

von Sulhydrochinon ab, die in der Wärme in gelbes Sulhydrochinon übergehen. Ammoniumsulfhydrat erzeugt das letztere sofort.

Da man von den Pflanzen und Pflanzenteilen, die bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefern, annehmen kann, dass sie Chinasäure enthalten und man bei Untersuchung von Geheimmitteln nicht selten diese Reaktion erhält, so sind hier diejenigen Pflanzen und Pflanzenteile zusammengestellt, die bei besagter Behandlung Chinon liefern: Echte Chinarinden, *China nova urinamensis*, *Archostaphylus officinalis*, *Calluna vulgaris*, *Coffea Arabica*, *Cyclopia latifolia*, *Fraxinus excelsior*, *Galium Mollugo*, *Hedera Helix*, *Ilex Aquifolium*, *Ilex Paraguajensis*, *Ligustrum vulgare*, *Pyrola umbellata*, *Quercus Ilex*, *Quercus Robur*, *Rhododendron ferrugineum*, *Nemus campestris*, *Vaccinium Myrtillus*.

Citronensäure, (*Acidum citricum*) $3\text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$ oder $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, ist eine dreibasische organische Säure, die sich in freiem Zustande in reichlicher Menge in den Citronen findet, aber ebenfalls frei oder an Calcium, Kalium und Magnesium gebunden, in den Früchten und andern Theilen vieler anderer Pflanzen, in der Regel von Äpfelsäure und Weinsäure begleitet, vorkommt. — Sie krystallisiert in grossen, geruchlosen, wasserhellen Säulen mit 1 Mol. Krystall-Wasser; die Krystalle lösen sich schon in 0,75 Theilen kaltem Wasser, noch leichter in der Wärme, ferner in 1,5 Theilen Weingeist von 90 Proz., auch in wasser- oder weingeisthaltigem Äther und ebenso in weingeisthaltigem Chloroform. — Beim Erhitzen auf 100° beginnt sie zu schmelzen, bei 175° verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Aconitsäure, welche in verschiedenen Pflanzen, namentlich Aconitum- und Equisetum-Arten, fertig gebildet vorkommt. Beim weitem Erhitzen entweicht Kohlendioxyd und es hinterbleibt Itaconsäure, von der man drei isomere Modifikationen kennt. Beim Erhitzen an der Luft verkohlt die Citronensäure, jedoch ohne dabei einen Karamelgeruch zu verbreiten.

Verhalten der Citronensäure gegen Reagentien. — Weder die Lösung der freien Säure noch die des neutralen oder mit überschüssigem Ammoniak versetzten Ammoniumsalzes werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Calciumchlorid oder Kalkwasser gefällt (Unterschied von Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure); dagegen entsteht beim Erhitzen der klaren Mischung eine Trübung und beim Kochen sofort ein krystallinischer Niederschlag von Tricalciumcitrat. Dieses eigentümliche Verhalten der Citronensäure dient als Identitätsreaction für dieselbe und unterscheidet sie von der Äpfelsäure, deren Calciumsalz nur durch Zusatz von Weingeist ausgefällt werden kann. Das Calciumcitrat ist unlöslich in Kalilauge, schwer löslich in kaltem Wasser und Ammoniumsalzlösungen, leicht löslich in freien Säuren und in Cuprichlorid (Unterschied von Calciumtartrat). — Bleiacetat, das man im Überschuss zu einer weingeistigen Citronensäurelösung oder zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Citrates giebt, erzeugt einen weissen,

in Wasser fast, in Weingeist ganz unlöslichen Niederschlag, der sich in freier Citronensäure, sowie in neutralem Ammoniumcitrat und selbst in einer stark ammoniakalischen Lösung desselben löst (Bleimalat löst sich in der Lösung seiner Ammoniumverbindung nicht auf). — Die Gegenwart von Citronensäure verhindert die Fällung von Ferrioxyd und anderen Oxyden der Schwermetalle aus ihrer Lösung durch Alkali. — Die wässrige Lösung der freien Säure entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur Kaliumpermanganat langsam, die mit geschmolzenem Alkali übersättigte Säure in der Kälte sehr langsam, färbt sich jedoch beim Erwärmen oder Erhitzen bis zum Kochen grün (Unterschied von der Weinsäure, welche in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd entfärbt.) — Die mit Weingeist versetzte Lösung der freien Säure giebt mit Kaliumacetat keinen krystallinischen Niederschlag (Unterschied von Weinsäure, Traubensäure). — Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen findet keine Färbung statt, nur bei starkem Erhitzen färbt sich die Mischung gelb. Schon beim gelinden Erwärmen zersetzt sich die Säure unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. — Verdünnte Salpetersäure ist auch in der Kochhitze ohne Einwirkung, konzentrierte Salpetersäure oxydiert dieselbe zu Oxalsäure und Essigsäure, beim Kochen mit Brauneisen und verdünnter Schwefelsäure entsteht Ameisensäure und Kohlendioxyd.

