



Darstellung und Beschreibung
der
Borcitronensäure und ihrer Salze.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Magisters der Pharmacie

verfasst

und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Edmund Scheibe.



Ordentliche Opponenten:

Docent Mag. E. Johansson, — Docent Mag. E. Masing. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1880.



Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Dorpat, den 19. März 1880.

N^o 82.

Decan Boehm.

(L. S.)

Zur feierlichen
MAGISTER-DISPUTATION

des Herrn

Edmund Scheibe.

welche

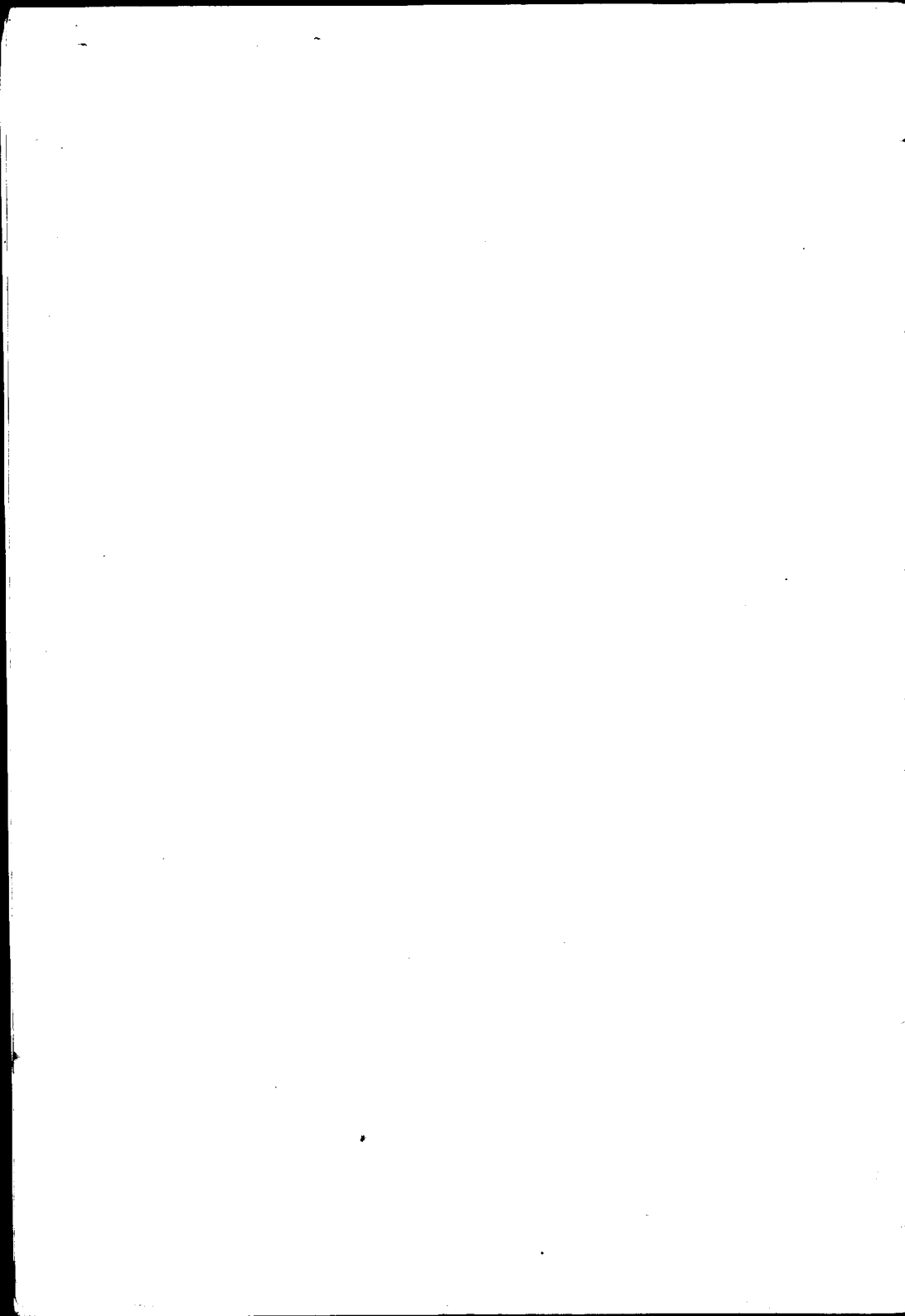
Donnerstag, d. 3. April 1880, Mittags um 12 Uhr,
im grossen Hörsaale der Kaiserl. Universität
stattfinden wird,

Dorpat,
den 31. März 1880.

laden ergehenst ein

Decan u. Mitglieder
der medicinischen Facultät.

Indem ich diese Blätter der Oeffentlichkeit übergebe, fühle ich mich veranlasst meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. *G. Dragendorff* für die freundliche Förderung meiner Arbeiten den wärmsten Dank auszusprechen.



Eine wissenschaftliche Frage, die ausgestattet mit einer reichhaltigen Literatur vor uns liegt, macht dem sie auf's Neue Durchdenkenden weniger Schwierigkeiten, als ein Gegenstand, der ohne jegliche historische Vergangenheit, den Wissensdurstigen zum Forschen anregt, ihn aber, sobald er sein Gebiet betreten, ohne Anhaltspunkte und Wegweiser in das vielleicht viel versprechende, jedoch nur zu oft dunkle Terrain vordringen heisst.

Bei ersterer ergeben sich der ganze Plan der Arbeit und ihre Eintheilung von selbst, indem man, das bereits Gegebene weiter durchführend, Neues an bereits Bekanntes reiht und aus demselben herleitet.

Ganz anders sind die Schwierigkeiten einer wissenschaftlichen Aufgabe, bei deren Lösung man sich nicht auf Vorarbeiten stützen kann: hier wo jeder Fingerzeig fehlt, muss der Forscher selbst das Fundament legen, muss jedes Mittel anwenden, um den Kern der Sache bloss zu legen, jeden Weg versuchen, um ans Ziel zu gelangen, und wo unüberwindliche Hindernisse ihm denselben versperren, in Analogie bereits gelöster Probleme vorgehen.

So lohnend sich auch eine derartige Aufgabe erweist, so mannigfaltig dieselbe sich auch in der Darstellung erweisen möge, — so wenig darf der an ihrer Lösung Arbeitende es sich verhehlen, dass die von ihm eingeschlagenen Wege vielleicht vom Ziele abgewichen und erst die Zukunft den fraglichen Gegenstand besser und endgültig behandeln werde.

Doch kann das lähmende Gefühl den Forscher nicht der Verpflichtung überheben der Gegenwart zu bieten, was er mit

seinen Kräften vermag, denn, richtig betrachtet, werden bei einer an der Hand der Wahrheit fortschreitenden Wissenschaft, wie die Chemie, auch die Irrthümer lehrreich, indem sie zu neuen Untersuchungen und dadurch zu neuen Wahrheiten führen.

Diess waren die leitenden Motive denen meine Arbeit ihr Entstehen verdankt.

In vorliegender Abhandlung gelangte die Bearbeitung der im Jahre 1878 von der Medicinischen Facultät gestellten Preisaufgabe im Wesentlichen unverändert zum Abdruck, dieselbe hat im Verlaufe der Zeit durch einige neue von mir angestellte Versuche und durch Analysen mehrerer in die Therapie eingeführten bor-citronensauren Praeparaten eine Erweiterung erfahren.

Bevor ich mit den Resultaten meiner Arbeit beginne, finde ich es für nothwendig ein kurzes Referat der Forschungen über die Borweinsäure voranzuschicken, in soweit dieselben für meine Schrift von Bedeutung sind.

Der Boraxweinstein wurde im Jahre 1728 von einem Ulmer Arzte *Le Fèvre* ¹⁾ zuerst dargestellt; *Lemery* machte bald darauf die Bereitungsweise bekannt und führte das Salz als Heilmittel ein.

Mit der ausgedehnteren Anwendung trat bald sowohl das Bedürfniss nach einheitlichen und zweckmässigen Methoden zur Darstellung des Präparates, als auch die Frage über die chemische Constitution desselben in den Vordergrund.

Dieser Anforderung war Professor *Dulk* ²⁾ in Königsberg bemüht nachzukommen, er unternahm die erste Untersuchung des Boraxweinsteines und fand, dass 3 Gewichtstheile Weinstein durch 1 Gewichtstheil Borax in eine lösliche Verbindung übergeführt wurden; da je 1 Gewichtstheil beider fast genau den „Aequivalentgewichten 188 und 191“ entsprechen, so nahm er an, dass sich hier nur ein Doppelsalz bilde, und sonst keine weitere chemische Veränderung vor sich gehe.

Dieser Ansicht trat *Duflos* entgegen ³⁾, nachdem er nachgewiesen, dass ebenfalls ein Aeq. (1 Gewichtstheil) Borsäure im Stande sei 1 Aeq. (3 Gewichtstheile) Weinstein in ein lösliches Salz zu verwandeln, und dabei in Lösung gehe; er nahm an, dass die Borsäure im Stande sei sich mit der Weinsäure in dem Salze zu verbinden, wobei die erstere die Stelle der Base einnehme.

1) *Kopp*, Geschichte der Chemie IV, pag. 350.

2) *Schweigger Journal* (1832) LXIV, pag. 180—188.

3) *Schweigger Journal* LXIV, pag. 188—191 und 333—338

Von diesem Gesichtspunkte aus war auch er bemüht, seine Theorie über die Zusammensetzung des Boraxweinsteines zur Geltung zu bringen. *Soubeiran* und *Capitaine* schlossen sich nach einigen auf diesem Gebiete gemachten Versuchen und Forschungen seiner Ansicht im Wesentlichen an⁴⁾.

Im Jahre 1848 waren es wiederum der Chemiker *Krug*⁵⁾ und 1857 *Heinrich Rose*⁶⁾, welche sich eingehend mit der Untersuchung der borweinsäuren Verbindungen beschäftigten; beide constatirten das Vorhandensein einer Doppelsäure: „der Borweinsäure“, welche nicht im isolirten Zustande, sondern nur in Verbindung der Oxyde existire.

Bald darauf, 1849, erschien eine neue Abhandlung von *Wackenroder*⁷⁾ über die Zusammensetzung des Boraxweinsteines, und zwar nimmt er dieselbe abweichend von den vorhergehenden Angaben im Verhältniss von 2:5 (2 für Borax und 5 für Weinstein) an, in Folge dessen denn auch seine Anschauung über die Constitution des Salzes mit den früheren Ansichten differirte.

Die Differenzen zwischen den Resultaten von *Krug* und *Wackenroder* veranlassten sowohl *Wittstein*⁸⁾ als auch *Duval*⁹⁾ in Halberstadt sich ebenfalls mit dem Gegenstande zu beschäftigen und die Untersuchungen der borweinsäuren Salze eingehender zu behandeln.

Ihre Arbeiten führten zu der jetzt fast allgemein sanctionirten Theorie: „dass eine directe Vereinigung der Borsäure mit der Weinsäure nicht stattfindet, sie bilde sich nur bei der Einwirkung der Borsäure in den weinsäuren Alkalien, wobei 1 oder 2 Aeq. HO der Weinsäure durch 1 resp. 2 Aeq. BO³ unter Bildung von

4) Journal de Pharm. XXV, pag. 744.

5) Archiv für Pharmacie LV, pag. 19. 1848.

6) Poggendorff's Annalen CII, pag. 545—556 (1857).

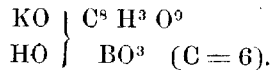
7) Archiv d. Pharmacie LVIII, pag. 4. 1849.

8) Buchner's Repert. Bd. 106. 1850.

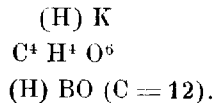
9) Archiv f. Pharmacie 140. pag. 28—69. 1869.

