

cher sind als die neueren. Gneus, Granit und Thonschiefer schließen meist die reichsten Erzfundstätten ein. Nach ihrer äußeren Form, ohne Rücksicht auf das Genetische, lassen sich sämtliche Erzfundstätten in folgende drei Hauptklassen sondern: 1) Lager (s. d.), 2) Gänge (s. d.), 3) Nieren (s. d.).

Th. S.

Eschel s. Smalte.

*Eschscholzia californica*, eine auf der Westküste Nordamerika's einheimische, zu der Familie der Papaveraceen gehörende Pflanze, wurde von Walz <sup>1)</sup> untersucht. Außer den in Vegetabilien gewöhnlicher vorkommenden Substanzen fand er darin drei eigenthümliche Pflanzenalkalien, deren Darstellung er beschrieben, die aber noch nicht näher untersucht und deshalb noch nicht mit Namen belegt sind. Um sie abzuscheiden, verfährt man folgendermaßen:

1) Alkaloid, welches mit Säuren rothe Salze giebt. Die getrocknete Wurzel wird vollständig mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der filtrirte rothgelbe Auszug verdampft, bis er etwa das Vierfache der angewandten Wurzel beträgt. Man fällt mit Ammoniak, wäscht und trocknet den violetten Niederschlag bei gelinder Wärme und zieht ihn vollständig mit Aether aus. In den ätherischen Auszug wird Chlorwasserstoff geleitet, so lange ein hochrother Niederschlag entsteht, dieser wird gesammelt, mit Aether gewaschen und in Wasser, welches ein Harz zurückläßt, gelöst, worauf die schön blutrothe Lösung von Neuem mit Ammoniak gefällt wird. Diese letzteren Operationen werden wiederholt, bis endlich das vom Ammoniak-Niederschlag abfiltrirte Waschwasser farblos und geschmacklos abläuft. Auf diese Weise gereinigt bildet es ein grauweißes, schwach violettes Pulver, welches sich mit Säuren zu krystallisirbaren hochrothen Salzen verbindet.

2) Scharfes weißes, in Alkohol lösliches Alkaloid. Es wird auf ähnliche Weise aus dem Kraute ausgezogen wie das erstere Alkaloid aus der Wurzel. Der filtrirte Auszug wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag so lange mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, als dieses noch gefärbt abläuft, darauf bei gelinder Wärme getrocknet und in Aether gelöst, wodurch ein Farbstoff abgeschieden wird. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand in Essigsäure gelöst, wiederum mit Ammoniak gefällt und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag löst man darauf so oft in Essigsäure und fällt ihn mit Ammoniak, bis endlich das Waschwasser ungefärbt erscheint, oder man digerirt die essigsäure Lösung mit Kohle, wodurch der letzte Rest des Farbstoffs entfernt wird. Es bildet ein weißes in Alkohol und Aether lösliches Pulver; für sich ist es geschmacklos, die Lösungen aber, so wie die Salze haben einen sehr bitteren, und scharfen Geschmack.

3) Bitteres weißes, in Wasser lösliches, mit Schwefelsäure violett werdendes Alkaloid. Es ist in den wässrigen Auszügen, aus welchen die beiden vorhergehenden Alkaloide durch Ammoniak gefällt wurden, enthalten und wird aus diesen, nachdem sie durch Essigsäure vollständig neutralisirt sind, durch Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet, mit Kalkhydrat und Alkohol von 0,840 spec. Gewicht angerührt und so oft mit neuen Quantitäten von Alkohol digerirt, als dieser noch etwas aufnimmt.

<sup>1)</sup> Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. VII. S. 282 und VIII. S. 147. 200.

In die alkalisch reagirenden Auszüge wird Kohlensäuregas geleitet, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand zur Trockne verdampft und aus diesem das letztere Alkaloid mit heissem Wasser ausgezogen, wobei die vorhergehenden ungelöst zurückbleiben. Der wässrige Auszug wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in Aether gelöst, welcher eine geringe Menge von Farbstoff zurücklässt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt dies Alkaloid als krystallinische, in der Wärme zerfließende Masse zurück. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und hat einen starken ekelhaften Geschmack. Mit Säuren bildet es Salze, welche leicht in Wasser löslich sind, und welche selbst bei 100facher Verdünnung noch durch Schwefelsäure prachtvoll violett gefärbt werden. Aus den verdünnten Salzlösungen wird es durch Ammoniak nicht gefällt, in concentrirten entsteht dadurch ein voluminöser flockiger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen als weißes Pulver erscheint und schon bei gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse zusammenschmilzt.

Str.

Esdragonöl. Formel:  $C_{32}H_{42}O_3$  (Laurent). Das ätherische Oel von *Artemisia Dracunculus*, aus den frischen Blättern dieser Pflanze durch Destillation mit Wasser dargestellt, ist ein Gemenge mehrerer flüchtigen Oele. Eins derselben, welches die vorstehend angegebene Zusammensetzung besitzt, erhält man im ungemengten Zustande, wenn man das rohe Oel nach dem Entwässern durch Chlorcalcium der Destillation unterwirft, und dabei den Antheil, welcher bei  $206^\circ$  übergeht, für sich sammelt und wiederholt rectificirt, bis die Flüssigkeit einen constanten Siedepunkt von  $206^\circ$  zeigt. Es scheint in dem rohen Oel, welches bei  $200^\circ$  zu sieden beginnt, mit einem flüchtigeren und einem weniger flüchtigen Oel gemengt zu seyn. Es bildet ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von 0,945 spec. Gewicht, und besitzt einen ähnlichen Geruch und Geschmack wie das rohe Oel. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist = 8,39, wonach in demselben 32 Vol. Kohlendgas, 42 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Sauerstoffgas zu 4 Vol. condensirt sind. Gerhardt <sup>1)</sup> fand dagegen die Dampfdichte = 5,33, was ebenfalls der Condensation zu 4 Vol. entspricht, wenn, wie Gerhardt annimmt, die Formel  $C_{20}H_{24}O_2$  die Zusammensetzung des Esdragonöls ausdrückt, nach welcher es mit dem Fenchelstearopten gleich zusammengesetzt sein würde. Der nach dieser Formel berechnete Wasserstoffgehalt beträgt indess nur 8,08 Proc., während das Esdragonöl nach Laurent und Gerhardt 8,8 Proc. Wasserstoff enthält, was Gerhardt indess von der Einmischung eines Kohlenwasserstoffs ableitet. Durch Vermischen mit rauchender Schwefelsäure bildet es eine gepaarte Säure, von noch unbekannter Zusammensetzung. Mit Salpetersäure behandelt giebt es Esdragonsäure (s. d. Art.) und andere Producte. An der Luft und durch Alkalien erleidet es keine Veränderung. Wird es mit Chlorgas behandelt, so entweicht Salzsäure, und nach beendeter Einwirkung des Chlors erhält man ein farbloses Oel von der Consistenz des Terpenthins, welches nach der Analyse 39,9 Proc. Kohlenstoff, und 3,5 Proc. Wasserstoff enthält, wonach Laurent, ohne den Chlorgehalt bestimmt zu haben, für dasselbe die Formel  $C_{32}H_{32}O_3Cl_{14} = C_{32}H_{32}Cl_{10}O_3 + Cl_4$  annimmt, und es Dragonylchlorür nennt. Behandelt man dieses Oel bei Siedhitze mit einer Auflösung von