Von den Salzen der Citronensäure, den Citraten, sind die der Alkalimetalle in Wasser sehr leicht löslich, das Kaliumsalz ist zerfliesslich; in starkem Weingeist sind die neutralen Salze schwer löslich. Die neutralen Citrate der Erdmetalle kommen in zweierlei Form vor, in amorphem und krystallinischem Zustande. Letztere entstehen aus den ersteren spontan bei längerer Aufbewahrung, rascher beim Erwärmen der Lösungen; sie sind in Wasser nur schwer oder nahezu unlöslich und lösen sich auch nicht in Weingeist. Die neutralen (Tri-) Citrate der Schwermetalle sind in Wasser meist unlöslich, aber leicht löslich in überschüssiger Citronensäure, sowie in Lösungen der Alkalicitrate (unter Bildung löslicher Doppelcitrate) und ferner besonders in einem Überschuss alkalischer Flüssigkeiten, einschliesslich Ammoniak. Auf dieser Thatsache beruht der Umstand, dass die Oxyde vieler Schwermetalle bei Gegenwart von Citronensäure an ihrer Fällung durch alkalische Substanzen verhindert werden.

Die Form, in welcher die Citronensäure behufs quantitativer Bestimmung aus ihren Lösungen ausgeschieden und zur Wage gebracht wird, ist das Tricalciumcitrat. Man fällt die neutralisierte Lösung mittelst Calciumchlorid und führt den ausgeschiedenen und anfangs amorphen Niederschlag durch längeres Kochen in den unlöslichen krystallinischen Zustand über. In gleicher Weise kann man auch als Baryumcitrat fällen, indem man die mit Kali neutralisierte Lösung im kochend heissen Zustande durch Baryumchlorid fällt und den ausgeschiedenen Nieder-

schlag mit Alkohol auswäscht. In beiden Fällen werden die gut ausgewaschenen Niederschläge bei 120° getrocknet und gewogen. Sie hinterbleiben bei dieser Temperatur in wasserfreiem Zustande und man rechnet das Tricalciumcitrat durch Multiplikation mit 0,66266 in Citronensäure-Anhydrid oder mit 0,8434 in krystallisierte Citronensäure um. Für das Baryumcitrat heisst der Multiplikator im ersten Falle 0,41825, und im zweiten Falle 0,53232. — Selbstverständlich müssen vor der Fällung alle diejenigen Substanzen aus der Lösung entfernt werden, die durch Calcium- oder Baryumsalze mit gefällt würden.

Vergiftung. Die freie Citronensäure ruft, wenn sie in Form einer konzentrierten Lösung in Mengen von 10 bis 20 g genossen wird, heftige Koliken hervor und kann sogar in grossen Mengen den Tod herbeiführen. Es müsste aber schon die Gegenwart recht erheblicher Mengen derselben oder ihrer Salze nachgewiesen werden können, um daraus auf eine geschehene Vergiftung schliessen zu können. Ihr Nachweis wird wohl nur in den Fällen verlangt werden, wenn schon andere Anzeichen für eine von ihr herrührende Intoxikation vorhanden sind. Vorkommenden Falls würde man den Mageninhalt, Contenta, Erbrochenes mit Weingeist ausziehen, den auf ein geringes Volumen eingeengten Auszug mit Wasser verdünnen und filtrieren und in dem durch Abdampfen abermals konzentrierten Filtrate die Citronensäure an Baryum binden, indem man mit einer gewogenen Menge von Baryumkarbonat eintrocknet und den Rückstand bis zum konstanten Gewicht auf 120° erwärmt. Die Gewichtszunahme des verwendeten Baryumkarbonats, mit 2,12 multipliziert, giebt das Gewicht der krystallisierten Citronensäure. Will man ein Corpus delicti beifügen, so setzt man eine dem Baryumkarbonat äquivalente Menge verdünnte Schwefelsäure zu dem Rückstand und verdampft das Filtrat langsam bei einer Temperatur von 40°, wobei man die Säure in gut ausgebildeten Krystallen erhält.