Monoborweinsäure und Diborweinsäure substituirt würden. Die Monoborweinsäure vermag neutrale und saure Salze, die Diborweinsäure dagegen nur neutrale Salze zu bilden.“

Der Borsäureweinstein ist eine gesättigte Verbindung von 1 Aeq. Borsäure und 1 Aeq. Weinstein, es ist monoborweinsaures Kali:



Nach der neueren Ansicht betrachtet man denselben als eine gesättigte Verbindung der Weinsäure, in der das eine metallische H-Atom durch Kalium und das andere durch das Borsäure Radical ersetzt ist:



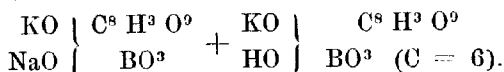
Der Borsäureweinstein kann also als ein Brechweinstein aufgefasst werden, in welchem das Antimonoxyd durch Borsäure vertreten ist. Für die Richtigkeit letzterer Anschauung spricht die Thatsache, dass Verbindungen dargestellt wurden, in welchen das SbO durch Arsenige-, Arsen- und Borsäure vertreten ist; namentlich aber Versuche, welche von Magister *Martenson* im pharmaceutischen Institut zu Dorpat ausgeführt worden; „dass im Weinstein die Neigung vorherrscht, sich eher mit der Borsäure als mit dem Antimonoxyd zu verbinden, oder dass letzteres leicht durch die erstere Säure aus der Verbindung des Brechweinsteines abgetrennt wird.“

Martenson schreibt in seiner Dissertation Folgendes: „Wurden Borax und Brechweinstein in Lösungen zusammengebracht, so wurde sämtliches Antimonoxyd durch die Borsäure ausgeschieden und ein sog. Tartarus boraxatus gebildet, der sich seinerseits wiederum mit überschüssigem Brechweinstein combinirt und so in Tetraedern krystallisirt.“

Der nach der französ. Pharmacopoe dargestellte Boraxweinstein löst ebenfalls ohne Zersetzung den Brechweinstein auf und

giebt ein ähnliches Salz; diese Erscheinung lässt vermuthen, dass hier Doppelverbindungen vorliegen, die auf der einen Seite ein borweinsaures Salz und auf der anderen ein antimonsaures Salz enthalten.

Der Boraxweinstein ist eine gesättigte Verbindung von 1 Aeq. Borax und 2 Aeq. Weinstein, er besteht aus den Doppelsalzen von monoborweinsaurem Kali-Natron und saurem monoborweinsaurem Kali:



In Bezug auf meine Arbeit will ich noch hinzufügen, dass von *Heinrich Rose* ¹⁰⁾ und *Wackenroder* die Erscheinung beobachtet worden ist, dass durch einen Zusatz von Weinsäure die Löslichkeit der Borsäure erhöht werde ¹¹⁾; andererseits wiederum ist von *Soubéiran*, *Wittstein* und namentlich *Duval* nachgewiesen worden, dass die Weinsäure durch Einwirkung der Borsäure eine chemische Veränderung erleide, welchen Vorgang Letzterer sich als eine Umwandlung in die isomere einbasische Isoweinsäure erklärte ¹²⁾.

Angesichts der in den letzten Decennien wiederum mehr ausgedehnten Anwendung der Borsäure und ihrer Präparate wegen ihrer milden antiseptischen Eigenschaften, gelangt namentlich unter anderen ein schon in den vierziger Jahren und noch früher zurück angewandtes, hauptsächlich aus: Magnesia, Borsäure und Citronensäure bestehendes Mittel, als eine Harnstein lösende und Nierenleiden heilende Arznei zur Bedeutung.

Die eingehenden Untersuchungen, welche die borweinsauren Verbindungen im Verlaufe der Zeit, und neuerdings die Borsalicylsäure durch *E. Jahns* ¹³⁾ erfahren, lassen noch die Beantwortung der Frage über die Constitution und Eigenschaften der borcitronen-

10) Journal d. Pharm. XXV, pag. 744.

11) *Poggendorff's Annal.* CII. (1857), pag. 545.

12) Archiv d. Pharm. 140, pag. 68. 1869.

13) Archiv d. Pharm. 1878. 212, pag. 213.

sauren Verbindungen offen, und fordern um so mehr zur Erledigung derselben auf, da die Salze bereits zu einem medicinischen und pharmaceutischen Gegenstande geworden sind.

Dieses ist der Zweck und das Ziel meiner nachstehenden Arbeit, in welcher ich bemüht bin, meine angestellten Versuche und Resultate nach Möglichkeit geordnet vorzuführen.

Bei jeder chemischen Neubildung erleiden die dabei theiligten Stoffe eine innere oder äussere Veränderung in ihren Eigenschaften; eine gleiche Erscheinung müsste wahrgenommen werden, wenn die Darstellung der Boreitronensäure im isolirten Zustande möglich wäre, bei der zugleich nur in bestimmten Mengen-Verhältnissen die Vereinigung stattfinden dürfte.

Daher lege ich mir denn auch zuerst die Frage vor und suche zu beantworten:

„1. Sind die Borsäure und Citronensäure, in Wechselwirkung gebracht, im Stande sich gegenseitig chemisch zu binden, und 2. wenn dieses der Fall, in welchem Verhältniss findet solches statt?“ —

Da die Versuche, die Borsäure mit der Weinsäure direct zu verbinden, nach von vorher bezeichneten Autoren angestellten Versuchen negative Resultate gegeben, obgleich doch unter Umständen beim Zusammenbringen der beiden Säuren eine Aenderung in ihren Eigenschaften constatirt worden: so habe ich denn auch in Berücksichtigung dessen grade dieser Frage meine grösste Aufmerksamkeit gewidmet, und meine Versuche mit möglichster Vorsicht genau angestellt.

Nachdem ich mich von der Reinheit meiner in Arbeit genommenen krystallinischen Borsäure wie Citronensäure überzeugt hatte, bestimmte ich in beiden den Gehalt an Feuchtigkeit und Krystallwasser, und fand dieselbe in Uebereinstimmung mit den sonstigen Angaben; berechnete hieraus für die Borsäure das Atomgewicht 60,5 und für die Citronensäure 210.

1. Meine Versuche begann ich, von der Citronensäure ausgehend, indem 21,0 Grm. (1 Mol.) der Säure durch Kochen in 100 Thl. Wasser, und darauf in der Lösung 6,0 Grm. (1 Mol.) krystallisirte Borsäure gelöst wurden, nach dem Erkalten war jedoch wiederum ein grosser Theil der Borsäure krystallinisch abgeschieden. Durch Filtriren trennte ich die Krystalle von der gelösten Citronensäure, befreite dieselben durch rasches Abwaschen mit sehr kaltem Wasser von dieser und wog nach vorsichtigem Trocknen im Exsiccator die Menge der Borsäure, welche nur 2,4 Grm. ergab, ungefähr die Hälfte des angewandten Gewichtes; es wurde also mehr der letzteren Säure in Lösung gehalten, als der lösenden Kraft des Wassers bei dieser Temperatur (20° C.) zukam; eine Erscheinung, welche ohne die Einwirkung der Citronensäure nicht erklärbar ist. Nach vielen Tagen wurden allerdings am Boden des Gefässes einige der Borsäure ähnliche Krystalle sichtbar, jedoch standen dieselben in keinem Verhältniss zur fehlenden Menge der Säure. Die darüber stehende syrupdicke Flüssigkeit brannte mit Alkohol, namentlich nach einem Zusatz von conc. Schwefelsäure, mit der für die Borsäure charakteristischen intensiven grünen Farbe.

2. Den zweiten Versuch wiederholte ich mit einer geringeren Menge Borsäure 3,0 Grm. (1 Mol.) und 21,0 Grm. Citronensäure (2 Mol.), indem Alles in nur 20 C. C. H²O durch Kochen gelöst wurde. In der erkalteten Lösung fand keine Abscheidung statt, desgleichen auch nicht nach längerem Stehen, obgleich doch die genannte Gewichtsmenge der Borsäure zu seiner vollständigen Lösung fast das 4-fache der angewandten Menge Wasser bedarf.

3. Bei meinem dritten Versuch ging ich von der Borsäure aus, 4,0 Grm. wurden in 15 C. C. H²O suspendirt, denn die Säure vollständig in Lösung zu bringen, war selbst in lebhaft siedendem Wasser nicht zu ermöglichen. Auf Zusatz von 14,0 Grm. (1 Mol.) Citronensäure und starkem Schütteln des Gemenges ging bemerkbar ein Theil der Borsäure in Lösung; durch Erhitzen konnte zwar bis auf einen geringen Antheil alle Borsäure gelöst werden, nach

dem Erkalten der Lösung schied sich jedoch wiederum fast die Hälfte der Borsäure ab. Durch einen weiteren Zusatz von 14,0 Grm. (1 Mol.) Citronensäure wurde durch tagelange Einwirkung und öfteres längeres Schütteln (ohne Erwärmung) bis auf wenige Krystallblättchen alle Borsäure gelöst.

4. Da jedoch die Temperatur auf die Löslichkeit der Borsäure grossen Einfluss hat, so stellte ich 3 Parallel-Versuche zu gleicher Zeit an, um bei ein und denselben Wärmegraden meine Beobachtungen machen zu können.

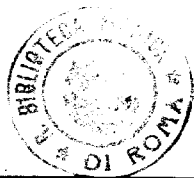
a) 1 Mol. 4,0 Grm. Borsäure und 2 Mol. 28,0 Grm. Citronensäure wurden durch Erwärmen in 10 C. C. H_2O gelöst, nach dem Erkalten der Lösung fand bei längerem Stehen nicht die geringste Abscheidung statt, obgleich doch die conc. Lösung der Borsäure in der Citronensäure mit der kleinen Menge Wasser kaum ein Gefäss von 30 C. C. Inhalt füllte.

b) Eine Lösung von 20 C. C. Wasser, 4,0 Grm. Borsäure, 14,0 Grm. Citronensäure (gleiche Mol.) schied bereits nach dem Erkalten eine Menge Borsäure ab, nach mehreren Tagen abfiltrirt und nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen, betrug dieselbe 1,781 Grm. (fast die Hälfte).

c) 4,0 Grm. reiner Borsäure in 20 C. C. H_2O gelöst, konnten nach dem Erkalten der Lösung bis auf 0,6 Grm. durch blosses Filtriren wiederum gewonnen werden.

Alle vorhergehenden Versuche, speciell aber die drei letzten, beweisen unzweideutig, dass die Citronensäure im Stande ist, die Borsäure in eine lösliche Verbindung überzuführen, und zwar erstreckt sich diese Einwirkung im constanten Verhältniss von 2 Mol. Citronensäure auf nur 1 Mol. Borsäure.

5. Eine nach obigen Molecularverhältnissen (2 und 7) dargestellte Lösung der Bor-Citronensäure wurde bis zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft und eine feste amorphe Masse von hellgrauer Farbe erhalten, die sich leicht in Wasser und auch vollkommen in starkem Alkohol löste, der Dialyse unterworfen,



diffundirte Alles unverändert hindurch. Während des Eindampfens beobachtete ich eine allmähliche, wenngleich geringe Verflüchtigung der Borsäure mit den Wasserdämpfen. Nachgewiesen konnte die Erscheinung dadurch werden, dass ich die sich auf einer Glasplatte niederschlagenden Tropfen auf einem Uhrgläschen sammelte und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten liess.

Der Rückstand zeigte deutlich unter dem Mikroskope die charakteristischen tafelförmigen sechsseitigen Krystalle der Borsäure, und mit Alkohol brannte derselbe trotz der geringen Menge nach Zusatz von conc. Schwefelsäure mit grün umsäumter Flamme.

6. Eine ebenfalls aus 1 und 2 Mol. bestehende sehr conc. Lösung der beiden Säuren überliess ich nach vorhergehender Filtration im Exsiccator der allmählichen Verdunstung.

