

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Die Citronensäurefabrikation

[urn:nbn:at:at-ubi:2-6887](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-6887)

Die Citronensäurefabrikation.

Von

Dr. Hermann Rasch,
Königl. Gewerbeinspektor in Berlin.

I. Rohmaterial.

Die Citronensäure wird aus dem Saft der Früchte von einigen Citrusarten gewonnen. Ausser dem Fruchtsaft der echten Citrone (*Citrus medica*) findet in geringerem Maasse auch der Saft der Bergamotte (*Citrus Bergamia*) und von einigen anderen, namentlich indischen Citrusarten (*Citrus Limonum*) Verwendung. Kleine Mengen von Citronensäure werden seit einigen Jahren auch durch Gährung von Zucker mit einem von Wehmer entdeckten Schimmelpilz dargestellt (Wehmer, Beiträge zur Kenntniss einheimischer Pilze I, Hahn'sche Buchh. Hannover 1893). Der Citronensaft wird im Allgemeinen am Produktionsort durch Pressen der Früchte gewonnen und dann zur Abscheidung der Eiweisssubstanzen einer kurzen Gährung überlassen. Der so geklärte Saft, der im Liter etwa 45 bis 75 g Citronensäure enthält, kommt entweder ohne Weiteres in den Handel oder wird, für die Citronensäurefabrikation meistens, am Gewinnungsorte durch Kochen in offenen kupfernen Kesseln eingedampft. Für die Darstellung der Säure in Deutschland kommt hauptsächlich der auf 60 Citrometergrade = 1,25 spec. Gewicht eingedickte italienische Citronensaft in Betracht. Dieser Saft bildet einen Handelsartikel, über den regelmässige Preisnotirungen in den Handelsberichten veröffentlicht werden. Der Preis wird für 1 Pipe auf Basis von 64 Unzen Citronensäure in der Imperialgallone angegeben. Da 1 Pipe 108 Imperialgallonen (zu 4,536 l) oder 490 l enthält und da ferner 1 Unze = 28,35 g ist, so enthält die Pipe Saft obiger Konzentration 196 kg Citronensäure. Auf diese Menge bezieht sich also die handelsübliche Preisangabe. Der konzentrierte Bergamottesaft wird meistens auf Basis von 48 Unzen Citronensäure in der Imperialgallone gehandelt. An Stelle der Angaben in englischem Maass und Gewicht empfiehlt es sich, den Gehalt des

Saftes in Grammen Citronensäure im Liter anzugeben. Wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, entspricht der Saft mit 64 und 48 Unzen in der Imperialgallone einer Konzentration von 400 und 300 g Citronensäure im Liter.

Alle obigen Angaben beziehen sich auf die 3-basische mit einem Molekül Wasser krystallisierte Säure, also auf $C_6H_8O_7 + H_2O$, das Molekulargewicht der krystallisierten Säure ist mithin = 210.

Der dunkelbraune eingedampfte Citronensaft wurde früher nach dem spezifischen Gewicht oder auf Grund einer einfachen Titration gekauft. Verfälschungen durch Zusatz von Salzen (eingedampftes Seewasser) und Säuren (z. B. Schwefelsäure) waren daher häufig. Die jetzt handelsübliche Bestimmung der Citronensäure im Saft ist von Warington (Journ. Chem. Soc. 1875, S. 925) näher beschrieben. Sie gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des citronensauren Kalks. Es muss bei Ausführung der Bestimmung beachtet werden, dass der citronensaure Kalk nur in heissem Wasser schwer löslich ist, während er aus kalten Lösungen nicht ausfällt und auch von kaltem Wasser verhältnissmässig leicht wieder aufgelöst wird. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt:

15—20 ccm des nicht konzentrierten Saftes oder eine Menge, die 3 ccm des konzentrierten Saftes entspricht, werden genau mit reiner (etwa $\frac{1}{5}$ Normal-) Kalilauge neutralisirt. Die etwa 50 ccm betragende Lösung wird in einem Becherglase auf einer Asbestplatte zum Sieden erhitzt und mit einer zur Fällung sicher ausreichenden Menge von Chlorcalciumlösung versetzt. Die Masse wird dann in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase $\frac{1}{2}$ Stunde im schwachen Sieden erhalten. Der Niederschlag wird hierauf abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden auf dem Wasserbade auf 10—15 ccm eingedampft, zur Beseitigung einer etwa aufgetretenen geringen Acidität mit einem Tropfen ganz verdünnten Ammoniaks versetzt, durch ein zweites, sehr kleines Filter abfiltrirt, das Filter 5 bis 6 mal mit kleinen Mengen siedenden Wassers ausgewaschen. (Zur Kontrolle können Filtrat und Waschwasser noch ein drittes Mal eingedampft werden.) Die Niederschläge $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ werden mit den Filtern vorsichtig im Platintiegel verascht. Die Asche wird in $\frac{1}{5}$ Normal-salzsäure gelöst und mit Alkalilauge zurücktitrirt.

