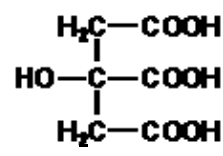


## ENTKALKEN MIT ZITRONENSÄURE

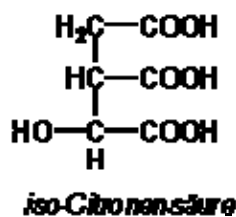
(Fachstudie der Universität Bielefeld, Prof. Blumes)

Reine *Citronensäure* ist ein farbloser kristalliner Feststoff. Wenn man sie erhitzt, wird deutlich, daß sie aus den Elementen C, H und O besteht (-> [Versuch](#)). Ihre Lösungen färben Lackmuslösungen oder Universalindikatorpapier rot (-> [Versuch](#)). Sie ist also eine organische Säure, eine Carbonsäure. Ihr systematischer Name ist 2-Hydroxy-propan-tricarbonsäure, denn sie ist eine dreibasige Säure. Das Molekül der Citronensäure zeichnet eine hohe Symmetrie aus. Das erkennt man an der wunderschönen Strukturformel.



(Damit wir nicht immer diese große Formel benutzen müssen, kürzen wir Citronensäure in Reaktionsgleichungen mit CitH<sub>3</sub> ab.)

Es gibt übrigens auch eine isomere Citronensäure, die aus dem Citronensäure-Cyclus bekannte *iso-Citronensäure*.

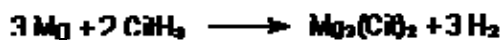


Diese ist optisch aktiv, da sie ein Asymmetriezentrum enthält. Deshalb gibt es zwei Formen. In biochemischen Reaktionscyclen wird nur die L-Form synthetisiert und umgesetzt.

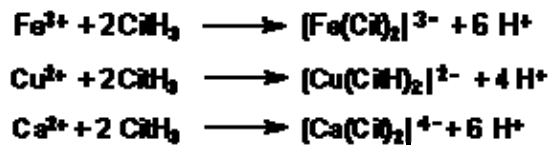
Citronensäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Aus wäßrigen Lösungen [kristallisiert Citronensäure](#) als Monohydrat CitH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O in Form von langen, strahlförmig angeordneten Nadeln aus (-> [Versuch](#)).

Normalerweise kauft man Citronensäure als Monohydrat. Sie ist aber auch wasserfrei erhältlich. Wasserfreie Citronensäure unterscheidet sich vom Monohydrat im Schmelzpunkt und in der Dichte. Das Monohydrat besitzt einen Schmelzpunkt von 100 °C, während wasserfreie Citronensäure einen Schmelzpunkt von 153 °C hat (-> [Versuch](#)). Bei Temperaturen über 175 °C wird sie zersetzt. Diese Eigenschaft ist Grundlage für die Verwendung von Zitronensaft als Geheimtinte (-> [Versuch](#)).

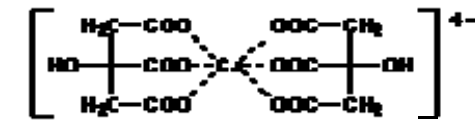
Citronensäure ist eine schwache Säure, also nicht vollständig dissoziiert. Sie wirkt aber recht stark und greift viele unedle Metalle wie zum Beispiel Magnesium oder Calcium an (-> [Versuch](#)).



Sie bildet mit vielen Metall-Ionen (z. B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) wasserlösliche Dicitrato-Komplexe (-> [Versuch](#)).



Deshalb löst sich Calciumcitrat in Citronensäurelösung auf (-> [Versuch](#)). Der so gebildete Calcium-dicitrato-Komplex sieht wie folgt aus:



Es handelt sich um einen Chelatkomplex. Die Carboxylatgruppen ordnen sich oktaedrisch um das Zentral-Ion an.

Auf dieser Komplexbildung beruht auch die zerstörerische Wirkung von Citronensäure auf den Zahnschmelz ([Karies](#)).

Beim Kupfer gibt es aufgrund der Komplexbildung mit Citrat eine intensive Farbvertiefung. Dieser Kupferkomplex ist in der [Benedict-Lösung](#), einem Nachweisreagenz für Zucker, enthalten.

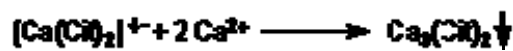
Bei Zugabe von Eisen(III)-Ionen zu Citronensäure beobachtet man ebenfalls eine Farbvertiefung der an sich schon gelblichen Eisensalzlösung. Darauf beruht ein colorimetrisches Verfahren zur Konzentrationsbestimmung (-> [Versuch](#)). Die Reaktion mit Eisen-Ionen ist Grundlage für die Verwendung der Citronensäure als Bestandteil von Rostentfernern (-> [Versuch](#)).