Obleich schon bald eine Wasser-Abnahme constatirt werden konnte, so zeigte doch die syrupdicke Flüssigkeit keine Veränderung. Erst nach mehreren Tagen wurden in der fast unbeweglichen, klebrigen und klaren Masse wenige Krystalblättchen sichtbar, welche viel Aehnlichkeit mit der Borsäure hatten, sonst blieb der Zustand längere Zeit hindurch derselbe.

Schon glaubte ich es mit einer Umwandlung der Citronensäure in eine unkrystallinische Modification oder Verbindung zu thun zu haben. Da jedoch die Resultate der Dialyse dieses nicht voraussetzen liessen, so beschloss ich abzuwarten.

In der That überraschte mich nach einigen Wochen der Beginn einer scheinbaren krystallinischen Erstarrung an mehreren Punkten der Masse zugleich, von diesen aus pflanzte sich dieselbe radienförmig fort, bis schliesslich die ganze Masse erstarrt war. Beim Zertrümmern konnte deutlich ein krystallinisches Gefüge von faserng strahliger Textur wahrgenommen werden, die Ablenkung der polarisirten Lichtstrahlen bestätigte dieses.

Die Fähigkeit, so schwer und in vollständig von der gewöhnlichen Citronensäure abweichender Form zu krystallisiren, weist entschieden auf eine chemische Veränderung hin.

Der krystallinischen Masse waren im Wesentlichen die Eigenschaften der durch Trocknen im Wasserbade erhaltenen Bór-Citronensäure eigen, nur unterscheidet sich dieselbe in ihrer amorphen Modification, in welche sie, selbst in einem gut verschlossenen Gefässe langsam (an trockener Luft rascher) übergeht, durch die schneeweiße Farbe und ein weniger compactes Gefüge. Beide Verbindungen bleiben bei längerem Liegen an der Luft unverändert, in sehr feuchter Atmosphäre werden sie feucht und zerfließen; ferner sind sie in Lösung optisch inactiv und färben Curcumapapier lebhaft rothbraun.

7. Bei weiteren Versuchen, welche ich mit borsäuren Salzen und Citronensäure anstellte, konnte ebenfalls die Einwirkung der letzteren Säure auf die Borsäure nachgewiesen werden.

Zu einer bekannten Menge Borax wurde Citronensäure in verschiedenen Mengen gesetzt, es fand dadurch eine Abscheidung der Borsäure statt, und zwar die grösste bei gleichen Mol. (3,8 Grm. Borax und 2,1 Grm. Citronensäure); durch einen weiteren Zusatz von Citronensäure wurde dieselbe vermindert, und bei einem Verhältniss von 3 Mol. Citron. und 1 Mol. Borax die Abscheidung vollständig verhindert.

Diese Resultate berechtigen mich den Schluss zu ziehen, dass die Borsäure sich der Citronensäure gegenüber wie eine schwache Base verhalte, namentlich da von *Heinrich Rose*¹⁴⁾ mit Borax und Weinsäure und wiederum von *E. Jahns*¹⁵⁾ mit Borax und Salicylsäure die analoge Erscheinung beobachtet worden ist; *Rose* kommt bei seinen Versuchen mit der Borweinsäure zu derselben Folgerung.

8. Wurde eine conc. Lösung mit Borsäure gesättigter Citronensäure mit Schwefelsäurehydrat versetzt, so trat sofort eine deutliche Trübung ein, welche nach längerem Stehen stärker wurde. Nach mehreren Wochen schwand die Trübung unter Bildung meh-

14) *Poggendorff's Annal.* CII. (1857), pag. 545—556.

15) *Archiv f. Pharmacie.* 1878. 212, pag. 213.

rerer der Borsäure ähnlichen Krystalle, ihre Zahl nahm mit der Zeit zu, unter dem Mikroskope erwiesen dieselben in der That sich als reine Borsäure, die Flammen-Reaction bestätigte dieses. Ausser den in der Flüssigkeit suspendirten Krystallen der Borsäure, beobachtete ich an den Wandungen des Gefässes eine fest haftende krystallinische Abscheidung anderer Art. Einzelne wohl ausgebildete Krystalle hatten vollständige Uebereinstimmung mit der reinen krystall. Citronensäure, durch die Flammenprobe konnte in denselben keine Borsäure nachgewiesen werden, und mit Kalkwasser bis zur neutralen Reaction versetzt, trat beim Kochen die für die Citronensäure charakteristische Trübung ein.

9. In der Voraussetzung, dass die beschriebenen Abscheidungen vielleicht durch die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure hervorgerufen werden, stellte ich einen zweiten Versuch mit concentrirter Salzsäure an.

Nach einiger Zeit begann ebenfalls hier die Abscheidung der kr. Borsäure in grösserer Menge aufzutreten, doch aber blieb eine der Citronensäure entsprechende Krystallisation aus.

Aus allen obigen Versuchsreihen glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass 1 Mol. Borsäure mit 2 Mol. Citronensäure in Wechselwirkung gebracht, die Fähigkeit besitzen, sich gegenseitig chemisch umzuwandeln und zu binden, um in die Verbindung der

„Borcitronensäure“

zu treten.

Die Borsäure wird als solche in Wasser löslicher, und die Citronensäure verändert ihre Eigenschaften in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit und Krystallform. Wird mehr als genannte Menge Borsäure angewandt, so scheidet sich dieselbe ab, wird wiederum mehr Citronensäure genommen, so krystallisirt die Borcitronensäure verhältnissmässig rascher, und nach einem weiteren Zusatz in kürzester Zeit; alsdann stimmt auch die Krystallform der homogenen Masse mit der der reinen Citronensäure überein.

Die nach Versuch 5 erhaltene krystallinische Borsäure wurde, mit sehr gelinden Wärmegraden beginnend, später anhaltend bei 80° getrocknet, und alsdann die Citronensäure elementaranalytisch in derselben bestimmt, die Borsäure wurde wiederum aus dem Rückstande beim Glühen als Anhydrid ($B^2 O^3$) gefunden und berechnet.

Nach dieser Methode getrocknet, verlor die Borsäure an Krystallwasser:

$$5,01 \text{ Grm.} = 0,6024 \text{ H}_2\text{O} = 12,02\%$$

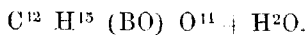
Die Verbrennung der Substanz im Sauerstoffströme ergab folgende Werthe:

$$\begin{array}{l} 0,523 \text{ Grm. Sbtz.} = 0,6338 \text{ CO}^2 = 0,1728 \text{ C} = 33,04 \% \\ \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} = 0,1886 \text{ H}_2\text{O} = 0,0209 \text{ H} = 4,05 \text{ —} \\ 0,68 \quad \text{—} \quad \text{—} = 0,8250 \text{ CO}^2 = 0,2250 \text{ C} = 33,08 \text{ —} \\ \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} = 0,2511 \text{ H}_2\text{O} = 0,0278 \text{ H} = 4,07 \text{ —} \end{array}$$

Nach dem Glühen hinterliessen:

$$\begin{array}{l} 4,3102 \text{ Sbtz.} = 0,3034 \text{ B}^2\text{O}^3 = 7,30\% \\ 2,131 \quad \text{—} = 0,1533 \text{ B}^2\text{O}^3 = 7,13 \text{ —} \end{array}$$

Aus dieser procentischen Zusammensetzung lässt sich für die Verbindung folgende Formel berechnen;



Nach obiger Formel fasse ich die hier dargestellte und untersuchte Borsäure auf Grundlage der Analysen als Citronensäure auf, in welcher ein H durch das einwerthige Borsäureradical BO (Boryl) unter Bildung und Austritt eines Wassermoleküles H_2O substituirt ist.

Der Zusammensetzung gemäss will ich dieselbe als: „Borsäure“ bezeichnen und weiter die Zahlen, welche der Formel nach die procentische Zusammensetzung der Borsäure wiedergeben, mit den durch die Analysen gefundenen vergleichen.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 33,85 %	33,04 %	33,08%
H = 3,72 „	4,05 „	4,07 „
O = 54,92 „	55,61 „	55,72 „
B ² O ³ = 7,51 „	7,30 „	7,13 „
100,00%	100,00%	100,00%

Wenn man die berechneten und gefundenen Mengen der die Verbindung bildenden Elemente vergleicht, geben die für C und B²O³ ein Minus, während wiederum die für H ein Plus anzeigen. Mehrere andere Analysen, welche ich ausser den vorher verzeichneten ausgeführt hatte, lassen den Contrast noch schärfer hervortreten, der gefundene Procentgehalt des C (32,11 und 32,74%) und des B²O³ (7,03 und 6,98%) war noch kleiner, und der des H differirte ebenfalls um einige Decimalstellen (0,21 und 0,18%).

Der etwas abweichende Gehalt von H zeigt an, dass die zur Verbrennung angewandte Substanz nicht vollständig wasserfrei gewesen, zugleich beweist er, dass dieses durch anhaltendes Trocknen bei 80° nicht vollständig erreicht werden kann. Höhere Wärmegrade anzuwenden, halte ich für nicht zulässig, da schon bei diesem (80°) eine lebhafte Bräunung eintrat, als Vorzeichen einer möglichen Zersetzung, die zu noch grösseren Fehlern hätte führen können.

Der geringere Procentgehalt an Kohlenstoff ist auf eine ganz natürliche Verlustquelle zurückzuführen, weil bei der Verbrennung von dem sich bildenden Borsäureanhydrid ein sehr kleiner Theil der Kohle eingeschlossen und trotz des anhaltenden Glühens fest zurückgehalten wird.

Ebenso wird die Borsäure meistens in etwas zu kleiner Menge durch die Analysen gefunden werden, denn es entweicht beim Glühen Borsäure, wie die Grünfärbung einer über das Verbrennungsgefäss gehaltenen Flamme zeigte.

Den besten Beweis, wie gross die Verflüchtigung der Borsäure mit den Wasserdämpfen sein kann, lieferte eine Verbrennung der

Bordicitronensäure, welche aus verdünnter Lösung durch Eindampfen im Wasserbade erhalten worden war.

1,252 Grm. Sbtz. hinterliessen 0,0805 Grm. $B^2O^3 = 6,44\%$

Die Bordicitronensäure giebt, mit Kalkwasser bis zur neutralen Reaction versetzt, beim Kochen gleich der Citronensäure eine lebhaft Trübung, und die Flammenprobe lässt leicht in der Verbindung ohne Zusatz einer Mineralsäure die Borsäure nachweisen; die Doppelsäure ist optisch inactiv.

Der Mangel an Reactionen, um in der Bordicitronensäure ausser den schon früher beschriebenen Veränderungen der Borsäure und Citronensäure eine tiefer gehende chemische nachzuweisen, veranlasste mich, meine experimentellen Versuche auf die Weinsäure auszudehnen, ob mir vielleicht hier der Beweis leichter gelänge.

10. In der That traten auch hier unter Wechselwirkung derselben Molecular-Mengen (1 Borsäure und 2 Weinsäure), trotz des kleineren Atomgewichts der Weinsäure zuerst dieselben Erscheinungen ein, wie sie bei der Darstellung der Borcitronensäure beobachtet worden. Die Borsäure (6,0 Grm.) wurde in einer geringen Menge Wasser löslich (30 C. C.) und die Weinsäure (30,0 Grm.) konnte aus der Lösung unter keiner Bedingung wieder krystallinisch gewonnen werden. Zugleich wurde mit der Borweinsäure die Cremortartar-Reaction nicht erhalten, die aber sofort eintrat, sobald die Weinsäure die Menge von 2 Mol. überschritt, hiermit wäre auch wohl die Grenze angegeben, wie weit sich die Umwandlung der Weinsäure erstreckt, welche von *Soubeyran*, *Wittstein* und *Duwe* beobachtet worden ist. Letzterer giebt an, dass die Weinsäure, wenn sie mit der kr. Borsäure in Lösung zusammentrifft, die Eigenschaft zu krystallisiren verliert. Die Veränderung erklärt er sich als eine Umwandlung in die „isomere Weinsäure“, ohne zugleich die Mengen der Stoffe anzugeben, welche sich an diesem chemischen Processe theilnehmen. Weiter behauptet *Duwe*, dass aus einer conc. Lösung der Weinsäure, in welcher Borsäure durch Kochen gelöst wurde, fast die Gesamtmenge letzterer nach dem Er-

kalten sich abgeschieden, und er nach längerer Zeit wiederum Krystalle von Weinsäure aus der Lösung gewonnen habe¹⁶⁾.