Die Citronensäure ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet und bis jetzt in folgenden Pflanzen nachgewiesen:*)

Aconitum Lycoctonum,	Convallaria majalis,
Allium Cepa (Zwiebel),	Convallaria multiflora,
Asarum Europaeum (Wzl.),	Crataegus Aria (Fr.),
Asperula odorata,	Dahlia pinnata (Knollen),
Beta (Runkelrübe),	Evonymus Europaeus (Samen-
Calluna vulgaris (Salisb.),	kapseln),
Capsicum annuum (Fr.),	Fragaria vesca (Fr.),
Citrus medica (Fr.),	Galium Aparine,
Citrus aurantium (Fr.),	Galium verum,
Clematis flammula (Splint),	Helianthus tuberosus (Knollen),
Coffea Arabica (Kaffeebohnen),	Isatis tinctoria,

*) Wo der Pflanzenteil nicht bemerkt ist, ist die Citronensäure im Kraut oder den Blättern enthalten. Fr. Abkürzung für Frucht, Wzl. für Wurzel.

Juglans regia (grüne Fruchtschalen),	Rubia tinctorum (Wzl.),
Ledum palustre,	Rubus Idaeus (Fr.),
Nicotiana Tabacum,	Rubus Chamaemorus (Fr.),
Physalis Alkekengi (Fr.),	Sambucus racemosa (Fr.),
Pinus sylvestris (Blätter),	Solanum dulcamara (Fr.),
Prunus Cerasus (Fr.),	Solanum lycopersicum (Fr.),
Prunus Padus (Fr.),	Sorbus Aucuparia (Fr.),
Quercus (Eichelfrüchte),	Tamarindus Indica (Fr.),
Ribes Grossularia (Fr.),	Vaccinium Myrtillus (Fr.),
Ribes rubrum (Fr.),	Vaccinium Oxycoccos (Fr.),
Richardsonia scabra St. Hil. (Wzl.),	Vaccinium Vitis Idaea (Fr.),
Rosa canina (Fr.),	Vitis sylvestris Smel (Fr.),
	Vitis vinifera (Frühlingsaft).

Handelssorten der Citronensäure. Die Citronensäure kommt im Handel in sehr reinem Zustande vor, doch findet man auch häufig solche, die mit Schwefelsäure, Calciumsulfat, Magnesium, Kupfer und Blei verunreinigt oder sogar mit Weinsäure verfälscht ist; auch sind schon Verwechslungen mit Oxalsäure vorgekommen. Die reine Säure bildet grosse, farblose, durchscheinende, bei gelinder Wärme verwitternde Krystalle (eine hygroskopische Säure ist in der Regel schwefelsäurehaltig). Dieselbe muss in Wasser klar löslich sein und damit eine farblose Lösung geben. Eine nicht hinreichend reine Säure löst sich in der Regel nicht ganz klar und die Lösung hat einen Stich ins Gelbliche. Zur Prüfung auf die sonstige Reinheit verwendet man eine 10 proz. Lösung und versetzt einen Teil derselben mit etwas Baryumnitrat, einen andern mit etwas Ammoniumoxalat; in beiden Fällen darf nur ganz schwache Opalescenz eintreten, wenn die Säure nicht mehr als die kaum zu umgehenden Spuren von Schwefelsäure und Calcium enthält. — Auf einen etwaigen Blei- oder Kupfergehalt prüft man zweckmässig in der Weise, dass man die zu einem Pulver zerriebene Säure mit Schwefelwasserstoffwasser übergiesst, wobei keine dunkle Färbung auftreten darf. — Um zu sehen, ob eine vorliegende Citronensäure frei von Weinsäure ist, setzt man einige Tropfen der wässrigen Säurelösung (1=3) zu einer weingeistigen Kaliumacetatlösung, in welcher bei Gegenwart von Weinsäure ein krystallinischer Niederschlag von Weinstein entsteht. Um hierbei Täuschungen aus dem Wege zu gehen, wählt man nach Vulpinus die spirituöse Kaliumacetatlösung zu 5 Proz. und tröpfelt zu 2 *cem* dieser Lösung nach und nach 1 *cem* der wässrigen Citronensäurelösung. Die ersten Tropfen der einfallenden Säurelösung rufen eine starke Ausfällung von Kaliumcitrat hervor, die aber bei weiterem Zusatz vollkommen und in dem Masse verschwindet, als die Mischung wässriger und damit für Kaliumcitrat lösungsfähiger wird. Ist ein ganzer *cem* der Säurelösung zugegeben, so resultiert bei reiner Citronensäure eine absolut klare Mischung, während bei einem Gehalt von 2 Proz. Weinsäure sofort, bei 1½ Proz. nach einer Minute kräftigen Schüttelns starke