<sup>1)</sup> Compt. rend. Mai 1845.

Kali in Alkohol, so verwandelt es sich in ein anderes dickflüssiges Oel, welches Laurent Chlorodragonyl nennt, und welchem er die Formel  $C_{32}H_{30}Cl_{12},O_3$  beilegt, wonach es aus dem vorigen durch Austreten von 1 Aeq. Salzsäure entstehen würde. Die Analyse dieses Oels, in welcher der Chlorgehalt nicht bestimmt wurde, gab 42,5 Proc. Kohlenstoff und 3,4 Proc. Wasserstoff.

Schn.

**Esdragonsäure, Dragonsäure.** Von Laurent entdeckt. Entsteht aus dem Esdragonöl durch Einwirkung von Salpetersäure. Identisch mit Anisinsäure (s. d. Art. Fenchelstearopten). Formel der krystallisirten Säure:  $C_{16}H_{14}O_5 + aq.$  oder nach Laurent, der sie als eine zweibasische Säure betrachtet,  $C_{32}H_{28}O_7, O_3 + 2aq.$

Um diese Säure darzustellen, wird Esdragonöl mit einer geringen Menge Wasser gemischt, und das Gemisch gelinde erwärmt, worauf man nach und nach das dreifache Gewicht des Oels gewöhnlicher Salpetersäure hinzufügt. Nach beendeter Einwirkung der Säure, bei welcher leicht eine heftige Reaction entsteht, erstarrt die Mischung zu einer braunen, harzähnlichen, etwas krystallinischen Masse, die man durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure befreit. Sie wird dann mit verdünnter wässriger Ammoniaklösung ausgekocht, wobei ein Theil ungelöst bleibt, den man aufs Neue mit Salpetersäure behandeln kann. Die ammoniakalische Lösung enthält neben Esdragonsäure zwei andere krystallisirbare Säuren und einen braunen harzähnlichen Körper aufgelöst. Um diesen zu entfernen, wird die Flüssigkeit bis zur syrupartigen Consistenz abgedampft, wobei er das Ammoniak, welches ihn aufgelöst erhielt, verliert, und sich größtentheils ausscheidet, während die Ammoniaksalze der drei Säuren, wenn das Abdampfen in gelinder Wärme geschieht, unzersetzt bleiben. Die Masse wird hierauf, um die Ammoniaksalze aufzulösen, mit Wasser ausgekocht, wobei zugleich noch ein Antheil des Harzes sich auflöst, der durch wiederholtes Abdampfen und Auflösen und zuletzt durch Behandlung mit thierischer Kohle entfernt werden muss. Die entfärbte Flüssigkeit wird nun, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak gesättigt und abgedampft, wobei esdragonsaures Ammoniak in rhombischen Tafeln sich ausscheidet, während die Salze der beiden anderen Säuren (s. u.) aufgelöst bleiben. Um aus dem Ammoniaksalz, nachdem es durch wiederholtes Auflösen und Krystallisation gereinigt wurde, die Esdragonsäure abzuschneiden, löst man es in einem siedenden Gemisch von Alkohol und Wasser auf, und setzt eine hinreichende Menge Salpetersäure hinzu, worauf die Säure beim Erkalten in Krystallen sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, am besten nach vorhergegangener Sublimation, wird sie vollkommen rein erhalten.

Die Esdragonsäure bildet farblose Krystalle, die oft eine beträchtliche Größe haben, und deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist. Sie ist geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Sie schmilzt bei  $175^\circ$  ohne Zersetzung, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie in schneeweißen Nadeln.

Mit den Basen bildet sie Salze, in denen das Wasseratom durch 1 Aeq. der Base ersetzt ist. Das Ammoniaksalz krystallisirt in tafelförmigen geraden rhombischen Prismen, enthält kein Krystallwasser, und

verliert alles Ammoniak, wenn es im luftleeren Raum auf 80° bis 100° erhitzt wird. Das Barytsalz entsteht als schwerlöslicher, aus rhombischen Blättchen bestehender Niederschlag, wenn man die Auflösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum mischt. Die Salze von Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Manganoxydul, Kalk- und Thonerde werden auf ähnliche Weise in mikroskopischen Nadeln ausgeschieden. Das Eisenoxydsalz bildet kleine nadelförmige Krystalle, das Kupfersalz einen blauweißen Niederschlag. Die Salze von Kali und Natron sind dem Ammoniaksalz ähnlich. Die Verbindungen mit Aethyl- und Methyloxyd s. b. Anisinsäure im Art. Fenchelstearopten.