Nach meiner Ansicht können genannten Autor nur Beobachtungsfehler zu den beiden letzten Annahmen geführt haben; alle von mir angestellten Versuche führten zu den entgegengesetzten Resultaten.

Ausser diesen schon in's Auge fallenden Veränderungen, welche die Weinsäure durch die Borsäure erleidet, tritt noch das merkwürdige Verhalten der Borweinsäure im polarisirten Lichte hinzu. Vergleiche, welche mit der Borweinsäure und reiner Weinsäure bei gleicher Temperatur und Concentration der Lösungen in einer 10 C. C. langen Säule bei der Natron-Flamme angestellt wurden, zeigten grosse Differenzen. Die Borweinsäure¹⁷⁾ lenkt die polarisirten Lichtstrahlen $+ 28^{\circ}11$ nach Rechts, fast um das 5-fache der aequivalenten Weinsäure, welche $+ 5^{\circ}8$ ergab. Ich bin demnach der Ansicht, dass Borweinsäure im freien Zustande erhalten werden kann.

Ebenso halte ich den Nachweis für gelungen, dass die Bordincitronensäure oder richtiger, „die Bordincitronensäure“ als gesättigte Verbindung im freien Zustande existirt.

Weiter schreitend hätte ich mir jetzt wohl die Frage zu stellen:

Ob in den citronensauren Salzen die Neigung besteht, in dem Verhältnisse als sich die Bordincitronensäure bildet, die Borsäure in ihren Complex aufzunehmen?

11. Zu diesem Behufe stellte ich mir neutrales, einfach und zweifach citronensaures Kali dar, ebenso die Citrate der andern Alkalien.

Zu den heissen und concentrirten Lösungen der Salze wurde so lange Borsäure in kleineren Mengen zu verschiedenen Malen

16) Archiv d. Pharmacie 1866. 140, pag. 40 und Vierteljahresschrift für practische Pharm. XVIII, pag. 332. (1869).

17) 1 Thl. Weinsäure + 2 Th. H²O mit Borsäure gesättigt.

nach einander hinzugesetzt, bis nach dem Erkalten und längerem Stehen die hinzugesetzte Borsäure aus der Lösung sich abschied.

Die Abscheidung beobachtete ich beim neutralen Kalisalze nach Zusatz des 4 Mol. Borsäure, beim einfachen citronensauren Salze beim 3. Mol. und bei zweifach citronensaurem Kali beim 2. Mol:

Da aber alle Versuche wegen der grossen Löslichkeit des entstandenen borcitronensauren Salzes, in sehr conc. Lösungen an- gestellt wurden, so können die eben genannten Zahlen nur an- nähernd die zu erwartenden Resultate der Analysen angeben, denn es ist schwer zu bestimmen, wie weit der Niederschlag aus reiner Borsäure oder einem Gemenge der entstandenen borcitronensauren Verbindung bestand.

Wie das Kalisalz verhalten sich auch die citronensauren Salze des Natriums, Ammoniums und Magnesiums.

Alle Vorversuche mit den genannten Salzen führten zu nach- stehenden Folgerungen.

1. Der Menge des basischen Radical's entsprechend findet die Aufnahme der Borsäure in den citronensauren Salzen statt;
- 2, sind die mit Borsäure gesättigten neutralen Salze in Alkohol unlöslich, die sauren hingegen mehr oder weniger löslich; 3, alle Salze färben Curcumapapier braunroth, und durch stärkere Säuren wird aus ihnen, entsprechend dem Gehalte, die Borsäure abgetrennt.

Von allen diesen borcitronensauren Salzen scheinen mir die Kalisalze am besten dazu geeignet, um in ihnen die Zusammen- setzung zu ermitteln.

Die Lösungen des mit Borsäure übersättigten neutralen, ein- fach und zweifach citronensauren Salzes wurden durch Verdampfen im Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht und alsdann bei möglichst niedriger Temperatur auf längere Zeit bei Seite gestellt.

Hierauf wurde der Niederschlag, welcher sich in dieser Zeit gebildet hatte, durch Filtriren von der darüber stehenden Lösung

getrennt; das Filtrat wurde weiter bis zur Trockene verdampft und zur Analyse benutzt, der Niederschlag aber wiederholt mit starkem Alkohol unter Erwärmung extrahirt.

Vom Niederschlage des neutralen Salzes ging ein geringer Antheil als löslich in Alkohol über, er schien mir aus fast reiner Borsäure zu bestehen.

Der Niederschlag vom einfach citronensauren Salze war nicht vollständig in Alkohol löslich, während wiederum der des zweifach citronensauren Salzes sich vollkommen in mehreren Theilen starken Alkohols löste.

Beim langsamen Verdunsten der conc. Salzlösungen hatte das neutrale borecitronensaure Kali, welches im Gefässe zurückblieb, anfänglich ein krystallinisches Gefüge, wurde aber bald an der Luft amorph. Das Ammoniumsalz theilt diese Eigenschaft mit dem Kalisalze, die Salze der anderen Alkalien hingegen nicht.

Die neutralen citronensauren Salze mit Borsäure geben luftbeständige amorphe, die ein- und zweifach citronensauren hingegen eine glasige hyroskopische Masse.

Ehe ich zur Analyse dieser Verbindungen schreite, will ich die Art und Weise, nach welcher dieselbe ausgeführt wurde, vorausschicken.

Die Substanz wurde bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann elementaranalytisch der Gehalt an Kohlenstoff bestimmt; da jedoch sich im Glührückstande neben borsauerm Kali Spuren kohlen-sauren Alkalis gebildet hatten, nahm ich, um Fehler in der Analyse zu verhüten, die Wasser- und Kohlenstoffbestimmung in 2 Verbrennungen vor, bestimmte das Wasser wie gewöhnlich in der einen, in der zweiten den Kohlen-säuregehalt durch Verbrennung der Substanz nach einem Zusatz gut ausgetrockneter Borsäure, um die Bildung von kohlen-sauerm Salz zu verhindern. Der Vergleich von einigen Analysen bewies jedoch, dass die Fehlerquelle keine grosse sei ($0,4$ und $0,6\%$).

Durch vorsichtiges Verkohlen und Glühen des borsäurecitronensauren Salzes bis zur Schmelze wurde die Menge der organischen Substanz bestimmt und in dem zurückbleibenden borsäurehaltigen Kali der Gehalt an Alkali auf indirectem Wege gefunden, weil die Borsäure eine directe Bestimmung erschwert. Das borsäurehaltige Kali wurde im Wasser gelöst und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit eingedampft und zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure bei 120° anhaltend getrocknet. Die zurückbleibende Masse, bestehend aus Chlorkalium und freier Borsäure, wurde wiederum in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, um eine Fällung von Borsäure zu verhindern, und dann mit salpetersaurem Silber gefällt.

Aus dem erhaltenen Chlorsilber wurde das Chlor berechnet und für dieses eine äquivalente Menge Kalium in Anrechnung gebracht, aus der Differenz aber die Borsäure gefunden.

Neutrales citronensaures Borsäure - Kalium.

a. Kohlenstoffbestimmung.

0,8619 Grm. Sbtz. = 0,5371 Co^2 = 0,1464 C = 16,89 %
 0,94 " " = 0,5935 " = 0,1618 " = 17,22 "

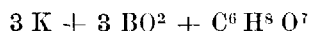
b. Wasserstoffbestimmung.

0,7133 Grm. Sbtz. = 0,1640 H^2O = 0,0182 H = 2,55 %
 0,7373 " " = 0,1910 " = 0,0212 " = 2,66 "

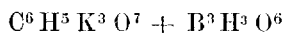
c. Kalium und Borsäurebestimmung.

0,6413 Grm. Sbtz. = 0,3625 Rückstand = 56,52 %
 = 0,631 AgCl. = 0,1723 K. = 26,87 %
 = 0,1902 BO^2 = 29,65 "
 0,537 Grm. Sbtz. = 0,2973 Rückstand = 55,38 %
 = 0,5214 AgCl. = 0,1424 K. = 26,51 "
 = 0,1549 BO_2 = 28,87 "

Nach dieser procentischen Zusammensetzung enthält das Salz:



entsprechend der Formel



Berechnet:	Gefunden:
K = 26,84 %	26,87 % — 26,51 %
BO ² = 29,38 „	29,65 „ — 28,87 „
C = 16,42 „	16,89 „ — 17,22 „
H = 1,84 „	2,55 „ — 2,66 „
O = 25,52 „	— — —

100,00

Da in der Citronensäure bis auf ein H alle vertretbaren Wasserstoffatome durch Kalium substituiert sind, so kann die Verbindung wohl nur als eine Doppelverbindung von neutralem citronensaurem Kali und der Borsäure aufgefasst werden.

Einfach citronensaures Borsäure-Kalium.

a. Kohlenstoffbestimmung.

1,022 Grm. Sbtz. = 0,7818 CO² = 0,2132 C = 20,86 %

0,8054 „ „ = 0,6123 „ = 0,1669 „ = 20,73 „

b. Wasserstoffbestimmung.

1,0983 Grm. Sbtz. = 0,220 H²O = 0,0244 H = 2,23 %

1,012 „ „ = 0,2174 „ = 0,0241 „ = 2,38 „

c. Kalium und Borsäurebestimmung.

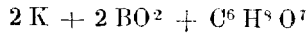
0,8162 Grm. Sbtz. = 0,3776 Rückstand = 46,26 %
 = 0,6452 AgCl = 0,1762 K = 21,59 %

= 0,2014 BO² = 24,67 „

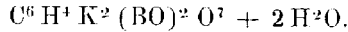
1,701 Grm. Sbtz. = 0,7903 Rückstand = 46,46 %
 = 1,3508 AgCl = 0,369 K = 21,69 „

= 0,4213 BO² = 24,77 „

Das Salz enthält demnach:



entsprechend der Formel



Berechnet:	Gefunden:	
K = 22,03 %	21,59 %	— 21,69 %
BO ² = 24,15 „	24,67 „	— 24,77 „
C = 20,11 „	20,73 „	— 20,86 „
H = 2,25 „	2,23 „	— 2,38 „
O = 31,46 „	—	— —
100,00		

In der Verbindung scheinen sämtliche metallischen Wasserstoffatome durch Kalium und das Borsäureradical vertreten zu sein.

Zweifach citronensaures Borsäure-Kalium.

a. Kohlenstoffbestimmung.

0,5024 Grm. Sbtz.	= 0,4805 CO ²	= 0,1311 C	= 26,09 %
0,6558 „ „	= 0,6384 „	= 0,1741 „	= 26,16 „

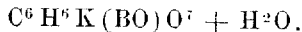
b. Wasserstoffbestimmung.

0,682 Grm. Sbtz.	= 0,1743 H ² O	= 0,0193 H	= 2,83 %
0,7043 „ „	= 0,1855 „	= 0,0206 „	= 2,93 „

c. Kalium und Borsäurebestimmung.

0,5554 Grm. Sbtz.	= 0,1678 Rückstand	= 30,21 %
	= 0,3014 AgCl	= 0,0823 K = 14,80 %
		= 0,0855 BO ² = 15,40 „
0,833 Grm. Sbtz.	= 0,2512 Rückstand	= 30,15 %
	= 0,4512 AgCl	= 0,1231 K = 14,78 „
		= 0,1281 BO ² = 15,37 „

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



Berechnet :	Gefunden :
K = 14,61 %	14,80 % — 14,78 %
BO ² = 15,82 „	15,40 „ — 15,37 „
C = 26,47 „	26,16 „ — 26,09 „
H = 2,92 „	2,93 „ — 2,83 „
O = 40,18 „	— — —

Fasst man die Resultate von sämtlichen Analysen zusammen, so ist sofort ersichtlich, dass die citronensauren Salze im Stande sind, 1, 2 und 3 Mol Borsäure zu binden, und zwar wie es scheint, durch die Einwirkung des basischen Radicals, von welchem 1 At. stets 1 At. Borsäure im Salzcomplex entspricht.

