

## ZUM THERMISCHEN VERHALTEN VON ZITRONENSÄURE

*K. Heide\**, *Th. Lehmann\*\** und *H. Utschick\*\*\**

\*FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA, SEKTION CHEMIE WB GLASCHEMIE

\*\*FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA, SEKTION PHYSIK

\*\*\*MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE, SEKTION CHEMIE,  
WB TECHNISCHE CHEMIE, G.D.R.

(Eingegangen am 10. Januar, 1989)

By means of the thermomicroscopy was demonstrated that the discrepancy between the experimental DSC- and TG-data on the decomposition of citric acid in the literature can be explained in terms of superimposing reactions (melting, decomposition, immiscibility, and crystallization), which have different reaction rates. The thermomicroscopy is especially useful explaining such kind of reactions. The thermal behaviour of citric acid can be used as a "model reaction" in technology.

Zitronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-trikarbonsäure) ist durch ihr Vorkommen in der Natur, ihre hohe physiologische Bedeutung und ihre verbreitete Anwendung in der Lebensmittelchemie eine gut bekannte Verbindung. Nach ihrer ersten Synthese durch Scheele im Jahre 1784 wurde ihr chemisches Verhalten in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht. Sie ist eine gut kristallisierende Verbindung, die unter den üblichen technologischen Bindungen als Monohydrat ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) in pseudorhombisch bipyramidalem bzw. kurzprismatischem Habitus [1] anfällt, (Kristallklasse: rhombisch-disphenoidisch  $P2_12_12_1$  Abb. 1). Unter bestimmten Synthesebedingungen (z. B. Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung) kann aber auch ein wasserfreies Produkt erhalten werden (Kristallklasse: monoklin prismatisch,  $P2_1/a$  [2]). Beide Formen sind ineinander überführbar. Das Monohydrat verwittert in trockener Atmosphäre bei Zimmertemperatur und verliert dabei Kristallwasser, das in feuchter Atmosphäre wieder aufgenommen wird.

In der Literatur wird Zitronensäure durch den Schmelzpunkt der wasserfreien Form bei 152–153,5° charakterisiert. Demgegenüber sind die Angaben über das Verhalten bis zum Schmelzpunkt widersprüchlich [3–7].

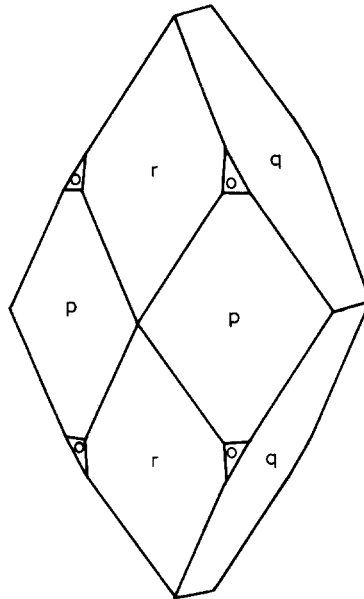


Abb. 1 Trichter und Habitus von Zitronensäure Monohydrat nach [1]

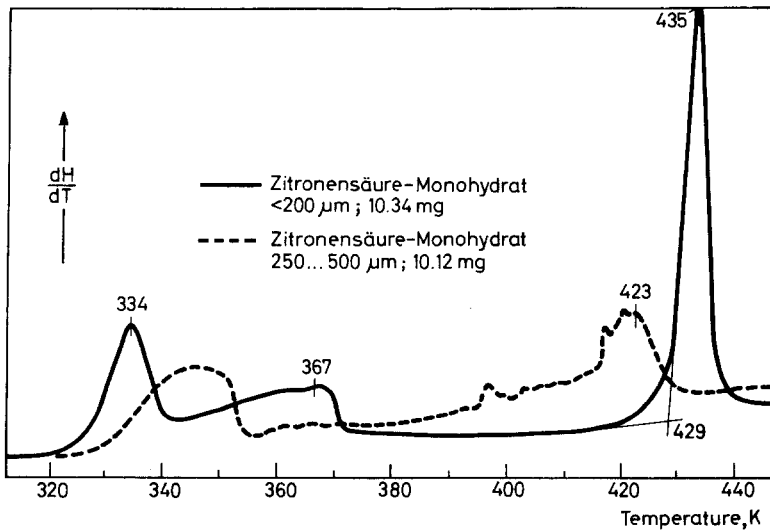


Abb. 2 DSC-Kurven von der thermischen Analyse von Zitronensäuremonohydrat [8]

Dies war der Grund, daß in einer früheren Arbeit [8] mit den Mitteln des modernen Instrumentariums der thermischen Analyse versucht wurde, die Ursachen für diese widersprüchlichen Angaben zu bestimmen.

