

## Zur Erkennung und Charakteristik der Citronsäure.

Von

**Hermann Kæmmerer.**

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über Citronsäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. 148. 294 ff.) machte ich darauf aufmerksam, dass sich das von mir entdeckte neue Bariumsalz dieser Säure  $\text{Ba}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  durch seine höchst charakteristische Krystallform und seine Unlöslichkeit in Wasser vorzüglich eigne, um Citronsäure qualitativ nachzuweisen, insbesondere wenn deren Gegenwart in nur kleinen Mengen neben anderen Fruchtsäuren constatirt werden soll, deren Trennung nach den üblichen Methoden keine scharfe ist, und den sicheren Nachweis nur bei Anwendung grösserer Mengen Materials gestattet.

Da ich inzwischen eine weit einfachere Entstehungsweise dieses Salzes gefunden habe, als die a. a. O. beschriebene, so erlaube ich mir, dieselbe hier kurz mitzuthellen.

Fällt man irgend ein lösliches citronsäures Salz mit essigsäurem Barium, so entsteht in der Wärme sowohl, wie bei gewöhnlicher Temperatur ein amorpher Niederschlag des Salzes  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Fügt man nach der Fällung einen Ueberschuss von essigsäurem Barium zu, und erhitzt den Niederschlag mit der Flüssigkeit in einem bedeckten Gefässe im Wasserbade, so ist nach mehreren, gewöhnlich nach zwei Stunden, der anfangs sehr voluminöse Niederschlag zu einem kleinen Volum zusammengesunken, schwer und körnig geworden, und nun völlig in das neue mikrokrystallinische Salz  $\text{Ba}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  übergegangen. Die Gegenwart anderer Fruchtsäuren ist dabei ohne allen Einfluss.

In den Filtraten, auch wenn sie reichlich essigsäures Barium enthalten, erzeugte essigsäures Blei keinen Niederschlag von citronsäurem Blei.

Es ergibt sich daraus für die qualitative Erkennung der Citronsäure, besonders in Fruchtsäften etc., ein höchst bequemes Mittel. Nachdem man aus der zu untersuchenden Flüssigkeit die etwa vorhandenen Basen, wie Kalk, Eisen, entfernt und das Filtrat neutralisirt hat, fällt man dieses mit essigsäurem Barium im Ueberschusse, digerirt den erhaltenen Niederschlag mit der Fällungsflüssigkeit im Wasserbade, und untersucht ihn dann unter dem Mikroskope.

Damit unter diesem Jeder das neue Salz sogleich zu erkennen vermöge, habe ich eine Zeichnung der verschiedensten Formen desselben nach dem Mikroskope in 80maliger Vergrößerung (Fig. 17) beigefügt, deren kunstvolle Ausführung ich der Güte meines verehrten Freundes Dr. Møsta verdanke.

Fig. 17.



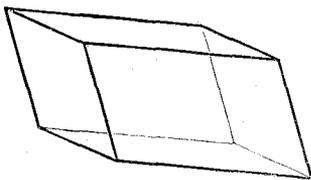
Da die eigentliche Krystallform aus der Art, wie das Salz auf der vorstehenden Zeichnung und stets unter dem Mikroskope bei gewöhnlicher Vergrößerung erscheint, ebenso schwer zu erkennen ist, wie umgekehrt nach der geometrischen Form allein sich das Salz unter dem Mikroskop wieder erkennen liesse, hat Dr. Møsta in Fig. 18 (auf S. 300) dieselbe dargestellt, wie sie bei 250facher Vergrößerung als klinorhombisches Prisma erscheint.

Will man Citronensäure mittelst essigsäuren Bariums in sehr verdünnten Lösungen nachweisen, so ist es unbedingt nothwendig, dieselben nach dem Zusatze des essigsäuren Bariums auf ein kleines Volum einzudampfen, da mir directe Versuche zeigten, dass bei grosser Verdünnung stets nur das nadelförmig krystallisirende Salz  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht.

Als ich beispielsweise 1 grm. des Salzes  $2\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) + 11\text{H}_2\text{O}$  in 500 grm. Wasser löste und 50 grm. dieser Lösung mit essigsäurem Barium versetzte, entstand sofort kein Niederschlag, dagegen trat beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine amorphe Fällung ein, die nach kurzer Zeit nadelförmig krystallinisch, also in das Salz  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  übergegangen war, aber so lange ich auch im bedeckten Gefässe erhitzen mochte, nicht in die charakteristischen Krystalle des Salzes  $\text{Ba}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  übergeführt werden konnte. Dagegen war es vollständig in dieses Salz nach dem Einengen auf ein kleines Volum verwandelt. Es scheint daraus hervorzugehen, dass das essigsäure Barium die Umwandlung nur bei einer gewissen Concentration bewirkt, die am sichersten durch Eindampfen erreicht wird.

