

Weinsteinfällungen entstehen und noch bei 1 Proz. nach zehn Minuten eine sehr auffallende Trübung durch kleine Kryställchen von Kaliumbitartrat eintritt. Es kommt auch der Fall vor, dass unter krystallisierte Citronensäure in betrügerischer Absicht Krystalle von Weinsäure gemischt werden. Man liest dann aus den verschiedenen Schichten des zu Gebote stehenden Quantum eine beliebige Anzahl von Krystallen aus und kann mit denselben im ganzen Zustande folgende zwei Prüfungen ausführen: Erstens man giesst von einer Auflösung von 4 g geschmolzenem Ätzkali in 60 *cem* Wasser und 30 *cem* 90 proz. Weingeist soviel in einen Glasteller mit ebenem Boden, dass dieser etwa 0,6 *cm* hoch davon bedeckt wird, und legt in die Flüssigkeit im Abstand von 3 bis 5 *cm* einzelne Krystalle der zu untersuchenden Säure ein. Lässt man den so beschickten Teller an einem vor Erschütterung möglichst geschützten Orte stehen, so findet man nach 2 bis 3 Stunden die Citronensäure zum grössten Teil oder vollständig gelöst und an der Stelle, wo sie gelegen hat, nur noch ein unbedeutendes, weisses, staubähnliches Fleckchen. Der Weinsäurekrystall erscheint dagegen nur zu einem geringen Teile gelöst, weisslich trübe, von einem Barte weisslicher, spissiger Kryställchen eingefasst oder von einem Haufwerk kleiner, aneinanderliegender Krystallgruppen oder einer dünnen, jedoch breiten Krystallschicht umgeben. Die Citronensäurekrystalle erscheinen nach mehreren Minuten der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit klarer und durchsichtiger, die Weinsäurekrystalle trüber und weisslich. — Die zweite Methode besteht darin, eine verdünnte durchsichtige Schicht von Kaliumpermanganat, welche mit Ätzkali stark alkalisch gemacht ist, in circa 0,5 *cem* hoher Schicht auf einen weissen, flachen Porzellanteller auszugliessen und in diese in Ruhe befindliche Flüssigkeitsschicht in 3 bis 4 *cm* weiten Entfernungen Krystalle zu legen, so dass dieselben von den Flüssigkeiten eben bedeckt sind oder wenig darüber hinausragen. Man lässt unter Vermeidung jeder Erschütterung ein bis zwei Stunden stehen. An der Stelle der Weinsäure werden sich in der Flüssigkeitsschicht gelbe oder farblose Flecke befinden, auch sind die Weinsäurekrystalle meist nicht in Lösung übergegangen, dagegen zeigt die Flüssigkeit an der Stelle, wo Citronensäurekrystalle sind, eine grüne Farbe mit einem Stich ins Violette und die Citronensäurekrystalle sind auch, wenn sie nicht zu gross waren, in Lösung gegangen. — Auf Oxalsäure wird mit Calciumchloridlösung geprüft.

Essigsäure, *Acidum aceticum*, $\text{HO},\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, ist eine einbasische organische Säure aus der Fettsäurereihe. Sie findet sich zum Teil an Calcium oder Kalium gebunden in vielen Pflanzensäften, vorzugsweise baumartiger Gewächse; sodann im Tierreich in verschiedenen Organen und Sekreten, jedoch stets nur in geringen Mengen. Sie entsteht hauptsächlich durch Oxydation des Äthylalkohols und ist ein wesentlicher Bestandteil der Produkte der trockenen

Destillation organischer Körper, sowie der durch Verwesung und Gährung eingeleiteten Zersetzung organischer Körper. — Das reine Essigsäurehydrat krystallisiert bei niederer Temperatur in grossen Blättern oder krystallinischen durchscheinenden Massen, die erst bei einer Temperatur von etwa 17° wieder schmelzen. In geschmolzenem Zustande oder durch einen geringen Wassergehalt verflüssigt, bildet es eine farblose, durchdringend sauer riechende Flüssigkeit, die stark ätzend wirkt und auf der Haut Blasen zieht. Das spez. Gew. derselben beträgt 1,0514 bei 20° , der Siedepunkt liegt bei 118° . Sie ist mit Wasser, Weingeist, Glycerin, Salzlösungen etc. in jedem Verhältnis mischbar. In höchstkonz. Zustande lässt sie sich mit Chloroform und Äther mischen und ist ein Lösungsmittel für ätherische Öle (Citronenöl). Beim Vermischen mit Wasser findet anfangs Kontraktion, später wieder eine Ausdehnung des Volumens statt; aus diesem Grunde lässt sich der Gehalt einer Essigsäure nicht ohne Zuhilfenahme einer Tabelle aus dem spez. Gew. ermitteln.

Reaktionen der Essigsäure und ihre Salze. Die Gegenwart von freier Essigsäure wird in der Regel schon durch den Geruchsinn erkannt; aus ihren Salzen setzt man dieselbe zu diesem Behufe durch einen Zusatz von konz. Schwefelsäure in Freiheit. Noch deutlicher wahrnehmbar ist der Essigäthergeruch, der sich beim gelinden Erwärmen eines Acetates mit einem Gemisch von Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure entwickelt. Die neutralen Lösungen der Acetate geben mit Ferrisalzen intensiv rote Flüssigkeiten (Ameisensäuresalze verhalten sich ebenso): die rote Färbung verschwindet aber sofort auf Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (Mekonsäure giebt ebenfalls mit Ferrisalzen eine rote Färbung, dieselbe verschwindet aber durch Zusatz starker Säuren nicht.) Aus der Mischung von Acetat und Ferrisalz fällt Ammoniak oder Alkali sämtliches Ferrioxyd als Hydrat aus (Unterschied von der Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure). — Kaliumpermanganat wird durch reine und verdünnte Essigsäure nicht zersetzt. — Wird eine geringe Menge eines trockenen Acetates (circa 1 *cg*) mit ungefähr dem gleichen Gewicht arseniger Säure in einem Proberöhrchen erhitzt, so entwickelt sich Kakodyloxyd, das an seinem charakteristischen, äusserst durchdringenden, üblen Geruch erkannt wird. Diese Reaktion ist sehr empfindlich wird aber auch mit einigen andern Fettsäuren erhalten. — Auf Silbersalz wirkt die Essigsäure nicht reduzierend (Unterschied von der Ameisensäure). Konzentrierte Lösungen von Acetaten scheiden auf Zusatz von Silbernitrat schwerlösliches Silbernitrat ab.

Die essigsäuren Salze oder Acetate sind mit Ausnahme des Silber- und Merkurosalzes in Wasser leicht löslich, die meisten auch in Weingeist; beim Erhitzen in trockenem Zustande entwickeln sie Aceton. Die Abscheidung der Essigsäure aus ihren Verbindungen geschieht mit verdünnter Schwefelsäure und die freie Essigsäure wird aus der Lösung durch Destillation gewonnen. Ihre Trennung von etwa zugleich vor-

handener Ameisensäure geschieht, wie dies oben Seite 133 angegeben. Sind auch die höheren Glieder der Fettsäurereihe vorhanden (Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure etc.), so sättigt man das Destillat mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, lässt erkalten, filtriert und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser nach. Die Bleiverbindungen der höheren Fettsäuren sind schwerer löslich und bleiben meist im Rückstande, während Bleisubacetat in Lösung geht. Dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Essigsäure nochmals destilliert oder auch an Natron gebunden und das gebildete Natriumacetat mit wenig Schwefelsäure versetzt und erhitzt, wobei erst Buttersäure und dann Baldriansäure, die noch in kleinen Mengen vorhanden sein können, ausgetrieben werden. Zuletzt wird ein Überschuss verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und die Essigsäure mit Wasser überdestilliert.