Aus den DTA-, TG- und insbesondere den DSC-Messungen ergab sich, daß sich im Temperaturbereich zwischen 46 und 100° offensichtlich drei Vorgänge überlagern bzw. parallel ablaufen können: das Schmelzen des Monohydrates, das Verdampfen des Wassers aus der Monohydratschmelze und die Kristallisation der wasserfreien Phase. Aus dieser Überlagerung ergibt sich je nach Analysenbedingungen eine mehr oder weniger charakteristische Kurve bei entsprechenden thermoanalytischen Untersuchungen. Wie aus Abb. 2 zu sehen ist, lassen sich aus den DSC-Messungen nicht unmittelbar Hinweise über die ablaufenden Reaktionen ableiten, da die endotherme Wasserverdampfung mehr oder weniger stark von der exothermen Kristallisation der wasserfreien Phase überlagert wird.

Die sich hieraus ergebenden Probleme für die Bestimmung kalorischer Größen nur aus einer einzigen DSC-Messung sind in [8] eingehender diskutiert.

### **Meßmethodische Grundlagen**

Der Umbildungsvorgang der Zitronensäure wurde unter verschiedenen Analysenbedingungen mit Hilfe der Heizkammer SMH 400 (CZ Jena) polarisationsoptisch in seinen Teilschritten untersucht. Durch eine entsprechende photographische Dokumentation konnte die Komplexität des Umbildungsvorganges verdeutlicht werden.

Die Heizkammer 400° kann wie ein wechselbarer Objektisch an das Mikroval-Stativ in Verbindung mit einem Amplival pol u (VEB CZ Jena) angesetzt werden. Die Aufheizung erfolgt mit einer auf einer Quarzplatte aufgedampften Widerstandsschicht. Für die Temperaturmessung und Regelung wird eine Eisen-Konstantan-Thermoelement eingesetzt, daß durch Standardsubstanzen (ICTA Temperaturstandards) hinsichtlich der Meßgenauigkeit geeicht wurde. Als Objektträger finden Scheiben aus SK2-Glas Verwendung. Durch Einsatz einer zweiten Scheibe als Deckplatte und die Verwendung von Siliconöl oder Wasser als Immersions- und Reaktionsmedium konnten sehr verschiedene Wasserdampfpartialdrucke erzeugt werden. Die Beobachtung erfolgte bei gekreuzten Polarisatoren und Verwendung geeigneter Kompensatoren.

### Untersuchungsergebnisse

Besonders deutlich sind die Umbildungsprozesse bei der Analyse von Monohydratkristallen im Gleichgewicht mit einer wässrigen Lösung zu erkennen. Aus den Bildfolgen der Abb. 3, 4, 5, 6, ist zu erkennen, wie sich mit steigender Temperatur die Ausgangskristalle durch Lösung abrunden. Parallel zu diesem Lösungsvorgang erfolgt die Bildung der Kristalle von wasserfreier Zitronensäure, zum Teil in pseudohexagonalem Habitus. Kühlt man diese Lösung wieder ab, setzt wieder das Wachstum der rhombischen Monohydratphase ein, ohne daß dadurch die Ausbildung der wasserfreien Phase beeinträchtigt wird. Der Kristallisationspunkt bzw. Schmelzpunkt für das Monohydrat liegt in der gesättigten wässrigen Lösung bei  $49,5^\circ$ .

Bei erneuter Temperaturerhöhung lösen sich auch die wasserfreien Zitronensäurekristalle kongruent in der wässrigen Lösung (Abb. 7). Gleichzeitig steigt der Dampfdruck der Lösung so stark an, daß Wasserdampfblasen entstehen (Abb. 8, 9, 10, 11).