Durch Einwirkung von Salpetersäure, Chlor oder Brom auf Esdragonsäure entstehen folgende von Laurent entdeckte Verbindungen:

Nitrodragonasinsäure. Formel:  $C_{32}H_{20}(N_2O_4)O_7, O_3 + 2 aq.$  (Laurent). Berzelius betrachtet sie als eine Verbindung von Dragonsäure mit der nachstehend beschriebenen Säure, nach der Formel:  $(C_{16}H_{12}O_4, N_2O_5 + aq.) + (C_{16}H_{14}O_5 + aq.)$ , und ihre Verbindungen mit Basen als Doppelsalze dieser beiden Säuren.

Diese Säure entsteht, ebenso wie die Nitrodragonasinsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Esdragonsäure. Sie ist nebst etwas Nitrodragonasinsäure in der Flüssigkeit enthalten, welche bei der Darstellung der Esdragonsäure nach der Krystallisation des Ammoniaksalzes derselben als Mutterlange übrig bleibt. Man verdunstet dieselbe zur Syrupdicke, mischt sie dann mit Weingeist, und erhitzt zum Sieden, bis Alles gelöst ist, worauf beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag sich abscheidet, welcher hauptsächlich aus dem Ammoniaksalze der Nitrodragonasinsäure besteht, und von welchem durch theilweises Verdunsten und Abkühlung noch mehr erhalten wird. Den Niederschlag löst man in siedendem Weingeist auf, und lässt die Flüssigkeit durch langsame Abkühlung krystallisiren. Dabei bilden sich zuerst feine nadelförmige, zu Halbkugeln strahlig vereinigte Krystalle, die das nitrodragonasinsäure Ammoniak sind, und die man, wenn später andere Krystalle als einzelne Nadeln sich auszuscheiden anfangen, von der Flüssigkeit trennt und durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol reinigt. Man löst sie dann in siedendem, etwas ammoniakhaltigem Wasser und fügt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, wodurch die Nitrodragonasinsäure als weißer voluminöser Niederschlag abgeschieden wird. Durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten kann man sie krystallisirt erhalten.

Sie bildet farblose rhombische Nadeln, die von Wasser sehr wenig, von Aether und Alkohol ziemlich leicht aufgelöst werden, und keinen Geruch und Geschmack besitzen. Bei 185° schmilzt sie, beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Durch stärkeres Erhitzen lässt sie sich in kleineren Mengen unverändert sublimiren.

Mit den Basen bildet sie farblose Salze, in denen die 2 At. Wasser der krystallisirten Säure durch 2 Aeq. der Base ersetzt sind. Ihre Verbindungen mit den meisten Erden und Metalloxyden sind unlöslich oder schwerlöslich, und bilden Niederschläge von meist krystallinischer Beschaffenheit.

Nitrodragonasinsäure. Formel:  $C_{32}H_{24}(N_2O_4)_2O_7, O_3 + 2 aq.$  (Laurent); Esdragonsalpetersäure =  $C_{16}H_{12}O_4, N_2O_5 + aq.$  (Berzel.)

Diese Säure ist, gemengt mit Esdragonsäure und Nitrodragonasinsäure, in den Flüssigkeiten enthalten, die nach dem Krystallisiren des

Ammoniaksalzes der letzteren übrig bleiben. Diese Flüssigkeiten werden zusammen gemischt, durch Verdunsten vom Weingeist befreit, und mit Salpetersäure versetzt, wodurch alle drei Säuren gefällt werden. Den Niederschlag kocht man dann eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure, welche ihn gänzlich in Nitrodragonesinsäure verwandelt, die man hierauf aus heissem Alkohol krystallisiren lässt.

Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus ihrer Auflösung in Salpetersäure in abgestumpften vierseitigen Prismen, ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether. Bei einer zwischen 176° und 180° liegenden Temperatur wird sie flüssig, und in höherer Temperatur lässt sie sich in kleinen Quantitäten unverändert sublimiren. Bei größeren Mengen, oder wenn sie nicht ganz rein ist, tritt eine von einer Feuererscheinung begleitete Zersetzung ein. Ihre Verbindungen mit Basen sind denen der vorhergehenden Säure ähnlich.

**Chlorodragonesinsäure.** Formel:  $C_{32}H_{24}Cl_4O_7, O_3 + 2 \text{ aq.}$  (Laurent);  $C_{16}H_{12}O_4, Cl_2O + \text{aq.}$ , d. h. eine gepaarte unterchlorige Säure nach der Ansicht von Berzelius.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf geschmolzene Esdragonsäure, wobei Salzsäuregas entweicht. Nach beendeter Einwirkung lässt man sie aus Alkohol krystallisiren. Sie bildet farblose feine rhombische Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 180°, und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Mit den Basen bildet sie ungefärbte Salze, ähnlich denen der vorhergehenden Säuren, deren Zusammensetzung übrigens nicht untersucht wurde.

**Bromodragonesinsäure.** Formel:  $C_{32}H_{24}Br_4O_7, O_3 + 2 \text{ aq.}$  (Laurent); Esdragonunterbromige Säure =  $C_{16}H_{12}O_4, Br_2O + \text{aq.}$  (Berzelius).

Sie wird erhalten, indem man auf Esdragonsäure bei gewöhnlicher Temperatur Brom wirken lässt, den Ueberschuss desselben mit kaltem Weingeist abwäscht, den Rückstand in siedendem Weingeist auflöst und krystallisiren lässt. Sie schmilzt bei 105°, sublimirt in schönen rhombischen Blättern, und zeigt ein ähnliches Verhalten wie die vorhergehenden Säuren.

**Nitrochlorodragonesinsäure.** Formel:  $C_{32}H_{24}Cl_2(N_2O_4)O_7, O_3 + 2 \text{ aq.}$  (Laurent); Verbindung von Esdragonsalpetersäure mit esdragonunterchloriger Säure =  $(C_{16}H_{12}O_4, N_2O_5 + \text{aq.}) + (C_{16}H_{12}O_4, Cl_2O + \text{aq.})$  nach Berzelius.

Entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzene Nitrodragonesinsäure und Krystallisation aus Alkohol. Sie ist farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzbar bei 170°, und lässt sich unverändert sublimiren. Mit den Basen bildet sie Salze, von denen keins analysirt wurde.