In den neutralen Salzen treten 3 Mol. Borsäure und 1 Mol. Citronensäure mit dem Alkali zu einer gesättigten Verbindung zusammen, welche ich als „triboreitronensaures Salz“ bezeichnen will.

In einfach citronensauren Salzen treten 2 Mol. Borsäure und 1 Mol. Citronensäure zur Verbindung zusammen, „diboreitronensaures Salz“; und in zweifach citronensauren 1 Mol. Borsäure, 1 Mol. Citronensäure und 1 Mol Alkali, „monoboreitronensaures Salz“.

Hier herrscht zwischen der Weinsäure und Citronensäure eine vollständige Uebereinstimmung. Nach Versuchen, welche von *Dure* angestellt worden sind, „vermögen die neutralen weinsauren Salze 2 Aeq. Borsäure, die sauren Salze hingegen nur 1 Aeq. BO³ zu binden“, beide borweinsaure Salze benannte er in analoger Weise ¹⁸⁾ wie oben.

Dieses Verhalten der Borsäure zu den citronensauren Salzen zeigt, welche Anzahl von boreitronensauren Verbindungen dargestellt werden können, von diesen allen aber werde ich nur die wichtigsten und charakteristischen näher behandeln.

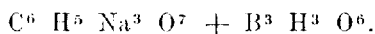
18) Archiv d. Pharm. 1866, 140, pag. 48.

Die drei nachstehenden Natronsalze wurden analog der Kalium-Verbindung dargestellt, ebenso die Analysen nach analoger Methode ausgeführt.

Triborcitronensaures Natron.

0,926 gr. Sbtz.	= 0,4847 gr. Rückstand	= 50,38%
	= 0,4773 gr. Citronensäure	= 49,62 "
	= 1,0524 Ag Cl = 0,1686 Na	= 17,52 "
	= 0,3161 BO^2	= 32,86 "
0,8815 gr. Sbtz.	= 0,4454 Rückstand	= 50,53 "
	= 0,4361 Citronensäure	= 49,47 "
	= 0,9653 Ag Cl = 0,1554 Na	= 17,63 "
	= 0,2900 BO^2	= 32,90 "

Der Zusammensetzung entspricht die Formel:

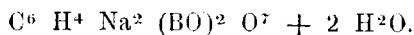


Berechnet:	Gefunden:	
Na = 17,69%	17,52%	— 17,63%
BO^2 = 33,08 "	32,86 "	— 32,90 "
$\text{C}^6 \text{H}^5 \text{O}^7$ 49,23 "	49,62 "	— 49,47 "
<hr/>	<hr/>	<hr/>
100,00%	100,00%	100,00%

Diborcitronensaures Natron.

0,842 gr. Sbtz.	= 0,3357 Rückstand	= 39,87 %
	= 0,5063 Cit.	= 60,13 "
	= 0,7286 Ag Cl = 0,1185 Na	= 14,07 "
	= 0,2172 BO^2	= 25,80 "
0,7154 gr. Sbtz.	= 0,2856 Rückstand	= 39,92 "
	= 0,4298 Cit.	= 60,08 "
	= 0,6452 Ag Cl = 0,1003	= 14,01 "
	= 0,1853 BO^2	= 25,91 "

entsprechend der Formel



Berechnet:	Gefunden:	
Na = 14,20 %	14,07 %	— 14,01 %
BO ² = 26,54 "	25,80 "	— 25,91 "
C ⁶ H ⁴ O ⁷ = 60,26 "	60,13 "	— 60,08 "
100,00 %	100,00 %	100,00 %

In den stark concentrirten Lösungen dieses Salzes entstand nach längerer Ruhe ein verhältnissmässig geringer, nadelförmiger krystallinischer Niederschlag, selbst wenn die Verbindung genau nach den Molekular-Mengen der obigen Formel zusammengesetzt war; da die Krystallform zugleich einige Uebereinstimmung mit der Borsäure zeigte, so hielt ich es für nothwendig die Krystalle einer Analyse zu unterwerfen, nachdem dieselben von der Flüssigkeit getrennt und dann möglichst gut und rasch mit sehr kaltem Wasser ausgewaschen waren.

0,7175 gr. Sbtz. =	0,3547 gr. Rückstand =	49,42 %
	= 0,3628 Cit.	= 50,58 "
	= 0,5496 Ag Cl = 0,0881 Na =	12,26 "
	= 0,2666 BO ²	= 37,16 "
0,8524 gr. Sbtz. =	0,4215 Rückstand =	49,45 "
	= 0,4309 Cit.	= 50,55 "
	= 0,6627 Ag Cl = 0,1055 Na =	12,38 "
	= 0,3160 BO ²	= 37,07 "

Mittel:

Na =	12,32 %
BO ² =	37,11 "
C ⁶ H ⁴ O ⁷ =	50,57 "
	100,00 %

Ein Vergleich der beiden letzten Analysen berechtigt zur Folgerung, dass die Krystallbildung durch einen Zerfall der Ver-

bindung in ein saures, borsäurearmes in Lösung bleibendes, und basisches, borsäurereiches krystallinisches Salz bedingt ist.

Derselben Erscheinung begegnete ich bei den meisten sauren Boreitrat, am auffälligsten bei den Natron- und Magnesiumsalzen, daher denn auch die Analysen derselben immer eine kleine constante Abweichung von der berechneten Formel zeigen.

Monoborcitronensaures Natron:

0,5915 gr. Sbtz. = 0,147 Rückstand	= 24,85 %
= 0,4445 Cit.	= 75,15 „
= 0,3253 Ag Cl. — 0,0524 Na.	= 8,86 „
= 0,0946 BO ²	= 15,99 „
0,772 gr. Sbtz. = 0,1906 Rückstand	= 24,69 „
= 0,5814 Cit.	= 75,31 „
= 0,4154 Ag Cl. — 0,0672 Na	= 8,71 „
= 0,1234 BO ²	= 15,98 „

entsprechend der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
Na = 8,92 %	8,86 % — 8,71 %
BO ² = 16,66 „	15,99 „ — 15,98 „
C ⁶ H ⁶ O ² = 74,42 „	75,15 „ — 75,31 „
-----	-----
100,00 %	100,00 % — 100,00 %

Den Analysen der Normalsalze schliesse ich die Werthbestimmungen einer im Handel erschienenen von *Schering* in Berlin dargestellten Natronverbindung an. Dieselbe repräsentirt ein lockeres in Wasser leicht lösliches Pulver, von angenehm saurem Geschmacke, in der Zusammensetzung seiner Bestandtheile steht das Salz dem Monoborcitrat am nächsten.

1,072 gr. Sbtz.	= 0,2135 Rückstand	= 19,92 %
	= 0,8585 Cit.	= 80,08 "
	= 0,5704 AgCl. = 0,0915 Na.	= 8,55 "
	= 0,122 BO ²	= 11,37 "
1,1125 gr. Sbtz.	= 0,2209 Rückstand	= 19,85 "
	= 0,8916 Cit.	= 80,15 "
	= 0,602 AgCl. = 0,0965 Na.	= 8,77 "
	= 0,1244 BO ²	= 11,18 "

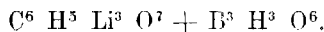
Borcitronensaures Lithium.

Den Eigenschaften nach unterscheidet sich das neutrale Lithiumborcitrat von dem des Kaliums und Natriums dadurch, dass es nicht die geringste Anlage zur Krystallisation besitzt, während wiederum die sauren Salze mehr Übereinstimmung zeigen; in Wasser sind alle drei Lithiumverbindungen äusserst leicht löslich.

Die Analyse des triborcitronensauren Lithiums bestätigt die Regel, dass die aufgenommene Borsäure im Salzcomplex stets von den Molecular-Mengen des basischen Radicals abhängig ist.

0,5945 gr. Sbtz.	= 0,2577 Rückstand	= 43,34 %
	= 0,3368 Cit.	= 56,66 "
	= 0,735 Ag Cl. = 0,0358 Li.	= 6,01 "
	= 0,2219 BO ² .	= 37,34 "
0,476 gr. Sbtz.	= 0,2075 Rückstand	= 43,59 "
	= 0,2685 Cit.	= 56,41 "
	= 0,5874 AgCl. = 0,0286 Li.	= 6,01 "
	= 0,1789 Bo ² .	= 37,58 "

entsprechend der Formel:



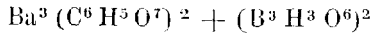
Berechnet:	Gefunden:	
Li = 6,14 %	6,01 %	— 6,01 %
BO ² = 37,72 „	37,34 „	— 37,58 „
C ⁶ H ⁸ O ⁷ = 56,14 „	56,66 „	— 56,41 „
100,00 %	100,00 %	100,00 %

Borcitronensaures Baryum.

Von den bis jetzt beschriebenen Salzen unterscheiden sich die neutralen Salze der alkalischen Erden (Baryum, Strontium und Calcium) durch ihre Schwerlöslichkeit im Wasser. Die sauren Salze als die Doppelverbindungen derselben, dargestellt durch Neutralisiren und Lösen der Carbonate in den sauren borcitronensauren Salzen des Kalium, Natrium, Ammonium etc., sind hingegen leichter löslich, doch mangelt allen die Eigenschaft zu krystallisiren. Analysirt habe ich aus dieser Gruppe nur die neutrale Baryum- und Calciumverbindung, welche durch Fällen der Chloride oder Nitrate mit triborcitronensaurem Natron oder Kalium erhalten waren, weil sie eher als constante Normalsalze gelten können, als die durch Synthese dargestellten. Die Di- und Monoborcitrate der alkalischen Erden sind in Folge ihrer Löslichkeit in Wasser nicht durch Fällung darstellbar und daher auch nicht analysirt worden.

0,8115 Grm. Sbtz. = 0,2948 Cit.	= 36,32 %
= 0,5167 Rückstand	= 63,68 „
= 0,5487 Ba SO ⁴	
= 0,3210 Ba	= 39,55 „
= 0,1957 BO ²	= 24,13 „
0,541 grm. Sbst. = 0,3447 Rückstand	= 63,72 „
= 0,1963 Cit.	= 36,28 „
= 0,366 Ba SO ⁴	
= 0,2152 Ba	= 39,77 „
= 0,1295 BO ²	= 23,95 „

entsprechend der Formel:



Berechnet:	Gefunden:	
Ba = 39,07 %	39,55 %	— 39,77 %
BO ² = 24,49 "	24,13 "	— 23,95 "
C ⁶ H ⁵ O ⁷ = 36,44 "	36,32 "	— 36,28 "
100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Verbindung ist also normal zusammengesetzt „tribor-citronensaures Baryum“.

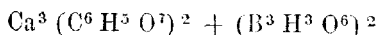
Triborcitronensaures Calcium.

Wenn Lösungen eines Calciumsalzes mit den neutralen Borcitrat-
traten der fixen Alkalien längere Zeit gekocht wurden, entstand
ein amorpher Niederschlag, welcher beim Erkalten sich nicht
mehr löste.

In der decantirten Flüssigkeit und im Waschwasser konnte
freie Borsäure durch Alkohol nachgewiesen werden, als Zeichen
dass das abgeschiedene Calciumsalz nicht alle Borsäure gebunden.