Die wässrige Zitronensäureschmelze ist jedoch nur unter einem entsprechend hohen Wasserdampfdruck stabil. Bei vermindertem Druck, z. B. in einem offenen System, führt die Wasserverdampfung parallel zu der Lösung der Kristallphasen zu einer flüssig-flüssig Entmischung (Abb. 12). Hierbei kann wieder das Löslichkeits-

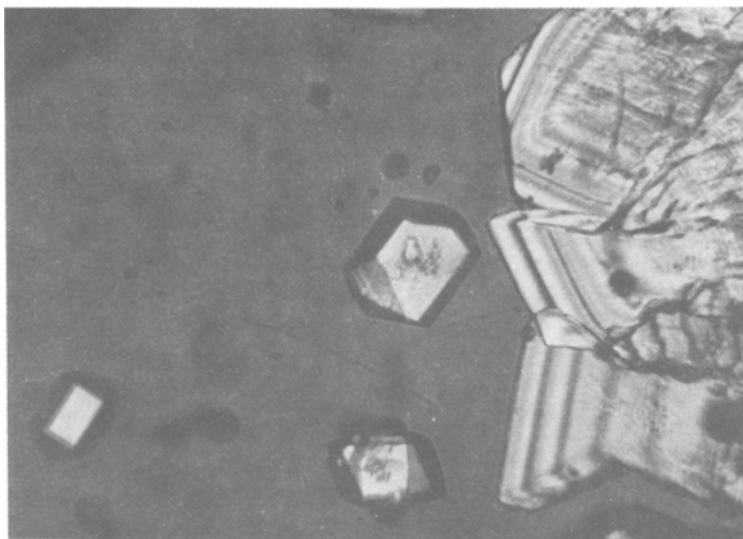
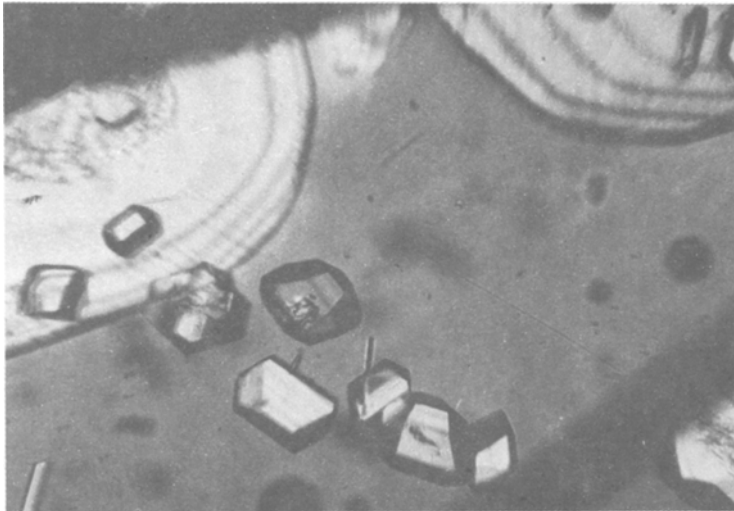
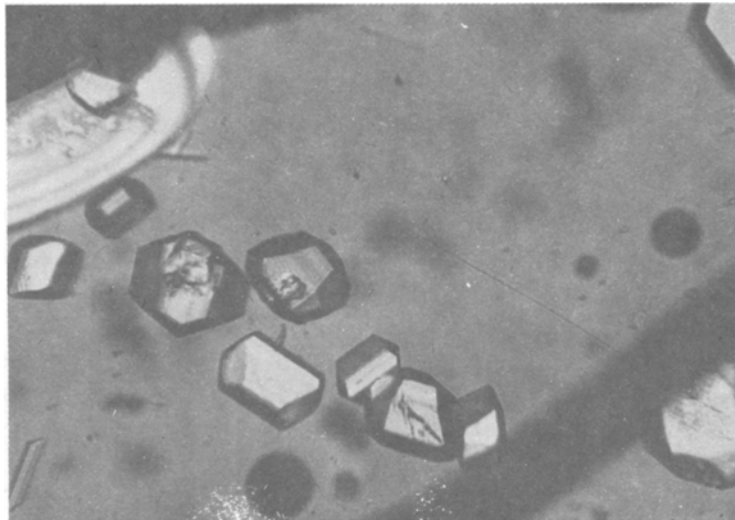


