

Om Æblesyrens Adskillelse fra andre Syrer*).

Af Professor C. T. Barfoed.

Blandt de almindelige organiske Syrer, som forekomme i Planterne, er Æblesyren utvivlsomt den, hvis Paaviisning er forbundet med størst Vanskelighed. Dette ligger ikke deri, at Prøverne i og for sig ere mindre karakteristiske for den end for enhver af de andre Syrer, men deri, at de i Regelen ikke kunne anstilles med Udsigt til et godt Udfald uden paa den saa godt som rene Syre og altsaa ere mere end almindeligt afhængige af den Fuldstændighed, hvormed den oprindelige Blandings øvrige Bestanddele i Forveien ere fjernede. Da dette Afsnit i den organiske Analyse hidtil har været sparsomt behandlet, skal jeg i det Følgende give et Bidrag dertil ved at omtale de Metoder, som jeg har anvendt for at skille Æblesyren fra endeel andre almindeligt forekommende Syrer, og i Forbindelse dermed fremsætte nogle Bemærkninger om Maaden, hvorpaa de vigtigere Prøver efter min Erfaring bedst anstilles. Derved kan jeg dog ikke undgaae, for Sammenhængens Skyld, at anføre Eet og Andet, som ikke er nyt.

De Prøver, ved hvilke Æblesyren især lader sig paavise, ere som bekjendt dens Omdannelse til Malein- og Fumarsyre og Dannelsen af dens Kalk- og Blyiltesalt. Blandt dem anseer jeg Blyilteprøven for den mest afgjørende, men ogsaa for den vanskeligste, og jeg har derfor stedse stillet den Fordring til Metoderne for Adskillelsen, at denne Prøve skulde lykkes fuldstændigt. Til de hidtil benyttede Prøver har jeg iøvrigt føiet en ny, som jeg skal omtale nedenfor.

Den første Prøve, nemlig den frie Æblesyres Omdannelse i Varmen, er saa tidt beskrevet, at jeg her blot skal berøre Maa-

*) Meddelt i Mødet d. 26 Juni, se foran S. 95.

den, hvorpaa jeg anstiller den, naar der kun foreligger en ringe Mængde Stof: Opløsningen, som indeholder den frie Æblesyre, afdampes først paa sædvanlig Maade, indtil den er nogenlunde stærk, og hensættes derefter i et lille Prøveglass ved 100° til fuldstændig Inddampning. Æblesyren faaes da i uforandret Tilstand som et sirupagtigt Overtræk paa Glassets Bund. Derpaa sættes den nederste Deel af Glasset i et lille Sandbad, som i Forveien er opvarmet saa høit og paa en saadan Maade, at Glassets Indre faaer en nogenlunde stadig Varme af $160-170^{\circ}$, hvilket let passes ved foreløbig Prøve med et andet, tomt Prøveglass og et deri nedsat Thermometer. Der dannes da der, hvor Sandet ender, snart en krandsformig Afsætning af tydelige Krystalnaale paa Glassets Inderside. Efter fem til ti Minuters Forløb, eller naar Afsætningen ikke tager mere til, om end Varmen forstærkes lidt, løftes Glasset op, og efterat den foroven afsatte Dug er fjernet, løsnes og udtages Krystallerne til nærmere Undersøgelse, dels under Mikroskopet, dels ved Ophedning paa Platinblik, dels ved Vand, dels endelig ved den vandige Opløsnings Forhold mod salpetersuurt Sølville.

Den anden Prøve, Kalkprøven, bestaaer nærmest deri, at den neutrale og chlorammoniumholdige Opløsning skal forblive klar ved Tilsætning af Chlorcalcium, selv om den koges, og først give Bundfald dermed, naar den tillige blandes med eet til to Maal Viinaand; men da enkelte andre Stoffer, f. Ex. Svovlsyre og Ravsyre, forholde sig paa lignende Maade, har Prøven, saalænge den kun bestod i det her Anførte, ikke kunnet have den Betydning som de to andre Hovedprøver. Men æblesuur Kalk, som er bundfældet ved Viinaand, uden at der heraf er tilsat mere end nødvendigt, udviser et Forhold, ved hvilket den adskiller sig fra de andre Bundfald, og derved bliver Prøven mere afgjørende. Opvarmes nemlig den viinaandige Blanding tilligemed Bundfaldet, trækker dette, som strax er meget fyldigt, sig efterhaanden sammen og danner nogenlunde bløde, tildeels ved Glassets Sider fasthængende Klumper, som hærde ved