Diese Komplexe sind nicht stabil. Aus ihnen können sich beim Erhitzen schwerlösliche Salze bilden. Das hat im Falle des Calcium-Komplexes besondere Folgen:

Wie andere Säuren auch reagiert Citronensäure mit Calciumoxid sowie mit Kalk (-> [Versuch](#)). Dabei bildet sich zunächst der lösliche Calcium-Dicitrato-Komplex:



Da die dabei entstehenden Reaktionsprodukte gesundheitlich unbedenklich sind, könnte man daran denken, Citronensäure als Entkalker für Kaffeemaschinen zu nutzen. Solche Entkalker gibt es wirklich im Angebot von Supermärkten. Aber die zu kaufen, bedeutet Geld zum Fenster "rauszuwerfen": Denn beim Erhitzen während des Entkalkens fällt sofort schwer lösliches Calciumcitrat aus, das die Leitungen in der Kaffeemaschine anstelle des Kalks erst recht und nachhaltig verstopft (-> [Versuch](#)).



Die Löslichkeit von Calciumcitrat-tetrahydrat beträgt bei Zimmertemperatur 9,6 g/l Wasser. (Zum Heiß-Entkalken haben wir noch eine besondere [Webseite](#).)

Dieses Verhalten der Komplexe nutzt man auch zur Abtrennung von Citronensäure aus Zitronensaft aus (-> [Versuch](#)).

Citronensäure spielt eine zentrale Rolle im menschlichen Stoffwechsel. Es wurde sogar ein Stoffwechselprozess nach ihr benannt: der [Citronensäure-Zyklus](#). Im Rahmen dieses Zyklus bildet der menschliche Körper täglich etwa 2 kg Citronensäure als Zwischenprodukt, das sofort wieder abgebaut wird.

Citronensäure ist eine der am weitesten verbreiteten Pflanzensäuren: Sie kommt in der Natur hauptsächlich im Zitronensaft (Citronensäuregehalt 5-7 %), aber auch in anderen Früchten, in Milch, Nadelhölzern und vielen anderen Pflanzen vor.

Bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts wurde Citronensäure ausschließlich durch Isolierung aus Zitronensaft gewonnen. Inzwischen spielt dieses Verfahren in der Industrie kaum noch eine Rolle, da es heute möglich ist, mit Hilfe von Mikroorganismen große Mengen Citronensäure aus Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen herzustellen (-> [Webseite](#)). 90 % der benötigten Citronensäure werden heute auf diese Weise produziert.

Citronensäure wird für viele Zwecke verwendet: Etwa 60 - 70 % der Weltjahresproduktion von rund 600.000 t wird von der [Lebensmittelindustrie](#) verwendet. Citronensäure gilt als Lebensmittel und darf ohne mengenmäßige Begrenzung anderen Lebensmitteln zugesetzt werden. Weitere Anwendungsgebiete der Citronensäure sind in der [Kosmetik](#), in der [Metallurgie](#) und in der [Pharmazie](#). Diese Anwendungsgebiete werden später näher beschrieben. Außerdem benutzt man Citronensäure zum Entfernen von Tintenflecken. Im Haushalt dient sie als Bestandteil von Entkalkern, Klarspülern in der Geschirrspülmaschine und als Badreiniger.

Stimmt die folgende Meldung? Gibt es das: Bekämpfung eines sauren Milieus durch eine Säure?

### Sodbrennen

#### Zitronensaft neutralisiert

**Sodbrennen** ist unangenehm. Saurer Mageninhalt fließt in den unteren Teil der Speiseröhre zurück und verursacht eine schmerzhafteste Schleimhautreizung in der Speiseröhre. Eine Tasse Kräutertee oder ein Glas Wasser mit dem Saft einer halben Zitrone können helfen.

*Bielefeld am Sonntag. 12.03.2000*

Die Citronensäure ist, wie der Name sagt, eine Säure, im chemischen Sinne sogar nur eine schwache Säure. Pufferwirkung zeigen nur Salze von schwachen Säuren. Also: Die Meldung ist nicht richtig! Wer unter Sodbrennen aufgrund von zuviel starker Salzsäure leidet, sollte auf keinen Fall Zitronensaft trinken. Das verschlimmert alles nur! Besser sind echte Puffer wie Hydrogencarbonat (Bullrichs Salz).

***Kann man auch nachweisen, dass die Citronensäure eine alkoholische Gruppe trägt?***

Dazu nutzen wir die bekannte Reaktion von Alkoholen mit Cerammoniumreagenz (-> [Versuch](#)). Zur Chemie dieser Nachweisreaktion siehe unseren [Tipp des Monats](#).