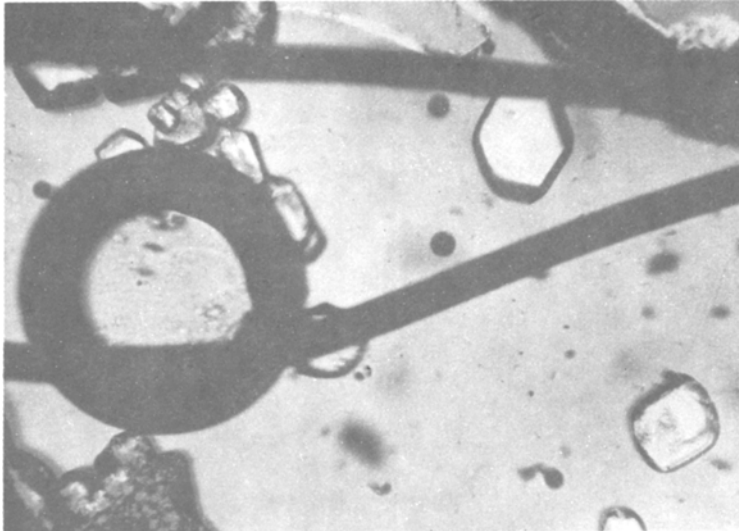
Abb. 3 Zitronensäuremonohydrat und Zitronensäureanhydrit in wässriger gesättigter Lösung bei  $44^\circ\text{C}$  + Polarisatoren, Gipskompensator. Vergrößerung ca.  $80\times$



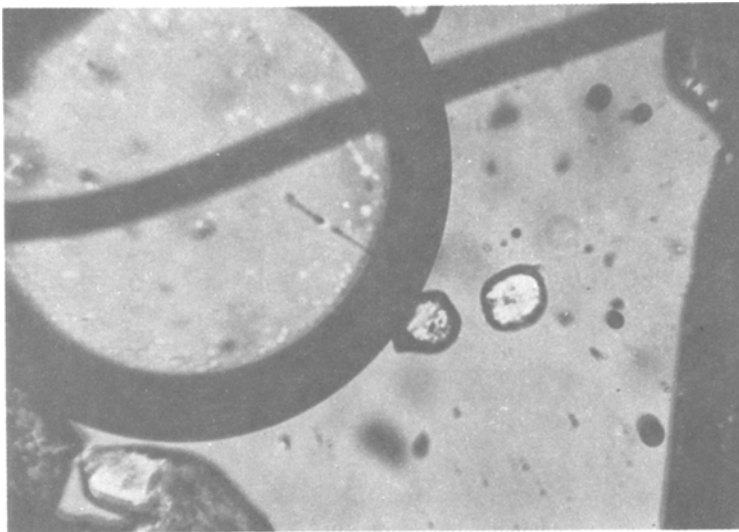
**Abb. 4** Kongruente Lösung von Zitronensäuremonohydrat in wässriger Lösung (Rundung der Kristallkanten) bei 51 °C. Aufnahmebedingungen wie Abb. 3



**Abb. 5** Gleiche Probe wie Abb. 4 bei 59 °C. Aufnahmebedingungen wie Abb. 3



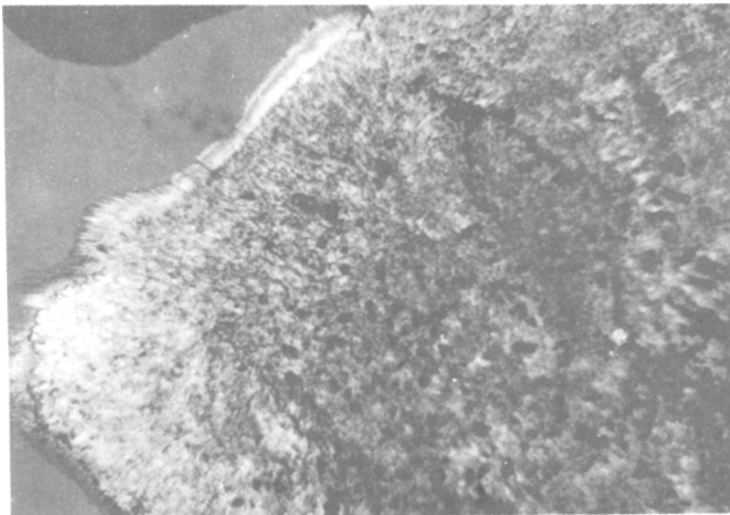
**Abb. 6** Bildung von Gasblasen in einer wässrigen Zitronensäurelösung im Gleichgewicht mit Zitronensäureanhydrit (90 °C). Vergrößerung ca. 40 × + Polarisatoren, Gipskompensator