Afkøling og derefter ved Tryk let smuldre til et kornet krystallinsk Pulver. Imidlertid kræver Opvarmningen nogen Forsigtighed; thi en slig viinaandig Blanding støder ualmindeligt heftigt og kan i et Nu kastes ud af Glasset, hvis den ikke ideligt bevæges med en Glasstang, som gaaer ned til Glassets Bund. Derfor anstiller man denne Deel af Prøven hensigtsmæssigt paa den Maade, at man opløser det fyldige Bundfald for sig i ganske lidt Vand (altsaa efterat den viinaandige Vædske er heldt fra), opvarmer denne Opløsning til Kogning og blander den forsigtigt med henved dobbelt saa meget forud opvarmet Viinaand. Bundfaldet, som da atter kommer frem, har strax den bløde Beskaffenhed og efter Afkøling den krystallinske. Det Samme kan ogsaa opnaaes derved, at en Deel af den oprindelige Blanding af æblesuurt Alkali og Chlorcalcium i varm Tilstand blandes med varm Viinaand. — Foreligger den æblesure Kalk fra Begyndelsen i den krystallinske, tungt opløselige Tilstand, opløser man den først i lidt saltsyreholdigt Vand, neutraliserer derefter Opløsningen med Ammon og bundfælder den med Viinaand osv.

Den tredie Prøve, som bestaaer deri, at der ved Tilsætning af eddikesuurt Blyilte skal dannes et hvidt, fyldigt Bundfald, som i Varmen bliver blødt, seigt og klæbrigt og atter ved Afkøling haardt, skjørt og smuldrende, er meget vanskeligere end de to foregaaende; thi, for at den skal lykkes, maa Bundfaldet være saa godt som ganske reent. Den kan derfor aldeles ikke anstilles paa en Opløsning, som indeholder en kjendelig Mængde af andre Syrer, som ogsaa kunne bundfældes af eddikesuurt Blyilte, — ja selv ved Opløsninger af æblesure Alkalier faaer den efter min Erfaring i Almindelighed ikke saa godt et Udfald som ved den frie Æblesyre. Jeg foretrækker derfor, først at omdanne givne Salte dertil, og for at der ved Opvarmningen ikke skal tabes formeget af Bundfaldet som Følge af dets noget forøgede Opløselighed, lader jeg det sætte sig efter en ganske svag Opvarmning, hvorved det trækker sig endeel sammen, og afhelder

derpaa den ovenstaaende klare Vædske, førend jeg opvarmer den øvrige Deel af Blandingen til Kogning.

Som en mere underordnet, men ofte ret brugbar Prøve skal jeg endnu nævne følgende Magnesiaprøve: Opløsningen, som indeholder den frie Æblesyre, behandles i Varmen med lidt efter lidt tilsat Magnesia eller kulsuur Magnesia, indtil den ikke mere er suur, filtreres derpaa, inddampes temmelig vidt og blandes med Viinaand. Derved fremkommer et Bundfald af æblesuur Magnesia, som ved Blandingens Opvarmning sætter sig fast paa Glassets Sider som en meget seig, klæbrig, gummiagtig Masse, der atter ved Afkøling bliver haard og fast. Prøven kan gjen-tages saa ofte det skal være, naar det Udskilte efter Vædskens Afhælding paany opløses i et Par Draaber Vand, og denne Opløsning efter Opvarmning atter blandes med Viinaand. Med Hensyn til Viinaandmængden, som skal tilsættes, maa dog mærkes, at den ikke bør være for stor; thi Bundfaldets Klæbrighed indtræder i saa Fald ikke; dog kan een eller to Draaber Vand atter raade Bod herpaa. Iøvrigt støde disse Blandinger stærkt under Opvarmningen, og det kan derfor være nødvendigt at anstille Forsøget paa den for den æblesure Kalk anførte Maade. — Foreligger Æblesyren ikke i fri Tilstand, men som et Alkalisalt, kan Prøven anstilles, ved til en stærk Opløsning deraf at sætte en ligeledes stærk Opløsning af Chlormagnium og Viinaand. — Fra Citronsyre kan Æblesyre ikke kjendes ved denne Prøve; thi citronsuur Magnesia forholder sig paa lignende Maade.