Tatsächlich bildet sich wie erwartet auch eine rote Farbe aus - die aber aufgrund der leichten [Oxidierbarkeit der Citronensäure](#) rasch verfliegt. Merkwürdigerweise bildet sich dabei keine farblose Cer(III)-Lösung, sondern ein tiefgelber Cer(III)-Citrat-Komplex, der wie eine Cer(IV)-Lösung aussieht.

## Warum man Kaffeemaschinen nicht mit Citronensäure entkalken sollte

Wenn wir Leitungswasser erhitzen, verdampft es. Zurück bleiben schwerlösliche weiße Ablagerungen (-> [Versuch](#)).

Und wenn Kaffeemaschinen länger im Gebrauch sind, zeigen sie bald weiße Ablagerungen. Das betrifft auch Tauchsieder, Kessel usw., also alles, was benötigt wird, um Wasser zu erhitzen. Man sagt, dass sie *verkalken*. Diese Beläge muss man beseitigen, denn durch sie verderben ("korrodieren") die metallischen Wasserleitungen in der Kaffeemaschine. Die werden undicht, und Wasser kommt mit den elektrischen Leitungen in der Maschine in Kontakt - eine gefährliche Sache, die Brände auslösen oder dir zu einem elektrischen Schlag verhelfen kann. Außerdem benötigt man mehr Energie, mit solchen verkalkten Geräten Wasser zu erhitzen.



Quelle: Cornelsen

Zur Abhilfe erinnern wir uns: Kalkstein löst sich in Säuren auf. Das haben wir am Beispiel des sauren Zitronensafts gezeigt (-> [Versuch](#)). Mit Kalkstein kann man umgekehrt sogar Säuren wie die Citronensäure "vernichten" (-> [Versuch](#)).

Dann müsste man mit Citronensäure doch auch den Kalk aus der Kaffeemaschine entfernen können? Im Prinzip sollte das gehen.

Man entkalkt eine Kaffeemaschine, indem man statt des Kaffeewassers eine saure Lösung, also die mit dem Entkalker, durch die Maschine schickt. Das bedeutet aber auch: Die Mischung muss erhitzt werden. Das probieren wir mal im chemischen Versuch aus.

Der Saft einer halben Zitrone wird mit Rotkohlsaft versetzt. Die Lösung färbt sich rot. Anschließend gibt man soviel Kalkstein-Pulver hinzu, bis die Lösung sich violett bis blau färbt. Dann wird die Lösung vom nicht zersetzten Kalkrest abfiltriert und anschließend kurz erhitzt.



Foto: Daggi

Es fällt rasch eine schwerlösliche weiße Masse aus. (Wir sprechen von der Ausfällung eines Niederschlags.) Der weiße Stoff, der anstelle des Kalks entstanden ist, heißt Calciumcitrat. Das Ganze sieht dann wieder genau so aus wie vor dem Entkalken - manchmal sogar noch schlimmer.

Also: Zitronensäurehaltige Entkalker sollte man wirklich nicht zum Heißentkalken wie bei der Kaffeemaschine benutzen!

Dagegen ist die Zitronensäure beim Kaltentkalken - etwa von Töpfen, Tauchsiedern oder Bad-Armaturen - vorzuziehen. Denn anders als Essigsäure greift die Zitronensäure das Chrom und das Kupfer nicht an.

Für die vielen Leute, die mir schreiben, weil sie nicht glauben, dass es Probleme mit der Zitronensäure als Entkalker gibt: Hier ist eine der vielen Negativ-Anfragen bezüglich der Zitronensäure als Entkalker:

Ich habe ein Problem mit meinem Warmwasserwärmetauscher. Er ist total verkalkt. Beim Entkalken mit Zitronensäure ist nun überhaupt kein Durchfluss mehr. Was kann ich tun?

Danke im Voraus!

Mit freundlichen Grüßen

M. M.

Meine Antwort:

Ein Pfeifenreiniger könnte Ihnen vielleicht helfen. Aber nun einmal Spaß beiseite:

Es gibt drei Möglichkeiten:

- 1) Kaufen Sie sich endlich einen normalen zitronensäurefreien Entkalker. Mit dem können Sie vielleicht das ausgefallene Ca-Citrat durch Langzeiteinwirkung zersetzen. Das dauert aber...
- 2) Die andere Möglichkeit ist: Verklagen Sie den Hersteller des Entkalkers. Vielleicht wachen die endlich auf...
- 3) Ansonsten: Werfen Sie das zugesetzte Gerät weg und geloben Sie von nun an Besserung, was die Nutzung von Entkalkern betrifft.

Beim Neukauf eines Geräts sorgen Sie durch Vorschalten eines Ionenaustauschers für kalkarmes Wasser. Sie dürfen aber nicht vergessen, dass auch der Ionenaustauscher gewartet werden muss!