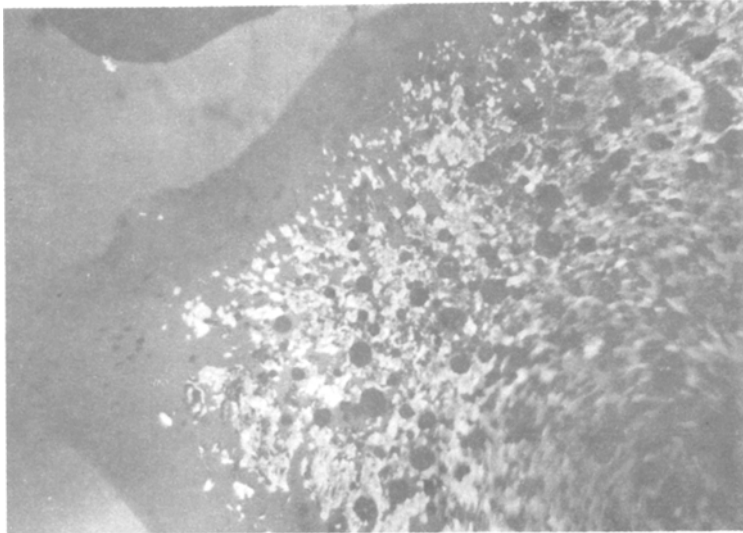
**Abb. 7** Kongruente Schmelze des Zitronensäureanhydrits in einer wässrigen Zitronensäurelösung (153 °C). Aufnahmebedingungen wie Abb. 6



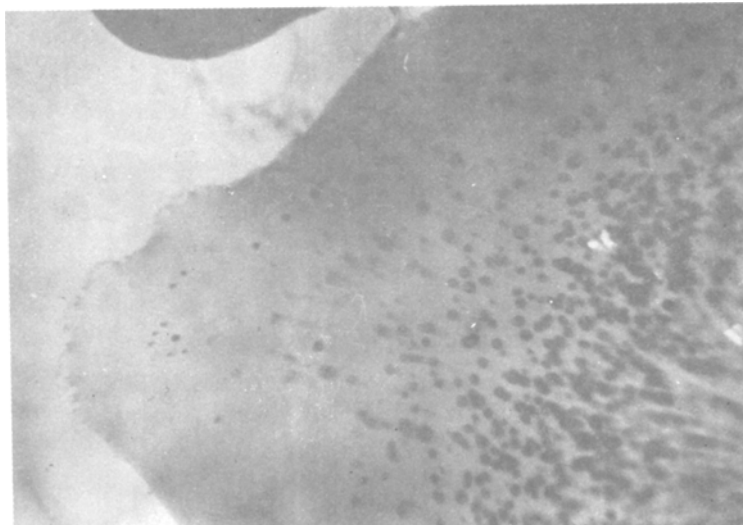
**Abb. 8** Zintronensäuremonohydrat 20 °C. Vergrößerung ca. 40 ×, + Polarisatoren, Gipskompensator



**Abb. 9** Gleicher Kristall wie Abb. 8 nach Aufheizung unter einem Deckplättchen an Luft bis zur völliger Umwandlung in Zitronensäureanhydrit und Bildung einer Schmelzphase (93 °C). Aufnahmebedingungen wie Abb. 8

