
Die Citronensäure Und Ihre Derivate (German Edition)

Hallerbach Wilhelm

Title: Die Citronensäure Und Ihre Derivate (German Edition)

Author: Hallerbach Wilhelm

This is an exact replica of a book. The book reprint was manually improved by a team of professionals, as opposed to automatic/OCR processes used by some companies. However, the book may still have imperfections such as missing pages, poor pictures, errant marks, etc. that were a part of the original text. We appreciate your understanding of the imperfections which can not be improved, and hope you will enjoy reading this book.





CHEMICAL
LIBRARY

TP
248
.C6
H19

Die Citronensäure und ihre Derivate

Von

Wilhelm Hallerbach

Uerdingen am Rhein



Berlin
Verlag von Julius Springer
1911

Copyright 1911 by Julius Springer in Berlin.

© 2-18-27 H. H. II.

Chemistry Library
Prof. H. H. Willard
11-18-1926

Vorwort.

Das vorliegende Werk hat den Zweck, die einen wichtigen Handelsartikel bildende Citronensäure monographisch zu behandeln. Es war das Bestreben des Verfassers, das in Handbüchern und Zeitschriften wissenschaftlichen und technischen Inhalts zerstreute Material zu sammeln, zu sichten und übersichtlich zu ordnen, und so einen Leitfaden zu schaffen, mit dessen Hilfe man sich über diesen Gegenstand zu orientieren vermag. Daß das Buch für Wissenschaft und Technik ein brauchbares Hilfsmittel sein möge, ist der aufrichtige Wunsch des

Verfassers.

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung | 1 |
| Citrusarten | 1 |
| Fruchtschalenöle | 5 |
| Statistisches | 9 |
| 2. Vorkommen | 11 |
| Verschiedene Vorkommen | 11 |
| Vorkommen in Fruchtsäften | 12 |
| Citronensaft | 15 |
| 3. Darstellung | 21 |
| Darstellung aus Citronensaft | 21 |
| Darstellung durch Gärung | 24 |
| Synthetische Darstellung | 31 |
| 4. Eigenschaften | 34 |
| Zusammensetzung | 34 |
| Eigenschaften | 36 |
| Umwandlungen | 40 |
| 5. Analyse | 48 |
| Nachweis | 48 |
| Prüfung | 51 |
| Bestimmung | 56 |
| 6. Anwendungen | 64 |
| Anwendungen in der Kattundruckerei | 65 |
| Verwendungen in der Medizin | 67 |
| Verwendungen in der Analyse | 71 |
| Verschiedene Anwendungen | 73 |
| 7. Derivate | 74 |
| Allgemeines | 74 |
| Citrate | 79 |
| Ester | 87 |
| Nachträge | 97 |

1. Einleitung.

Die Citronensäure (*Acidum citricum*) hat ihren Namen bekanntlich von *Citrus*, einer Pflanzengattung der Rutaceen, in deren Früchten sie hauptsächlich vorkommt. Die *Citrus*arten sind immergrüne Bäume des wärmeren Asiens, auch im südlichen Europa und bei uns in Warmhäusern (Orangerien) kultiviert. Die wichtigsten Kulturarten derselben sind: *Citrus aurantium* Risso, mit süßen dünnchaligen Früchten (Orangen oder Apfelsinen); *Citrus bigaradia* Risso, mit bitteren oder saueren Früchten (Pomeranzen); *Citrus bergamea* Risso, mit säuerlichen, angenehm riechenden Früchten (Bergamotten); *Citrus limetta* Risso, mit blaßgelben, säuerlich süßen Früchten (Limetten); *Citrus pomellos* Risso, mit großen, süßen, aber wenig schmackhaften Früchten; *Citrus lumia* Risso, Früchte den Limonen ähnlich, aber süß (Lumien); *Citrus limonum* Risso, mit eiförmigen, gelben, sauren Früchten (Limonen oder Citronen); *Citrus medica* Risso, (Cedratbaum) mit dickschaligen, säuerlichen Früchten ¹⁾.

