Eine Reaction auf Citronensäure.

Von

A. Sabanin und Prof. N. Laskowsky.

Sarandinaki*) zeigte zuerst, dass beim Erhitzen des Triäthyläthers der Citronensäure in zugeschmolzenen Röhren auf 110° sich ein dunkelgrünes Pulver bildet; diese Beobachtung wurde später von Kämmerer**) bestätigt. In einer in russischer Sprache erschienenen Dissertation wies Sarandinaki auch darauf hin, dass eine wässrige Auflösung von citronensaurem Ammoniak beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren und späterem Abdampfen einen ähnlichen blaugrünen Körper liefert und glaubte, dass dieses Verhalten der Citronensäure möglicher Weise als empfindliche Reaction zur qualitativen Bestimmung dieser Säure benutzt werden könnte. Näheres über die Empfindlichkeit der Reaction, sowie über die Benutzung derselben gab Sarandinaki nicht an. Eine Arbeit über die optischen Eigenschaften grüngefärbter organischer Substanzen brachte uns auf die Sarandinaki'sche Reaction und liess uns die Anwendbarkeit derselben prüfen.

Erwärmt man in zugeschmolzenen Röhren Citronensäure bei 120° mit einem Ueberschuss von gewöhnlichem Ammoniak; am besten erwies sich das Verhältniss von 5 g Citronensäure auf 30 cc Ammoniak, so nimmt der Inhalt der Röhre nach 6 Stunden eine gelbliche Färbung an und es schwimmen in der Lösung kleine Krystalle,***) giesst man nach dem Abkühlen den Inhalt der Röhre in eine Abdampfschale, so färbt sich derselbe nach einigen Stunden blau, die Krystalle verschwinden und die Intensität der Farbe nimmt fortwährend zu; nach tagelangem Stehen geht die blaue Färbung ins grüne über, später ins schmutzig grüne und endlich verfärbt sich die Lösung ganz. Die grüne Lösung erscheint bei durchfallendem Lichte blau, die blaue ganz dunkelblau. Bei Lichtabschluss tritt die Blaufärbung nur sehr langsam ein. Bei Abschluss der Luft, z. B. unter einer Kohlensäureatmosphäre, bleibt die gelbliche Lösung unverändert. Wird das Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren sehr lange fort-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 1872 p. 1100.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 1875 p. 736.

***) Die Krystalle werden nicht immer gebildet und sind nur in geringer Quantität vorhanden.

gesetzt, oder die Temperatur auf 150° erhöht, oder auch die doppelte Menge von Citronensäure auf dieselbe Quantität Ammoniak (10 g auf 30 cc) genommen, so erhält man gleich das grüne Product. Bei schwachem Luftzutritt, z. B. in der geöffneten Röhre, bleibt die gelbliche Flüssigkeit auch bei tagelangem Stehen unverändert. Wird nach dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren die gebildete gelbliche Flüssigkeit auf das Wasserbad gestellt, so färbt sie sich sehr schnell blau oder grün, nur ist die Färbung immer weniger intensiv und schmutziger, als beim einfachen Stehen an der Luft. Die Blau- oder Grünfärbung tritt überhaupt erst dann ein, wenn die Flüssigkeit neutral reagirt. Erwärmt man aber die gefärbte Flüssigkeit auf der Lampe bis zum Kochen, so tritt wieder eine Entwicklung von Ammoniak ein und bei längerem Kochen verfärbt sich die Flüssigkeit ganz. Wird in den zugeschmolzenen Röhren die Mischung von Citronensäure und wässerigem Ammoniak höher als auf 160° erwärmt, so tritt die Blau- oder Grünfärbung gar nicht ein. Beim Ansäuern der blauen Lösung mit verdünnter Essigsäure erscheint eine röthlich-violette Färbung, neutralisirt man die Säure, so tritt die ursprüngliche Färbung wieder ein. Das Isoliren des Farbstoffes ist uns bis jetzt nicht gelungen, derselbe ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol fast nicht und in Aether und Benzol unlöslich.

Wiederholte Versuche überzeugten uns von der Empfindlichkeit der beschriebenen Reaction, 10 mg Citronensäure mit 2 — 3 cc Ammoniak übergossen und in einem gewöhnlichen, möglichst kleinen Probirkölbehen zugeschmolzen, so dass über der Flüssigkeit nur ein sehr kleiner freier Raum blieb, gaben nach sechsständigem Erwärmen im Trockenschranke bei 110—120°, beim Stehen an der Luft in kleinen Abdampfschälchen immer intensiv blau oder grün gefärbte Producte. Mit 5 mg Citronensäure gelingt die Reaction nicht immer. Da Oxalsäure, Weinsäure und Aepfelsäure, wie bekannt, nie bei ähnlicher Behandlung gefärbte Producte geben, was wir übrigens noch experimentell prüften, so liess sich erwarten, dass das Vorhandensein dieser Säuren, dem Zustandekommen der beschriebenen Reaction auf Citronensäure nicht hinderlich sein würde; und wirklich trat die Reaction auch dann noch immer unfehlbar ein, wenn selbst die Menge der übrigen Säuren um 10 Mal die Menge der Citronensäure übertraf, nur mussten jedesmal nicht weniger als 10 mg Citronensäure angewandt werden. Beim Zugegensein von Weinsäure erhielten wir übrigens nur immer die grüne Färbung. Von denen der Citronensäure verwandten Säuren, gab ganz ähnliche, sogar noch reiner

gefärbte Producte die Aconitsäure, während bei der Itaconsäure die Reaction nicht eintrat.

