Ueber die Eigenschaft der Citronensäure, chemische Reactionen zu verhindern oder zu verändern.

John Spiller hat bei seinen analytischen Arbeiten öfter Flüssigkeiten gehabt, welche zu gleicher Zeit Alaun, Citronensäure, phosphorsaures Natron und phosphorsaures Ammoniak enthielten. Die Citronensäure war zugesetzt worden, um die Thonerde und phosphorsaure Thonerde in Lösung zu erhalten. Bei dem Versuche, diese Flüssigkeit durch ein Barytsalz zu fällen, wurde nicht einmal eine Trübung dadurch verursacht. Schwefelsäure und Baryt können also gleichzeitig in einer Lösung existiren.

Spiller hat nun eine Reihe von Versuchen veranstaltet, um den Einfluss der Citronensäure bei Analysen zu erforschen.

Wenn man einer Lösung, die gleichzeitig schwefelsaures und citronensaures Natron enthält, etwas salpetersauren Baryt zusetzt, so bildet sich am Berührungspuncte ein weisser, voluminöser Niederschlag, der durch einmaliges Umschütteln sofort vollständig verschwindet. Führt man mit dem allmäligen Zusatze des Barytsalzes fort, so entsteht abermals ein Niederschlag, der aber auch wieder verschwindet, bis ein Punct eintritt, wo er sich durch Schütteln nicht wieder entfernen lässt.

Sättigt man kohlensaures Natron genau mit Schwefelsäure, und ebenso viel desselben mit Citronensäure, so lässt sich dieses Gemisch durch folgende Formel ausdrücken:

In diesem Zustande ist die Lösung durch salpetersauren Baryt nicht fällbar, sobald ihr aber die geringste Spur von schwefelsaurem Natron zugesetzt wird, erscheint sofort der Niederschlag mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften.

Die Citronensäure besitzt demnach die Eigenschaft, die Fällung der Schwefelsäure durch Baryt zu verhindern. Das Ende dieser Einwirkung tritt bei dem Puncte ein, wo das Verhältniss der Citronensäure zur Schwefelsäure weniger als 1 : 3 beträgt.

Es handelt sich nun darum, zu erfahren, ob der Baryt selbst durch die Gegenwart der Citronensäure beeinflusst wird, und, ob seine unlöslichen Verbindungen mit andern Säuren unter ähnlichen Umständen ebenfalls in Lösung gehalten werden können.

Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Baryt in eine Lösung von citronensaurem Natron giesst, so löst

sich der anfangs gebildete Niederschlag sofort durch Umschütteln, und man hat in der Flüssigkeit ein auflösliches Doppelcitrat nach der Formel:

Diese Auflöslichkeit ist indessen nicht von Dauer, und der citronensaure Baryt setzt sich langsam, aber beinahe vollständig zu Boden.

Um nun festzustellen, ob dieser Einfluss der Citronensäure sich auch auf andere Basen und Säuren erstreckt, hat Spiller eine umfassende Reihe von Versuchen unternommen, deren Recapitulation bei der Wichtigkeit des Gegenstandes von Interesse sein wird.

Baryt. Keine der durch diese Base gebildeten unlöslichen Verbindungen ist in Gegenwart von citronensaurem Natron direct fällbar. Phosphorsaurer, kohlen-saurer, oxalsaurer, borsaurer, weinsteinsaurer, citronensaurer und kieselsaurer Baryt sind im citronensauren Natron unmittelbar löslich.

Strontian. Die geprüften Salze sind schwefelsaurer, phosphorsaurer und kohlen-saurer Strontian. Alle werden vollständig in Lösung gehalten.

Kalk. Kohlen-saurer, phosphosaurer und oxalsaurer Kalk bilden sich nicht in Gegenwart von citronensaurem Natron, lösen sich aber unmittelbar in der Lösung des letzteren, wenn sie als schon fertige Salze damit in Berührung gebracht werden.

Magnesia. Die Salze dieser Base scheinen weniger, als die vorhergehenden, durch die Gegenwart des citronensauren Natrons beeinträchtigt zu werden. Das Magnesiahydrat und die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia werden wie gewöhnlich gefällt, dagegen werden die einfach phosphorsaure und die kohlen-saure Magnesia aufgelöst gehalten.