Die *Citrus*arten sind oft dornige Bäume oder Sträucher mit immergrünen, abwechselnden, lederartigen, einfachen, durchscheinend punktierten Blättern, gegen die Blattspreite abgegliedertem, häufig geflügeltem Blattstiel, weißen, sehr wohlriechenden, einzeln oder in achselständigen Doldentrauben stehenden Blüten, fleischigen, drüsigen Blumenblättern und fleischiger, vielfächeriger Beere, die mit einem von Saft strotzenden, zelligen Mus erfüllt und mit einer meist gelben, fleischigen, ölreichen, nach innen lederartigen oder pelzigen Sohale bedeckt ist. Die wenigen Arten sind im nördlichen Ostindien, Kochinchina und zum Teil im südlichen

¹⁾ Risso, *Histoire naturelle et culture des Orangers*, Paris 1818 u. 1872.

China heimisch und werden in zahlreichen Varietäten in allen wärmeren Klimaten gebaut.

Den Alten waren die Citrusarten in ihrer besten Zeit unbekannt. Erst durch die Kriegszüge Alexanders erfuhren die Griechen von einem Wunderbaume mit goldenen Früchten in Persien und Medien. Diese medischen Äpfel erschienen nach Gründung der griechischen Königreiche in Vorderasien auf dem europäischen Markte und wurden den Hesperidenäpfeln verglichen, unter welchen letzteren aber schwerlich die Citrusfrüchte zu verstehen sind. Die angebliche Eigenschaft medischer Äpfel, Ungeziefer abzuwehren, verschaffte ihnen den Namen Citrus, *Malum citreum*. Denn als Kedros werden die duftenden, unzerstörbaren Coniferenhölzer bezeichnet, welche selbst den Würmern widerstanden und die Kleider vor denselben bewahrte, und der zu gleichem Zwecke benutzte Apfel galt nun als Frucht des Kedrosbaumes.

Plinius erzählt von vergeblichen Versuchen, lebende Pflanzen in Kübeln nach Europa zu bringen, sie starben ab, oder setzten wenigstens keine Früchte an. Ein oder anderthalb Jahrhundert nach Plinius muß aber der Baum schon ein wirklicher Schmuck der Villen und Gärten begünstigter Landschaften gewesen sein. Florentinus beschreibt im dritten Jahrhundert die Kultur der *Kitreai* ganz in der Art der noch heute in Oberitalien gebräuchlichen. Nach Palladius, viertes Jahrhundert, wuchsen Citrusbäume auf Sardinien und bei Neapel im Winter und Sommer unter freiem Himmel. Der medische Apfel der Alten, welcher zuerst bekannt geworden war, war aber nicht die Citrone, sondern die Frucht des Cedratbaumes, welcher sich in der persischen Provinz Gilan, einem Teil des alten Medien findet. Sie kam zur Zeit der ersten römischen Kaiser nach Italien¹⁾.

Unsere Citrone, die *Limone* des Südens heißt so, nach dem arabischen *li mun*, welches aus dem Persischen, indirekt aus dem Indischen stammt. Damit ist die Herkunft der Citrone angegeben. Im zehnten Jahrhundert kam sie nach Ägypten und Palästina und wir wissen, daß sie um 1240 in Europa noch nicht wuchs. Kreuzfahrer oder Handelsleute der italienischen Seestädte oder die Araber brachten die Citrone zuerst nach Europa und ihr stark saurer Saft diente hier wie im Orient bald als beliebte wie belebende Beigabe zu vielen Speisen und gab mit dem zu gleicher

¹⁾ Meyers Konv.-Lex.

Zeit bekannt werdenden Zucker die vielbeehrte Limonata ab. Auch die Pomeranzen kamen um diese Zeit durch Araber oder Kreuzfahrer nach Europa. Aus Indien hatte man sie im zehnten Jahrhundert nach Persien gebracht wo sie narang genannt wurde. Die Araber nannten sie narang und daraus wurde byzantinisch nerantzion. Schon in Westasien hatte die Frucht viel von dem süßen Duft und der schönen Farbe verloren, welche sie einst in Indien besaß, und bei dem weiten Übergang nach Europa verblich sie noch mehr. Aber trotzdem entstand der französische Name Orange, nach dem hinspielenden Begriff or, aurum Gold.