**Nitrobromodragonesinsäure.** Formel:  $C_{32}H_{24}Br_2(N_2O_4)O_7, O_3 + 2 \text{ aq.}$  (Laurent);  $(C_{16}H_{12}O_4, N_2O_5 + \text{aq.}) + (C_{16}H_{12}O_4, Br_2O + \text{aq.})$  (Berzelius).

Wird erhalten durch Behandeln der Nitrodragonesinsäure mit Brom auf die bei der Bromodragonesinsäure angegebene Art. Schmilzt bei 175° bis 180°, und ist in ihrem Verhalten der vorhergehenden Säure sehr ähnlich.

Schn.

**Esenbeckin**, von Buchner in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* aufgefunden, wenig untersuchte organische Base. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht, die Lösung in der Siedhitze mit Magnesia behandelt, und der erhaltene Niederschlag mit kochendem Alkohol ausgezogen. Nach Abdunstung des Alkohols bleibt das Esenbeckin als eine schillernde Masse von sehr bitterem Geschmack zurück. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, und bildet mit Schwefelsäure und Essigsäure lösliche, durch oxalsaures Kali und Galläpfelinfusion fällbare Salze. Bei der trockenen Destillation entwickelt es viel Ammoniak. Nach Winkler soll dieser bitter schmeckende Stoff mit dem Chinabitter identisch seyn.

H. K.

**Essence d'Orient**, Perlentinctur, Perlenessenz. Die mit Wasser höchst fein zerriebenen Schuppen eines kleinen Weisfisches (*Cyprinus alburnus*; *Ablette*), welche zum Ausfüllen dünner Glaskügelchen dienen, wodurch die ächten Perlen täuschend nachgeahmt werden.

S.

**Essenz** (*Essentia*). Von *esse* abgeleitete Benennung gewisser pharmaceutischer Präparate, meist weingeistiger Auszüge, um anzudeuten, dass in denselben nur die wirksamsten und wesentlichen Bestandtheile eines Stoffes aufgenommen sind, während Stärke, Gummi, Eiweiß, Faser u. s. w. ungelöst bleiben. *Quintessenz* ist nur die Verstärkung des Ausdrucks von derselben Bedeutung. Während man früher Essenzen und Tincturen unterschied, indem man unter ersteren dunkel gefärbte und unter letzteren helle Auszüge begriff, sind beide Benennungen gleichbedeutend geworden, die erstere wird jedoch seltener gebraucht. Auch auf nicht pharmaceutische Präparate wurde die Benennung Essenz ausgedehnt, z. B. Punschessenz, um anzudeuten, dass darin alle wesentlichen Bestandtheile dieses Getränkes enthalten sind. Im Französischen hat *Essence* noch die Nebenbedeutung, flüchtiges Oel, z. B. *Essence de bergamottes*, Bergamottöl.

S.

**Essig** s. Essigfabrikation.

**Essig**, destillirter s. Essigsäure.

**Essigaal** s. Essigfabrikation.

**Essigäther** (*Essignaphta*, essigsäures Aethyloxyd). Verbindung von Essigsäure mit Aether. Entdeckt im Jahr 1759 von Lauragais. Formel:  $C_8H_{16}O_4 = (C_4H_{10}O + C_4H_6O_3) = AcO + \bar{Ac}$ .

Zusammensetzung:

1 At. Essigsäure . .	637,92	57,95
1 „ Aether . . . .	462,88	42,05
<hr/>		
1 At. Essigäther . .	1100,80	100,00
oder:		
8 At. Kohlenstoff . .	600,96	54,59
16 „ Wasserstoff . .	99,84	9,07
4 „ Sauerstoff . . .	400,00	36,34
<hr/>		
1 At. Essigäther . .	1100,80	100,00
In Gasform:		
1/2 Vol. Essigsäuredampf =	1,7624	
1/2 „ Aetherdampf . . =	1,2786	
<hr/>		
1 Vol. Essigätherdampf =	3,0410	

Der Essigäther ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von angenehmem ätherartigem und erfrischendem Geruch und brennendem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist nach Thénard bei  $7^{\circ} = 0,866$ , nach anderen Angaben beträgt es 0,88 bis 0,89. Er siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei  $74^{\circ}$ , und das spec. Gewicht seines Gases ist nach dem Versuche  $= 3,06$ . Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit saurem Geruch und unter Zurücklassung eines essigsäurehaltigen Wassers. Im reinen Zustande erleidet er an der Luft keine Veränderung, bei einem Gehalt an Wasser soll er dagegen nach und nach sauer werden. Von Wasser erfordert er sein  $7\frac{1}{2}$ faches Gewicht zur Auflösung; durch Beimischung von Weingeist wird seine Löslichkeit in Wasser beträchtlich vermehrt. Mit Weingeist und mit Aether ist er in allen Verhältnissen mischbar. Beim Schütteln mit Chlorcalcium löst er dasselbe auf und erstarrt damit nach J. L. zu einer Masse von Krystallen, die eine chemische Verbindung von Essigäther und Chlorcalcium sind, und durch Erwärmen unter Beibehaltung ihrer Form, sowie durch Behandlung mit Wasser in diese Bestandtheile zerfallen. Er löst auch manche andere Salze und Säuren, Schwefel, Phosphor, Oele, Harze und andere Körper auf. Durch Kochen mit einer weingeistigen Alkalilösung wird er zersetzt und bildet Alkohol und essigsäures Alkali. Beim Erhitzen mit Kalikalk bildet er unter Entwicklung von Wasserstoffgas essigsäures Kali. Durch Einwirkung von Kalium auf Essigäther bildet sich nach Löwig und Weidmann eine weiße krystallinische Masse, aus welcher durch Destillation mit Schwefelsäure eine flüchtige Säure abgeschieden werden kann, die Silberoxyd in der Kälte auflöst, aber beim Erwärmen dasselbe unter Essigsäurebildung reducirt, also wahrscheinlich acetylige Säure ist.