Um zu sehen, wie viel Citronensäure sich etwa noch auf diese Weise erkennen lasse, versetzte ich 10 grm. der erwähnten Lösung, die also 0,02 grm. citronensaures Natrium oder 0,0107 grm.  $C_6H_5O_7$  enthielt, mit essigsauerm Barium und dampfte auf ein kleines Volum ein. Die Ausscheidung des Salzes  $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$  war so reichlich, dass wohl der 5te Theil hingereicht hätte, um die Citronensäure mit aller Bestimmtheit zu erkennen.

Fig. 18.



Als Belege für die Unsicherheit der Mittel zur Erkennung der Fruchtsäuren mögen die nachstehend beschriebenen Reactionen dienen.

Setzt man zu einer neutralen Lösung von Eisenchlorid vorsichtig mittelst einer kleinen Pipette verdünnte Ammoniaklösung, so entsteht ein hellfarbiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter dunkler Färbung der Flüssigkeit zu basischem Eisenchloride auflöst, und sich dann selbst nach tagelangem Stehen nicht mehr ausscheidet.

Fügt man zu dieser heissen Lösung mittelst einer Pipette eine Lösung von neutralem citronensaurem Ammonium, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse von citronsaurem Ammonium wieder vollständig auflöst. Es ist deshalb schwieriger, umgekehrt in einer Lösung von citronsaurem Ammonium mittelst Eisenchlorids einen Niederschlag zu erzeugen, und es erklärt sich daraus leicht, warum diese Fällung häufig nicht erhalten wird, wenn nicht genau die angegebenen Bedingungen erfüllt sind.

Ganz gleich verhält sich eine Lösung von 3metallischem citronsaurem Natrium gegen Eisenchlorid.

Auch wenn beide Lösungen kalt angewandt werden, entsteht der gelbe Niederschlag des (wahrscheinlich basischen) Eisensalzes, dann aber häufig erst nach einigen Minuten, und vermehrt sich mehrere Stunden hindurch.

Es folgt daraus, dass man Aconitsäure und Citronensäure durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid nicht unterscheiden und auf dieses Verhalten keine Trennungsmethode beider Säuren basiren kann, weil es sich nicht wird vermeiden lassen, dass dem aconitsauren sich auch citronsaures Eisen beimenge.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das weinsaure Ammonium zu Eisenlösung.

Tropft man in eine heisse Lösung von neutralem weinsaurem Ammonium mittelst der Pipette eine neutrale Lösung von Eisenchlorid (die zu diesem Zwecke meist erst in der oben angegebenen Weise basisch gemacht werden muss), so entsteht sofort ein starker hellgelber Niederschlag.

Es ist deshalb auch zur Trennung und Unterscheidung der Weinsäure von Bernsteinsäure das Eisenchlorid ein ganz unbrauchbares Reagens.

Zur grössten Vorsicht bei Anwendung der gebräuchlichen Reactionen zur Erkennung der Fruchtsäuren mahnt uns das Verhalten der Bleisalze.

Fällt man citrinsaures Natrium mit überschüssigem salpetersaurem Blei und erhitzt zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag vollständig zu einem einzigen Klumpen zusammen, der sich mit dem Glasstabe kneten lässt, und nach längerem Erhitzen sowohl, wie nach dem Erkalten zu einem in mikroskopischen Säulen krystallisirten glasglänzenden Pulver des Salzes  $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zerfällt. Dieses Salz erhält man auch sehr leicht durch Eingiessen von citrinsaurem Natrium in eine heisse Lösung von salpetersaurem Blei in Form eines knetbaren Klumpens.

Aehnlich verhalten sich die Niederschläge, welche durch Vermischen von 2metall. weinsaurem Ammonium und von 2metallischem bernsteinsaurem Natrium mit salpetersaurem Blei entstehen.

Das weinsaure Ammonium erzeugt in salpetersaurem Blei einen amorphen Niederschlag, der rasch erhitzt zu einem knetbaren Klumpen zusammenbackt, wie das citrinsaure Blei, und noch rascher wie dieses, zu einem Krystallpulver zerfällt.

Das in heisser Lösung von salpetersaurem Blei entstandene bernsteinsaure Blei schmilzt zu einer amorphen Masse fest an die Gefässwände an.

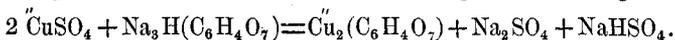
Obwohl diese Bleiniederschläge sich von dem äpfelsauren Blei dadurch unterscheiden, dass sie nicht zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen wie dieses, so kann dennoch das Schmelzen des Bleisalzes nicht mehr zur Charakteristik der Aepfelsäure benützt werden, da, wenn die Aepfelsäure nicht ganz rein ist, und man erhält sie nach der gewöhnlichen Weise der Trennung von den anderen Fruchtsäuren niemals ganz rein, sich ihr Bleisalz ganz wie citrinsaures oder weinsaures Blei verhält.