Die Essigsäure kommt im Handel in sehr verschiedenen Konzentrationsgraden und ebenso in sehr verschiedener Reinheit vor und bildet eine Reihe von wichtigen Handelsartikeln. Die konzentrierteste Form ist der

Eisessig, Essigsäurehydrat, *Acidum aceticum glaciale* oder *Acetum glaciale*. Es ist dies eine klare, farblose, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende, in der Hitze vollkommen flüchtige, bei etwa $+ 5$ bis 10° gänzlich oder wenigstens teilweise zu einer eisähnlichen Masse erstarrende Flüssigkeit von 1,064 spezifischem Gewicht. Sie ruft auf der Haut Blasen hervor, ist mit Wasser, Weingeist und Äther in jedem Verhältnisse mischbar: ihr Siedepunkt liegt bei etwa 117° . Der Essigsäuregehalt des Präparates soll nach der Pharm. Germ. 96 Proz. betragen. Man erkennt dies am besten auf acidimetrischem Wege, indem man 1 g der Säure mit Wasser verdünnt und mit Normalkalilauge titriert; es sollen zur Neutralisation 16 *cem* der letzteren verbraucht werden. Ein früher vielfach gebräuchliches Mittel, um sich von der richtigen Stärke des Eisessigs zu überzeugen, besteht in der physikalischen Eigenschaft desselben, 10 Proz. Citronenöl klar zu lösen. Die Prüfung auf Reinheit erstreckt sich auf einen etwaigen Gehalt an Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Chloride und Schwermetalle. Man verlangt deshalb, dass sich eine Mischung von 5 *cem* mit 15 *cem* Wasser und 1 *cem* Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) innerhalb zehn Minuten nicht entfärben und die mit dem zwanzigfachen Gewicht Wasser verdünnte Essigsäure weder mit Baryumnitrat, Silbernitrat noch mit Schwefelwasserstoffwasser verändern darf. Das Kaliumpermanganat zeigt ausser der schwefligen Säure etwa vorhandene empyreumatische Stoffe an, die man auch nach dem Neutralisieren der Säure mit einem Alkali durch den Geruchsinn wahrnehmen kann. Eine weniger konzentrierte Handelssorte ist die heute meist mit dem Namen

Acitum aceticum dilutum, verdünnte Essigsäure (*Acetum concentratum*) bezeichnete. Dieselbe soll das spezifische Gewicht 1,041 besitzen, was einem Gehalt von 30 Proz. Essigsäure entspricht. Eine

solche Säure kommt für technische Zwecke in weniger reinem Zustande vor; die für medizinische Zwecke bestimmte soll bei richtigem Essigsäuregehalt hinsichtlich ihrer Reinheit den an Eisessig gestellten Anforderungen genügen. Die Gehaltsprüfung wird auch hier acidimetrisch ausgeführt und die Essigsäure ist richtig, wenn auf 10 g derselben 50 *ccm* Normalkalilauge verbraucht werden.

Eine im gewöhnlichen Leben als Genussmittel die weitgehendste Verwendung findende Flüssigkeit ist der

Essig, *Acetum*. Derselbe wird entweder durch die sogenannte saure Gärung aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten gewonnen und dann je nach der Abstammung, als Wein-, Bier-, Obst-Essig etc. bezeichnet, oder durch rasche Oxydation aus stark verdünntem Alkohol hergestellt und heisst dann Schnelllessig. Eine weitere Sorte von Essig resultiert bei der trockenen Destillation des Holzes und wird Holzessig genannt. Der Essigsäuregehalt der verschiedenen Handelssorten des Essigs ist ein sehr verschiedener. Der stärkste enthält gewöhnlich bis zu 12 oder 14 Proz. Essigsäure und wird als Essigsprit bezeichnet. Durch Verdünnen mit gleichem Volumen Wasser stellt man aus ihm den sogenannten Dopelessig dar und aus diesem durch abermaligen Zusatz eines gleichen Volumen Wassers den Speiseessig. Unter dem Namen Essigessenz wird seit einer Reihe von Jahren eine aus gereinigtem Holzessig bereitete, mit Zuckercouleur gefärbte und mit etwas Aroma versetzte, konzentrierte Essigsäure in den Handel gebracht, die mit dem 8 bis 9fachen und mehr Wasser verdünnt werden kann zur Herstellung eines guten Speiseessigs.

Gehaltsprüfung des Essigs. Der Gehalt einer Flüssigkeit an Essigsäure lässt sich nicht aus der Dichtigkeit oder dem spezifischen Gewicht derselben bestimmen, er muss vielmehr acidimetrisch ermittelt werden. Um die Prozentberechnung des acidimetrischen Ergebnisses zu vereinfachen, nimmt man am besten 60 oder bei stärkerem Gehalt nur 6 *g**) der zu prüfenden Flüssigkeit in Arbeit und erhält im ersteren Falle durch die Zahl der verbrauchten *ccm* Normalkalilauge den Essigsäuregehalt in Zehntel-, im letzteren Falle in ganzen Prozenten. Es wird also eine Flüssigkeit, die auf 6 *g* 6 *ccm* Normal-Kalilauge verbraucht, genau 6 Proz. Essigsäure enthalten. Als Indikator nimmt man am besten empfindliche Lackmüstinktur oder auch Phenolphthalin. In der Technik bedient man sich für diesen Zweck eines sogenannten Acetometers und hat eine mit Lackmus tingierte alkalische Probeflüssigkeit vorrätig, deren Gehalt so eingerichtet ist, dass die einzelnen Teilstriche des Acetometers direkt Essigsäureprozentage anzeigen.

Das Acetometer besteht aus einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, die mit einer Marke versehen ist, bis zu der die zu prüfende Flüssigkeit eingefüllt wird. Der darüber befindliche Raum ist mit einer Längs-

*) Das Molekulargewicht oder den zehnten Teil derselben. Ein *ccm* Normalkalilauge indiziert 006 *g* Essigsäure.

teilung an der Glaswandung graduiert, die zu dem Gehalte der als Probeflüssigkeit dienenden Alkalilösung in einem solchen Verhältnis steht, dass die Einheiten derselben direkt Essigsäureprozenten entsprechen.

Verfälschungen des Essigs. Um sich zunächst zu überzeugen, was bei einem vorliegenden Essig als Rohmaterial gedient, resp. was für eine Art von Essig man vor sich hat, hat man folgende Merkmale aufgestellt. Weinessig erkennt man als solchen durch den Nachweis des darin enthaltenen Weinstein. Man dampft zu diesem Zweck $\frac{1}{2}$ l Essig auf etwa 60 bis 80 *ccm* ein und schüttelt den Rückstand mit seinem gleichen Volumen 90proz. Alkohol. Malzessig hat eine schön gelbe Farbe und angenehm sauren Geschmack. Er pflegt alkalische Kupferlösung rasch zu reduzieren und enthält Calciumphosphat. Der Birnen- sowie auch Bieressig hinterlassen beim Abdampfen ziemlich viel Extrakt. Dasselbe schmeckt beim Bieressig durch den Gehalt an Hopfenbitter ziemlich bitter und enthält nahezu keinen Weinstein. Fruchtessige zeichnen sich durch verhältnismässig hohen Aschengehalt aus. Das von Äpfel- und Birnessig erhaltene Extrakt soll (nach Chevalier) durch Bleiessig gelbgrün gefärbt werden, während das Extrakt von Weinessig eine weisse Fällung giebt. Der sogenannte Schnellessig oder Spritessig, ebenso auch der Holzessig geben die geringste Menge oder fast gar kein Extrakt. Der letztere enthält meistens Emphyreuma. Stärkezuckeressig, ebenso Malz- und Bieressig geben, wenn man sie auf $\frac{1}{40}$ ihres Volumens eindampft und den Rückstand mit dem zehnfachen Volum Weingeist vermischt, eine starke, flockige, nur schwierig absetzende Fällung von Dextrin. — Die Verfälschungen des Essigs mögen früher in ausgedehnterem Massstabe vorgekommen sein, man findet in der Litteratur eine ganze Menge von Angaben über absichtliche Zusätze von freien Mineralsäuren, oder sogar von scharfen und giftigen pflanzlichen Stoffen. Derartige in betrügerischer Absicht gemachte Zusätze kommen heutzutage kaum mehr vor, es handelt sich bei der Prüfung des Essigs in der Regel nur noch um den Nachweis von sogenannten Verunreinigungen, die sich durch die Natur der zur Essigbereitung verwendeten Rohmaterialien erklären. Um vorkommenden Falles einen etwa stattgehabten Zusatz von freier Schwefelsäure zu erkennen, dampft man (nach Runge) eine Probe des Essigs in einer weissen Porzellanschale mit etwas Rohrzucker zur Trockene ein, wobei bei Gegenwart von freier Schwefelsäure mehr oder weniger tiefgreifende Verkohlung des Zuckers stattfindet. Oder man dampft einen Teil des Essigs zur Sirupkonsistenz ein, mischt den Rückstand mit dem dreifachen Volumen Weingeist, filtriert nach einer Stunde, verdünnt nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Wasser und fügt Baryumchlorid hinzu. Entsteht hierbei mehr als nur eine ganz schwache Trübung, so war freie Schwefelsäure vorhanden. Böttcher lässt zu 10 *ccm* des kochenden Essigs einen Tropfen einer gesättigten Calciumchloridlösung setzen und giebt an, dass nur bei Vorhandensein von freier Schwefel-

säure in der erkaltenden Flüssigkeit ein Gipsniederschlag entstehen soll, während die vorhandenen Sulfate ohne Wirkung darauf seien. Von letzteren soll ein guter Essig überhaupt nicht mehr enthalten, als dass Baryumchlorid in dem mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnten Essig höchstens eine Trübung, aber keinen förmlichen Niederschlag giebt. — Freie Salzsäure würde man, wenn sie je vorkommen sollte, in dem Destillat durch Silbernitrat erkennen; desgleichen Salpetersäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Indigolösung an der eintretenden Entfärbung. — Freie mineralische Säuren geben sich auch noch durch die grünliche Färbung zu erkennen, die eintritt, wenn man eine Lösung von Anilinviolett in damit versetzten konzentrierten Essig träufelt. — Von organischen Säuren könnten als Ersatzmittel der Essigsäure im Essig in Betracht kommen: freie Weinsäure. Ein solcher Zusatz wäre nicht als eine Verschlechterung des Essigs aufzufassen und dürfte überhaupt in Anbetracht des Kostenpunktes wohl kaum vorkommen. Sollte dies dennoch der Fall sein, so wäre in erster Linie auf einen Gehalt des Essigs an Blei zu fahnden, da die rohe Weinsäure nicht selten einen erheblichen Bleigehalt hat. Den Nachweis von freier Weinsäure selbst erbringt man, indem man dem auf ein kleines Volum eingedampften Essig etwas Kaliumacetatlösung und Weingeist zusetzt. Fertig gebildeter Weinstein fällt schon auf Zusatz von Weingeist. — Zum Nachweis von Oxalsäure würde man den Essig mit Ammoniak zu übersättigen und Chlorcalcium zuzusetzen haben. — Scharfe Pflanzenstoffe, welche von Pfefferarten, spanischem Pfeffer, Ingwer, Seidelbast, Senf etc. herrühren könnten, würde man im Verdampfungsrückstande des Essigs aufzusuchen haben. Sie lassen sich durch Geschmack nach der Neutralisation ziemlich leicht unterscheiden.

Verunreinigungen des Essigs können bestehen in einem Gehalte an Metallen, wie Blei, Kupfer, Zink, Zinn. Sie werden alle durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff erkannt. — Aldehyd oder Acetaldehyd ist nur, wenn er in verhältnismässig grosser Menge zugegen ist, als eine Verunreinigung anzusehen. Derselbe geht mit den ersten Theilen des Destillates über und wird darin durch die braune Färbung, die dasselbe mit überschüssiger Kalilauge giebt, sowie dadurch erkannt, dass das Destillat beim Erwärmen mit Silberlösung einen Silber Spiegel abscheidet.

Der Gehalt des käuflichen Essigs an Salzen, Zucker, Caramel, Extraktivstoffen und Aschenbestandteilen ist, je nach der Abstammung des Essigs, in qualitativer und quantitativer Richtung sehr verschieden. Von einem guten Speiseessig verlangt man, dass er klar sei, einen angenehm sauren Geruch und Geschmack aufweise und dass er die Zähne nicht stumpf mache. Ein für pharmaceutische Zwecke verwendbarer Essig soll klar, ebenfalls nahezu farblos oder höchstens gelb sein. Derselbe darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden, ferner darf derselbe in 20 g nicht mehr Sulfate und Chloride enthalten, als

durch
Zehnt
des E
filtrie
säure
mit
Verda
derse
einen
selbe
malk

Luft.
eing
Die
Nase
welle
könn

empy
nen
roh
Teer
schn
ähnl
verd
wass
min
lign
von
und
6 F

häu
setz
Gäl
den
Cae
urs
lose
und
ads
10
kau