

## Om Bromets og Kaliumpermanganatets Indvirkning paa Citronsyre.

(Stahres Reaktion.)

Af

Alfred Wöhlk.

---

Indtil for faa Aar siden havde man kun en karakteristisk, kvalitativ Prøve paa Citronsyre, den nemlig, der beror paa den citronsure Kalks ejendommelige Opløselighedsforhold og dens Overgang fra den amorge, opløselige Tilstand til den uopløselige, krystallinske. Imidlertid fordrer denne Prøve, hvor karakteristisk den end er, at man har en kendelig, om end ringe Mængde Citronsyre i Opløsning, og ogsaa enkelte andre organiske Syrer danne Kalksalte, der kunne gaa over fra den amorge til den krystallinske Tilstand.

Det vakte derfor Interesse, da der i 1895<sup>1)</sup> fremkom en Meddelelse af Stahre om en særlig fin Reaktion paa Citronsyre, hvilken gaar ud paa, at Citronsyre efter Iltning med Kaliumpermanganat ved Tilsætning af Bromvand giver en hvid Udskilning, opløselig i Æther. Da Citronsyre ved Iltning giver Acetone, antager Stahre, at Reaktionen beror paa, at Permanganatet ilter Citronsyre til Acetone, og at denne derefter af Brom-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chemie 36, 195. Nord. Farm. Tidsskr. 2, 141.

vandet omdannes til en bromsubstituert Acetone. Iøvrigt undersøger Stahre kun Reaktionenens Finhed uden nærmere at gaa ind paa den kvantitative Bestemmelse af Reaktionsproduktet eller paa de Processer, der maatte forløbe under Reaktionen, hvilke ved første Øjekast synes ret komplicerede.

Da det imidlertid viste sig for mig ved foreløbige Forsøg, at Bromvand ikke paavirkede en Acetoneopløsning, og at altsaa Stahres Opfattelse syntes urigtig, kom jeg nærmere ind paa Undersøgelsen af de herhen hørende Forhold.

### Indvirkning af Brom paa Citronsyre.

Cloëz<sup>1)</sup> angiver med et Par Ord, at Brom ikke indvirker paa Citronsyre hverken i Sollys eller ved 100°.

Stahre finder, at efter Inddampning af Bromvand paa Vandbad og en ligesaa stor Portion Bromvand med lidt opløst Citronsyre, indtil begge Vædsker ere farveløse, vil Citronsyreopløsningen med Sølvnitrat give langt større Bundfald af Bromsølv end den uden Citronsyre. Ved at gaa frem ligesom Stahre kan jeg bekræfte hans Forsøg; men jeg iagttog tillige, at Citronsyreopløsningen ved ca. 35° bliver opaliserende og uigennemsigtig, men atter klar, før Temperaturen har naaet 75°. Dette tyder jo paa en Omdannelse af Citronsyren<sup>2)</sup>.

For at undersøge, hvorpaa denne Omdannelse maatte bero, udførte jeg en Række Forsøg, ved hvilke jeg behandlede Citronsyre med Bromvand eller Brom dels ved almindelig Temperatur dels ved Opvarmning i Kolbe med Tilbagesvaler paa Vandbad. I alle Tilfælde omdannede jeg den tilbageværende Brom ved Rystning med Kvægsølv til  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , hvorefter ved de Forsøg,

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. 122, 121.

<sup>2)</sup> Det Brom, jeg anvendte, var svovlsyrefrit. Ved Tilsætning af Overskud af Jodkalium og paafølgende Affarvning med Thiosulfat kunde jeg ikke mærke nogen Lugt af Bromoform.



der vare anstillede i Varmen, stedse fremkom en stærk Bromoformlugt. Dog var det mig ikke muligt ved omhyggelig Fraktion at vinde mere end et Par Draaber Bromoform.

Ved gentagne Destillationer af en Citronsyreopløsning med Bromvand ved saa lave Temperaturer som muligt kunde jeg i den i Retorten tilbageblevne Vædske ikke paavise Oxalsyre eller Eddikesyre. Der var dog endelig en Mulighed for Dannelsen af en bromsubstitueret Syre. Jeg inddampede derfor en Citronsyreopløsning i længere Tid paa Vandbad under gentagne Til sætninger af frisk Bromvand. Ved Inddampning til Krystallisation fremkom en Krystalmasse af tilsyneladende rhombiske Krystaller. For at fjerne endnu tilstedeværende Brombrinte fældedes Opløsningen af disse med Sølvnitrat i salpetersur Vædske. Efter Filtrering blev Vædsken gjort eddikesur ved eddikesurt Natron og fældet med Biacetat, hvorefter det fremkomne amorf Bundfald udvaskedes og tørredes. Dette Blysalt viste sig efter Ophegning med Marmorkalk ikke at indeholde Brom. Ved Dekomposition af Blysaltet med Svovlbrinte og Inddampning af Filtratet fremkom rhombiske Krystaller, der gav alle Citronsyrens sædvanlige Reaktionen derunder ogsaa Stahres Reaktion. Heraf fremgaar det, at Brom synes uden Indvirkning paa Citronsyre under de nævnte Forhold. Den Uklarhed, der fremkommer ved Opvarmning af Citronsyre med Bromvand (og maaske Dannelsen af en ringe Mængde Bromoform) maa aabenbart skyldes ikke paaviselige Urenheder i Bromet eller i Citronsyren.

#### Indvirkning af Kaliumpermanganat paa Citronsyre.

Péan de Saint Gilles<sup>1)</sup> angiver, at en Citronsyreopløsning tilsat Svovlsyre ikke affarver manganoversurt Kali, men at Indvirkningen begynder ved 80° under Dannelsen af Kulsyre og

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1858, 585.

Acetone. Fleischer<sup>1)</sup> kunde ikke iagttage Acetonelugt ved Tilsætning af Citronsyre til manganoversurt Kali uden Syretilsætning. De kvantitative Bestemmelser viste ham, at den samme Mængde Permanganat behøver nøjagtig 4 Gange saa megen Citronsyre til Reaktionens Tilendebringelse som ellers fordres ved Tilsætning af Mineralsyrer. Phipson<sup>2)</sup> angiver, at en Opløsning af fri Citronsyre lidt over Sommervarme med Kaliumpermanganat giver Oxalsyre men ingen Acetone.

Disse Meddelelser stemme ikke alle overens med Resultaterne af mine Forsøg.

Sætter man ved almindelig Temperatur til en selv svag Citronsyreopløsning en ikke for stor Mængde  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganat, bliver Opløsningen under Kulsyre- og Varmeudvikling efterhaanden lys gulbrun eller affarves fuldstændig. Har man tilsat 1 % Svovlsyre eller mere, førend Permanganatet tilsættes, indtræder Farveforandringen, altsaa Iltningen senere og næsten momentant. Ved højere Temperaturer, o: 30°—80°, indtræder Reaktionen langt hurtigere. Nu beror Stahres Reaktion, som det senere skal vises, ikke paa Dannelsen af Acetone, saa at det direkte experimentelt Bevis for dettes Dannelse maa føres.