0,551 gm. Sbstz.	= 0,2523 Rückstand	= 45,79 %
	= 0,2987 Cit.	= 54,21 "
	= 0,865 AgCl.	
	= 0,1198 Ca.	= 21,74 "
	= 0,1325 Bo ²	= 24,05 "
0,7215 Grm. Sbst.	= 0,3297 Rückstand	= 45,70 "
	= 0,3918 Cit.	= 54,30 "
	= 1,1305 AgCl	
	= 0,1575 Ca	= 21,83 "
	= 0,1722 Bo ²	= 23,87 "

annähernd entsprechend der Formel



Berechnet:	Gefunden:	
Ca. = 15,74 %	21,74 %	— 21,83 %
Bo ² = 33,87 „	24,05 „	— 23,87 „
C ⁶ H ⁸ O ⁷ = 50,39 „	54,21 „	— 54,30 „
100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Analyse bestätigt obige Voraussetzung, das Calciumsalz weicht in seiner Eigenschaft von dem des Baryums dadurch ab, dass die gebundene Menge der Borsäure eine geringere ist, und nähert sich wiederum dadurch den Schwermetallsalzen (vor allen Dingen dem Silber und Bleisalze), denen die Fähigkeit abgeht die Borsäure chemisch zu binden.

Wie bewiesen, ist die Menge der Borsäure, welche durch ein citronensaures Salz gebunden werden kann, durch die Menge des metallischen Radicals bedingt, demnach müsste auch die Bordicitronensäure als gesättigte Verbindung im Stande sein, durch aufgenommenes Alkali weitere Mengen von Borsäure zu binden.

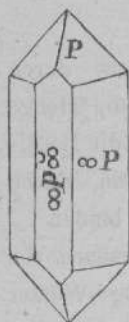
12. Bordicitronensäure, kohlen-saures Kali und Borsäure von jedem 1 Mol. wurden durch Kochen in möglichst wenig Wasser gelöst, sogleich nach dem Erkalten bildeten sich in der Lösung zahlreiche Krystalle, welche nicht die geringste Aehnlichkeit mit denen der Borsäure hatten; wohl aber wurden neben ersteren Krystallen, die der Borsäure in grösserer Menge sichtbar, wenn ein weiteres Mol. letzterer Säure in Lösung gebracht wurde; durch einen Zusatz von Kali wurden alle Krystalle wiederum ohne Erwärmung in Lösung gebracht, aus derselben schied sich auch nach längerer Zeit nichts ab. Setzte ich wiederum Citronensäure hinzu, so trat die zuerst beobachtete krystallinische Abscheidung ein.

Alle Momente zusammengefasst, führen zu der Wahrscheinlichkeit, dass 1 Mol. Kali und Borsäure mit 1 Mol. Bordicitronensäure zu einer constanten krystallinischen Verbindung zusammengetreten.

13. Beim zweiten Versuche hielt ich dieselben Mengenverhältnisse ein, 1 Mol. Kal. bicarbonic., 10,0 Grm., 2 Mol. Citronensäure, 42,0 Grm., und 2 Mol. Borsäure, 12,0 Grm., wurden in 100 C. C. Wasser durch Kochen gelöst, mit der eingetretenen Abkühlung begann auch zugleich die krystallinische Abscheidung, welche an den Wandungen des Gefässes harte Krusten bildete.

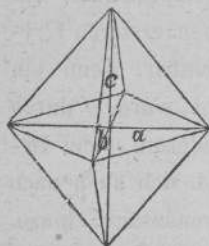
Aus verdünnten Lösungen bei langsamer Verdunstung, wurden gut ausgebildete Krystalle erhalten, sowohl einzelne als zu mehreren vereint in Zwillingsbildungen, oft vereinten sich mehrere solcher Gruppen zu einer schönen Krystalldruse.

Mag. mineral. *Lagorio* hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu bestimmen und folgende nähere Beschreibung hinzuzufügen.



„Weisse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems. Meist säulenförmig nach ∞P ausgebildet, Polkanten der Pyramide (P) 111° und $86^\circ 30'$. Combinationen von ∞P , P, $\infty P \infty$, andere Flächen kommen nicht vor. Spaltet nach $\infty P \infty$ (brachydiagonal) vollkommen, nach OP (basische Endfläche die an den Krystallen nicht auftritt) merklich, nach $\infty P \infty$ sehr unvollkommen.

Axenverhältnisse $a:b:c = 0,6465:1:0,6873$.



Doppelbrechung negativ. Die optischen Axen liegen im brachydiagonalen Hauptschnitt und ihre Bisectrix ist die Verticalaxe.“

An der Luft sind die sehr harten Krystalle äusserst beständig, und verwittern selbst bei einer Einwirkung von 50° Wärme nicht, erst bei $120^\circ - 150^\circ$ anhaltend getrocknet verloren 6,098 Grm. des Salzes 0,605 Grm. Krystallwasser = 9,91%.

Das Salz hat einen angenehmen sauren Geschmack und färbt Curcumapapier lebhaft braunroth, in 6 Thl. Wasser ist es vollkommen löslich, in Alkohol nur spurweise.

Die Analyse des bei 150° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen :

a. Kohlenstoffbestimmung.

$$\begin{aligned} 0,959 \text{ Grm. Sbtz.} &= 0,9861 \text{ CO}^2 = 0,2689 \text{ C} = 28,04 \% \\ 0,5234 \text{ " " " } &= 0,5445 \text{ " } = 0,1485 \text{ C} = 28,37 \text{ " } \end{aligned}$$

b. Wasserstoffbestimmung.

$$\begin{aligned} 0,959 \text{ Grm. Sbtz.} &= 0,260 \text{ H}^2\text{O} = 0,0288 \text{ H} = 3,00 \% \\ 0,5234 \text{ " " " } &= 0,1462 \text{ H}^2\text{O} = 0,0162 \text{ " } = 3,10 \text{ " } \end{aligned}$$

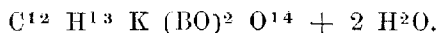
c. Kalium und Borsäurebestimmung.

$$\begin{aligned} 0,9945 \text{ Grm. Sbtz.} &= 0,2448 \text{ Rückstand} &&= 24,61 \% \\ &= 0,2784 \text{ Ag Cl} = 0,0767 \text{ K} &&= 7,71 \text{ " } \\ &&&= 0,1681 \text{ BO}^2 &&= 16,90 \text{ " } \\ 0,7512 \text{ Grm. Sbtz.} &= 0,1821 \text{ Rückstand} &&= 24,24 \text{ " } \\ &= 0,2114 \text{ Ag Cl.} \\ &= 0,0574 \text{ K} &&= 7,68 \text{ " } \\ &= 0,1244 \text{ BO}^2 &&= 16,52 \text{ " } \end{aligned}$$

Nach dieser procentischen Zusammensetzung enthält das Salz



entsprechend der Formel.



Berechnet:

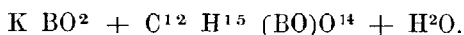
Gefunden:

K. = 7,84 %	7,71 % — 7,68 %
BO ² = 16,86 "	16,90 " — 16,52 "
C = 28,23 "	28,37 " — 28,04 "
H = 3,15 "	3,10 " — 3,00 "
O = 43,93 "	

100,00 %

Auf Grundlage der Versuche Nr. 12 und 13 kann das eben beschriebene Kalisalz auch als eine Doppelverbindung von metabor-saurem Kali mit der Bordicitronensäure aufgefasst werden; von den

beiden vorhandenen Borsäure-Atomen ist alsdann das eine an Kalium, das andere wiederum an Citronensäure gebunden.



Da das Präparat auch fernerhin seiner Constanz wegen Beachtung verdienen könnte, so will ich gleich eine der Zusammensetzung entsprechende Bezeichnung für das Salz vorschlagen:

„Zweifachborcitronensaures Kalium, Kalium biborocitricum“

Alle Versuche mit den anderen Alkalien ebenfalls beim Zusammenbringen derselben Molecular-Mengen eine analoge krystallinische Verbindung zu erhalten, führten nicht zu dem erwünschten Resultat. Aus den Lösungen schied sich kein krystallinisches Salz ab, selbst beim langsamen Verdunsten im Exsiccator wurden nur amorphe Massen erhalten; ob in solcher nur ein mechanisches Gemenge oder eine chemische Verbindung vorlag, wage ich nicht zu entscheiden. Wie bereits angegeben, sind die sauren borcitronensauren Salze gleich der Borsäure in absolutem Alcohol löslich und machen eine vollständige Trennung unmöglich.

Jedenfalls glaube ich annehmen zu dürfen, dass es sich hier um eine dem Kalisalze entsprechende Verbindung handelt, jedoch in einer schwer krystallisirbaren oder unkrystallinischen Modification, denn aus den conc. Lösungen des Lithiumsalzes schieden sich kleine nadelförmige Krystalle ab, welche trotz ihrer Aehnlichkeit mit der Borsäure unter dem Mikroskope eine abweichende Form erkennen liessen.

Ueberhaupt, so zahlreich und vielfach auch meine Bemühungen bei Beobachtung aller Umstände waren, krystallinische Verbindungen darzustellen, so vergeblich waren dieselben. Von gut ausgebildeten Krystallen kann garnicht die Rede sein, bisweilen schieden sich wohl aus den conc. Lösungen kleine Krystallblättchen und Nadeln

ab, welche aber schon bei weiterer Concentration in eine amorphe Masse zerfielen, noch ehe die Substanz vollkommen trocken war.

Die neutralen Salze des Kaliums und Ammoniums zeichneten sich von allen borcitronensauren Verbindungen durch die beste Anlage zur Krystallisation aus, jedoch variirten die Krystallwasserbestimmungen der lufttrockenen Salze zu stark und liessen sich in kein Molecular-Verhältniss zu denselben bringen.

Borcitronensaures Magnesium.

Es ist fast das einzige borcitronensaure Salz, welches in der Literatur bekannt ist. Der Ludus (Spielstein) des Paracelsus, ein Geheimmittel gegen Steinbeschwerden, soll wie *van Helmont* darüber schreibt, nur „Boraxitsalmiak“ gewesen sein. Versuche, welche *Gräger* und *Becker* über den Gegenstand anstellten, bestätigten die Richtigkeit dieser Mittheilung. In der That wurde borsaure Magnesia, durch Kochen gemischter Lösungen von Borax und Bittersalz dargestellt, durch einen Zusatz von Salmiak in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt.

Ein nach dieser Methode dargestellter Boraxitsalmiak wurde von *Becker* in die Therapie eingeführt, und wie er berichtet, mit vielem Erfolg bei Nierenkrankheit und Harngries angewandt. Später ersetzte *Becker* den Salmiak des unangenehmen Geschmackes wegen, durch Citronensäure, in welcher sich ebenfalls der Boraxit leicht löst¹⁹⁾.

Die von *Becker* vorgeschlagene Methode zur Darstellung der borcitronensauren Magnesia ist für die Praxis nicht gut verwendbar; sie ist mit Verlusten an Material und Zeit verknüpft.

Die Menge des borsauren Magnesiums, welche beim Kochen einer Borax- und Bittersalzlösung sich bildet, ist nicht nur sehr

19) Archiv d. Pharm. 1869, 127, pag. 256.

gering, sondern geht beim Erkalten und Auswaschen theilweise wiederum in Lösung.

Ferner scheint je nach der Concentration der kochenden Lösung das sich abscheidende Magnesiumsalz wechselnde Mengen Borsäure zu enthalten, woraus mir die ungleiche Löslichkeit im Waschwasser erklärbar wird.

Viel einfacher und dankbarer ist die Darstellung, wenn man direct aus der Borsäure und Magnesia zuerst das borsaure Salz bereitet oder die Borsäure im citronensauren Salze löst.

Die Versuche und Analyse in *N^o 11* zeigen, dass mit der neutralen citronens. Magnesia die borsäurereichste (+ 3 Mol.) und den sauren Salzen die borsäureärmsten (+ 1 und 2 Mol. BO^2) Verbindungen dargestellt werden können.

Durch Auflösen der Bestandtheile in kochendem Wasser können nach folgenden Gewichtsmengen die Salze leicht erhalten werden:

a. Triborcitronensaures Magnesium.