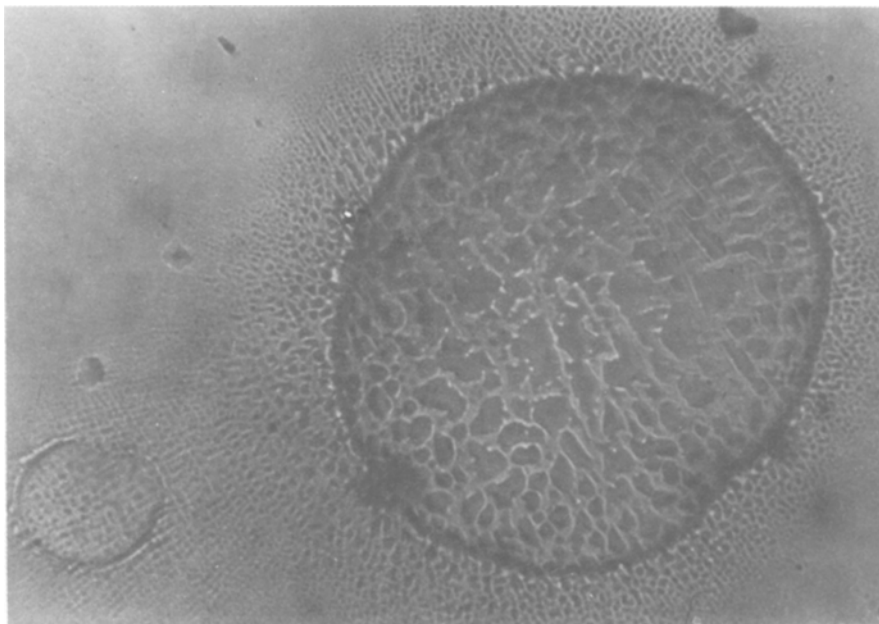


**Abb. 10** Gleiche Probe wie Abb. 8, 153 °C, Kongruente Schmelze und Blasenbildung. Aufnahmebedingungen wie Abb. 8



**Abb. 11** Gleiche Probe wie Abb. 8, 154 °C. Aufnahmebedingungen wie Abb. 8





**Abb. 12** Entmischung eines Zitronensäure-Wasser-Schmelztropfens. Vergrößerung ca.  $100\times$ , ohne Polarisatoren

produkt der wasserfreien Phase überschritten werden, so daß erneut die Kristallisation der wasserfreien Phase einsetzt.

Aus dieser Vielzahl von Reaktionen zwischen den Phasen lassen sich in einem Temperaturbereich von  $40$  bis  $150^\circ$  in Abhängigkeit von der koexistierenden wässrigen Schmelzphase folgende Umbildungsvorgänge für die Zitronensäure ableiten:

1. kongruente Schmelze des Monohydrates ( $49,5^\circ$ ).
2. Kristallisation von wasserfreier Zitronensäure (ab  $58^\circ$ ).
3. Zersetzung der Monohydrates zu wasserfreier Zitronensäure (ab.  $86^\circ$ ).
4. Verdampfung von Wasser aus der wässrigen Zitronensäureschmelze (Blasenbildung ab ca.  $90^\circ$ ).
5. Flüssig-flüssig Entmischung der wässrigen Zitronensäurelösung.
6. Kongruente Schmelze der wasserfreien Zitronensäure ( $150^\circ$ ).

Am Beispiel der Zitronensäure wird die komplizierte Überlagerung verschiedener Prozesse bei der thermischen Behandlung von Festkörpern exemplarisch deutlich. Die heiztischmikroskopische Untersuchung ergibt in diesen Fällen eine einzigartige Möglichkeit für eine phänomenologische Beschreibung der Vorgänge und damit für eine Erklärung der widersprüchlichen Angaben in der Literatur.

## Literatur

- 1 P. Groth, Chemische Krystallographie Dritter Teil, Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1910, S. 465–475.
- 2 C. E. Nordman, A. S. Weldon und A. L. Patterson, Acta Cryst., 13 (1969) 418–426.
- 3 H. Rudy, Die Pharmazie, 4 (1949) 393–399.
- 4 G. Liptay, Atlas of Thermoanalytical Curves, Vol. 5 (1975), Verlag der Ungarischen Akademie, Budapest.
- 5 H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel-Verlag Leipzig (1968).
- 6 B. Lóránt, Mitt. Geb. Lebensmittelunters., 57 (1966) 231–240.
- 6 Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chem., 4. Aufl. (1975) Bd. 9.
- 8 H. Utschick, A. Treffurth und K. Heide, Wiss. Beitr. d. FSU, Sonderheft: Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung, 1985, S. 107–113.

**Zusammenfassung** — Mit Hilfe der thermo-optischen Analyse wird gezeigt, daß die widersprüchlichen Angaben in der Literatur zum thermischen Verhalten von Zitronensäuremonohydrat und dem Zitronensäureanhydrit auf eine Überlagerung verschiedener thermischer Reaktionen (Schmelze, Zersetzung, Entmischung und Kristallisation), die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen, zurückzuführen sind. Die thermo-optische Methode ist besonders für die Aufklärung solch komplexer Reaktionsabläufe geeignet. Das Beispiel des thermischen Verhaltens der Zitronensäure zeigt modellhaft die Erscheinungen, die bei der thermischen Analyse technischer Prozesse, wie dem Einschmelzen von Rohstoffgemengen, zu erwarten sind.

**Резюме** — С помощью термомикроскопии было показано, что имеющиеся в литературе различия между данными ДСК и ТГ разложения лимонной кислоты могут быть объяснены на основе накладывающихся реакций (плавление, разложение, несмешиваемость и кристаллизация), протекающих с различной скоростью. Термомикроскопия особенно полезна при объяснении именно такого типа реакций. Термическое поведение лимонной кислоты может быть использовано в качестве «модельной реакции» в технологии.