Wird der Essigäther  $= C_8H_{10}O_4$  mit Chlorgas behandelt, so verliert er im Anfange 2 Aeq. Wasserstoff, die sich in Salzsäure verwandeln, und nimmt dafür 2 Aeq. Chlor auf, so dass ein Körper von der Zusammensetzung  $C_8H_{12}Cl_2O_4$  entsteht, welcher bereits im Art. Chlor-essigäther S. 197 beschrieben wurde, und als eine Verbindung von 2 At. Essigsäure mit 1 At. Acetylchlorid betrachtet werden kann (siehe S. 182). Lässt man auf diesen Körper im Sonnenlicht und in der Wärme anhaltend Chlor wirken, so wird ihm nach Leblanc der Wasserstoff allmählig Aeq. für Aeq. entzogen und durch Chlor ersetzt, so dass nach einander besondere Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_8H_{10}Cl_6O_4$ ,  $C_8H_8Cl_8O_4$ ,  $C_8H_6Cl_{10}O_4$ ,  $C_8H_4Cl_{12}O_4$ ,  $C_8H_2Cl_{14}O_4$ ,  $C_8Cl_{16}O_4$  gebildet werden. Die so entstandenen Producte, deren Darstellungsart indess nicht bei allen ihre ungemengte Beschaffenheit verbürgt, sind, mit Ausnahme der Verbindung  $C_8H_2Cl_{14}O_4$ , welche krystallisirbar ist, liquid und werden durch Alkalien unter Bildung von Chlorkalium und chlorhaltigen Säuren, unter denen auch Chloressigsäure ist, zersetzt. Die letzte Verbindung  $C_8Cl_{16}O_4$ , der sogenannte Ueberchlor-essigäther, entsteht durch sehr lange Behandlung mit Chlorgas im directen Sonnenlicht und bei  $110^{\circ}$ , sowohl aus dem essigsäuren, wie aus dem chloressigsäuren Aethoxyd. Um ihn rein zu erhalten, wird die Flüssigkeit, nachdem sie durch einen Strom Kohlensäuregas von Chlor und Salzsäure möglichst befreit worden, mit Wasser vermischt, und das dadurch ausgeschiedene ölige Product, welches ein Gemenge von Ueberchlor-essigäther, Chlorkohlenstoff und anderen Körpern ist, rasch mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet, worauf man es einige Zeit auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Chlorkohlenstoff und andere Beimengungen wer-

den dadurch verflüchtigt mit Zurücklassung von Ueberchloressigäther. Er ist ein öliges Liquidum von brennendem Geschmack und chlorählichem Geruch. Sein spec. Gewicht ist = 1,79 bei 25°. Er siedet bei 245°, scheint sich aber dabei zu zersetzen. Frisch bereitet reagirt er nicht sauer und fällt nicht Silbersalze, aber an feuchter Luft und durch Behandlung mit Wasser verwandelt er sich mit 2 At. desselben in Salzsäure und Chloressigsäure, die bei seiner Aufbewahrung in feuchter Luft oft in großen Krystallen sich ausscheidet. Mit Weingeist bildet er Salzsäure und chloressigsaures Aethyloxyd. In Berührung mit Ammoniak zersetzt er sich mit 2 Aeq. desselben in Salzsäure und Chloracetamid. Durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzt er sich unter Bildung des Chloraldehyds von Malaguti. Bei fortgesetzter Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht und bei höherer Temperatur geht er in Chlorkohlenstoff,  $C_2Cl_6$ , und Chloraldehyd,  $C_2Cl_2O_2$ , über <sup>1)</sup>.

Der Essigäther entsteht in sehr vielen Fällen, wo Essigsäure im Moment ihrer Bildung oder ihrer Abscheidung aus einer andern Verbindung auf Alkohol wirkt, so namentlich bei Behandlung des Alkohols mit Chlor, Salpetersäure und anderen oxydirenden Substanzen (Th. I., S. 208 u. f.), wobei die aus einem Theile des Alkohols gebildete Essigsäure mit einem andern Theil desselben Essigäther bildet. Sein Vorkommen in manchen Weinsorten und dem durch Destillation daraus gewonnenen Franzbranntwein, in welchem er durch den Geruch sich zu erkennen giebt, beruht auf einer solchen Bildungsweise. Nach J. L. entsteht er in beträchtlicher Menge, wenn in eine weingeistige Auflösung von essigsaurem Kali Kohlensäuregas geleitet wird. Langsam und in geringer Menge wird er gebildet, wenn man concentrirte Essigsäure und Alkohol mit einander mischt, und das Gemisch wiederholt destillirt. Weitraucher erfolgt seine Bildung, wenn man diesem Gemisch zugleich 10 — 15 Proc. concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Um ihn darzustellen, ist es jedoch vortheilhafter, ein essigsaures Salz mit Alkohol und überschüssiger Schwefelsäure zu destilliren. Man nimmt dazu nach J. L. 16 Th. Bleizucker, welcher auf die im Art. Essigsäure angegebene Art zuvor entwässert wurde,  $4\frac{1}{2}$  Th. wasserfreien Alkohol und 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, oder, bei Anwendung von essigsaurem Natron, auf 10 Th. des krystallisirten Salzes 6 Th. Weingeist von 80 bis 85 Proc. Alkoholgehalt und 15 Th. concentrirter Schwefelsäure. Bei Anwendung von wasserfreiem Alkohol und wenn das Salz zuvor entwässert wird, kann in letzterem Fall die Menge der Schwefelsäure beträchtlich geringer seyn. Wahrscheinlich ist es am besten, die Schwefelsäure in solchem Verhältniss zu nehmen, dass das Alkali in zweifach schwefelsaures Salz verwandelt wird, und dabei noch eine gewisse Menge freier Schwefelsäure bleibt. 14 Th. Schwefelsäure auf 10 Th. des entwässerten Salzes würden einem solchen Verhältniss entsprechen. Nach Thénard, Mitscherlich u. A. wird indess nur etwas mehr Schwefelsäure angewendet, als zur Bildung von neutralem schwefelsauren Salz erforderlich ist, nämlich 7 Th. Schwefelsäure und 8 Th. wasserfreier Alkohol auf 10 Th. entwässertes essigsaures Natron oder 12 Th. essigsaures Kali. Das zerriebene Salz wird in jedem Fall in einer Retorte mit dem vorher wieder erkalteten Gemisch aus Alkohol und Säure übergossen, und die Mischung mit abgekühlter

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3 Sér. T. X. p. 197. Journ. de pharm. 3. Sér. T. IX. p. 15.