35 Thl. kr. Borsäure, 25 Thl. kohlen saure Magnesia oder 12 Thl. gebrannte Magnesia mit 42 Thl. krystall. Citronensäure.

b. Diborcitronensaures Magnesium.

42 Thl. kr. Citronensäure, 16 Thl. kohlen saure Magnesia od. 8 Thl. gebrannte Magnesia, mit 24 Thl. kr. Borsäure.

c. Monoborcitronensaures Magnesium.

80 Thl. kr. Citronensäure, 16 Thl. Kohl. Magnesia oder 8 Thl. gebrannte Magnesia mit 24 Thl. kr. Borsäure.

Alle drei Salze krystallisiren nicht, beim Trocknen hinterbleibt triborcit. Magnesium als eine feste amorphe, das mono- und diborcitron. Magnesium wiederum als eine weniger luftbeständige glasige Masse. Das neutrale Salz kann als ein lockeres Pulver erhalten werden, wenn man die Bor- und Citronensäure in 85° Al-

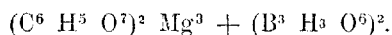
cohol auflöst, und dann die nöthige Menge kohlensaurer Magnesia hinzusetzt, zu einem Brei anrührt, allmählig gut austrocknet und dann verreibt.

Die sauren Salze lassen sich am besten in Lamellen darstellen, indem man die Lösungen der Salze bis zur Syrup-Consistenz eindampft, und dann in dünnen Lagen auf Glasplatten streicht und trocknet. Mehrere Versuche, in den Magnesiasalzen elementaranalystisch den Gehalt an Citronensäure festzustellen, misslangen, es konnte nicht aller Kohlenstoff verbrannt werden, der Rückstand blieb schwarz, selbst nach längerem Glühen im Gebläsefeuer; durch salpetersaures Ammonium der Verbrennung nachzuhelfen, führte wiederum zu Verlusten an Borsäure, welche nach jedesmaligem Zusatz sich reichlich verflüchtigte, was an der intensiven Grünfärbung einer darüber gehaltenen Flamme deutlich erkennbar war.

Der Glührückstand wurde in Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und dann filtrirt. Die zurückbleibende Menge der Kohle ($\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \%$) wurde gewogen und für die Citronensäure in Anrechnung gebracht. Die Bestimmung des Magnesiumgehaltes geschah wie gewöhnlich durch Silber, da sie gleich der als pyrophosphorsaure Magnesia gute Resultate giebt.

Alle Werthbestimmungen führten zu den übereinstimmenden Resultaten, dass das neutrale citronensaure Magnesium am meisten (3 Mol), die sauren hingegen der Menge des Magnesiums entsprechend (1—2 Mol.) am wenigsten zu binden vermögen.

Triborcitronensaures Magnesium.

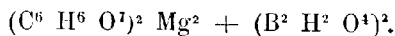


0,7812-gr. Sbtz.	= 0,3654 Rückstand	= 46,77 %
	= 0,4158 Cit.	= 53,23 "
	= 0,9385 Ag Cl.	
	= 0,0786 Mg.	= 10,06 "
	= 0,2868 Bo ²	= 36,71 "

0,606 Sbtz.	=	0,2827 Rückstand	=	46,65 %
	=	0,3233 Cit.	=	53,35 "
	=	0,7325 Ag Cl.		
	=	0,0612 Mg.	=	10,09 "
	=	0,2215 Bo ²	=	36,56 "

Berechnet:		Gefunden:	
Mg. = 10,08 %		10,06 %	— 10,09 %
Bo ² = 36,13 "		37,71 "	— 36,56 "
C ⁶ H ⁸ O ⁷ = 53,79 "		53,23 "	— 53,85 "
<hr/>		<hr/>	
100,00 %		100,00 %	100,00 %

Diborcitronensaures Magnesium.



0,5715 gr. Sbtz.	=	0,2025 Rückstand	=	35,43 %
	=	0,3690 Cit.	=	64,57 "
	=	0,5288 Ag Cl.		
	=	0,0442 Mg.	=	7,73 "
	=	0,1583 Bo ² .	=	27,70 "
0,6506 gr. Sbtz.	=	0,2302 Rückstand	=	35,39 "
	=	0,4204 Cit.	=	64,61 "
	=	0,6024 Ag Cl.		
	=	0,0503 Mg.	=	7,74 "
	=	0,1799 Bo ² .	=	27,65 "

Berechnet:		Gefunden:	
Mg. = 7,94 %		7,73 %	— 7,74 %
Bo ² = 28,48 "		27,70 "	— 27,65 "
C ⁶ H ⁸ O ⁷ = 63,58 "		64,57 "	— 64,61 "
<hr/>		<hr/>	
100,00 %		100,00 %	100,00 %

Monoborcitronensaures Magnesium.

0,8485 gr. Sbtz.	= 0,1837 Rückstand	= 21,65 %
	= 0,6648 Cit.	= 78,35 „
	= 0,4835 AgCl.	
	= 0,0404 Mg	= 4,76 „
	= 0,1433 BO ²	= 16,89 „
0,6866 gr. Sbtz.	= 0,1495 Rückstand	= 21,77 „
	= 0,5371 Cit.	= 78,23 „
	= 0,3954 AgCl.	
	= 0,0330 Mg	= 4,80 „
	= 0,1165 BO ²	= 16,97 „

Berechnet:

Mg = 4,84%

Bo² = 17,40 „

C⁶H⁷O⁷ = 77,76 „

100,00%

Gefunden:

4,76% — 4,80 %

16,89 „ — 16,97 „

78,35 „ — 78,23 „

100,00% 100,00 %

Diesen Analysen lasse ich 2 Präparate folgen, welche bereits in der Therapie Anwendung gefunden haben. Das erstere Salz, aus der Oppermann'schen Apotheke in Reval stammend, ist vor vielen Jahren nach einer älteren Vorschrift dargestellt worden. Das Pulver ist in 20 Thl. kaltem Wasser löslich, im heissen in weniger, scheidet aber nach dem Erkalten Krystalle von Borsäure ab. Der Geschmack ist ein stark saurer, und der Zusammensetzung nach steht es dem Monoborcitrat am nächsten, enthält aber mehr Borsäure, als chemisch gebunden werden kann.

I. 1,3402 gr. Sbtz.	= 0,5123 Rückstand	= 38,22%
	= — Cit.	= 61,78 „
	= 1,0015 AgCl.	= 0,08374 Mg. = 6,25 „
	= 0,4285 Bo ²	= 31,97 „

0,867 gr. Sbtz.	= 0,3343 Rückstand	= 38,58 %
	= — Cit.	= 61,42 „
	= 0,6517 AgCl.	= 0,0545 Mg. = 6,29 „
	= 0,2898 Bo ²	= 32,29 „
1,1345 gr. Sbtz.	= 0,3224 Mg. ² P ² O ⁷	
	= 0,0697 Mg.	= 6,14 „
Mittel:	C ⁶ H ⁸ O ⁷	61,64 %
	Mg.	6,23 „
	Bo ²	32,13 „
		<hr/>
		100,00 %

Das zweite Präparat, ebenfalls aus obiger Apotheke, ist von Schering aus Berlin bezogen. Die schönen seidenglänzenden Lamellen sind in gleichen Theilen kalten Wassers löslich. Nach dem Gehalte der Citronensäure und des Magnesium's könnte es als Diborcitrat bezeichnet werden, enthält aber für solches etwas zu wenig Borsäure.

II. 0,6124 gr. Sbtz.	= 0,1645 Rückstand	= 26,87 %
	= — Cit.	= 73,13 „
	= 0,6383 AgCl.	
	= 0,0541 Mg.	= 8,83 „
	= 0,1104 Bo ²	= 18,04 „
0,5325 gr. Sbtz.	= 0,1387 Rückstand	= 26,05 „
	= 0,568 AgCl.	
	= 0,0471 Mg.	= 8,83 „
	= — Cl.	= 73,95 „
	= 0,0916 Bo ²	= 17,21 „
0,852 gr. Sbtz.	= 0,340 Mg. P ² O ⁷	
	= 0,0735 Mg.	= 8,64 „
Mittel:	C ⁶ H ⁸ O ⁷	= 73,50 %
	Mg.	= 8,83 „
	Bo ²	= 17,67 „
		<hr/>
		100,00 %

Ein Aufsatz ²⁰⁾ über die Wirkung der borcitronensauren Magnesia bei Steinbeschwerden, führt dieselbe auf die Borsäure zurück, welche im menschlichen Körper auf den Secretionswegen keine Veränderung erleide und daher zersetzend auf harn- und phosphorsaure Salze wirken könne. Dieses veranlasste mich mit einigen Präparaten physiologische Versuche anzustellen und zwar ist es mir auch gelungen, selbst nach dem Genusse kleiner Dosen (1,0 grm.) der Natron- und Magnesium-Salze nach mehreren Stunden Borsäure im Harne nachzuweisen.

Weiter haben, nach vom stud. med. N. Schwartz ²¹⁾ ausgeführten Versuchen, die Borcitate des Magnesiums sich als ziemlich stark antiseptisch gegen Bacterien gezeigt, und zwar haben grade merkwürdiger Weise die sauren (borsäurearmen) Salze sich den neutralen gegenüber als energischer wirkend erwiesen.

Borcitronensaures Eisen.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich vollkommen in der Borcitronensäure, beim Eindampfen der Lösung verflüchtigt sich beständig Borsäure mit den Wasserdämpfen; wenn unter öfterem Zusatz von Wasser diese Operation lange fortgesetzt wird, kann schliesslich alle Borsäure entfernt werden, bis nur reines citronensaures Eisensalz hinterbleibt, in welchem durch die Flammen-Reaction nicht die geringste Spur von Borsäure nachgewiesen werden kann.

Im Exsiccator wurden zwar borsäurehaltige Lamellen erhalten, doch aber konnten unter dem Mikroskope in den dünnen Schichten der amorphen Masse eingeschlossene sechsscitige Tafeln der Borsäure erkannt werden.

20) Archiv der Pharmacie, 1866, 127 pag. 256.

21) Sitzungsbericht der Dorpater Naturforscher-Gesellschaft Jahrg. 1879 p. 204.

Aus obigen Erscheinungen dürfte der Schluss gezogen werden, dass die Borsäure in dieser Verbindung nicht sehr fest gebunden ist, und dass leicht eine theilweise Zersetzung stattfindet.

Borcitronensaures Eisenoxyd-Kalium.

Diese Doppelverbindung kann durch Lösen von überschüssigem Eisenoxydhydrat in dem krystallinischen sauren Kalisalz (Kalium bitorocitricum) dargestellt werden; beim Eindampfen der Lösung war eine Verflüchtigung der Borsäure nach der gewöhnlichen Methode nicht nachweisbar.

Weder gelang es mir das Salz krystallinisch zu gewinnen, noch in guten Lamellen zu erhalten.

Die rauhe unebene Oberfläche, welche sich beim langsamen Eintrocknen der Salzlösungen bildete, liess folgern, dass in derselben möglicher Weise eine krystallinische Abscheidung oder Bildung vor sich gehe. Dieses führte zur näheren Untersuchung einer dünnen Schicht der Verbindung, welche durch allmähliges Trocknen im Exsiccator auf einer Glasplatte erhalten war.

Unter dem Mikroskope konnten in der braunen glasigen Grundmasse eine Menge sehr kleiner gut ausgebildeter Krystalle in den verschiedensten Formen wahrgenommen werden, als: die rhombischen Pyramiden mit den charakteristischen Zwillingsbildungen des Kalisalzes und wiederum die sechsseitigen Tafeln der Borsäure; wo sich eine solche grössere Anhäufung von Krystallen gebildet hatte, da traten auch undurchsichtige dunkle Flecke auf, wahrscheinlich abgeschiedenes Eisenoxyd.