Zur Erkennung der Citronensäure in Fruchtsäften lässt sich die angegebene Reaction auch gebrauchen, nur wird der einzuschlagende Weg bedeutend umständlicher, da frische Fruchtsäfte erst gereinigt und die Citronensäure in eine concentrirtere Form gebracht werden muss. Bedenkt man aber, dass die Reactionen auf Citronensäure im Gemenge mit anderen Fruchtsäuren überhaupt nicht sehr scharf, so zeigt sich auch hier der Werth des von uns vorgeschlagenen Verfahrens. Am besten gelang die Erkennung auf folgendem Wege: Der ausgepresste, mit etwa gleichem Volum Alkohol versetzte und nach mehreren Stunden von dem Niederschlag abfiltrirte Fruchtsaft wurde mit Bleiacetat im Ueberschuss behandelt, der gebildete Niederschlag gewaschen und mit Ammoniak im Ueberschuss übergossen, die Lösung bis zur Entfernung des Ammoniaks abgedampft, hierauf mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt, darauf das Schwefelblei abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt, zu der Lösung essigsaurer Baryt im Ueberschuss zugesetzt und der sich absetzende Niederschlag nebst überstehender Flüssigkeit gekocht, sobald er sich gesetzt, auf dem Filter gewaschen, dann mittelst Schwefelsäure zersetzt, die überstehende Flüssigkeit eingedampft und zuletzt mit einem Ueberschuss von Ammoniak übergossen in angegebener Weise in zugeschmolzenen Röhren erwärmt u. s. w. Man könnte freilich einwenden, dass ja schon beim Ueberführen der Citronensäure in das Barytsalz das von Kämmerer*) zur Erkennung der Citronensäure vorgeschlagene charakteristische Barytsalz sich bilde und so die weitere Prüfung auf Citronensäure ganz überflüssig werde. Leider fanden wir aber, dass die von Kämmerer vorgeschlagene Reaction nur dann gelingt, wenn man wirklich mit reiner Citronensäure oder ihren Salzen arbeitet; aus den Fruchtsäften gelang es uns nie das Salz $(C_6H_5O_7)_4Ba_6 + 7H_2O$ zu erhalten und bildete sich nur immer das weniger charakteristische nadel-förmige Salz $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 5H_2O$. Mittelst der von uns vorgeschlagenen Reaction wurde mit Leichtigkeit die Anwesenheit von Citronensäure in dem Saft der Apfelsine, der Krausbeere und der Johannisbeere nachgewiesen, trotz der Angabe Rochleder's fanden wir in den Aepfeln keine Citronensäure und zeigte weder unsere noch die anderen Reactionen auf Citronensäure die Anwesenheit derselben in den Aepfeln an. Jeden-

*) Diese Zeischrift 8, 298.

falls ist die vorgeschlagene Reaction nur der Citronensäure und Aconitssäure eigenthümlich und so charakteristisch, dass sie gewiss da angewandt werden kann, wo bei kleinen Mengen die anderen Reactionen auf Citronensäure zweifelhaft.

Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.

Von

Dr. Wilhelm v. Miller,

Privatdocent.

Der Fresenius-Will'sche Apparat zur indirecten Bestimmung der Kohlensäure wurde durch die Abänderung, welche Mohr daran angebracht hat, compendiöser und leichter und es können nun auch Kohlensäurebestimmungen auf feineren Wagen damit ausgeführt werden. Ein Uebelstand ist nur, dass wenn die Säure aus der Kugelpipette ausgeflossen ist, das Kölbchen leicht nach der Seite des Chlorcalciumrohres umkippt. Ueberdies hat der Apparat, wie auch der ursprüngliche Fresenius-Will'sche einen Kautschukstopfen oder Kork, der durch Wasseranziehung und -Abgabe die Resultate beeinträchtigt. In dieser letzteren Beziehung ist der Geissler'sche Apparat, der ganz aus Glas ist, besser, aber er ist sehr theuer, zerbrechlich und kann nicht vollständig zerlegt werden.

Ich habe diese Nachtheile zu vermindern gesucht, indem ich den nebenstehend, in Fig. 1 und 2 abgebildeten Apparat construirte.

Er hat zwar auch einen Kork, aber dieser steht nicht mit der Luft in Berührung. Die übrigen Theile desselben sind (bei d, e, f) eingeschliffen und können leicht auseinandergenommen und gereinigt werden.

Das Gefäß (A) für die Säure ist im Innern des Chlorcalciumrohres (B) und dadurch der Apparat sehr stabil geworden. In den unteren Theil des Chlorcalciumrohres ist ein dreifach durchlöcherter Kork (C) eingepasst. Durch die mittlere Oeffnung desselben geht die kleine Pipette, durch die seitlichen Durchbohrungen (in welche kleine Röhren gesteckt sind) entweicht die Kohlensäure in den Chlorcalciumraum.

Füllung des Apparates: Man schiebt die Pipette (A) in das umgekehrte Chlorcalciumrohr (B) ein und füllt nun dieses in üblicher Weise