Die Methode liefert nur unrichtige Resultate, wenn in dem Citronensaft in Folge einer Verfälschung andere Säuren vorhanden sind, die schwer lösliche Calciumsalze bilden. Die Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure wird dadurch erkannt, dass schon in der kalten neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium ein Niederschlag gebildet wird. Die Gegenwart von Schwefelsäure, die durch Reduktion des gefällten

Gypses beim Veraschen Irrthümer hervorrufen kann, wird in dem mit Salzsäure versetzten Saft durch Chlorbaryum erkannt. Sind mehr als Spuren von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen vorhanden, so muss die Citronensäurebestimmung nach der von Creuse angegebenen Methode ausgeführt werden (Chemic. news 1872 S. 50):

20 ccm des nicht eingedampften oder 3 ccm des concentrirten Citronensaftes werden genau mit reiner (etwa $\frac{1}{5}$ Normal-) Kalilauge neutralisirt und sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20–30 ccm Alkohol von 63 % aufgenommen. Man filtrirt die Kaliumcitratlösung von den ungelösten Salzen (Kaliumsulfat etc.) ab und wäscht den Rückstand mit wenig 63 %-igem Alkohol aus. Zu der Lösung, die nöthigenfalls nochmals mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure oder verdünnten Ammoniaks neutralisirt wird, giebt man in geringem Ueberschuss eine neutrale alkoholische Lösung von Baryumacetat hinzu und versetzt noch mit dem doppelten Volumen von 95 %-igem Alkohol, rührt tüchtig um und lässt bis zum folgenden Tage stehen. Hierauf wird der Baryumcitratniederschlag $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$ abfiltrirt und mit 63 %-igem Alkohol ausgewaschen. In dem mit Filter veraschten Niederschlage wird das Baryum entweder durch Wägung als Baryumsulfat oder durch Lösen in $\frac{1}{5}$ Normalsalzsäure und Titiren mit Alkalilauge bestimmt.

II. Betriebskontrolle.

Wenn auch Phosphorsäure, Thonerde und Eisen aus den Citronensäurelaugen leichter als aus Weinsäurelaugen entfernt werden können, so müssen die Hilfsmaterialien doch zur Vermeidung von Citronensäureverlusten frei von diesen Substanzen sein. Kreide und Kalk sollen überdies möglichst frei von Magnesia sein, weil die Laugen sonst durch Magnesiumsulfat verunreinigt werden.

Die Citronensäurebestimmung in Laugen und Abwasser wird nach Analogie der Saftanalyse vorgenommen. Freie Schwefelsäure bestimmt man wie in Weinsäurelaugen.

III. Endprodukt.

Die Citronensäure findet in der Färberei und Druckerei als Beize und Reservage Verwendung, sodann aber namentlich für Genusszwecke zur Herstellung von Brausepulvern, Limonaden, Fruchtesenzen, Marmeladen, Bonbons u. s. w. Ihres angenehmen sauren Geschmacks wegen ist sie für letzteren Zweck besonders geeignet, und findet deshalb auch in der Küche vielfach Verwendung. Auch in der Medicin, als Mittel

gegen Skorbut, Gicht u. s. w., wird die Citronensäure wie der Citronensaft verwandt.

Da in der Festigkeit, mit der von der krystallisirten Citronensäure das Molekül Krystallwasser zurückgehalten wird, Verschiedenheiten vorkommen, ist eine Titration zwar von Werth aber nicht ausschlaggebend für die Reinheitsbestimmung der Säure. Die Unterscheidung und Trennung von der Weinsäure wird mit Hülfe des schwer löslichen Kaliumbitartrats nach den Weinsäurebestimmungsmethoden vorgenommen. Zur Erkennung und Bestimmung etwa vorhandener Oxalsäure dient die Unlöslichkeit des Calciumoxalats in kalten Lösungen, aus denen Calciumcitrat nicht ausfällt.

Besondere Beachtung verdient, da die Säure vorwiegend für Genußzwecke verwandt wird, ein etwaiger Bleigehalt der Säure (vergl. Warrington, Journ. Soc. Chem. Indust. 12, S. 97 und 222; Chem.-Ztg. 1893, S. 197). — Die Prüfung auf Reinheit erfolgt ebenso wie bei der Weinsäure.