Chrom. Die Chromsäure ist weder durch Blei- noch durch Silber-, Wismuth- oder Barytlösung im bewussten Falle zu entdecken. Das chromsaure Bleioxyd erscheint selbst dann nicht, wenn die Flüssigkeit mit etwas Essigsäure versetzt wird. Das Chromoxyd, die Alaunerde und das Eisenoxydul werden bei Gegenwart von Citronensäure nicht durch Ammoniak gefällt; ebenso werden die phosphorsauren Salze dieser drei Basen in Auflösung erhalten.

Eisenoxydul wird unter bewussten Umständen nicht durch Pottasche gefällt, und die Reaction mit

rothem Blutlaugensalze ist vollständig verschwunden, so dass sich kein Berlinerblau bildet.

Mangan. Manganoxydul wird bei Gegenwart eines citronensauren löslichen Salzes nicht durch Pottasche gefällt, eben so wenig das kohlen saure Mangan oxydul durch kohlen saures Natron. Durch die Einwirkung der Luft scheidet sich aus ersterer Flüssigkeit das braune Mangansuperoxyd allein aus.

Nickel. Die Nickelsalze werden weder durch einfach-, noch durch doppeltkohlen saures Kali, noch durch Kaliumeisencyanür gefällt. Das Schwefelwasserstoff-Ammonium scheint das einzige Reagens zu sein, welches seine gewöhnliche Wirkung durch die Gegenwart des citronensauren Natrons nicht verliert.

Kobalt. Die Lösungen dieses Metalles verhalten sich wie die des Nickels.

Zink. Das Zinkoxyd wird, wie die Magnesia, trotz der Gegenwart von citronensaurem Natron gefällt. Kohlen saures Zinkoxyd wird in Lösung gehalten; Schwefelzink und Zinkeisencyanür werden nicht beeinträchtigt.

Blei. Unter den unlöslichen Verbindungen dieses Metalles werden das Oxyd, Phosphat, Carbonat, Chromat, Sulphat, Oxalat, Bromür, Jodür und Cyanür desselben in Lösung gehalten, wenn man sie bei Gegenwart von citronensaurem Natron niederzuschlagen versuchen will. Die einzige Verbindung des Bleies, die ihre gewöhnlichen Eigenschaften beizubehalten scheint, ist die mit Schwefel.

Silber. Salpetersaures Silberoxyd bleibt fällbar. Die bei Gegenwart des citronensauren Natrons nicht fällbaren Silberverbindungen sind: phosphorsaures, oxalsaures, weinsteinsaures und citronensaures Silberoxyd. Ihre gewöhnliche Unlöslichkeit behalten die Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod.

Setzt man zu einer citronensaures Natron enthaltenden Flüssigkeit etwas Blausäure oder Cyankalium, so bringt salpetersaures Silberoxyd nicht einmal eine Trübung darin hervor, wenn man so viel hinzufügt, dass das citronensaure Natron zersetzt wird. Es ist dies eine Eigenthümlichkeit, die bei gerichtlich-chemischen Analysen wohl zu beachten sein dürfte.

Quecksilber. Mengt man Citronensäure mit einem Quecksilberoxydulsalze, und fügt Pottasche hinzu, so zersetzt sich das Quecksilberoxydul in metallisches Quecksilber, welches sich in kleinen Kügelchen ausscheidet, und in Oxyd, welches durch das citronensaure Kali in

Lösung gehalten wird. Quecksilberchlorür, Bromür und Jodür sind wie gewöhnlich fällbar. Das Sulphid und Jodid dieses Metalles werden aber nicht in ihrer Fällbarkeit beeinträchtigt. Nur das letztere zeigt eine gewisse Lölichkeit im citronensauren Natron, da bei einer hinlänglich verdünnten Lösung die scharlachrothe Farbe nicht erscheint. Das Oxyd und Carbonat werden in Lösung zurückgehalten.

Wismuth. Wismuthoxyd und kohlensaures Wismuthoxyd sind im fraglichen Falle nicht zu fällen. Das Chlorür ist nicht durch Wasser fällbar. Nur die Verbindungen des Wismuths mit Schwefel behalten fast alle ihre Eigenschaften.

