



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Citronensäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Reaktionen auf trockenem Wege

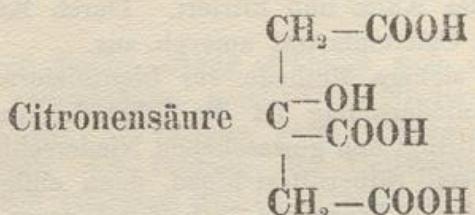
Erhitzt man die freie Weinsäure auf 170° C, so schmilzt sie und wird bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von empyreumatischen (brenzlichen) Dämpfen (Geruch nach verbranntem Zucker) zersetzt.

Die Alkalitartrate zersetzen sich ebenfalls beim Glühen unter Hinterlassung von Kohle und Alkalikarbonat. Der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren auf.

Das Ammontartrat hinterläßt nur Kohle; der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren nicht auf.

Die Tartrate der Erdalkalien hinterlassen neben Kohle Karbonat, bei stärkerem Glühen Oxyd.

Die Tartrate derjenigen Metalle, deren Oxyde durch Kohle zu Metall reduziert werden, hinterlassen Metall (Ag — Pb — Fe — Ni — Co — etc.).



Die Citronensäure findet sich in dem Saftে vieler Früchte. Sie ist eine dreibasische Säure, die in großen rhombischen Prismen mit 1 Molekül Wasser kristallisiert. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Die Dissoziationskonstanten für die drei Stufen betragen nach J. M. Kolthoff:

$$K_1 = 8 \cdot 2 \cdot 10^{-4}; K_2 = 5 \cdot 10^{-5}; K_3 = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$$

Die Salze der Citronensäure heißen Citrate.

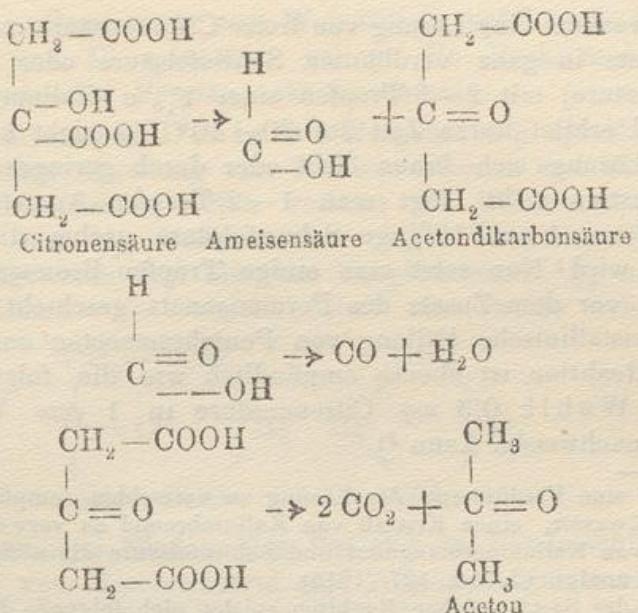
Löslichkeitsverhältnisse. Die Citrate der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und bilden mit den Citraten der schweren Metalle, die an und für sich schwer bis unlöslich sind, leicht lösliche komplexe Salze, in deren Lösung Alkalihydroxyde, Alkalikarbonate, Ammoniak etc. keine Fällung hervorrufen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwendet eine Lösung von Kaliumcitrat.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.

2. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird zunächst, wie bei den meisten α -Oxysäuren, Ameisensäure abgespalten, die dann in CO und H_2O zerfällt; daneben wird Acetondikarbonsäure gebildet, die CO_2 und Aceton abspaltet:



Ein Teil der Citronensäure wird aber verkohlt und die Kohle wirkt reduzierend auf die Schwefelsäure, so daß SO_2 entwickelt wird.

3. Silbernitrat erzeugt in neutralen Lösungen eine flockige, weiße Fällung von Silbercitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Ag}_3$), leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Durch Erhitzen der ammoniakalischen Lösung auf 60° C entsteht kein Silberspiegel (Unterschied von Weinsäure); erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so fällt nach und nach Silber aus.

4. Barium- und Calciumchlorid erzeugen in neutraler Lösung keine Fällung (Unterschied von Weinsäure). Fügt man aber zu der mit überschüssigem Chlorcalcium versetzten Lösung Ätznatron, so entsteht sofort eine flockige Fällung von tertiärem Calciumcitrat, unlöslich in Kalilauge, leicht löslich in Chlorammonium. Kocht man die chlorammoniumhaltige Lösung, so scheidet sich das Calciumcitrat kristallinisch aus und ist nun nicht mehr löslich in Chlorammonium.

5. Kalkwasser im Überschuß erzeugt in neutralen Citratlösungen keine Fällung, dagegen fällt in der Hitze dreibasisches Calciumcitrat als flockig weißer Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen der Lösung fast vollständig wieder löst.

6. Bleiacetat fällt sowohl aus Lösungen der freien Säure, als aus denen der neutralen Salze weißes amorphes Bleicitrat [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{Pb}_3 + \text{H}_2\text{O})$].

7. L. Stahres Reaktion auf Citronensäure.¹⁾

¹⁾ L. Stahre, Z. f. analyt. Ch. 36, 195 (1897); ferner Alfred Wöhlk, ebenda 41, 77 (1902).