For at klare disse Spørgsmaal anstillede jeg en Række Forsøg, hvoraf følgende nævnes:

#### 1.

Til 5 Grm. Citronsyre sattes ved ca. 30° saa megen Permanganatopløsning, at der derved dannedes en gulbrun Opløsning, uden at Manganoveriltehydrat udskiltes. Ved Tilsætning af eddikesurt Kalk fremkom intet Bundfald, altsaa var der ikke dannet Oxalsyre.

#### 2.

Til 5 Grm. Citronsyre sattes saa megen Permanganatopløsning, at derved rigeligt Manganoveriltehydrat udskiltes. Nu al-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 353.

<sup>2)</sup> Journal of the chem. Society. XV, 141. (1862.)



kaliseredes med kulsurt Natron, opvarmedes og filtreredes. Ved Tilsætning af Eddikesyre og eddikesur Kalk til Filtratet fremkom et ringe, brunligt Bundfald. Dette dekomponeredes atter med kulsurt Natron, og der frafiltreredes en ringe Mængde Manganhydroxyd.

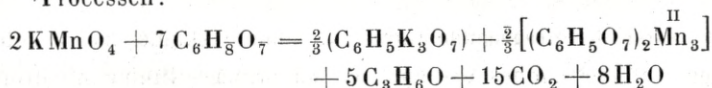
Filtratet gav Reaktion paa Oxalsyre.

3.

5 Grm. Citronsyre, der var behandlet med Permanganat, kulsurt Natron o. s. v., som angivet ved 2, og derpaa henstod et Par Dage, lugtede tydeligt af Acetone.

4.

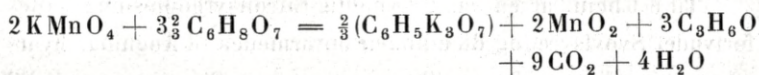
Processen:



søgte iværksat. Der anvendtes  $\frac{1}{100}$  af den efter Ligningen beregnede Mængde og saaledes, at Reaktionsblandingen udgjorde ca. 250 Cbcm. Da Reaktionen forløb under ret betydelig Varm udvikling og i Løbet af kort Tid, afkøledes noget. Der fremkom da en lys, gulbrun Opløsning af behagelig Acetonelugt. Først ved Henstand fremkom med eddikesur Kalk et ringe Bundfald. Ved Destillation, indtil nogle Kubikcentimetre vare gaaede over, fremkaldtes i Destillatet med Natron og Jod-Jodkalium en stærk Jodoformdannelse som Reaktion paa Acetone.

5.

Processen:



søgte iværksat med  $\frac{2}{100}$  af den efter Ligningen beregnede Mængde. Reaktionsblandingen fyldte ca. 300 Cbcm. Der fremkom dog en klar, gulbrun Opløsning, der lugtede behageligt af Acetone og efter nogle Dages Henstand kun gav en svag Oxalysyrereaktion. Paa Bunden af Kolben havde der afsat sig en

Del smukt udviklede Prismer af oxalsurt Manganforilte<sup>1)</sup>. — Ved Destillation af Opløsningen paavistes let Acetone med Natron og Jod-Jodkalium.

## 6.

Da Jodoformreaktionerne under 5 og 6 næppe sige synderligt, eftersom Acetonedicarbonsyren og dens Salte skal være ubestandige ved Opvarmning, satte jeg til en 2% holdig Citronsyreopløsning, der stadig holdtes ved 15°, en ikke for stor Mængde Permanganat, indtil Vædsken havde antaget en gulbrun Farve. Derpaa overmættedes med Natron og filtreredes hurtigt og klart. I Filtratet fremkom strax med Jod-Jodkalium en rigelig Jodoformudskilning.

## 7.

Efter de foregaaende Forsøg at dømme skulde man absolut mene, at der dannes Acetone ved den primære Iltning af Citronsyre med Permanganat, og at det experimentelle Bevis derfor var givet med Forsøg 6. Da jeg imidlertid senere under dette Arbejde af anden Grund maatte fremstille Acetonedicarbonsyre, undersøgte jeg ogsaa Jod-Jodkaliumets Indvirkning herpaa. Ved at opløse tørret Acetonedicarbonsyre i Vand, hvortil var sat rigelig Is, og derpaa overmætte med Natron, fremkom med nogle Draaber Jod-Jodkalium-Opløsning ingen Udskilning; men ved Tilsætning af 1—2 Cbcm. heraf dannedes et betydeligt Bundfald af Jodoform. — Altsaa selv ved 0° synes Acetonedicarbonsyren at spaltes i Acetone og Kulsyre.

## 8.

Til 6 Cbcm. af en ca. 2% holdig Citronsyreopløsning sattes fortyndet Svovlsyre, og Blandingen opvarmedes til Kogning, hvorefter titreredes med en vilkaarlig ca.  $\frac{1}{50}$  n. Permanganat indtil den røde Farve var blivende. Der forbrugtes 64 Cbcm. Permanganatopløsning. Iltningsprocessen forløber i Begyndelsen

<sup>1)</sup> Denigés C. r. 130, 32 finder det samme ved at sætte en stærk Citronsyreopløsning til en stærk Permanganatopløsning.



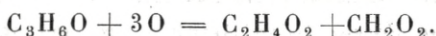
hurtigt, senere temmelig langsomt; men dette har jo sikkert sin Grund deri, at der foregaar 2 Iltningsprocesser. Ved den primære omdannes Citronsyre til Acetonedicarbonsyre, Kulsyre og Vand



Den ubestandige Acetonedicarbonsyre spaltes i Acetone og Kulsyre



hvorefter ved den sekundære Iltningsproces Acetone spaltes til Eddikesyre og Myresyre.



Titreses 6 Cbcm. af ovennævnte Citronsyreopløsning efter at være opvarmet omtrent til Kogepunktet med ovennævnte Permanganat uden Syretilsætning, forbruges 15,8 Cbcm. af denne, førend Manganoveriltehydrat udskilles.

Dette Forsøg stemmer altsaa godt overens med det ovenomtalte af Fleischer angivne. Men af de øvrige Forsøg fremgaar, at de tidligere Forfattere ikke have Ret. Specielt maa jeg i Modsætning til Phipson hævde, at der ved almindelig Temperatur netop dannes Acetone som Sønderdelingsprodukt af Acetonedicarbonsyren, medens Dannelsen af Oxalsyre under de af mig nævnte Forhold kun finder Sted ved sekundære Iltningsprocesser, eller naar Permanganatet er i kendeligt Overskud.

### Indvirkning af Kaliumpermanganat og Brom paa Citronsyre.

Som ogsaa Stahre gør opmærksom paa, er det en bekendt Sag, at der ved Iltning af Citronsyre opstaar Acetone, og han formoder derfor, at den af ham angivne Citronsyrereaktion beror paa Dannelsen af en eller anden bromsubstitueret Acetone. For at komme til Klarhed herover har jeg udført en hel Del Forsøg, hvorved Stahres Formodning om Dannelsen af en Bromacetone bekræftes, medens det tillige har vist sig, at dennes Dannelse beror paa Bromets Indvirkning, ikke paa Acetone,

men paa Acetonedicarbonsyre, opstaaet ved Iltning af Citronsyren med Kaliumpermanganat.