Die Apfelsine, italienisch portogallo, enthält ebenfalls in ihrem Namen ihre Geschichte. Sie kam erst nach Ausbreitung der portugiesischen Schiffahrt aus dem südlichen China im sechszehnten Jahrhundert nach Europa. Von Lissabon gelangte sie bald nach Rom und verbreitete sich an den Küsten des mittelländischen Meeres bis tief nach Westasien hinein. Selbst die Kurden nennen sie portoghal. Auch nach Amerika brachten Portugiesen und Spanier den Baum, der in den tropischen Gegenden der Neuen Welt wunderbar gedieh. Die Bergamotte ist erst seit 200 Jahren und die sogenannte Mandarinorange erst seit 100 Jahren in Europa bekannt.

Die meiste Citronensäure enthalten die Früchte von Citrus limonum, die Citronen, deren Hauptproduktionsland die Insel Sizilien ist. Der Citronenbaum ist ein 3—5 m hoher Baum mit bewehrten oder unbewehrten, violetten, jüngeren Zweigen, oblongen, zugespitzten, kerbig gesägten Blättern, ungeflügelten Blattstielen, wenig wohlriechenden, außen roten Blüten und oblonger oder ovaler, oben oder an beiden Enden zitzenwarziger, gelber, drüsiger, etwa 6 cm langer, zehnbiszwölfächeriger Frucht mit sehr saurem Fleisch und dünner, unebener Schale, stammt aus dem nördlichen Ostindien und findet sich in den Mittelmeerländern, Westindien und Südasiens in mehreren Varietäten kultiviert und verwildert. Die vor ihrer völligen Reife abgenommene Frucht ist die Citrone unseres Handels, die im Süden Limone genannt wird. Der Baum blüht das ganze Jahr hindurch und trägt daher oft gleichzeitig Blüten, grüne und gelbe Früchte. Die erste Ernte fällt von Ende Juli bis Mitte September, die zweite in den November, die dritte in den Januar. Die Citronengärten in Oberitalien sind eine Art Kalthäuser, die Bäume stehen an hohen Mauern

und zwischen ihnen sind Pfeiler errichtet, so daß die ganze Pflanzung im Winter mit Brettern eingedacht werden kann. Erst im Neapolitanischen und in Sizilien gleichen die Citronengärten unseren Obstgärten. Es dürfte von Interesse sein zu erfahren, daß die berühmte sizilianische Citrone auf einem bitteren oder Sevillaorangenbaum wächst, da sich der eigentliche Citronenbaum als nicht genügend widerstandsfähig erwiesen hat, und infolgedessen kaum noch in dortiger Gegend anzutreffen ist¹⁾.

Es ist bekannt, daß die Citronen und Orangen Siziliens, die sogenannten Agrumi, immer neue Konkurrenten auf dem Markte finden, was eine schwere Krisis in jenen Landwirtschaften verursacht. Es muß übrigens seltsam erscheinen, daß in dem größten Citronenlande der Welt keine Citronensäure fabriziert wird²⁾. Der italienische Konsum, etwa 100 t im Jahre, wird fast ausschließlich durch Einfuhr aus England und Deutschland gedeckt. Deutschland ist daran mit etwa 60 t beteiligt. Die italienische Regierung hat vor einigen Jahren einen Preis von 200 000 L. für diejenigen ausgeworfen, welche in Italien eine Citronensäurefabrik errichten werden³⁾. Die Frage, ob die Citronensäureindustrie in Süditalien möglich ist, ist zwar ziemlich alt, konnte aber bis jetzt keine zufriedenstellende Antwort finden.