Vorlage so lange destillirt, als noch eine ätherartig riechende Flüssigkeit übergeht. Das Destillat ist Essigäther, gemengt mit mehr oder weniger Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und schwelliger Säure. Es wird mit Kalkhydrat oder einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, bis die saure Reaction verschwunden ist, dann von der wässerigen Flüssigkeit, auf welcher es schwimmt, getrennt, und mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, welches den Alkohol und das Wasser aus der Flüssigkeit wegnimmt, und damit auf dem Boden des Gefäßes eine dickliche Auflösung bildet. Nach wiederholter Behandlung mit Chlorcalcium, bis dasselbe in der Flüssigkeit trocken bleibt, wird letztere zur Trennung von aufgelöstem Chlorcalcium destillirt, wobei der beigemischte Aether vorzüglich im Anfange übergeht. Zur Entfernung des letzteren wird endlich die destillirte Flüssigkeit so lange auf 40° erwärmt bis eine Probe davon bei 74°, dem Siedepunkt des reinen Essigäthers, in's Kochen geräth.

Der Essigäther wird als Arzneimittel angewendet, gewöhnlich in Vermischung mit seinem zwei- oder dreifachen Gewicht Weingeist als *Spiritus acético-aethereus*. Man benutzt ihn ferner, um dem gewöhnlichen Branntwein den Geruch des ächten Franzbranntweins zu ertheilen, und dadurch denselben nachzuahmen, indem man ihn in geringer Menge dem Branntwein hinzufügt. Er wird dazu im Großen dargestellt, mit Anwendung einer Destillirblase und eines großen Ueberschusses an Weingeist, so dass der für diesen Zweck dargestellte Essigäther eigentlich ein Gemisch von Essigäther und Weingeist ist.

*Schn.*

#### Essigbilder s. Essigfabrikation.

**Essigfabrikation.** Was man im gewöhnlichen Leben Essig nennt, ist eine künstlich erzeugte saure Flüssigkeit, und zwar im Wesentlichen eine verdünnte Auflösung von Essigsäure (siehe d. Art.) in Wasser. Insofern der Essig neben anderen Verwendungen noch ganz besonders bei der Zubereitung der Speisen und als Zusatz zu denselben, mithin als Genussmittel dient, ist sein Verbrauch ein allseitiger und höchst bedeutender, der durch einen nicht minder ausgedehnten Industriezweig, die Essigfabrikation, befriedigt wird. Dieser Zweig, auch wohl Essigsiederei oder Essigbrauerei genannt, ist also in der Hauptsache eine fabrikmässige Erzeugung von Essigsäure im verdünnten Zustande.

Je nach dem Material, woraus die Essigsäure durch den Chemismus der praktischen Essigbildung erzeugt wird, lassen sich zwei ganz verschiedene Zweige dieses Betriebs unterscheiden: 1) die Gewinnung des Essigs durch trockene Destillation des Holzes, 2) die Erzeugung des Essigs aus dem Alkohol geistiger Flüssigkeiten.

Die Herstellung des Tafelessigs aus den flüchtigen Producten der trockenen Destillation des Holzes ist wegen der hartnäckig anhängenden empyreumatischen Stoffe ein so umständlicher und schwieriger Reinigungsprocess, dass er gegenwärtig nur in Großbritannien — wo der bequemere und sonst viel wohlfeilere Weg der Essiggewinnung aus Flüssigkeiten in der enormen Steuer ein fast unübersteigliches Hinderniss hat — mit Vortheil ausgeführt werden kann, wie denn daselbst auch in sehr großem Maasstabe geschieht. Das Nähere über diesen Gegenstand wird in dem Artikel Holzessig im näheren Zusammenhange mit den verwandten Materien abgehandelt werden. Im Nachstehenden dagegen

wird ausschließlich von der Gewinnung des Essigs aus Alkohol die Rede seyn.

In dem Artikel: Essigsäure ist gelehrt worden, dass diese Säure ein Oxydationsproduct des Alkohols ist. Der Alkohol oder Weingeist als solcher nimmt unter den gewöhnlichen Umständen keinen Sauerstoff aus der Luft auf, es sey denn, dass ein anderer Körper als Vermittler in's Spiel kommt, z. B. fein zertheiltes Platin. Die Kostspieligkeit des Platins ist der Anwendung dieser Methode in der Praxis bisher entgegen gewesen; doch soll dem Vernehmen nach jetzt eine Fabrik in Nordhausen die Essig- (Essigsäure-) gewinnung mittelst Platinmohr in größerem Maasstabe ausführen, worüber aber Näheres nicht bekannt geworden. — In einer gewissen Verdünnung mit Wasser, und zwar in viel stärkerem Verhältniss, als dem gewöhnlichen Branntwein entspricht, absorbirt der Alkohol — unter Bedingungen, die unschwer zu erfüllen sind — den Luftsauerstoff sehr energisch; dies ist die Sphäre, in welcher sich die Essiggewinnung auf dem Continent ausschließlich bewegt. Sie ist, in ihrer weitesten Bedeutung definiert, die unmittelbare Oxydation einer verdünnten alkoholischen Flüssigkeit durch den Sauerstoff der Luft.

Um die fabrikmässige Umwandlung des Alkohols in Essigsäure gehörig verstehen zu können, muss man sich vor Allem über das Besondere und die Statik des chemischen Vorgangs dieser Umwandlung, und über die Bedingungen Rechenschaft geben, von denen dieselbe abhängt.