Kupfer, Cadmium und Zinn. Die Oxyde und kohlensauren Salze dieser Metalle werden durch citronensaures Natron in Lösung gehalten. Die Schwefelverbindungen behalten ihre Unlöslichkeit, und sind, wie immer, fällbar.

Antimon. Die Gegenwart der Citronensäure verhindert die Präcipitation des Antimonchlorürs durch Wasser, hat aber keinen Einfluss auf die Fällbarkeit des Schwefelantimons.

Arsen. Man nimmt gewöhnlich an, dass der durch Schwefelwasserstoff in einer Lösung der arsenigen Säure hervorgebrachte gelbe Niederschlag ein charakteristisches Kennzeichen für dieselbe sei. Diese Eigenschaft verschwindet aber vollständig, wenn gleichzeitig Citronensäure oder citronensaures Natron in der Flüssigkeit enthalten ist. Das Schwefelarsen wird durch beide in Lösung gehalten. Auf Zusatz von etwas Salzsäure erscheint der Niederschlag augenblicklich.

Bei Gegenwart citronensaurer Alkalien geben Kupfersalze mit arseniger Säure keinen grünen und Silbersalze keinen gelben Niederschlag, und die unlöslichen Verbindungen der arsenigen Säure mit Kalk, Baryt und Blei werden in Lösung gehalten.

Ferner hat Spiller gefunden, dass das Arsensulphid in citronensaurer Natronlösung gelöst bleibt, während Zinn- und Antimonsulphid, wie immer, gefällt werden, Eigenschaften, die bei quantitativen Analysen mit Vortheil benutzt werden können.

Gold. Schwefelgold ist wie gewöhnlich fällbar, aber die Reaction des Zinnesquichlorürs auf Goldchlorid ist eine wesentlich veränderte; statt des Cassius'schen Purpurs erhält man einen schmutzig-grünen Niederschlag.

Platina. Schwefelplatina wird bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer gefällt, bei 800 R. scheidet es sich vollständig aus. Platinsalmiak lässt sich nur langsam und mit steigender Neigung zum Krystallisiren fallen.

Alle diese Beobachtungen zeigen zur Genüge, wie sehr die chemischen Reactionen durch die Gegenwart der Citronensäure verändert oder verhindert werden können. Diese interessante Eigenschaft kommt aber nicht ausschliesslich der Citronensäure zu; sie findet sich nach Spiller's Versuchen auch bei der Weinsteinsäure, Traubensäure und dem Traubenzucker.

Weinsteinsäure verhindert die Präcipitation der Kobaltsalze durch Pottasche, und hält als neutrales weinsteinsaures Salz das Schwefelblei und Schwefelmangan in Lösung zurück. Das Berlinerblau bildet sich in ihrer Gegenwart nicht, und die Fällung des Schwerspathes wird durch sie verzögert.

Traubensäure verursacht analoge Erscheinungen, namentlich in Bezug auf schwefelsauren Baryt.

Traubenzucker verhindert die Fällung des Schwefelmangans bei gewöhnlicher Temperatur, was Rohr- oder Milchzucker nicht bewirken können.

Zur Erklärung aller dieser eigenthümlichen Erscheinungen stellt Spiller folgende Theorie auf. Nach ihm besitzen die neutralen citronensauren Salze die Eigenschaft

1) sich mit andern Salzen zu einer neuen Classe von Salzen zu verbinden, die durch folgende Formel repräsentirt wird:

Die Schwefelsäure kann durch Kohlensäure, Chromsäure, Borsäure, Oxalsäure, oder auch durch 1 Aequivalent dreibasischer Phosphorsäure vertreten werden,

2) sich mit citronensauren Metalloxyden zu auflösliehen zweifach-citronensauren Salzen zu verbinden. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Janv. 1858. pag. 54 etc.*)

Hendess.

Vulpinsäure.

In *Cetraria vulpina* (*Lichen vulpinus* Linné), einer in Norwegen häufig gesammelten Flechte, wo sie mit Krähenaugen vermenget als Wolfsgift benutzt wird, ist eine Säure, die Vulpinsäure, enthalten, deren Eigenschaften von Möller und Strecker gemeinschaftlich studirt wurden. Zur