XIX. *Darstellung und Zusammensetzung der
Aepfelsäure;
von J. Liebig.*

Man kann nach den bisher bekannt gemachten Methoden aus dem Vogelbeersaft nicht immer reine Aepfelsäure gewinnen. Gewöhnlich schlägt man den Saft mit Bleizucker-Auflösung nieder, und hält es für hinreichend, das niedergefallene äpfelsaure Bleioxyd umzukrystallisiren, ehe man daraus vermittelst Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffsäure die Aepfelsäure abscheidet. Allein, dieser Saft enthält noch eine Menge Citronensäure und Weinsäure, deren Verbindungen mit Blei im Wasser nicht unauflöslich sind, und die bei einer neuen Krystallisation das äpfelsaure Bleioxyd verunreinigen. Das Umkrystallisiren des Bleisalzes ist an und für sich eine höchst unangenehme Operation; seine Auflöslichkeit ist bekanntlich sehr gering, und durch sein Zusammenschmelzen im heißen Wasser, wonach seine Auflöslichkeit beinahe aufhört, ist man gezwungen, es sehr oft aus der Flüssigkeit herauszunehmen und aufs Neue zu pülvern.

Die Methode von Braconnot lieferte jene reine Aepfelsäure; man bedarf aber dazu sehr großer Quantitäten Vogelbeersaft, denn man verliert den größten Theil des gebildeten äpfelsauren Kalks in der schwarz gefärbten schleimigen Mutterlauge. Ich habe die folgende Methode am zweckmäßigsten gefunden. Dem aufgekochten und filtrirten Vogelbeersaft setzt man kohlen sauren Kalk oder ein anderes kohlen saures Alkali hinzu, so daß aber noch eine ziemlich starke Reaction bleibt; wenn sich die Flüssigkeit der Neutralität nähert, nimmt sie eine beinahe schwarze Farbe an, man sieht daran, daß man mit dem Zusetzen des Alkali's aufhören muß. Dem beinahe

neutralen Saft wird eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, und man läßt diesen in der Flüssigkeit an einem mäßig warmen Orte einige Stunden oder Tage ruhig stehen.

Während dieser Zeit verliert der Niederschlag seine käsähnliche flockige Beschaffenheit, und er vereinigt sich zu concentrisch gruppirten gelblichweißen Nadeln, die sich mit großer Leichtigkeit von der Mutterlauge und dem überschüssig zugesetzten salpetersauren Blei durch Aufgießen von frischem Wasser und fortgesetztes Waschen befreien lassen.

Anstatt den Saft mit Alkali zum Theil zu sättigen und mit salpetersaurem Bleioxyd zu fällen, kann man ihn auch geradezu mit essigsaurem Bleioxyd niederschlagen; man bemerkt aber in letzterem Falle, daß die einzelnen Krystallgruppen, in welche sich der Niederschlag nach einiger Zeit verwandelt hat, mit einem schleimigen, flockigen Niederschlag umgeben sind, welche den Farbstoff des Saftes in Verbindung mit Bleioxyd enthalten. Man muß diese schleimigen Flocken durch Schlemmen von dem krystallinischen Bodensatz trennen, was sehr leicht geschieht, indem der letztere sich seiner Schwere wegen sogleich bei dem Aufgießen von Wasser zu Boden setzt.

Das in beiden Fällen erhaltene unreine krystallinische äpfelsaure Bleioxyd wird nun in einer Porcellanschale mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis daß es seine körnige Beschaffenheit verloren hat. Zu der gleichförmigen breiartigen Masse, welche schwefelsaures Bleioxyd, freie Schwefelsäure, Aepfelsäure, Farbstoff, Schleim und die fremden Säuren enthält, setzt man nun eine Auflösung von Schwefelbaryum in kleinen Portionen hinzu. Man hört mit dem Zusatz des letzteren auf, sobald eine davon abfiltrirte klare Probe

durch Zusatz von Schwefelsäure getrübt wird, und somit einen Barytgehalt zu erkennen giebt.

Bei diesem Zeitpunkte ist der grösste Theil des schwefelsauren Bleioxydes, das absichtlich von der Flüssigkeit vorher nicht getrennt wurde, in Schwefelblei verwandelt, und dieses vertritt nun die Stelle der Kohle, mit welcher man sonst vergeblich versuchen würde, die Flüssigkeit zu entfärben. Die sauer reagirende, klare und kaum gefärbte Flüssigkeit wird nun vom Bodensatze abfiltrirt, mit Schwefelbaryum, und zuletzt mit kohlensaurem Baryt vollkommen gesättigt und zum Kochen erhitzt. Bei dem Neutralisiren mit Baryt bildet sich stets ein sehr häufiger körniger Niederschlag, der weinsteinsaurer oder citronensaurer Baryt ist.