Alle diese Momente sprechen dafür, dass die Doppelverbindung in wässrigen Lösungen ihre grösste Beständigkeit besitzt, beim Trocknen aber theilweise in freie Borsäure, Eisenoxyd und zweifach borcitronensaures Kalium zerfällt.

Immerhin aber ist durch die Boreitrate der fixen Alkalien ein Mittel zur Hand gegeben, um die beständigsten, borsäure-reichsten in Wasser leicht löslichen Salze aus der Reihe der Schwermetalle darzustellen. Die Analyse der Verbindung wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt wurde elementaranalytisch bestimmt, der Glührückstand in Salzsäure gelöst, und dann das Eisen durch Ammoniak gefällt, die aus Chlorammonium und Chlorkalium bestehende Lösung weiter bis zur Trockne eingedampft und geglüht, um alles Chlorammonium zu verflüchtigen; im Rückstande wurde die Menge des Kaliums und der Borsäure nach der bereits angegebenen Methode gefunden.

a. Kohlenstoffbestimmung.

0,6258 Grm. Sbtz. = 0,5060 CO² = 0,1380 C = 22,05 %

0,4865 „ „ = 0,4002 „ = 0,1091 C = 22,43 „

b. Wasserstoffbestimmung.

0,7315 Grm. Sbtz. = 0,175 Grm. H²O = 0,0194 H = 2,65 %

0,6258 „ „ = 0,149 „ „ = 0,0165 H = 2,64 „

c. Eisen, Kalium und Borsäurebestimmung.

1,013 Grm. Sbtz. = 0,4245 Rückstand = 41,91 %

= 0,2334 Fe²O³ = 23,14 „

= 0,2275 AgCl. = 0,0621 K = 6,12 „

= 0,1290 BO² = 12,65 „

0,585 Grm. Sbtz. = 0,2483 Rückstand = 42,44 „

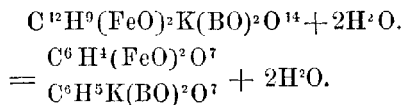
= 0,1375 Fe²O³ = 23,50 „

= 0,1353 AgCl.

= 0,0370 K = 6,33 „

= 0,0738 BO² = 12,61 „

Aus der Analyse lässt sich für das Salz folgende Formel berechnen :



Berechnet :	Gefunden :
K = 6,03 %	6,12 — 6,33 %
BO ² = 12,83 „	12,65 — 12,61 „
Fe ² O ³ = 23,88 „	23,14 — 23,50 „
C = 21,52 „	22,05 — 22,23 „
H = 2,34 „	2,64 — 2,65 „
O = 33,40 „	— — —
100,00 %	

Borcitronensaures Eisenoxyd-Natrium.

Die beiden nachstehenden Eisenpräparate haben den Zweck das Maximum der Eisenmenge resp. Schwermetalles zu ermitteln, welches durch die sauren Borcitate chemisch gebunden werden kann.

Bei der Darstellung derselben wurde wie oben bei der Kalium-Verbindung verfahren, mit welchem die Salze auch alle Eigenschaften theilen.

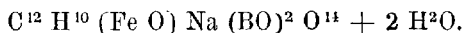
In Wasser sind die Präparate leicht löslich. Das Erstere lässt sich am besten in Lamellen, das Letztere als ein amorphes lockeres Pulver von hellbrauner Farbe darstellen.

Diborcitronensaures Eisensalz.

0,8313 gr. Sbtz.	= 0,3768 Rückstand	= 45,33 %
	= 0,4545 Cit.	= 54,67 „
	= 0,6852 Ag Cl.	
	= 0,1098 Na.	= 13,21 „
	= 0,0655 Fe ² O ³	= 7,88 „
	= 0,2015 Bo ²	= 24,24 „

0,6214 gr. Sbtz.	==	0,2826 Rückstand	==	45,43 %
		==	0,3388 Cit.	== 54,57 „
		==	0,5140 AgCl.	
		==	0,0823 Na.	== 13,26 „
		==	0,0492 Fe ² O ³	== 7,93 „
		==	0,1510 Bo ²	== 24,36 „

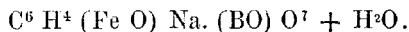
Nach dieser procentischen Zusammensetzung lässt sich annähernd folgende Formel berechnen, denn die Eisenmenge in beiden Verbindungen entspricht nicht genau derselben, sondern wird durch die Analyse in etwas geringerer Menge gefunden.



Monoborcitronensaures Eisensalz.

0,85 gr. Sbtz.	==	0,3227 Rückstand	==	37,96 %
		==	0,5273 Cit.	== 62,04 „
		==	0,4026 AgCl.	
		==	0,0645 Na.	== 7,59 „
		==	0,1394 Fe ² O ³	== 16,40 „
		==	0,1188 Bo ²	== 13,97 „
1,275 gr. Sbtz.	==	0,483 Rückstand	==	37,88 „
		==	0,792 Cit.	== 62,12 „
		==	0,6032 AgCl.	
		==	0,0965 Na.	== 7,58 „
		==	0,2092 Fe ² O ³	== 16,41 „
		==	0,1772 Bo ²	== 13,90 „

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



Borcitronensaures Mangan und borcitronensaures Mangan-Kalium.

Als Ausgangspunct für die Darstellung dieser Präparate diente das kohlen saure Salz; obige Verbindungen können in Lamellen als

schöne seidenglänzende Blättchen gewonnen werden; ferner unterscheiden sie sich von den Eisensalzen dadurch, dass sie in Wasser schwerer löslich sind, und dass in ihnen unter dem Mikroskope keine krystallinische Abscheidung wahrgenommen werden kann.

Borcitronensaures Kupfer.

Obiges Salz durch Lösen von frisch gefälltem borsaurem Kupfer in Citronensäure oder Kupferoxydhydrat in der Bordicitronensäure erhalten, besitzt ebenfalls die Eigenschaft, beim Verdampfen in Lösungen allmählig Borsäure mit den Wasserdämpfen abzugeben. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch.

Borcitronensaures Kupfer-Kalium.

Theilt mit dem Eisensalze alle beschriebenen Eigenschaften; es giebt keine guten Lamellen, und kann nur als eine amorphe Masse von blau-grüner Farbe erhalten werden.

In Bezug auf die Analyse gilt ebenfalls das bei der Eisenverbindung Erwähnte. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung gefällt, dann geglüht und als Oxyd gewogen.

0,9605 Grm. Sbtz.	= 0,4088 Grm. Rückstand	= 42,56 %
	CuO = 0,2384 "	= 24,81 "
0,2172 Ag Cl	= 0,0593 K	= 6,17 "
	= 0,1111 BO ²	= 11,58 "
0,9218 Grm. Sbtz.	= 0,3928 Rückstand	= 42,62 "
	CuO = 0,2308	= 25,04 "
0,1843 Ag Cl	= 0,0503 K	= 5,24 "
	= 0,1117 BO ²	= 12,34 "

folgt die Formel:



Berechnet:	Gefunden:
$C^{12}H^{16}O^{14} = 57,01 \%$	
$CuO = 24,30 \%$	$25,04 \%$ — $24,81 \%$
$K = 5,97 \%$	$5,24 \%$ — $6,17 \%$
$BO^2 = 12,72 \%$	$12,34 \%$ — $11,58 \%$
$100,00 \%$	

Borcitronensaures Silber.

Salpetersaures Silber wurde durch eine Lösung von neutralem Borsäure-Kalium gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und dann vorsichtig getrocknet.

Der Glührückstand wurde in concentrirter Salpetersäure gelöst und dann durch Salzsäure gefällt.

Die analytischen Daten dieser Verbindung beweisen klar, dass den citronensauren Salzen der Schwermetalle die Fähigkeit abgeht, die Borsäure chemisch zu binden, und die hier vorhandene Borsäure nur mechanisch beigemischt ist, welche durch weiteres Behandeln mit Wasser gänzlich entfernt werden kann.

0,6315 gr. Sbtz.	=	0,3863 Rückstand	=	61,17 %
	=	0,2452 Cit.	=	38,83 "
	=	0,4825 AgCl.		
	=	0,3631 Ag.	=	57,66 "
	=	0,0222 BO^2	=	3,51 "
0,8204 gr. Sbtz.	=	0,5048 Rückstand	=	61,53 "
	=	0,3156 Cit.	=	38,47 "
	=	0,6315 AgCl.		
	=	0,4752 Ag.	=	57,92 "
	=	0,0296 BO^2	=	3,61 "

Die Formel: $C^6 H^5 Ag^3 O^7 + B^3 H^3 O^6$ erfordert 20,15 % BO^2 , während aber im Mittel nur 3,55 % gefunden wurden.

Borcitronensaures Blei.

Eine Lösung von essigsaurem Blei gab sowohl mit der Borcitronensäure als den löslichen borcitronensauren Salzen einen weissen voluminösen Niederschlag, der durch Decantiren getrennt und auf dem Filter gut mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde; in dem getrockneten Salze konnte wohl noch durch die Flammen-Reaction Borsäure nachgewiesen werden, obgleich die decantirte Flüssigkeit und das Waschwasser freie Borsäure enthielten.

In Bezug auf die Bildung und Zusammensetzung der Borcitronensäure und ihrer Salze führen die Resultate vorliegender Arbeit zu folgenden Schlüssen.

1) Die Borcitronensäure bildet sich nur, wenn 2 Mol. Citronensäure und 1 Mol. Borsäure in Lösungen zusammentreffen; die Verbindung ist eine sehr schwache, durch stärkere Mineralsäuren und Basen zerfällt sie wiederum in Borsäure und Citronensäure.

2) Die Triborcitronensäure (3 Mol. Borsäure und 1 Mol. Citronensäure) bildet sich nur in den neutralen citronensauren Salzen.

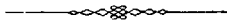
Die Diborcitronensäure (2 Mol. Borsäure und 1 Mol. Citronensäure) entsteht in den einfach citronensauren Salzen.

Die Monoborcitronensäure (1 Mol. Borsäure und 1 Mol. Citronensäure) in zweifach citronensauren Salzen.

3) Die borcitronensauren Salze der fixen Alkalien sind beständige, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, die der alkalischen Erden hingegen schwerlöslich; die Salze der Schwermetalle sind theils in Wasser leicht löslich, theils unlöslich, in letzteren scheint die Borsäure nicht sehr fest gebunden zu sein.

Thesen:

1. Analog der Bordicitronensäure besteht eine chemische Verbindung der Borweinsäure.
2. Das kohlen saure Natron, wo solches in nahe dem Meere gelegenen Brunnen vorkommt, ist aus dem Chlornatrium entstanden.
3. Die Essigsäure bildet sich in den Früchten durch einen Fermentationsprocess.
4. Bei der Conservirung der Genuss- und Nahrungsmittel durch Antiseptica ist die reine Borsäure dem Borax vorzuziehen.
5. Bei der gerichtlich - chemischen Ermittlung der Pflanzengifte ist die Spectralanalyse zur Zeit von geringem praktischen Nutzen.
6. Die *Donath'sche* Methode zum Nachweis des Japanesischen Wachses im Bienenwaxe ist für kleinere Mengen unbrauchbar.
7. Die quantitative Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium giebt ungenaue Resultate.
8. In Verbindungen, welche Chlor und Borsäure enthalten, kann die Menge des Ersteren nicht auf titrimetrischem Wege durch Silber bestimmt werden.
9. Die Gegenwart von Nitraten beschleunigt den durch Bacterien eingeleiteten Zerfall organischer Stoffe in ihre Grundelemente.
10. Die Schuppenwurz (*Lathraea squammaria*) entzieht nicht nur allein der Wirthpflanze ihre Nährstoffe, sondern auch dem umliegenden Boden.
11. Die Theorie der Wasserstoff-Vertretung steht oft in Widerspruch mit der Zusammensetzung einer Verbindung.
12. Für die Beschlüsse einer Sanitätscommission dürfen nicht einmalige Analysen der städtischen Gewässer, sondern alljährliche in verschiedenen Jahreszeiten angestellte Untersuchungen massgebend sein.





15175