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.

---