Reaktionen udfører Stahre paa den Maade, at han til 1 Centigram Citronsyre i 1 Cbcm. Vand sætter nogle faa Draaber  $\frac{1}{10}$  n. Permanganat og opvarmer svagt, hvorefter 3—5 Draaber mættet Bromvand fremkalder en hvid Udfældning. Stahre kan ogsaa udføre Reaktionen saaledes, at Bromvand først tilsættes og derpaa Permanganat (hvorved dog let kan fremkomme Bundfald af Manganoveriltehydrat); men i dette Tilfælde forbruger han en mindre Mængde Permanganat. Dette sidste stemmer ikke med mine Forsøg i den Retning, og jeg formaar heller ikke theoretisk at begrunde, hvorfor der i det sidste Tilfælde skulde forbruges mindre Permanganat.

Men jeg maa med Stahre indrømme, at Reaktionen, udført paa de to forskellige Maader, aldeles ikke er kvantitativ, idet saavel Fortyndingsgrad som Temperatur og Brommængde spiller en afgørende Rolle. Dog udvise mine Forsøg, at naar der til Citronsyreopløsningen først sættes Bromvand og derpaa Permanganat, dannes der ved almindelig Temperatur væsentlig Pentabromacetone, ved højere Temperaturer ( $45^{\circ}$ — $60^{\circ}$ ) væsentlig Bromoform.

### Undersøgelse af den hvide Udskilning.

Til 10 Grm. Citronsyre opløst i ca. 100 Cbcm. Vand sattes efterhaanden 135 Cbcm. Permanganatopløsning (1 Cbcm. = 0,0047 Grm. disponibel Ilt), hvorved tilsidst dannedes en svagt gulbrun Vædske. Hertil sattes i flere Portioner i alt ca. 700 Cbcm. frisk Bromvand, hvorved en kendelig Kulsyreudvikling atter fremkom, og Vædsken forblev svagt gul af Brom. Det udskilte, svampede, tilsyneladende amorfe Stof opløstes efter Udvaskning i Æther, ved hvis spontane Fordampning der blev tommelange, næsten



farveløse Naale tilbage med Smeltepunkt  $73^{\circ}$  <sup>1)</sup>). Da en enkelt Præparation kun giver ringe Udbytte, erholdt jeg først ved gentagne Præparationer af denne Art tilstrækkeligt Materiale til kvantitativ Analyse.

Ved en med foregaaende jævnsides Præparation opløstes 10 Grm. Citronsyre i 200 Cbcm. Bromvand, der tilsattes lidt efter lidt 135 Cbcm. Permanganatopløsning og derpaa atter 450 Cbcm. Bromvand. Det af Ætheropløsningen udskilte Stof var gulligt og havde Smeltepunkt ved  $72^{\circ}$ . Ved Omkrystallisation af 50 % holdig Vinaand fremkom et rent, hvidt Produkt af Smeltepunkt  $73^{\circ}$ .

Brombestemmelserne udførtes saaledes:

Det tørrede, fintrevne og med halogenfri Marmorkalk blandede Stof ophededes i et langt, smalt Forbrændingsrør i en lille Forbrændingsovn. Efter Opløsning af Kalken i Overskud af fortyndet Salpetersyre, hvorved næsten intet Kul efterlodes, titreredes Brommængden efter Volhards Methode med en kendt Sølvnitratopløsning (1 Cbcm. svarede til 0,010529 Grm. Ag).

Præparat Nr.	Smp.	Anvendt til Analyse.	Forbrugt Sølvnitrat- opløsning.	Fundet Brom- mængde.
		Grm.	Cubem.	%
I. Udkrystalliseret af Æther. Omkrystalliseret af Vinaand . . . .	$73^{\circ}$	0,334	37,78	88,22
II. Omkrystalliseret af svag Vinaand . . . . .	$72^{\circ}$	0,422	47,56	87,91
III. Udkrystalliseret af Æther. Ikke omkrystalliseret . . . . .	ukendt	0,453	50,78	87,43

Pentabromacetone (Smp.  $73^{\circ}$ ) indeholder 88,33 % Br.

Tetrabromacetone (Smp.  $42^{\circ}$ ) — 85,56 % -

Kulstoffbestemmelserne udførtes ved Forbrænding af det fintrevne Stof med Blychromat, der var omhyggelig udglødet. Den

<sup>1)</sup> Smeltepunktsbestemmelserne udførtes med korrigeret Thermometer i Roths Apparat.

første Bestemmelse gik tabt, da Ophedningen ikke udførtes med tilstrækkelig stor Forsigtighed. En saadan var nemlig særlig nødvendig her, hvor Stoffet indeholdt ca. 88 % Brom og yderst let spaltedes ved Ophedning.

Analyse:

A. (gik tabt).

B.

1,439 Grm. (Smp. 73°) gav 0,446 Grm. CO<sub>2</sub>, hvoraf beregnes 8,45 % C.

C.

1,185 — ( — ) - 0,349 — — — 8,03 —

Pentabromacetone indeholder 7,95 % C.

Tetrabromacetone — 9,62 —

Herefter er der saaledes ingen Tvivl om, at den ved Stahres Reaktion opstaaede hvide Udskilning bestaar af Pentabromacetone, forudsat at der anvendes tilstrækkeligt Bromvand. I Præparaterne II og III har der efter Brombestemmelserne at dømme været et ringe Indhold af Tetrabromacetone. Iøvrigt viser Stoffet sig fuldkommen identisk med Pentabromacetone fremstillet efter Mulders Methode<sup>1)</sup>.

Da det forekom mig mærkeligt, at der ikke dannedes Hexabromacetone, selv om Brom var tilstede i stort Overskud — og en saadan Dannelse maa forudses, hvis Acetone optræder med sin sædvanlige Ketoformel CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub> — forsøgte jeg ved en energisk Indvirkning af flydende Brom paa Pentabromacetone, fremstillet dels ved Stahres Reaktion og dels efter Mulders Methode, at faa denne omdannet til Hexabromacetone. Men bestandig kom jeg tilbage til den krystallinske Pentabromacetone med Smp. 73°. Hexabromacetone kendes vel fremstillet dels<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> J. für prakt. Chemie 91. 476 — nemlig ved direkte Indvirkning af Brom paa Acetone. Kun omkrystalliserer jeg Produktet ved at opløse det i Alkohol og derpaa tilsætte 60°—80° varmt Vand, indtil der netop fremkommer en Uklarhed, der atter forsvinder ved Tilsætning af et Par Draaber Alkohol. Ved langsom Afkøling udskilles tommelange, pragtfuldt silkeglinsende Naale af ren Pentabromacetone, Smp. 73°.