Ferner will ich noch bemerken, dass auch die Zersetzbarkeit oder Nichtzersetzbarkeit der organischen Silbersalze beim Kochen in neutraler oder ammoniakalischer Lösung als charakteristische Reaction ziem-

lich werthlos ist. Während man bisher annahm, gerade Citronsäure und Aconitsäure durch das Verhalten ihrer Silbersalze beim Erhitzen unterscheiden zu können, zeigte ich in der citirten Abhandlung, wie auch frisch gefälltes citronsaures Silber mit wenig Wasser oder mit Ammoniak erhitzt unter Ausscheidung von metallischem Silber in Spiegelform zersetzt wurde und fast alles Silber durch anhaltendes Kochen daraus gefällt werden kann.

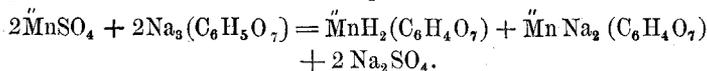
Versetzt man heisse concentrirte Silberlösung mit heisser Lösung von citronsaurem Natrium, so entsteht ein Niederschlag, der beim Erhitzen zusammenklumpt und knetbar ist, bei längerem Kochen aber zu einem Krystallpulver zerfällt. Dieselben Erscheinungen können auch umgekehrt durch Fällen einer heissen concentrirten Lösung von citronsaurem Natrium mittelst concentrirter Silberlösung hervorgerufen werden.

Man findet allgemein angegeben, Aconitsäure werde durch Kupferlösungen gefällt, Citronsäure dagegen nicht. Ich fand auch diese Angabe falsch und wies nach, dass schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen eine Fällung von 3metallischem citronsaurem Natrium durch schwefelsaures Kupfer eintritt, aber nur dann, wenn das letztere in solcher Menge vorhanden ist, um zur Bildung von 4metallischem citronsaurem Kupfer auszureichen, wie es die nachfolgende Gleichung verlangt:



Es kann in Form dieses unlöslichen Salzes das Kupfer so vollständig ausgefällt werden, dass die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint.

Während man nach Heldt's Angabe allgemein annahm, die neutralen Lösungen der Citronsäure würden durch Manganlösungen nicht gefällt, fand ich, dass beim Erhitzen der Lösungen von schwefelsaurem Mangan und citronsaurem Natrium allerdings eine mikroskopisch nadelförmig krystallisirte Fällung von 2metallischem citronsaurem Mangan entsteht, wie es die nachfolgenden Zeichen erklären:

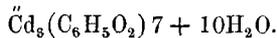


Wird essigsäures Mangan mit freier Citronsäure erhitzt, so entsteht, wenn die Säure überwiegt, das 2metallische Salz, wenn das essigsäure Mangan überwiegt, ein Niederschlag von charakteristischer, licht rosarother Farbe, unter dem Mikroskope in verzerrten rhombischen Prismen erscheinend. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel:  $\overset{''}{\text{Mn}}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ .

Eine Lösung von schwefelsaurem Zink erzeugt in der Lösung des  $\text{Na}_3 \bar{\text{C}}\text{i}$  \*) in der Kälte nicht sogleich eine Fällung, wenn die Lösungen nicht sehr concentrirt sind; leichter tritt dieselbe beim Bewegen der Flüssigkeit mit dem Glasstabe ein. Dagegen ist die Fällung beim Erhitzen eine vollständige und das krystallisirte Product, das schon durch Heldt bekannt gewordene 3metallische citronsäure Zink.

Schwefelsaures Cadmium erzeugt in der Lösung von  $\text{Na}_3 \bar{\text{C}}\text{i}$  einen amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschusse der beiden Fällungsmittel leicht auflöst.

Bei längerem Stehen in der Flüssigkeit, gewöhnlich nach einem Tage, wird das Salz schon in der Kälte krystallinisch und hat dann die Zusammensetzung:



Wird das frisch gefällte amorphe Salz erhitzt, so schmilzt es unter Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei längerem Erhitzen zu einem Krystallpulver zerfällt:  $(2\bar{\text{C}}\text{d}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) + \text{H}_2\text{O})$ ; wenn es erst krystallinisch geworden, so zeigt es diese Eigenschaft nicht mehr.

---

## Die Reciprokenmethode bei Berechnung der Atomformeln insbesondere von Silicaten.

Von

**Dr. Mohr.**

Die gewöhnliche Art der Berechnung der Atomformeln aus dem Resultate der Analyse ist, wie sie in allen Stöchiometrieen und auch in der Einleitung zu Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineralogie vorgetragen wird, die, dass man die Wägungsergebnisse durch die Atomgewichte dividirt und dann das kleinste Verhältniss der Quotienten zu einander sucht. Da manche Atomgewichte dreiziffrige Zahlen sind, so ist die Division damit eine langwierige Arbeit, besonders wenn die zweite Ziffer des Divisors über 5 geht und man aus der ersten Ziffer nicht sogleich den Quotienten ableiten kann. Diese Arbeit wird bedeutend vereinfacht

---

\*)  $\bar{\text{C}}\text{i} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ .