Sechste Gruppe.

ORGANISCHE SÄUREN. PFLANZENSÄUREN*).

A. Essigsäure.

Acidum aceticum. Acetum concentratum.

$C_4 H_3 O_3 + 8 Aq. = 123.$

Darstellung. Im 2. Bde. S. 173 und S. 201 ist bereits der Essigsäure, ihrer Eigenschaften im Hydratzustande, sowie ihrer Erzeugung aus gegohrnen Flüssigkeiten gedacht werden, so dass hier nur noch ihre Abscheidung aus essigsauren Salzen, unter welchen am vortheilhaftesten der Bleizucker angewendet wird, angeführt zu werden braucht.

Man gibt in eine Tubulatretorte ein Gemeng von 1 At. gepulvertem krystallisirten Bleizucker (190 Theile) mit 10 Theilen Manganhyperoxyd und 10 Theilen zerfallenem Glaubersalz, lutirt mit Mehlkleister einen tubulirten mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben an den Hals der Retorte, nachdem man dieselbe in ein Sandbad gelegt hat, fügt sodann mittelst eines Röhrentrichters durch den Tubulus der Retorte eine erkaltete Mischung von 2 At. Vitriolsäure (98 Theile) und 3 At. Wasser (27 Theile) zu dem Bleizucker, bringt letzteren mit der Säure durchs Umrühren mit einem Holzstabe in einige Berührung und überlässt das Ganze einer 24stündigen Ruhe. Man gibt nun gelindes Feuer, rührt die Masse nochmals um, schliesst den Tubulus und destillirt endlich bei allmälig vermehrtem Feuer bis zur Trockne ab.

Wenn man die Schwefelsäure mit dem Bleizucker 24 Stunden in Berührung lässt, so erfolgt schon hier die Zersetzung des Bleizuckers, die Essigsäure scheidet sich ab, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet, und destillirt nachher bei mässiger Wärme über. Durch den Zusatz von Manganhyperoxyd wird das Auftreten von schwefliger Säure verhindert, die sich bei unvorsichtiger oder zu weit fortgesetzter Destillation bilden könnte, und der Zusatz von verwittertem Glaubersalz bewirkt ein leichteres Aufweichen und Reinigen von gebildeten schwefelsaurem Bleioxyd. Man hat zur Zersetzung der obigen Menge Bleizucker eigentlich nur die Hälfte der angegebenen Schwefelsäure nöthig, da 1 At. Bleizucker durch

*) S. Bd. II. S. 169.

1 At. Schwefelsäurehydrat vollkommen zersetzt wird, allein die Retorte lässt sich leichter reinigen, wenn saures schwefelsaures Bleioxyd gebildet wird wie nach obiger Vorschrift und hat gewöhnlich einen grösseren Werth als die verwendete Schwefelsäure. Will man indessen nur 1 At., also nur 49 Theile Vitriolsäure auf 190 Theile Bleizucker nehmen, so thut man wohl, nur bis zur feuchten Trockene abzudestilliren.

Nach obiger Vorschrift gewinnt man eine Essigsäure, die eine Mischung von 1 At. wasserfreier Essigsäure mit 8 Atomen Wasser ist, also 41,3 p. C. wasserfreie Essigsäure enthält. Sie bekam 3 At. Wasser aus dem Bleizucker, 2 At. Wasser aus der Schwefelsäure und 3 At. Wasser, welches der Schwefelsäure besonders zugemischt worden war. In der Retorte bleibt wasserfreies schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Ein Essigsäurehydrat, d. h. eine Verbindung von 1 At. Essigsäure mit 1 At. Wasser, den sogenannten Eisessig, Acetum glaciale, (s. Bd. 2. S. 173) gewinnt man durch Destillation von vorher entwässertem Bleizucker mit geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali. Man wendet hiezu 1 At. = 162,5 Th. entwässerten Bleizucker und 1 At. = 136,2 Th. saures schwefelsaures Kali an, pulvert beide Salze, mischt sie mit einander und unterwirft das Gemisch in einer Retorte der Destillation, wobei die Vorlage durch Eis und kaltes Wasser kalt zu erhalten ist.

Eigenschaften. Die concentrirte Essigsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stark saurem Geruch und Geschmack, und lässt sich in jedem beliebigen Verhältniss mit Wasser vermischen; die nach obiger Vorschrift bereitete enthält 8 At. Wasser und besitzt ein sp. G. von 1,063. Das Essigsäurehydrat, das aus 1 At. Essigsäure und 1 At. Wasser besteht, bei + 4° C. zu einer krystallinisch-blättrigen Masse erstarrt, an der Luft weisse Dämpfe durch Wasserverdichtung zeigt, bei 114° C. siedet, bei Annäherung eines Lichtes im dampfförmigen Zustande mit blauer Flamme brennt und höchst ätzend auf die Epidermis einwirkt, besitzt ebenfalls ein spec. Gew. von 1,063, und es lässt sich deshalb, und weil überhaupt verschiedene Mischungen von Essigäure mit Wasser auffallende Differenzen im spec. Gewichte zeigen, der Gehalt dieser Mischungen an wasserfreier Essigsäure nicht, wie bei andern Säuren, durch das spec. Gewicht ermitteln. So zeigt eine Essigsäure, die 3 At. Wasser enthält, ein spec. Gew. von 1,079 und siedet schon bei 104° C. Setzt man derselben noch mehr Wasser zu, so nimmt ihr spec. Gew. wieder ab, bis dasselbe endlich bei einem Gehalte von 8 At. Wasser wieder 1,063 beträgt und also mit dem des Essigsäurehydrats gleich ist. Der Gehalt an wasserfreier Essigsäure kann daher nur mit Genauigkeit durch kohlensaure Alkalien, wie solches Bd. 3. S. 121 angegeben ist, ermittelt werden.

Prüfung. Die Essigsäure erscheint als eine wasserklare farblose Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen vollkommen verflüchtigt. Sie darf in ihrem mit Wasser verdünnten Zustande, sowie auch nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffgas keine Färbung erleiden, oder einen Niederschlag geben, sonst deutet dies auf einen Metallgehalt hin. Ergibt sich der Niederschlag als Schwefelblei, so ist sie nochmals zu rectificiren. Essigsaures Silberoxyd und essigsaurer Baryt zeigen durch weisse Trübungen Salzsäure und Schwefelsäure

an. Enthält sie Salpetersäure, so gibt sie mit metallischem Quecksilber geschüttelt, beim nachherigen Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit einen schwarzen Niederschlag. Wenn man beim rohen Essige ein Brennen und starke Röthung, auf die Lippen, Zunge oder die Wangen gebracht, wahrnimmt, so deutet dies auf Versetzung des Essigs mit scharfen Pflanzenstoffen, auf Bertramswurzel, spanischen Pfeffer etc. hin, und kann noch deutlicher erkannt werden, nachdem man die Essigsäure durch Kali neutralisirt hat.

B. Baldriansäure. Valeriansäure.

Acidum valerianicum.

$$C_{10} H_9 O_3 + Aq. = \overline{Va} + Aq. = 102; \text{ oder}$$
$$C_{10} H_9 O_3 + 3 Aq. = \overline{Va} + 3 Aq. = 120.$$

Darstellung. Die Baldrianwurzeln enthalten eine eigenthümliche flüchtige Säure, die erst in der neuesten Zeit besonders beachtet und in der Arzneikunde angewendet worden ist. Sie ist nicht mit dem ätherischen Oele dieser Wurzeln zu verwechseln, wird mit diesem gleichzeitig durch Destillation abgeschieden und bleibt in dem abdestillirten Wasser gelöst, während das Oel oben aufschwimmt und mit Ausnahme einer sehr geringen Menge vom Wasser gesondert werden kann, so dass das Aqua destillata Valerianae vorzüglich dem Gehalte an dieser Säure seine Wirkungen zu verdanken hat.

Wan unterwirft, Behufs der Gewinnung dieser Säure, die Baldrianwurzeln mit Wasser einer Destillation und wiederholt die Destillation mit denselben Wurzeln und neuem Wasser noch zwei Mal, da sie erst dadurch an Säure erschöpft werden. Das vom ätherischen Baldrianöle gesonderte Wasser wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Flüssigkeit hierauf bis zur Trockne verdampft. Arbeitet man mit grossen Quantitäten, so kann das erste Verdampfen in einem blanken kupfernen Kessel vorgenommen und dann erst das weitere Eindicken der concentrirter gewordenen Salzlösung in einer Porzellanschale vollendet werden.

Das trockne Salz löst man in seinem gleichen Gewichte Wasser auf, gibt die Lösung in eine tubulirte Retorte, setzt ihr hierauf eine erkaltete Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure mit 2 Theilen Wassser zu, wobei man auf 5 Theile des trockenen Salzes 1 Theil concentrirte Schwefelsäure berechnet, und destillirt aus dem Sandbade bis zur Trockene. Durch Ruhe und mittelst eines Scheidetrichters lässt sich das Destillat in zwei Flüssigkeiten, in eine leichtere und eine schwerere trennen. Die leichtere, obenauf schwimmende Flüssigkaeit ist eine Verbindung von 1 At. Baldriansäure mit 3 At. Wasser, also ein dreifaches Hydrat und bildet die officinelle Baldriansäure. Die schwerere Flüssigkeit ist eine Lösung von Baldriansäure in Wasser und kann zur Darstellung von baldriansauren Salzen angewendet werden.

Wittstein erhielt aus 20 Pfund trockenen Baldrianwurzeln als Maximum 24 Drachmen und als Minimum 13 Drachmen von der officilen Säure, ausser der wässrigen Solution, die auch noch 8 Drachmen der wässrigen Säure enthielt. Das ätherisshe Baldrianöl, das hier als

Nebenproduct betrachtet wurde, betrug etwa über 3 Unzen. Die Ausbeute an Baldriansäure variirt in verschiedenen Darstellungen.

Das oben angegebene Verhältniss von Schwefelsäure zum trockenen baldriansauren Natron, ergibt 2 At. Säure auf 1 At. des Salzes, so dass saures schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt.

Unterwirft man die officinelle Baldriansäure, also das dreifache Hydrat, für sich allein einer nochmaligen Destillation und legt, sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr milchig, sondern klar erscheinen, eine neue Vorlage vor: so destillirt jetzt das einfache Hydrat der Baldriansäure, eine Verbindung von 1 At. Säure und 1 At. Wasser, über, das übrigens nur in wissenschaftlicher Beziehung Werth hat.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet in ihren beiden Hydraten eine farblose, in Alkohol und Aether leichtlösliche Flüssigkeit, von einem durchdringenden, unangenehmen Katzenurin und faulem Käse ähnlichen, etwas säuerlichen Geruch und einem scharfen, baldrianähnlichen Geschmack. Sie schwimmt auf dem Wasser. Das einfache Hydrat besitzt ein spec. Gew. von 0,944 und löst sich in 30 Theilen Wasser auf; das dreifache Hydrat erfordert nur 26 Theile zur Auflösung. Die Lösung reagirt stark sauer und neutralisirt die Basen, damit eigenthümliche Salze bildend. Chlor entzieht der Baldriansäure Wasserstoff und bildet zwei neue Säuren, die Chlorvalerisinsäure und Chlorvalerosinsäure. Durch Destillation des baldriansauren Kalks wird Valeron erhalten etc., Körper, die nur in wissenschaftlicher Beziehung ein Interesse gewähren.

Prüfung. Die Baldriansäurehydrate müssen farblos sein, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigen, wobei sie an der Luft mit leuchtender Flamme verbrennen. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt dürfen die wässrige Lösung der Säure nicht trüben.

Anmerkung. Von den officinellen organischen Säuren, die hier noch zu beschreiben wären, sind die Weinsäure, die Benzoesäure und die Bernsteinsäure bereits in dem zweiten Bande dieses Werkes abgehandelt worden. Andere, welche für den Pharmaceuten nicht unwichtig sind, sind, so viel dem Zwecke dieses Werkes entspricht, ebendaselbst angeführt; und was endlich die übrigen anbelangt, so gehören sie ins Gebiet der reinen Chemie.