Nachdem man die Flüssigkeit davon getrennt hat, erhält man reine Aepfelsäure, wenn der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgeschieden wird. Bei einem kleinen Gehalt von Baryt liesse sich dieser leicht entfernen, wenn die Flüssigkeit bis zu einer gewissen Consistenz abgedampft und die Aepfelsäure mittelst Weingeist aufgenommen wird; die geringe Menge des beigemischten Barytsalzes bleibt unaufgelöst zurück. Man gelangt aber auch ohne Weingeist mit einiger Vorsicht bei dem Niederschlagen mit Schwefelsäure dahin, daß die Aepfelsäure Barytsalze nicht trübt, und durch Schwefelsäure nicht gefällt wird.

Die besonders leichte Krystallisirbarkeit des sauren äpfelsauren Ammoniaks läßt sich ebenfalls benutzen, um sich reine Aepfelsäure zu verschaffen.

Zu diesem Zweck wird das oben erwähnte krystallinische äpfelsaure Bleioxyd durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen zersetzt; ein Ueberschuss der letzteren ist hierbei mehr nützlich als nachtheilig.

Man filtrirt die saure Flüssigkeit von dem schwefelsauren Bleioxyd ab und theilt sie in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird vollständig mit reinem oder koh-

lensaurem Ammoniak neutralisirt, die andere Hälfte alsdann zugesetzt und das Ganze zur Krystallisation abgedampft. Obgleich die Flüssigkeit ziemlich stark roth gefärbt ist, so erhält man daraus nichts desto weniger ziemlich reine Krystalle, die man durch mehrmaliges UmkrySTALLISIREN ganz farblos bekommt. Aus dem gereinigten sauren äpfelsauren Ammoniak erhält man reine Aepfelsäure, wenn man es, in Wasser aufgelöst, mit essigsau-rem Bleioxyd niederschlägt, und das blendend weisse äpfelsaure Bleioxyd, nachdem es wohl ausgewaschen ist, mit Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Ueber die Zusammensetzung der Aepfelsäure ist man zeither noch hinsichtlich ihres Wasserstoffgehaltes im Zweifel gewesen, ich bin aus diesem Grunde veranlaßt worden, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen *). In der Analyse organischer Körper hat man in der neueren Zeit Hülfsmittel gefunden, welche einen Fehler hinsichtlich der Bestimmung des Wasserstoffs, wenn auch nicht gänzlich zu vermeiden, dennoch in sehr enge Gränzen einzuschließen erlauben; die Verbrennung sehr großer Quantitäten der Substanz, so wie die Anwendung der kleinen Luftpumpe, welche sich in dies. Annal., Bd. XXVI S. 330, beschrieben findet, geben mir bei weitem größere Sicherheit, als man sie früher haben konnte.

Ich habe zur Ausmittlung des Wasserstoffs vorzugsweise das äpfelsaure Silberoxyd angewendet, weil es sich leicht und vollkommen rein erhalten läßt; vor seiner Verbrennung wurde es stets einer Temperatur von 100° bis 140° ausgesetzt.

2,529 äpfels. Silberoxyd lieferten	0,262 Wasser
1,701 - - 0,853 Kohlens. u.	0,178 -
0,735 - -	0,083 -
<hr/> 4,965 lieferten	<hr/> 0,423 Wasser
Darnach enthalten 100 Theile wasserfreier Säure	
	3,56 Wasserstoff

*) Annal. Bd. XVIII S. 357.

0,500 Grm. trocknes äpfelsaures Zinkoxyd lieferten
0,088 Wasser.

Nach der letzten Analyse enthalten 100 Th. der an
Zinkoxyd gebundenen Säure 3,49 Wasserstoff
das Mittel beider ist 3,51 Proc. Wasserstoff.

Nach der zweiten Analyse des Silbersalzes lieferten
1,701 Silbersalz 0,853 Kohlensäure. Diefs giebt für 100
Theile wasserfreier Säure:

41,47 Kohlenstoff

3,51 Wasserstoff

55,02 Sauerstoff.

Diese Verhältnisse entsprechen aber genau der Formel $C^4H^4O^4$, oder was dasselbe ist, die Aepfelsäure hat die nämliche Zusammensetzung, wie die wasserfreie Citronensäure, und ist mit derselben mithin *isomer* *). Wenn man ein äpfelsaures Salz mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man Kohlenoxydgas und Essigsäure, Producte, welche sich aus der Formel mit Leichtigkeit entwickeln lassen, und welche die Citronensäure unter denselben Umständen ebenfalls liefert.

Ich hatte mich früher wiederholt mit der Analyse der Citronensäure beschäftigt, ich erhielt aus dem Silbersalz genau die Resultate, welche Berzelius für die Zusammensetzung der wasserfreien Säure ausgemittelt hatte; eine spätere Analyse des lange ausgewaschenen citronensauren Bleisalzes gab mir aber viel weniger Wasserstoff, als es der Theorie nach liefern mußte. Eine Mittheilung dieser Beobachtung ist die Veranlassung zu den neuesten Versuchen von Berzelius geworden, und mit

*) Ich habe Jemand gekannt, welcher zu demselben Schluß schon vor Jahren gekommen war, zu einer Zeit, wo die Isomerie noch zu den Unmöglichkeiten gehörte; er wurde aus diesem Grunde veranlaßt, den weniger guten Analysen mehr Zutrauen zu schenken, als den besseren; mein hochverehrter Freund, Hr. Hofrath Trommsdorff, wird sich dieses Umstandes noch sehr gut erinnern.

der ihm eigenen Gründlichkeit und Genauigkeit findet man die Ursache der Abweichungen des Bleisalzes in seiner Abhandlung selbst entwickelt *).

Hr. Jules Gay-Lussac hat sich im Sommer 1832 mit der Analyse der Citronensäure und ihrer Salze auf meine Veranlassung beschäftigt; aller angewandten Sorgfalt ungeachtet gelang es ihm nicht, die merkwürdigen Abweichungen dieser Salze mit einander in Harmonie zu bringen, was sich, nach der Untersuchung von Berzelius, leicht erklärt. Das einzige Salz, was constante Verhältnisse zeigte, war das citronensaure Silberoxyd; ich setze seine Analyse aus dem Grunde hieher, um ihre Uebereinstimmung mit der des äpfelsauren Silberoxyds noch anschaulicher zu machen, und weil Berzelius die Analyse dieses Salzes in der erwähnten Abhandlung nicht berührt hat.

1,000 Grm. citronensaures Silberoxyd lieferten 0,614 Metall
0,810 - - - - - 0,510 -

Darnach geben 100 Salz im Mittel 62,15 Silber, und das M. G. der Säure ist 722, was mit dem von Berzelius gefundenen nahe übereinstimmt. 100 Silbersalz enthalten darnach 33,47 Proc. Säure.

1,000 Grm. citronensaures Silberoxyd lieferten ferner 0,512 Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser.

Dies giebt für 100 Th. Citronensäure:

42,05 Kohlenstoff
3,57 Wasserstoff
54,38 Sauerstoff.

Äpfelsaure Salze.

Äpfelsaures Silberoxyd. Aus geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd und saurem äpfelsauren Ammoniak erhält man einen blendend weißen körnigen Niederschlag, welcher bei starkem Trocknen gelb wird. Trocken erhitzt, schmilzt er, und zersetzt sich unter geringem Aufblähen und brenzlichem Geruch; es bleibt ganz

*) Siehe Annal. Bd. XXVII S. 281.

weißes metallisches Silber, welches den Porcellantiegel in einer glänzenden, sehr adhärenenden Schicht überzieht. Das citronensaure Silberoxyd verhält sich unter denselben Umständen ganz anders, man kann es nicht ohne die größte Vorsicht erhitzen; bei einer gewissen Temperatur entsteht eine Art von Verpuffung, und der ganze Tiegel wird mit voluminösen leichten Flocken von metallischem Silber angefüllt, die bei weiterem Erhitzen zusammensintern. Einer der jungen, wenig erfahrenen Chemiker, welche in meinem Laboratorium arbeiten, meinte, daß beide Salze sich genau wie cyansaures und knallsaures Silberoxyd zu einander verhalten, und hielt es für ganz wahrscheinlich, daß das Silber in dem citronensauren Salze als Oxyd, und in dem äpfelsauren als Metall enthalten seyn könne. Andere sagten ihm aber, daß diese Meinung lächerlich sey.

1,000 Grm. äpfelsaures Silberoxyd lieferten 0,620 Metall. Darnach ist das Atomgewicht der Säure 728... und 100 Theile enthalten:

66,53 Silberoxyd
33,47 Säure.

Das äpfelsaure Silberoxyd löst sich, so wie das citronensaure, im kochenden Wasser leicht auf; aus der heißen Auflösung des äpfelsauren Salzes erhält man bei dem Abkühlen keine Krystalle, die Flüssigkeit schwärzt sich und es fällt metallisches Silber nieder. Die Auflösung des citronensauren Silberoxyds giebt unter denselben Umständen concentrisch gruppirte Nadeln von weißer oder gelblichweißer Farbe.

Äpfelsaures Zinkoxyd. 1,192 wasserfreies äpfelsaures Zinkoxyd lieferten 0,440 Zinkoxyd. Dieß giebt für das Mischungsgewicht die Zahl 733 und 100 Theile enthalten darnach:

37,75 Oxyd
62,25 Säure.

Das krystallisirte Salz enthält 3 Atome Wasser, welche bei 100° bis 120° vollkommen entfernt werden.

Äpfelsaure Bittererde.

0,611	getrocknete äpfels. Bittererde	liefert.	0,144	Bittererde
0,888	-	-	-	0,212
0,812	-	-	-	0,186
2,311	-	-	-	0,542

Darnach enthalten 100 Theile getrockneten Salzes:

23,45 Bittererde

76,55 Säure.

Das Mischungsgewicht der Säure darnach berechnet, ist, wie man leicht bemerkt, grösser als 730 . . . , es ist 841,4

Die krystallisirte äpfelsaure Magnesia verwittert leicht an der Luft, die durchsichtigen Krystalle werden nach und nach undurchsichtig und weifs. Bei 100° bis 150° getrocknet, lieferten 100 Theile Salz 29,5 bis 30 Proc. Wasser. Das trockne Salz enthält aber noch ein Viertel mehr Krystallwasser, welches selbst in kochender concentrirter Chlorcalciumlösung nicht ausgetrieben werden konnte. Eine Verbrennung des trocknen Salzes, nach welcher man aus 0,405 äpfelsaurer Bittererde 0,132 Wasser erhielt, beweist, dafs in demselben noch 1 At. Wasser enthalten ist, oder dafs das trockene äpfelsaure Bittererdesalz Äpfelsäurehydrat enthält. Die Formel für das krystallisirte Salz ist $\bar{M}H + Mg + 4H$.

Äpfelsaurer Baryt. Das Barytsalz lieferte unter allen äpfelsauren Salzen das auffallendste Resultat. Es ist ganz schwierig, die Äpfelsäure so mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, dafs die Flüssigkeit Lackmus nicht mehr röthet. Beim Abdampfen der Auflösung setzen sich daraus weisse nicht krystallinische Rinden ab, die in kaltem und siedendem Wasser durchaus unauflöslich sind, welche aber durch die kleinste Menge zugesetzter Salpetersäure schnell und leicht aufgelöst werden, ohne dafs

die Flüssigkeit nachher durch Ammoniak wieder gefällt wird. Man sollte nach seinem Verhalten dieses Salz für ein basisches halten, allein es ist neutraler wasserfreier äpfelsaurer Baryt, und seine Zusammensetzung genau wie die des Silbersalzes.

3,703 äpfelsaurer Baryt lieferten 3,186 schwefelsauren Baryt
2,971 - - - - 2,554 - - -

Berechnet man darnach das Mischungsgewicht der Säure, so erhält man die Zahl 737,3 . . . , und 100 Th. Salz enthalten:

56,441 Baryt

43,559 Säure.

Aus der Auflösung, die nach dem Absetzen des neutralen Salzes stark sauer reagirt, bilden sich bei weiterem Abdampfen Häute von einem leichtlöslichen, sauer reagirenden Salze. Ich habe nicht bemerkt, daß der Baryt mit der Aepfelsäure ein basisches Salz bilde, wie man gewöhnlich glaubt; wenigstens giebt saures äpfelsaures Ammoniak mit überschüssigem Barytwasser keinen Niederschlag.

Die Eigenschaft der Citronensäure, mit Kalk, Baryt und anderen Basen unter gewissen Umständen auflösliche Verbindungen zu bilden, die beim Kochen augenblicklich zersetzt werden, indem sich ein unauflösliches Salz niederschlägt, ohne daß immer ein saures gelöst bleibt, scheint, bei immer weiter gehenden Vergleichen dieser Salze mit den äpfelsauren, noch manche Entdeckung zu versprechen.