<sup>2)</sup> Weidel og Gruber. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1145.



af saltsurt Triamidofenol og Bromvand, dels <sup>1)</sup> af Bromanilsyre og Bromvand; heraf kan man imidlertid ikke slutte sig til Funktionsforskelle hos Acetonens Brintatomer. Da nu det sjette Brintatom ikke lader sig substituere direkte, synes det mig rimeligt at antage, at de elektronegative Bromsubstituenten overføre Acetone fra den sædvanlige «Keto»form til den tautomere «Enol»form, altsaa  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ . Dog maa jeg tilstaa, at jeg ikke kan fremkalde nogen «Enol»reaktion med Jernchlorid, naar Pentabromacetone er opløst i Vinaand eller slemmet i Vand, ej heller naar der til Pentabromacetone opløst i Benzol sættes en absolut ætherisk Opløsning af Jernchlorid.

Medens jeg i det foregaaende mener at have godtgjort, hvilket Reaktionsprodukt der fremkommer ved Stahres Reaktion, staar endnu tilbage at løse Spørgsmaalet, hvorpaa egentlig Reaktionen beror, og om den lader sig forklare ved simple kemiske Ligninger.

Stahres Udtalelse: «Det er bekendt, at Acetone let dannes ved Indvirkning af Iltningmidler paa Citronsyre, og at Acetone med Brom danner bromsubstituerede Acetoner, som af Alkali sønderdeles under Dannelsen af Bromoform» slaar ikke til til at forklare Dannelsen af Pentabromacetone ved Reaktionen.

Jeg har søgt at trænge til Bunds i Sagen gennem en Række Forsøg, og skal her omtale de vigtigste af disse:

## I.

1 Liter frisk Bromvand henstilledes med ca. 3 Grm. Acetone i spredt Dagslys i 3 Dage, derefter i direkte Solllys i 3 Dage, men der fremkom ingen Udskilning. Ved Tilsætning af Brom til denne Opløsning var der efter et Par Dages Henstand fremkommet en kendelig krystallinsk Udskilning af en Bromacetone. Det nytter ikke, at man til Bromvandet sætter et betydeligt Overskud af Acetone, ikke heller at opløselige Bromider

<sup>1)</sup> Hantzsch. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2040.

f. Ex. Bromkalium tilsættes. — Heraf fremgaar, at Dannelsen af Pentabromacetone ikke skyldes den under Iltningen med Permanganat opstaaede Acetone.

## II.

Cahours<sup>1)</sup> har fundet, at citronsur Kali med Brom giver Bromoxaform,  $C_3HBr_5O_2$ , hvilket Mulder<sup>2)</sup> erklærer for identisk med Pentabromacetone. Der syntes derfor en Mulighed for, at Reaktionen beroede paa Dannelsen af Acetone og Kalium- og Manganocitrat, der saa paavirkedes af Brom.

Sættes til 10 Cbcm. af en 3 % holdig Opløsning af surt citronsur Kali lidt efter lidt en ringe Mængde frisk Bromvand, fremkommer ogsaa efter Henstand en hvid, mikrokrySTALLINSK Udskilning af en Bromacetone. Sættes derimod strax en større Mængde Bromvand til Opløsningen faas en tung, stinkende Olie, der maaske bestaar af Bromoform og en lavere Bromacetone (Monobromacetone har en højst ubehagelig, stikkende Lugt). Som med Kaliumcitrat, saaledes gaar det ogsaa med citronsure Opløsninger af Na-, Li-, Zn-, Mn<sup>II</sup>-, Cd- og Mg-Citrat. Lidt hurtigere synes Reaktionen at forløbe, hvis man opløser lidt kul-surt Manganforilte i det sure citronsure Kali. Men den Maade, hvorpaa Bromacetone her udskilles, er i alle Tilfældene vidt forskellig fra den karakteristiske Maade, hvorpaa Stahres Reaktion finder Sted.

Sættes derimod Manganiacetat<sup>3)</sup> til en citronsur Opløsning af Kaliumcitrat fremkommer først en mørkebrun derpaa lysebrun eller farveløs Vædske, der øjeblikkelig og paa den karakteristiske Maade med Bromvand udskiller Pentabromacetone. Da Opløsningen affarvedes under Dannelsen af Manganosalt, har Manganiacetatet virket iltende, hvorfor jeg slutter, at Per-

<sup>1)</sup> Ann. de Chimie et Physique. Sér. 3. Tome XIX, 490.

<sup>2)</sup> J. für prakt. Chemie. 91, 472.

<sup>3)</sup> Hr. Professor Dr. phil. O. T. Christensen overlod mig velvilligst en Del af ham selv fremstillet Manganiacetat, hvorfor jeg er ham med særdeles Tak forbunden.



manganatets iltende Egenskab spiller en afgørende Rolle ved Stahres Reaktion.

### III.

Efter Slutningsforsøget i II var det ønskeligt nøjere at undersøge, hvorledes Hydroxyderne  $R(OH)_3$  eller Acetaterne  $R(CH_3 \cdot COO)_3$  af Jern-Aluminiumgruppen forholdt sig overfor Citronsyreopløsninger.

Opløses 0,25 Grm. Manganiacetat i 100 Cbcm. 2 ‰ Citronsyreopløsning faas snart en farveløs Vædske. Heri kan jeg fremkalde den karakteristiske Reaktion med Bromvand og faa en Uklarhed ved Anvendelse af 1 Milligram. Citronsyre i 1,5 Cbcm. Vand med 1 Draabe frisk Bromvand. (Opløses den tilsvarende Mængde rent Manganocarbonat i en 2 ‰ Citronsyreopløsning, faas ingen Reaktion selv ved Anvendelse af 10 Milligram. Citronsyre ved Tilsætning af Bromvand.)

Til andre Forsøg har jeg anvendt ganske ringe Mængder, ca. 0,5—0,7 Grm., af de frisk fældede og udvaskede Hydroxyder  $R(OH)_3$  opslemmede i 2 ‰—4 ‰ Citronsyreopløsninger, hvori de eventuelt efter Tilsætning af et Par Draaber Eddikesyre efterhaanden opløses. Saaledes fandt jeg følgende Forhold: Med

$Mn$  Acetat faas Reaktion med 1 Mgram. Citronsyre i 1,5 Cbcm. Vand og tilsat 1 Drb. Bromvand.

$Fe(OH)_3$  <sup>1)</sup> faas Reaktion med 1,5 Mgram. Citronsyre i 1,5 Cbcm. Vand og tilsat 1 Drb. Bromvand.

$Co(OH)_3$  faas Reaktion med 4 Mgram. Citronsyre i 1 Cbcm. Vand og tilsat 1 Drb. Bromvand.

$Ni(OH)_3$  faas Reaktion med smaa, men ubestemmelige Mængder Citronsyre.

$Cr(OH)_3$  <sup>2)</sup> } faas ingen Reaktion selv med stærke Opløsninger.  
 $Al(OH)_3$  }

<sup>1)</sup>  $Fe(OH)_3$  havde jeg fremstillet af Jernalun for at faa det manganfrit. Reaktionen med Bromvand fremkom først efter at den brune Opløsning ved Henstand i Sollys var bleven farveløs, altsaa efter at Jernveiltensaltet under Afiltning var gaaet over til Jernforiltensalt.

<sup>2)</sup> fældet af svovlsurt Chromtveilt.

Det fremgaar tydelig heraf, at Reaktionen let finder Sted ved Nærværelse af Hydroxyderne  $R(OH)_3$  af saadanne Grundstoffer, der have Tilbøjelighed til at skifte Valens fra en højere til en lavere ( $Fe^{III}$  altsaa kun under de særlige, ovenfor nævnte Forhold).

#### IV.

Ved Undersøgelse af Overilters Forhold overfor Citronsyre har jeg fundet:

a) Rystes findelt Brunsten eller bedre fældet Manganoveriltehydrat med en ca.  $35^\circ$  varm Citronsyreopløsning, selv om denne er svag, faas en Kulsyreudvikling og en svagt gulbrun eller farveløs Vædske, der øjeblikkelig og paa den karakteristiske Maade reagerer med Bromvand.

b) Rystes Blyoverilte med en  $35^\circ$ — $45^\circ$  varm Citronsyreopløsning og filtreres, faas en vandklar Vædske. Afkøles denne og fældes med svag Svovlsyre, filtreres atter og tilsættes Bromvand, faas den hvide Udskilning, opløselig i Æther.

c) Med almindelig ca. 3% holdig Brintoverilteopløsning, der virker særlig heftigt paa en Citrosyreopløsning, faas ingen Reaktion med Bromvand, selv om dette tilsættes førend Brintoverilte.

#### V.

Efter de under IV omtalte Forsøg tænkte jeg mig Muligheden af Dannelsen af Salt af en «komplex» Citronsyre. For at faa en saadan dannet, opløste jeg 4 Grm. Manganiacetat og 5 Grm. Citronsyre i 15 Cbcm. Vand. Den klare gulbrune Oppløsning fældedes med 200 Cbcm. Vinaand. Herved fremkom et lyst kanelbrunt, amorf Bundfald (Manganmellemittehydrat?), der efter Udvaskning med Vinaand og Æther og Tørring over Svovlsyre efter Oppløsning i svag Syre ikke gav Reaktion med Bromvand. Det frasugede, vinaandige Filtrat gav derimod ved betydelig Fortyndning med Vand strax den karakteristiske Udskilning med Bromvand.



2 Grm. Manganiacetat udrørtes paa Urglas med et Overskud af en Citronsyreopløsning og henstod ved almindelig Temperatur, til Vandet af sig selv var fordampet. Der var da dannet et Aggregat af farveløse Krystaller, hvoraf største Delen vare opløselige i Vand, medens nogle faa tilbageblevne viste sig at være oxalsurt Manganforilte. Opløsningen gav strax den karakteristiske Reaktion med Bromvand; men kogtes den i nogen Tid og afkøledes, reagerede den ikke med Bromvand, førend der var tilsat Permanganat. Der maa altsaa her foruden Citronsyre findes det Mellemprodukt, der giver Stahres Reaktion. Men det lykkedes mig ikke at isolere dette Mellemprodukt, da det aabenbart har samme Opløselighedsforhold som Citronsyre.

## VI.

Da Stahres Reaktion altsaa fremkaldes ved Iltningsmidler af forskellig Art, og da jeg efterhaanden maatte antage, at Citronsyren ved disse enten omdannedes til Acetone eller Acetonedicarbonsyre eller begge, af hvilke Acetone ifølge det foregaaende ikke reagerer med Bromvand, saa blev tilbage at undersøge, om der ved Iltningen var opstaaet Acetonedicarbonsyre. Nu giver Acetonedicarbonsyre «Enol»reaktion med Jernchlorid, hvilket ikke er Tilfældet med Reaktionsproduktet af Citronsyre og Permanganat i svag Opløsning. Ved et Tilfælde fik jeg imidlertid ad anden Vej en «Enol»reaktion frem. I flere Dage havde en 2% holdig Citronsyreopløsning henstaaet med opløst Ferriacetat i Sollyset og var derved bleven aldes vandklar. Da jeg hertil satte nogle faa Draaber (2 eller 3) Bromvand og holdt Reagensglasset i Ro, fremkom en pragtfuld violet Farve, men intet Bundfald. Satte jeg derimod strax en større Mængde Bromvand til, fremkom Pentabromacetone. Dette Forsøg har jeg kunnet gentage en Mængde Gange ogsaa med det i Handelen gaaende Ferricitrat, efter at dettes Opløsning tilsat et Par Draaber Eddikesyre var affarvet i Sollyset. Herefter maatte jeg altsaa formode, at Citronsyren iltes til Acetonedicarbonsyre,

medens Ferricitratet omdannes til Ferrocitrat. Ved Tilsætning af ganske ringe Bromvand iltes Ferrocitrat til Ferrisalt, der reagerer med Acetonedicarbonbysyren.

Paa dette Stadium af mine Undersøgelser blev jeg bekendt med en fornylig fremkommen Afhandling af Denigés<sup>1)</sup>, hvori henvises til en tidligere Afhandling. I denne<sup>2)</sup> havde han vist, at selv en svag Opløsning af Acetonedicarbonbysyre giver en hvid Udskilning med en svovlsur Opløsning af svovlsurt Kvægsølvteille. Ved dette Forhold kan han paavise uhyre smaa Mængder Acetonedicarbonbysyre og nu<sup>1)</sup> ogsaa paavise denne Syre i Iltningsproduktet af Citronsyre og Permanganat, idet det heri med Kvægsølvreagenset fremkomne Bundfald har samme kvantitative Sammensætning som det, der fremkommer med selve Acetonedicarbonbysyren.

For at være fuldstændig sikker i min Slutning fremstillede jeg Acetonedicarbonbysyre efter en Methode, som oprindelig er angiven af Pechmann<sup>3)</sup>, og som udførlig er beskrevet i Bender og Erdmann: «Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate». Den fremstillede Syre omsatte sig i vandig Opløsning øjeblikkelig og paa den for Stahres Reaktion karakteristiske Maade med Bromvand under Kulsyreudvikling. — Ved at opløse ca. 5 Grm. Acetonedicarbonbysyre i Vand af 15° og tilsætte frisk Bromvand, kunde der af dette kun forbruges ca. 450 Cbcm. = ca. 13,5 Grm. Brom, medens der skulde anvendes ca. 27,6 Grm. Brom. Altsaa spaltes samtidig en Del af Acetonedicarbonbysyren til Kulsyre og Acetone, der ikke paavirkes af Bromvand. Ved Omkrystallisation af svag Vinaand paa den S. 454 nævnte Maade faas Pentabromacetone i pragtfulde ca. 5 Centimeter lange, tynde Prismer af Smeltepunkt konstant 73°. Ved denne Omkrystallisation tabes en Del paa Grund af Pentabromacetone's Opløselighed i fortyndet Vinaand.

<sup>1)</sup> Compt. rendus 130, 32—35 (1900).

<sup>2)</sup> ibid. 128, 680 (1899).

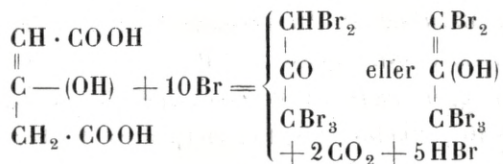
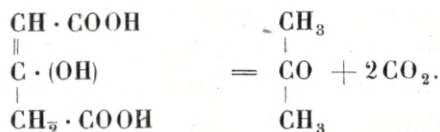
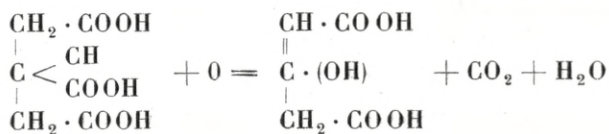
<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2543.



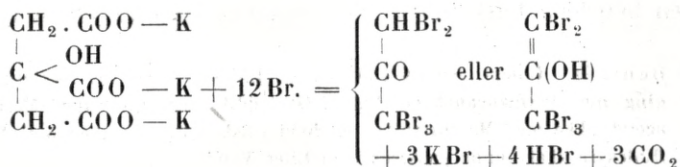
Herefter tør jeg slutte:

1) at ved Stahres Citronsyrereaktion ilter Permanganatet Citronsyren til Acetonedicarbonsyre, der efterhaanden men hurtigt ved Opvarmning spaltes til Acetone og Kulsyre — og

2) at det er denne Acetonedicarbonsyre, der med Bromvand sønderdeles under Udskillelse af Pentabromacetone efter følgende Processer:



Reaktionen med Bromvand paa vandige Opløsninger af Citrater (cfr. Forsøg II S. 456) beror derimod aabenbart paa, at disse ere dissocierede, i hvilken Tilstand de da paavirkes af Brom, f. Ex.:



Saa vel Stahres som Denigés' Reaktion paa Citronsyre er yderst fintmærkende; dog er Stahres, skøndt den mindst

fintmærkende, absolut den mest karakteristiske, da andre Keto-syrer<sup>1)</sup>, ja selv Keton<sup>2)</sup> og Aldehyder ogsaa reagere med Op-løsninger af Kvægsølvveiltosalte. De bør dog sikkert begge indøves ved den daglige Laboratorieundervisning, og jeg skal derfor angive, hvorledes jeg udfører Reaktionen.

#### Stahres Reaktion.

Til mindre end 5 Milligram Citronsyre opløst i et Par Cbcm. Vand sættes 2 à 4 Draaber ca.  $\frac{1}{10}$  n. Permanganat<sup>3)</sup> og opvarmes til ca. 30°. Naar den brune Farve eller endog et ringe Bund-fald af Manganoveriltehydrat er fremkommen, tilsættes 1 à 2 Draaber Ammoniumoxalatopløsning og derpaa ca. 1 Cbcm. svag Svovlsyre, hvorved Vædsken bliver vandklar. (Tilsætning af Ammoniumoxalat + Svovlsyre er egentlig kun nødvendig, for saa vidt Manganoveriltehydrat er udskilt, men letter altid Reaktionen hurtige Udførelse.) Herefter fremkalder et Par Draaber Bromvand en tydelig Uklarhed af Pentabromacetone<sup>4)</sup>. — Til mere end 5 Milligram Citronsyre opløst i et Par Cbcm. Vand sættes 5 Pipettedraaber eller mere af Permanganatopløsningen, opvarmes til 30°—40°, afkøles, tilsættes derpaa ca. 1 Cbcm. svag Svovlsyre, hvorved Vædsken paa et Øjeblik bliver aldeles vandklar. Er dette alligevel ikke Tilfældet, har man sat for meget Permanganat til, hvorved kan fremkomme Manganoveriltehydrat, der da fjernes med et Par Draaber Ammoniumoxalatopløsning.

Ved Tilsætning af Bromvand draabevis faas en tydelig, under-tiden betydelig Udskilning, idet man kan iagttage yderst tynde

<sup>1)</sup> Denigés. Compt. rendus 130, 33. — Æblesyre, der ved forsigtig Iltning med Permanganat er iltet til Oxaleddiksyre, giver med Mercuriacetat (ikke med Mercurisulfat) en hvid Udskilning, hvorved 5 Cntgrm. Æblesyre skal kunne paavises i en Liter Vand.

<sup>2)</sup> Denigés. Compt. rendus 126, 1868 og 128, 429.

<sup>3)</sup> Ved Laboratieøvelse er det praktisk hertil at anvende smaa Flasker, hvis indslebne Proppe tillige ere Draabetællere.

<sup>4)</sup> Stahre mener at kunne iagttage 0,2 Milligram Citronsyre i 1 Cbcm. Vand; jeg mener, at 0,3 Milligram i 1 Cbcm. er nødvendig for med Sikkerhed at se Reaktionen.



Naale af Pentabromacetonen. Udrystes denne med Æther og fordampes Ætheren paa Urglas ved almindelig Temperatur, faas undertiden meget lange Naale.

Det er værd at bemærke, at naar der til Citronsyreopløsningen sættes Svovlsyre eller Bromvand førend Permanganatet, paavirkes den ikke saa hurtigt heraf ved almindelig Temperatur som uden forudgaaende Tilsætning af Svovlsyre eller Bromvand.

Endvidere iagttager man, at efter Tilsætning af Permanganat til Citronsyreopløsningen gaar Farven fra purpurviolet over til en smuk og intensiv kirsebærrød Farve, der atter hurtig viger for en brun eller gulbrun Farve. Denne røde Farve skyldes utvivlsomt en intermediær Dannelse af det meget ubestandige Manganioxalat og kommer naturligvis ikke frem, hvis der er sat Svovlsyre til Citronsyreopløsningen.

Det er nu ogsaa let at anvende Stahres Reaktion paa Citrater uden først heraf at udskille Citronsyren som saadan. Ofte udskilles under Analysens Gang Citronsyren i Form af Kalksaltet.

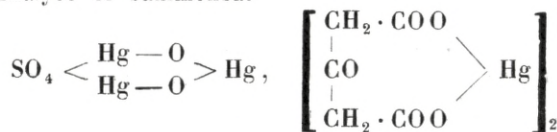
Foruden mange andre Citrater har jeg ogsaa anvendt dette, men vel at mærke i den krystallinske Form; thi ved det med Vinaand frisk fældede hænger der altid noget Vinaand, der angribes af Bromvandet. Saaledes kan jeg ved at opløse 4—5 Milligram Calciumcitrat i ca. 1 Cbcm. svag Svovlsyre eller i et Par Draaber svag Salpetersyre + Vand (kun ikke Saltsyre), opvarme til 30°—40° ved Tilsætning af 2—3 Draaber Bromvand faa en tydelig Reaktion. Ved Undersøgelse af andre Citrater bruger jeg ligeledes at opløse disse i svag Svovlsyre.

Stahres Reaktion kan nu anvendes ikke blot paa Opløsninger af Citronsyren eller dennes Salte i fortyndet Svovlsyre, men ogsaa, naar der ved Siden af Citronsyren findes andre organiske kalkfældende Syrer, saasom Vinsyre, Oxalsyre, Æble-syre eller uorganiske som Svovlsyre eller Fosforsyre. Kun er der den Forskel, at man ved Nærværelsen af ovenanførte orga-

niske Syrer maa anvende mere Permanganat og bedst udfører Reaktionen i en ikke for varm Opløsning efter Tilsætning af lidt svag Svovlsyre. Saadanne Syrer som Salicylsyre, Garvesyre, Gallussyre etc. og mange andre Stoffer, som ved en Analyse kunne findes i samme Udtræk som Citronsyren, maa naturligvis ikke findes i den Vædske, hvori man skal anstille Stahres Reaktion. Thi selv om disse Stoffer ikke altid under de anvendte Temperaturforhold iltes af Permanganat, danne de dog ofte med Bromvand bromsubstituerede Syrer eller andre Bromsubstituter, der ere krystallinske og uopløselige i Vand.