Die Interessen, welche mit der genannten Preisausschreibung berücksichtigt werden, sind allerdings nicht diejenigen der Konsumenten, sondern die der Produzenten. Die Exporteure, welche Citronensaft oder Citronenkalk an die auswärtigen Fabrikanten verkaufen, sind gut organisiert, so daß die Produzenten für den Verkauf ihrer Produkte ganz von ihnen abhängen. Die Errichtung einer italienischen Citronensäurefabrik würde nach Ansicht der Regierung die Verhältnisse der Produzenten bedeutend verbessern, indem der Citronensaft direkt an diese Fabrik verkauft werden könnte. Ob aber eine solche blühen würde, ist fraglich, da sie ohne Zweifel einen schweren Kampf mit den organisierten ausländischen Fabriken bestehen müßte. Die größeren Kosten für Kohlen würden außerdem den Wettbewerb für die italienische Fabrik weiter erschweren.

Man hat den Vorschlag gemacht, einen Einfuhrzoll für Citronensäure und einen Ausfuhrzoll für Citronensaft auszusetzen.

¹⁾ Chem. Ztg. 1907, 733.

²⁾ Abgesehen von kleineren Mengen.

³⁾ Chem. Ztg. 1908, 640.

In diesem Falle ist es aber sehr wahrscheinlich, daß der größte Schlag die Citronenproduzenten selbst treffen würde. Die Handelskammer von Palermo hat auch den Vorschlag gemacht, ein obligatorisches Konsortium, wie für den Schwefel, zu gründen. Die Schwierigkeiten würden aber zu groß sein, da es mit einem so leicht zersetzbaaren Material ganz unmöglich wäre, Vorräte anzusammeln. Das einzige für die Produzenten wirksame Mittel dürfte die Gründung einer großen Genossenschaft sein, welche selbst Citronensäure fabriziert.

Citronenöl oder Limonöl nennt man ein ätherisches Öl, welches aus Citronenschalen durch Pressen, seltener durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es ist hellgelb, bisweilen grünlich, dünnflüssig, anfangs trübe, riecht angenehm nach Citronen, schmeckt aromatisch bitterlich und hat die Dichte 0,85. Es löst sich in zehn Teilen Weingeist von 0,85 d, sehr wenig in Wasser und mischt sich mit Fetten und ätherischen Ölen. Das gepreßte Öl klärt sich beim Stehen unter Bildung eines Bodensatzes und wird auch beim Schütteln mit Magnesia klar. Das destillierte Öl ist farblos und klar, bildet keinen Bodensatz, riecht aber weniger angenehm. An der Luft verändert sich das Öl sehr leicht und nimmt einen terpentinartigen Geruch an. Eine Lösung von Citronenöl in Weingeist bilden den Citronenextrakt. Man benutzt Citronenöl zu Parfüms, Likören und Konfitüren, und kann es auch als Ersatz der Citronenschale in der Küche verwenden, muß sich aber vor verharztem Öl hüten.

Die Fruchtschalenoile verlieren beim Erwärmen einen Teil ihres Wohlgeruches, es werden daher die feinsten Qualitäten nicht durch Destillation, sondern auf mechanischem Wege gewonnen. In Sizilien schneidet man die Fruchtschalen in zwei bis drei Längsstreifen vom Fleische ab, drückt diese Streifen durch Konvexspannung mit der Hand so, daß die Ölzellen zerplatzen und ihren Inhalt ausspritzen lassen. Das Öl wird in einem mit der anderen Hand gehaltenem Schwamme aufgefangen. Hat der Schwamm sich vollgesogen, so preßt der Arbeiter ihn kräftig und läßt die Flüssigkeit in ein irdenes Gefäß fließen in welchem das Öl von dem gleichzeitig ausgedrückten Saft sich scheidet. Diese primitive Art der Fabrikation liefert die im Handel am höchsten geschätzten Öle, sie werden als handgepreßte Öle oder *Essences préparées à l'éponge* bezeichnet. Zur Gewinnung von 1 kg Öl sind über tausend Früchte erforderlich. Die verbleibenden Rückstände