Bekanntlich nimmt 1 Aeq. Alkohol =  $C_4H_{12}O_2$  zunächst 2 Aeq. Sauerstoff auf, und bildet damit 2 Aeq. Wasser =  $2 H_2O$  und 1 Aeq. Aldehyd =  $C_4H_8O_2$ ; der letztere bindet aber unter den gewöhnlichen Umständen sogleich 2 weitere Aeq. Sauerstoff, und wird zu 1 Aeq. Essigsäurehydrat =  $C_4H_8O_4 = C_4H_6O_3 + 1 aq.$ <sup>1)</sup>

Die Statik dieses Processes stellt sich nach den Gewichts-Verhältnissen der Aequivalente so, dass 575 Gew.-Thle.<sup>2)</sup> Alkohol im Ganzen 400 Gew.-Thle. Sauerstoff aufnehmen, und nacheinander erst 550 Gew.-Thle. Aldehyd, zuletzt 750 Gew.-Thle. Essigsäurehydrat bilden, abgesehen von dem gleichzeitig entstehenden Wasser. Es sind daher zur Umwandlung von 1000 Gr. Alkohol der Theorie nach, 694 Gr. Sauerstoff erforderlich, welche (bei 0° und dem Normal-Barometerstand) 2,31 Cub.-Metr. Luft entsprechen — und werden 1304,3 Gr. Essigsäurehydrat = 110,9 Gr. wasserfreie Essigsäure gebildet. Um diese Betrachtung auf den praktischen Maasstab zurückzuführen, mögen folgende Ziffern als Anhaltspunkt dienen.

1 Ohm Branntwein (= 150 Kilogr.) zu 50 Proc. Tralles, welche 42,5 Gew.-Proc. oder 63,75 Kilogr. Alkohol enthält, liefert der Theorie nach 9,84 Ohm Essig zu 5 Proc. Essigsäurehydrat, und verbraucht dazu den Sauerstoff von 147 Cub.-Metr. Luft; ebenso bedarf man zu 1 Ohm Essig von derselben Stärke, welche 161 Kilogr. wägt und 8,05 Kilogr. Essigsäurehydrat enthält, 0,1016 Ohm Branntwein zu 50 Proc. Tralles und 4,29 Kilogr. Sauerstoff = 14,3 Cub.-Metr. Luft (bei den Normalzuständen). —

<sup>1)</sup> Früher, bevor diese Umwandlung durch Döbereiner und Liebig genauer studirt und bekannt geworden, war man in der irrigen Idee befangen, der Alkohol zerlege sich mit dem Sauerstoff der Luft in Kohlensäure, Wasser und Essigsäure, während die erstere doch erfahrungsmässig nicht auftritt.

<sup>2)</sup> 1 Aeq. Kohlenstoff = 75.

Der Alkohol durchläuft also bei der Essigbildung zwei Stadien, das des Aldehyds und das der Essigsäure; dieser Umstand ist für die Praxis von Bedeutung, insofern der Essigbildungsprocess, unter gewissen eben nicht seltenen Umständen, bei der ersten Stufe, der Aldehydbildung, stehen bleibt, und alsdann in den Fabriken Erscheinungen eintreten, die eben durch das Auftreten dieses Körpers charakterisirt sind. Beim regelmäßigen Verlauf der Essigbildung wird der Aldehyd in dem Augenblicke seiner Bildung auch zu Essigsäure, so dass er eigentlich als solcher gar nicht entwickelt wird und der Beobachtung vollständig entgeht.

Die Umwandlung einer alkoholhaltigen Flüssigkeit in Essig setzt die Erfüllung folgender Grundbedingungen voraus, ohne welche sie gar nicht, oder nur unvollkommen von Statten gehen kann.

1) *Gehörige Verdünnung.* Erfahrungsmässig muss der Alkohol wenigstens mit seinem 9fachen Gewichte Wasser verdünnt seyn, oder darf höchstens 10 Proc. der Flüssigkeit betragen. Uebersteigt er dieses Verhältniss, so wird die Essigbildung erschwert und alsbald unmöglich; sie geht bei jedem geringeren Verhältniss aber mit gleicher Leichtigkeit vor sich. Man wird jedoch in der Praxis die Quantität des Alkohols oder die Stärke der Flüssigkeit so berechnen, dass sie keinen schwächeren Essig liefert, als verlangt wird.

2) *Ein Wärmegrad zwischen 10<sup>o</sup> und 30<sup>o</sup>R.* Steigt die Temperatur über 20<sup>o</sup> R., so wird dadurch anfangs der Process sehr befördert, bis beiläufig zur angegebenen Grenze von 30<sup>o</sup>R.; über diese hinaus nimmt die Intensität ab, bis zu noch höheren Temperaturgrenzen, wo die Essigbildung unmöglich wird. Temperaturgrade über 30<sup>o</sup>R. haben noch das gegen sich, dass dabei zu viel Alkohol verdunstet, bevor oder während er in Essig übergeht.

3) *Hinreichender Luftzutritt zur alkoholischen Flüssigkeit und möglichst ausgedehnte Berührung zwischen beiden.*

Sowie bei allen Erscheinungen im Bereiche der Gährung und Verwesung, so sind auch hier gewisse Stoffe bedeutende und energische Beförderer der Essigbildung, also gewissermaßen Essigfermente, ohne deshalb entfernt als Bedingung derselben gelten zu können. In der Praxis ist es hauptsächlich Essigmutter (s. w. u.), mit Essig getränktes Holz, Späne, Schwarzbrot etc., bei denen man mit Vorliebe stehen geblieben ist.

Alle unbefangenen Praktiker sind indessen längst darüber einig, dass der Essig selbst, oder eine in der Essigbildung begriffene alkoholische Flüssigkeit bei weitem die kräftigsten Fermente sind, wie denn auch jene Mittel im Grunde nur vermittelt des Essigs wirken, den sie in ihren Poren eingesaugt enthalten. —

Wenn auch in Gemäßheit der theoretischen Betrachtungen alle alkoholhaltigen Flüssigkeiten als Material zur Essigbereitung zulässig sind, so bleiben natürlich bei der Ausübung diejenigen ausgeschlossen, welche entweder schädliche oder sonst nachtheilige Substanzen enthalten. Das praktische Leben bietet jedoch eine nicht unbedeutende Auswahl von Materialien, die dieser Bedingung genügen, dabei aber vermöge ihres Ursprungs verschiedenartige Stoffe enthalten, die in das Product, verändert oder unverändert, übergehen und ihm den Charakter ertheilen, der die verschiedenen Essigarten des Handels unterscheidet. Die Materialien, die hierbei wesentlich in Frage kommen, sind die aus natürlichen oder künst-

lichen zuckerigen Lösungen, mittelst der geistigen Gährung erzeugten, alkoholischen Flüssigkeiten:

1) Der Wein. Er enthält neben den extractiven Stoffen, die ihm die gelbe oder rothe Farbe ertheilen, Gerbestoff, stickstoffhaltige Substanzen, mehrere Salze, hauptsächlich saures weinsaures Kali (die Rheinweine) und das Aroma, welches seinen specifischen Geruch und Geschmack bedingt. Der daraus erzeugte Essig, der ächte Weinessig, zeichnet sich durch seinen sehr angenehmen, weinigen Nebengeschmack, einen Gehalt an Weinsäure und einen in der Regel hohen Gehalt an Essigsäure aus.