#### Denigés' Reaktion

udfører jeg saaledes, at jeg til Opløsningen af Citronsyre eller Citratet sætter ca.  $\frac{1}{20}$  Rumfang (dog mindst 0,5 Cbcm.) af Denigés' Reagens<sup>1)</sup>, opvarmer til Kogning og saa tilsætter nogle Draaber (3—10)  $\frac{1}{10}$  n. Permanganat. Herved fremkommer øjeblikkelig en hvid Udskilning, der er krystallinsk og ifølge Denigés' Analyse er sammensat



Reaktionen er ligesom Stahres overordentlig fin og let at udføre. Dens Finhed har jeg ikke kontrolleret, men Denigés angiver at kunne paavise 0,2 Cntgr. Acetonedicarbonsyre i 1 Liter Vand.

#### Om Paavisning af Citronsyre i Mælk.

Ligesom det angives, at Citronsyre er overordentlig udbredt i Planteriget og forekommer i de forskelligste Dele af Planterne, saaledes findes der næsten overalt i nyere kemiske Lærebøger

<sup>1)</sup> l. c. — Bestaar af 5 Grm. Mercurioxyd opløst i 20 Cbcm. conc. Svovlsyre + 100 Cbcm. Vand.

og Haandbøger Meddelelse om, at Citronsyre forekommer om end i ringe Mængde i Mælk.

Ved at gennemgaa den herhen hørende Literatur ses, at Henkel<sup>1)</sup> finder fra 0,9 ‰ til 1,1 ‰ Citronsyre i Form af Kalkforbindelser i Komælk; derimod kan han ikke finde den i Kvindemælk. I kondenseret Mælk skal hyppig kunne forekomme Konkretioner af Calciumcitrat. Senere<sup>2)</sup> findes Citronsyre omtalt som en normal Bestanddel af Komælken uafhængig af Fodringen. Scheibe<sup>3)</sup> finder, at ogsaa Kvindemælk indeholder Citronsyre nemlig 0,57 ‰ til 0,54 ‰. Specielt har Henkel temmelig nøje identificeret og bestemt Citronsyren i Komælk, dels gennem Elementæranalyse og ved Smeltepunktbestemmelse, men dels ogsaa gennem Kalksaltet og ved Sabanin-Laskowskis Reaktion<sup>4)</sup>.

Vaudin<sup>5)</sup> har efter min Mening anvendt en meget rationel Udskillelsesmaade for Citronsyre, idet han med Løbeferment udskiller Caseinet, klarer<sup>6)</sup> Vallen ved Kogning med «blanc de Meudon», inddamper og udryster den tilbageblevne Masse i flere Dage med Æther ved 65°<sup>7)</sup>. Han faar herved svagt farvede, rhombiske Krystaller af Citronsyre, som undersøges paa den Maade, at de titreres med en kendt Natronopløsning. Efter hans Undersøgelser indeholder Komælk 1 ‰ — 1,5 ‰, Hoppemælk 0,6 ‰ — 0,8 ‰ Citronsyre.

Da det saaledes findes, at Citronsyren udgør en normal

<sup>1)</sup> Jahresberichte der Tierchemie 1889, 94.

<sup>2)</sup> Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen 1891, 143.

<sup>3)</sup> ibid. 1891, 164.

<sup>4)</sup> Z. für analyt. Chemie 17, 73.

<sup>5)</sup> Annales de l'Institut Pasteur 8, 502.

<sup>6)</sup> I Paul Sommerfeld: «Die Methoden der Milchuntersuchung» (1896) S. 33 angives, «at Vaudin klarer Mælkeserumen ved Kogning med Blyeddike . . . etc.» Dette er selvfølgelig en fejlagtig Angivelse (Vaudins «blanc de Meudon» er slemmet Kridt) og en irrationel Fremgangsmaade, da Citronsyren ved Kogning med Blyeddike vilde udfældes sammen med Blyalbuminater.

<sup>7)</sup> Jeg formoder, at her foreligger en Trykfejl for 35°.



Bestanddel af Pattedyrenes Mælk og optræder uafhængig af Fødringen, maa den aabenbart være opstaaet ved fysiologisk-kemiske Processer; med Hensyn til dens Funktion i Mælken kan man maaske formode, at den skal holde Calciumfosfatet i Opløsning. Men det maa da have en fysiologisk-kemisk Interesse gennem en ny specifik og fin kvalitativ Prøve at faa konstateret Citronsyrens Tilstedeværelse i Mælk. Efter flere forgæves Forsøg har jeg derfor fremstillet Citronsyre af Komælk efter Metoder, der noget ligner den af Vaudin angivne.

## I.

Ca. 10 Liter centrifugeret Mælk opvarmedes til 30° og henstod efter Tilsætning af en passende Mængde Løbeferment nogle Timer, for at Caseinet kunde udskilles. Derpaa koleredes den klare Valle fra Caseinet gennem Lærred, fordeltes i 2 rummelige Porcellæsskaale og opvarmedes heri til Kogning efter Tilsætning af nogle faa Grm. Eddikesyre, hvilken er nødvendig for overhovedet senere at kunne filtrere gennem Papir. Under Kogningen sattes til hver Portion 50—70 Grm. Kaolin, der forud var udrørt med Vand til en tynd Vælling. Vædsken holdtes i Kog i en god halv Time, i hvilken der udskilte sig et tæt Skum af koagulerede Æggehvite-stoffer. Herefter filtreredes nogenlunde let og klart gennem hvidt Filtrerpapir. Filtratet gav stærk Reaktion med Millons Reagens. Der tilsattes derpaa en Opløsning af normalt eddikesurt Blyilte, saa længe som herved fremkom Bundfald. Dette, der var meget voluminøst og aldeles hvidt, blev udvasket ved gentagne Dekarteringer med koldt Vand. Bundfaldet fordeltes derpaa paa 2 Kolber à 2 Liter, opslemmedes i 1 Liter Vand i hver af Kolberne, og der tilleddes Svovlbrinte ved almindelig Temperatur<sup>1)</sup> i en jævn Strøm og under vedholdende Omrystning. Efter 3 Timers Tilledning af Svovl-

<sup>1)</sup> Ved 2 Forsøg, hvorunder jeg tilleddede Svovlbrinten, medens Kolben opvarmedes paa Vandbad, var det umuligt at filtrere fra Svovlblyet efter Dekompositionen, idet Vædsken viste samme Forhold, som kendes fra arabinsurt Blyilte.

