, bis 150° C. ein weiteres Molekül und bei 170 bis 200° noch etwa ein halb Molekül Wasser ab; solch entwässertes Salz nahm beim Liegen an der Luft wieder  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser auf. Bei zwei Entwässerungen von Salz aus derselben Krystallisation konnten jedoch schon bei 100° C. die 5 Moleküle Wasser ausgetrieben werden. Das

fünfte Molekül ist also entweder verschieden fest gebunden, oder wurde nur mehr zufällig (infolge von teilweiser Schmelzung im Krystallwasser) länger zurückgehalten.

---

## Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium der Universität in Groningen.

### I. Andromedotoxinhaltige Ericaceen.

Von Professor P. C. Plugge.

(Eingegangen den 11. IX. 1891.)

Seit meiner vorigen Mitteilung<sup>1</sup> über das Vorkommen von Andromedotoxin in verschiedenen Ericaceen fand ich Gelegenheit, noch eine Anzahl anderer Pflanzen dieser Familie auf die Anwesenheit des genannten giftigen Bestandteils zu untersuchen. Durch das eifrige Bemühen von Dr. Theod. Schuchardt in Görlitz empfang ich eine Anzahl Rhododendronspecies, n. l. *Rhododendron grande* Wight, *Rh. Falconeri* Hook., *Rh. barbatum* Wall., *Rh. fulgens* Roxb., *Rh. punicum* Roxb. (*Rh. arboreum* Smith), nebst zwei Pierisarten: *Pieris formosa* Don. und *Pieris ovalifolia* Don. (*Andromeda ovalifolia* Wall.), alle von dem Himalaya (Simla) kommend, weiter *Ledum latifolium* Lam., *Pyrola maculata* L. und *Arctostaphylos glauca*, aus Nordamerika (Canada), *Arbutus Andrachne* Sp. (von Creta), *Arbutus Unedo* L. (der Riviera), *Arbutus Canariensis* Lam. (aus Genua) und *Erica arborea* L. (aus Südeuropa), ferner erhielt ich durch das Wohlwollen des bekannten Kynologen Mr. D. Hooper zu Ootacamund ein wenig Blattpulver der *Gaultheria fragrantissima* Wall., aus dem sich leicht gut nachweisbare Quantitäten Methylsalicylat, jedoch kein Andromedotoxin abscheiden ließen.

Selbst sammelte ich im Laufe dieses Sommers auf dem Montanvert (Montblanc) Blätter des Alpenröschens (*Rhododendron hirsutum* L.). Schon früher war diese Pflanze von Dr. de Zaaijer<sup>2</sup> untersucht, der aber nur über eine sehr geringe Quantität (8 g) hatte verfügen können und überdies die Blätter eines in den Niederlanden gezüchteten Exemplars benutzte. Das Resultat von de Zaaijer's Untersuchung, nach

---

<sup>1</sup> Plugge, Dieses Archiv 1889 S. 164.

<sup>2</sup> de Zaaijer, Onderzoekingen over Andromedotoxine. Dissert. Groningen 1886.