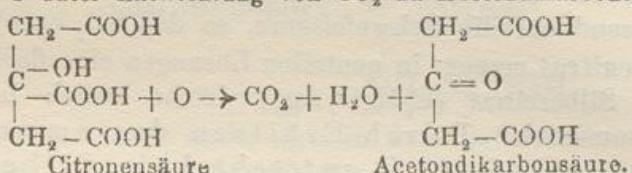
Man versetzt eine Lösung von freier Citronensäure in Wasser oder eines Citrats in ganz verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure (nicht Salzsäure) mit 2—5 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ n Kaliumpermanganatlösung und erhitzt kurze Zeit auf $30 - 40^\circ$ (ja nicht kochen!). Sobald die Lösung sich braun färbt oder durch geringes Ausscheiden von Braunstein trübt, fügt man 1—2 Tropfen Ammonoxalatlösung hinzu und ca. 1 ccm 10%ige Schwefelsäure, wobei die Flüssigkeit wasserhell wird. Nun setzt man einige Tropfen Bromwasser¹⁾ hinzu, was besser vor dem Zusatz des Permanganats geschieht, wobei eine deutlich kristallinische Fällung von Pentabromaceton entsteht.

Die Reaktion ist ebenso empfindlich wie die folgende, indem man nach Wöhlk 0.3 mg Citronensäure in 1 ccm Wasser nach derselben nachweisen kann²⁾

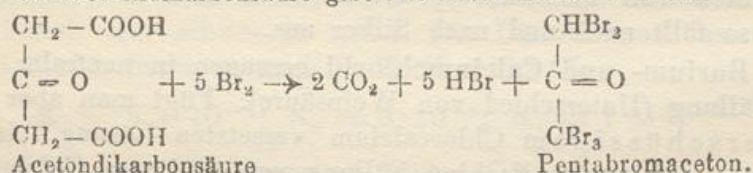
¹⁾ Um eine Verdünnung der Lösung zu vermeiden, empfiehlt R. Kanz anstatt Bromwasser, einen Kristall von Kaliumbromid zu verwenden, der bei Gegenwart von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure die nötige Brommenge liefert. Z. f. analyt. Ch. 54, 127 (1915).

²⁾ Bei der Stahreschen Reaktion spielen sich folgende Prozesse ab:

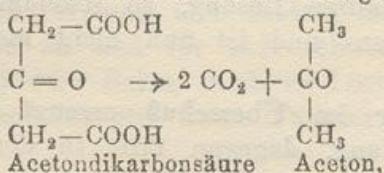
a) Durch das Kaliumpermanganat wird die Citronensäure, nach Wöhlk, bei $30 - 40^\circ$ C unter Entwicklung von CO_2 zu Acetondikarbonsäure oxydiert:



b) Die Acetondikarbonsäure gibt mit Brom Pentabromaceton:

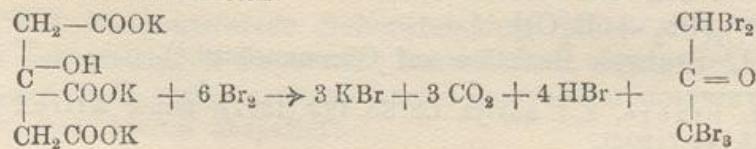


Da aber die Acetondikarbonsäure, unter Abspaltung von CO_2 , in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in Aceton übergeht,



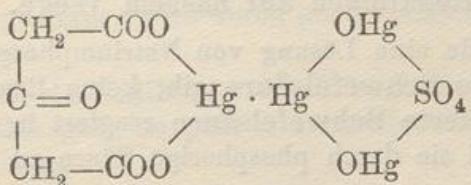
welches durch Bromwasser nicht bromiert wird, so ist es sehr wichtig, daß man die vorgeschriebene Temperatur von 30 bis 40° nicht überschreitet.

Die Citrate geben mit Brom ohne vorherige Oxydation mit Permanganat direkt Pentabromaceton:



Auch bei Gegenwart von Weinsäure, Apfelsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure gelingt die Reaktion leicht, nur muß man etwas mehr Permanganat anwenden.

8. Merkurisulfat. Denigès¹⁾ Reagens: 5 g Quecksilberoxyd löst man in einer Mischung von 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Man versetzt die Citronensäure enthaltende Lösung mit $\frac{1}{20}$ Volumen des obigen Reagens, erhitzt zum Sieden und fügt dann drei bis zehn Tropfen einer $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung hinzu. Es entsteht sofort eine weiße kristallinische Fällung:

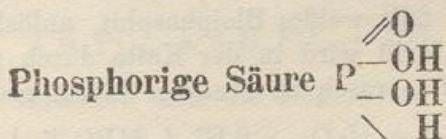


Der gewaschene Niederschlag löst sich in Natriumchloridlösung unter Bildung von Mercurichlorid und Acetondikarbonsäure, die mit wenig Ferrichlorid eine himbeerrote Färbung gibt. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0,5 g Citronensäure in 1 Liter geben die Reaktion noch deutlich.

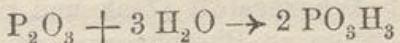
Diese Reaktion ist keine spezifische Reaktion auf Citronensäure, da sie bei allen Katoverbindungen eintritt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Citrate verhalten sich beim Glühen genau wie Tartrate.



Entstehung. Durch langsame Verbrennung von Phosphor an der Luft bildet sich das Phosphortrioxyd, das Anhydrid der phosphorigen Säure, das mit kaltem Wasser die phosphorige Säure liefert:



Noch leichter erhält man sie durch Zersetzen der Trihalogenverbindungen mit Wasser:



Man entfernt die Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und das Wasser durch Erhitzen auf 180° . Läßt man dann erkalten, so

¹⁾ Compt. end. 138, 32 und Z. f. analyt. Ch. 38 (1899), S. 718 und 40 (1901), S. 121.