Efter disse Bemærkninger om Prøverne skal jeg omtale de Methoder, ved hvilke Æblesyren kan skilles fra endeel andre Syrer. Jeg forudsætter, for Korthedens Skyld, at Stofferne ere givne som Alkalisalte eller i fri Tilstand.

Æblesyrens Adskillelse fra Oxalsyre kan iværksættes ved Chlorcalcium, og Maaden, hvorpaa jeg i det Hele er gaaet frem, for i et saadant Tilfælde at paavise Æblesyren, er følgende: Opløsningen af de neutrale Salte bundfældes under Kogning med Chlorcalcium, og efter Filtration fra den oxalsure Kalk blandes

Vædsken med eet til to Maal Viinaand. Den æblesure Kalk, som udskilles derved, samles paa et Filter og udvaskes med Viinaand af Blandingens Styrke, indtil den er chlorfri, og opløses derefter i Vand; er den ved længere Henstand begyndt at blive krystallinsk, da under Medvirkning af en ganske ringe Mængde Salpetersyre, som atter mættes med en tilsvarende Mængde Ammon. Den saaledes erhholdte Opløsning bundfældes derpaa med eddikesuurt Blyilte, og efter Filtration og Udvaskning sønderdeles det æblesure Blyilte med Svovlbrinte. Ved en ny Filtration fraskilles Svovlblyet, og Vædsken, som indeholder den frie Æblesyre, afdampes, indtil den er nogenlunde stærk, og anvendes derpaa til de forskjellige Prøver. At Kalksaltets Forhold ved Opvarmning ogsaa kan prøves paa det først erhholdte Bundfald, er en Selvfølge.

Æblesyrens Adskillelse fra Viinsyre kan udføres paa samme Maade som fra Oxalsyre, men da den viinsure Kalk afsætter sig noget langsommere, er det rigtigst at lade Blandingen henstaae et Par Timer, førend man filtrerer den.

Jeg bør ikke undlade at bemærke, at den her anførte Methode for Æblesyrens Adskillelse fra Oxalsyre og Viinsyre i Hovedpunkterne stemmer overeens med hvad andre Forfattere have angivet derom.

Æblesyrens Adskillelse fra Citronsyre. Større Vanskelighed end Oxalsyre og Viinsyre lægger Citronsyre i Veien for Adskillelsen ved Chlorcalcium; thi den bundfældes ikke i den her foreliggende Blanding saa fuldstændigt som hine, og den frie Æblesyre, som erhholdes ved at følge den nys beskrevne Fremgangsmaade, er saaledes ikke ganske reen. Derfor smelter Bundfaldet, som erhholdes ved Hovedprøven med det eddikesure Blyilte, ei heller sammen til den seige, klæbrige Klump; det skrumper kun ind ved Opvarmningen og danner efter Afkølingen en haard, kalkagtig Masse. Men for at give en saa reen Æblesyre, at Prøverne lykkes fuldstændigt, behøver den nævnte Fremgangsmaade kun en lille Ændring, som støtter sig derpaa, at

opløst citronsur Kalk bundfældes lettere af Viinaand end æblesuur Kalk. I Stedet for nemlig, som ovenfor, paa een Gang at sætte rigeligt Viinaand til Filtratet fra Chlorcalciumbundfaldet i den Hensigt at bundfælde al den æblesure Kalk, foretager man her denne Tilsætning i to Sæt, nemlig saaledes, at man først tilføier Viinaand lidt efter lidt og under god Omrystning, indtil der danner sig et svagt Bundfald (citronsur Kalk og maaskee lidt æblesuur Kalk), derpaa filtrerer og nu tilsætter Viinaand til Filtratet saalænge som der kommer Bundfald (æblesuur Kalk alene). Med dette Bundfald fortsættes Arbeidet derefter som ovenfor.