brinte formodede jeg, at Dekompositionen var fuldstændig, og jeg kunde da ogsaa filtrere Væsken klart fra Svovlblyet. Dernæst sugedes en Luftstrøm igennem for at fjerne Svovlbrinten. Herefter fremkom der med Millons Reagens endnu en betydelig Reaktion paa Grund af Lactalbuminet. Inddampningen foregik dernæst paa Vandbad. Da Væskemassen var inddampet til  $1\frac{1}{4}$  à  $1\frac{1}{2}$  Liter og henstod til næste Dag, var den koaguleret til en grødet, gennemsigtig Masse. Ved videre Inddampning til Sirups Tykkelse blev Massen nærmest sortbrun og efter Afkøling temmelig sejt. Den afskrabedes saa godt som muligt, blandedes med udglødet Sand, anbragtes i et Filtrerpapirhylster i Soxhlets Apparat, gennemvædedes med absolut Alkohol og ekstraheredes derefter med Æther i 11 Timer. Ætheropløsningen overførtes paa Vand, den vandige Opløsning digereredes i nogen Tid med omhyggelig udvaskede Benkul, hvorefter den farveløse Opløsning inddampedes i en Glasskaal paa Vandbad til Sirups Tykkelse. Efter Afkøling, Tilsætning af en ubetydelig Krystal af Citronsyre og Henstand udskiltes da et Par Gram Citronsyre. Af den gullige Moderlud vandtes atter nogle faa Krystaller og de samlede Krystaller omkrystalliseredes. Herved vandt jeg kun et Par Gram tydelig rhombiske, næsten vandklare Krystaller. — Ved Opløsning i Vand, Neutralisation med Ammoniak og Fældning med Sølvnitrat fik jeg et rent hvidt Sølv salt, der efter omhyggelig Udvasning med koldt Vand tørredes i flere Timer ved  $100^{\circ}$ . I dette Salt bestemtes Sølv mængden ved Glødning i en høj lukket Porcellænsdigel, da Saltet forpuffer ved svag Ophedning.

0,8275 Grm. gav 0,5180 Grm. Ag i Stedet for 0,5225 Grm. Ag, hvoraf beregnes 62,6 % Ag i Stedet for 63,15 % Ag.

De 4,5 Milligram Ag som Deficit skyldes aabenbart en ringe Forurening.

Den vandige Opløsning af Syren gav

- 1) Det karakteristiske Kalksalt.
- 2) Stahres Reaktion.
- 3) Denigés' Reaktion.

## II.

Ved denne Præparation søgte jeg at undgaa Inddampning af Citronsyreopløsningen med Lactalbuminet til Tørhed saaledes:

Efter af den klare Valle at have fældet Citronsyren + Albuminet med Blyacetat og dekomponeret Bundfaldet med Svovlbrinte, inddampedes Opløsningen paa Vandbad, til den begyndte at blive som en Slim af svag brun Farve. Den fældedes da med  $1\frac{1}{2}$  Rumfang 96 % holdig Vinaand, hvorved Albuminstofferne fremtraadte som en gennemsigtig Gelé. For at faa denne frafiltreret viste det sig nødvendigt, at lade Vædsken gaa gennem hvidt Filtrerpapir i Løbet af et Døgn. Hvad der efter den Tids Forløb fandtes paa Filtret bragtes over i en Skaal og kogtes en kort Tid med 10 Grm. Kaolin udrørt med noget svag Vinaand. Herved samledes Albuminstoffet, og Vædsken kunde nu frasuges klart for Sugerens. De samlede Filtrater inddampedes paa Vandbad, hvorved udskiltes nogle brune Fnug, der frafiltreredes. Derpaa fældedes ved almindelig Temperatur med Chlorcalcium og Ammoniak. Herved udskiltes et betydeligt Bundfald, der aabenbart for største Delen bestod af Kalkforbindelser af Destruktionsstoffer af Æggehvidestofferne; thi der kunde næppe paa-vises Fosforsyre deri efter Glødning. I Filtratet fra dette Bundfald udfældedes amorf Calciumcitrat med 2 Rumfang Vinaand. Det amorfe Salt opløstes i Vand og udkrystalliseredes ved Kogning. Det opløstes paany og udkrystalliseredes atter. Det herved fremkomne hvide Bundfald omdannedes til Blysalt, der omhyggeligt udvaskedes med kogende Vand, hvorefter det dekomponeredes med Svovlbrinte. Ved Inddampning af Filtratet beholdtes yderst smaa Krystaller. De omdannedes til det krystallinske Kalksalt, der var aldeles hvidt. Det tørredes over Svovlsyre til konstant Vægt.

Efter Glødning for Blæseren til konstant Vægt gav

0,7655 Grm. 0,2230 Grm. CaO, hvoraf beregnes 29,13 % CaO.

$(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$  indeholder 29,47 % CaO.



Ved Elementæranalysen glødedes Kalksaltet blandet med udglødet, pulveriseret Kaliumdichromat:

1,148 Grm. gav 1,0755  $\text{CO}_2$ , hvoraf beregnes 25,55 % C.  
— — — 0,3870  $\text{H}_2\text{O}$  — — — 3,74 % H.

For  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ca}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  beregnes 25,26 % C og 3,19 % H.

Der findes saaledes langt mere Brint end der fordres efter Beregningen, hvilket jeg kun kan tilskrive, at Røret eller Spirallerne af iltet Kobbertraadnæt ikke have været fuldstændig tørre (der findes 16 Milligram Vand for meget).

Ogsaa Citronsyren efter denne Præparation gav de under I nævnte kvalitative Reaktioner.

Hermed mener jeg at have konstateret paany, at der forekommer Citronsyre i Komælk.

---

Til Slut skal jeg give et Resumé af Resultaterne:

- 1) Brom paavirker ikke Citronsyre i kendelig Grad ved almindelig Temperatur eller ved  $100^\circ$ .
- 2) Kaliumpermanganat paavirker Citronsyre ved almindelig Temperatur, selv om der ikke tilsættes Mineralsyrer. Ved denne Iltning opstaar som primært Produkt Acetonedicarbonsyre, der efterhaanden, men let ved Opvarmning spaltes til Acetone og Kulsyre. Som sekundært Iltningsprodukt dannes Oxalsyre.
- 3) Citronsyre iltes i Opløsning af Hydroxyderne  $\text{R}(\text{OH})_3$  ( $\text{R} = \overset{\text{III}}{\text{Mn}}, \overset{\text{III}}{\text{Fe}}, \overset{\text{III}}{\text{Co}}, \overset{\text{III}}{\text{Ni}}$ ) og af Manganoverilte, Blyoverilte (men ikke paa samme Maade af Brintoverilte), saa at der dannes Acetonedicarbonsyre.
- 4) Stahres Citronsyrereaktion beror paa, at den ved Iltningen dannede Acetonedicarbonsyre med Bromvand sønderdeles

470 Wøhlk. Bromets og Kaliumpermanganatets Indvirkn. paa Citronsyre.

under Dannelsen af Pentabromacetone, hvoraf da den hvide Udskilning bestaar.

5) Pentabromacetone's Smeltepunkt er  $73^{\circ}$ .

6) Komælk indeholder Citronsyre.

Dette Arbejde er udført i den pharmaceutiske Lærestalts kemiske Laboratorium og paa dettes Bekostning.

København, September 1900.

---