At skille Æblesyren ved Chlorcalcium fra Oxalsyre, Viinsyre og Citronsyre, og især fra de to sidste, er endnu vanskeligere end at skille den fra Citronsyre alene; thi Citronsyren forhindrer den fuldstændige Bundfældning af Oxalsyren og end mere af Viinsyren¹⁾, og der forbliver saaledes ogsaa af deres Kalksalte en Rest i den Opløsning, hvoraf den æblesure Kalk skal bundfældes ved Viinaand. Vel kan man, ved ligesom ovenfor at udføre denne Bundfældning i to Sæt og iøvrigt gaae frem paa den der omtalte Maade, i nogle Tilfælde erholde en for Æblesyrens Paaviisning meget brugbar Opløsning; men i andre Tilfælde opnaaer man ikke en saa fuldstændig Adskillelse, at Blyilteprøven faaer et tilfredsstillende Udfald, og da jeg ikke har seet mig i Stand til at hæve denne Usikkerhed, som nærmest synes at afhænge af Stoffernes Mængdeforhold, anseer jeg det for rigtigere, strax at benytte en anden Fremgangsmaade, som jeg nu skal omtale.

Meget fuldstændigere og tillige lettere, end ved Chlorcalcium, lade de nævnte tre Syrer sig nemlig skille fra Æblesyre ved Hjælp af Viinaand, naar de foreligge som Ammonsalte eller først ere omdannede dertil. Man afdamper da Opløsningen,

¹⁾ Jvfr. Spiller: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. s. w. von Kopp und Will, 1857, S. 569.

indtil den er meget stærk, neutraliserer den, medens den er varm, med Ammon — thi under Afdampningen er der dannet sure Salte — og blander den lidt efter lidt med syv til otte Gange saameget stærk Viinaand (af 98°). Derved bundfældes det oxalsure, viinsure og citronsure Ammon, hvorimod det æblesure Ammon forbliver opløst. Efter Henstand i 12 til 24 Timer filtreres Opløsningen, og ved dertil at sætte eddikesuurt Blyilte, erholdes et Bundfald af ublandet æblesuurt Blyilte, som efter Udvaskning med svag Viinaand strax kan anvendes til Fremstillingen af den frie Æblesyre. Ad denne Vei faaer Blyilteprøven et Udfald, som ikke lader Noget tilbage at ønske.

Æblesyrens Adskillelse fra Garvesyre. Af en Opløsning, som indeholder disse to Syrer i fri Tilstand, kan man udskille Garvesyren ved at lade den henstaae med udblødt og udvasket raspet Hud i en halv Times Tid under flittig Omrystning, og efter Filtration og passende Afdampning af Filtratet paavise Æblesyren umiddelbart ved eddikesuurt Blyilte; eller man kan benytte følgende Fremgangsmaade, som ligeledes er anvendelig der, hvor Syrerne ere bundne: Opløsningen gjøres svagt alkalisk med Ammon og blandes strax derefter med Chlorcalcium og filtreres. Derved er Størstedelen af Garvesyren bundfældet som garvesuur Kalk, men for nu ogsaa at bortskaffe den sidste Rest deraf og saaledes erholde Æblesyren i en for Prøverne tilstrækkelig reen Tilstand, tilbyde sig to Veie. Enten nemlig kan man tilsætte Viinaand til Filtratet fra den garvesure Kalk. Derved bundfældes æblesuur Kalk i noget ureen Tilstand; men naar dette Bundfald efter 12 til 24 Timers Henstand under Vædsken samles paa et Filter og efter fuldstændig Udvaskning med en Blanding af to Dele Viinaand og een Deel Vand paany opløses i Vand, bliver den fra Garvesyren stammende Indblanding tilbage som et svagt, farvet Bundfald og kan altsaa bortskaffes ved Filtration. Filtratet, som indeholder den æblesure Kalk, bundfældes derefter med eddikesuurt Blyilte, og det derved erholdte Bundfald behandles videre paa den ovenfor anførte Maade. — Eller man

kan gjøre det grønligbrune Filtrat fra den garvesure Kalk suurt med Saltsyre, tilsætte lidt Chlorvand og opvarme, indtil Farven har tabt sig, atter mætte med Ammon, bundfælde med Viinaand, filtrere og udvaske den æblesure Kalk med Viinaand af Blandingsens Styrke, derefter opløse den i Vand, bundfælde Opløsningen med eddikesuurt Blyilte, o. s. v.

Æblesyrens Adskillelse fra Gallussyre kan udføres paa følgende Maade: Opløsningen gjøres svagt alkalisk med Ammon, blandes med Chlorcalcium, opvarmes svagt og omrystes derefter vedholdende og stærkt med den i Glasset indeholdte og flittigt fornyede Luft i henved $\frac{1}{4}$ Time eller nærmere bestemt, indtil den ikke mere afsætter Bundfald (gallussuur Kalk i mere eller mindre forandret Tilstand og derfor af en næsten sort Farve) og ved Filtration giver en brunlig og klar — ikke grønlig og uklar — Vædske. Er dette naaet, fortsætter man Arbejdet paa den i det foregaaende Stykke sidst omtalte Maade, altsaa man gjør Filtratet suurt med Saltsyre, tilsætter Chlorvand under Opvarmning o. s. v.

Æblesyrens Adskillelse fra Ravsyre. I en Opløsning, som indeholder disse to Syrer i fri Tilstand, kan Æblesyren paavises ligefrem ved Prøven med eddikesuurt Blyilte; thi det ravsure Blyilte opløses under Opvarmningen og forhindrer ikke det æblesure Blyilte i at træde frem under den bløde, klæbrige Form. — Foreligge de derimod som Alkalisalte, kunne de skilles paa følgende to Maader: Enten nemlig blandes Opløsningen af det neutrale æblesure og ravsure Alkali først med eddikesuurt Blyilte, saalænge som der kommer Bundfald, dernæst med eddikesuurt Ammon, indtil Bundfaldet atter er opløst, og tilsidst med dobbelt saameget Viinaand. Derved bundfældes det æblesure Blyilte, medens det ravsure Blyilte holdes opløst ved det eddikesure Ammon. Efter nogen Henstand samles Bundfaldet paa et med Viinaand vædet Filter, udvaskes godt med en Blanding af omtrent to Dele Viinaand og een Deel Vand, skylles derefter over i et Glas og sønderdeles med Svovlbrinte o. s. v. — Eller Opløsningen, som i dette Tilfælde skal indeholde begge

Syrerne som neutrale Natron- eller Kalisalte (æblesuurt Ammon er nemlig for opløseligt til at kunne bundfældes med Viinaand), afdampes, indtil den er nogenlunde stærk, og blandes derefter med omtrent sex Gange saameget Viinaand. Derved udskiller det æblesure Alkali sig tilligemed noget af det tilstedeværende Vand som en tyk, olieagtig Vædske, medens det ravsure Alkali, idetmindste for en væsentlig Deel, forbliver opløst. Efter nogen Henstand under jævnlig Omrøring filtreres Blandingen paa et med Viinaand vædet Filter, og det Uopløste, som deels gaar over paa Filtret, deels bliver hængende i Bundfældningskarret som en seig Masse, udvaskes godt med Viinaand af Blandingens Styrke og opløses derpaa i Vand; at Rensningen ogsaa kan udføres, ved at det Udskilte opløses i lidt Vand og paany bundfældes med Viinaand, er en Selvfølge. I den saaledes erhholdte vandige Opløsning af æblesuurt Natron eller Kali søges Æblesyren paa sædvanlig Maade ved Bundfældning med eddikesuurt Blyilte o. s. v.

Æblesyrens Adskillelse fra Benzoesyre, Eddikesyre og Myresyre frembyder ingen Vanskelighed, efterdi de tre sidstnævnte ikke bundfældes ved Tilsætning af Chlorcalcium og eet til to Maal Viinaand til den neutraliserede Opløsning. Synderligt mere Viinaand end her anført bør ikke tilsættes, naar Myresyre er tilstede, da der ellers kan bundfældes noget myresuur Kalk. — En Opløsning af et eddikesuurt, myresuurt og æblesuurt Alkali kan iøvrigt ogsaa efter passende Fortynding strax bundfældes med eddikesuurt Blyilte o. s. v.

Æblesyrens Adskillelse fra Svovlsyre og Phosphorsyre. Fra disse to Syrer, der saa ofte ledsage de organiske Stoffer, kan Æblesyren skilles derved, at den neutrale Opløsning først bundfældes under Kogning med Chlorbaryum og dernæst, efter Filtration fra den svovlsure og phosphorsure Baryt, med Chlorcalcium og eet til to Maal Viinaand. Med det derved erhholdte Bundfæld gaar man da videre paa den i det Foregaaende omtalte Maade.