2) Obstwein aus Aepfeln oder Birnen ertheilt dem daraus bereiteten Obst- oder Cideressig neben anderen einen Gehalt an der ihm eigenthümlichen Aepfelsäure und verschiedenen Salzen.

3) Bier oder Malzwein (s. d. Art. Bierbrauerei), ein gegohrener Malzauszug, welcher neben seinem Alkoholgehalt mit allen denjenigen Substanzen behaftet ist, die in dem angegebenen Artikel näher erörtert sind, nämlich noch unzersetzter Zucker, Schleim, Gummi, färbende Extractivstoffe, stickstoffhaltige (Protein-) Körper, sowie phosphorsaure und andere Salze. Für die Essigbereitung ist es durchaus nicht nothwendig, dass der Malzauszug gekocht und gehopft wird, da diese Operationen auf einen Zweck — nämlich die Haltbarkeit und den Wohlgeschmack des Bieres — abzielen, der hier gänzlich wegfällt. In den vielen Fällen jedoch, wo man abgestandenes, sauer gewordenes Bier zu Essig verwerthet, werden ausser den bereits angeführten Substanzen noch das Hopfenaroma und der Hopfenextract in den Bieressig übergehen.

4) Abfälle, die sich zuweilen bei der Hefen-, Stärke- und Zuckerfabrikation als Press- oder Waschlüssigkeiten ergeben, deren Zuckergehalt sich am besten als Essig verwertthen lässt.

5) Der Branntwein ist vermöge seiner Erzeugung durch Destillation von extractiven Stoffen so weit frei, als er diese nicht während seiner Aufbewahrung und Versendung aus dem Holze der Fässer aufnimmt. Dagegen nehmen diejenigen flüchtigen Stoffe an dem Branntweinessig, oder wie er auch heisst, künstlichen Weinessig, Theil, welche man gewöhnlich mit der Bezeichnung: Fuselöl umfasst; Stoffe, welche bekanntlich bei dem Getreidebranntwein von anderer Natur sind, als bei dem Kartoffelbranntwein. Der Branntwein ist das Material, welches gegenwärtig wohl die grösste Menge Essig liefert.

Wie man sieht, sind es im Grunde zwei landwirthschaftliche Erzeugnisse, welche indirect den Rohstoff der Essigbereitung abgeben: das Stärkemehl, welches die Zucker- und Alkoholbildung (bei Bier, Malzwein und Branntwein), und der Zucker, welcher die geistige Gährung allein durchläuft (bei Trauben- und Obstwein etc.). Die Verschiedenheit der geistigen Flüssigkeiten nach ihren Bestandtheilen hat auf die technische Ausführung der Essigbildung so gut wie keinen Einfluss; aber einen um so grösseren auf die Beschaffenheit des daraus erzeugten Essigs. Am meisten macht sich dieser Einfluss auf die Farbe, auf den Geschmack und die Stärke des Essigs geltend. Der aus Branntwein bereitete Essig nähert sich am meisten einem Gemisch aus reiner Essigsäure mit Wasser; am stärksten entfernt sich davon der aus Bier oder Malzwein bereitete. Nicht selten pflegt man übrigens aus geringen Bieren oder Obstwein, durch Zusatz einer gewissen Menge Branntwein, einen stärkeren Essig zu

erzielen, als diese an und für sich aus ihrem eigenen Alkoholgehalte zu liefern vermögen.

Die bekannte Beobachtung, dass schwache geistige Getränke, besonders wenn sie noch Hefentheile oder doch Pflanzenleim und andere Albuminoide enthalten, die in ihrer Abscheidung als Hefe begriffen sind, — wenn diese Getränke also unter dem Einfluss von Fermenten stehen — allmählig sauer werden und in Essig übergehen, hat offenbar die Veranlassung zu der, Jahrhunderte hindurch herrschenden Methode der Essiggewinnung gegeben. Sie ist in der That nur die absichtliche Einleitung und Entwicklung desjenigen Vorgangs, den sonst nur der Zufall hervorrief, nachdem man gefunden hatte, dass das freiwillige Sauerwerden jener Getränke in der heißen Jahreszeit und in offenen oder schlecht verschlossenen Gefäßen am leichtesten Platz greift; so entnahm die Essigbereitungskunst ihre Handgriffe einfach aus dieser Erfahrung, und setzte die für ihre Zwecke bestimmten Flüssigkeiten zugleich der Wärme und dem Luftzutritte aus. Wenn nun auch damit die wesentlichen Bedingungen gegeben, und eine vollständige Umwandlung des Alkohols in Essigsäure möglich war, so waren doch diese Bedingungen so beschränkt und die wirkenden Kräfte entbehrten so sehr eines freien Spielraumes, dass die Vollendung des bezweckten Processes eines unverhältnissmäßig langen Zeitraumes bedurfte. Man unterscheidet daher dieses »ältere Verfahren«, welches so lange bekannt ist, als der Wein und sein freiwilliges Sauerwerden, sehr passend als die langsame Methode.

Nachdem dieselbe in späteren Epochen einige Verbesserungen erfahren hatte, z. B. durch Boerhave, so erfasste in der neueren Zeit die Wissenschaft — die mittlerweile auf dem Gebiete der organischen Natur mit Macht vorgedrungen war und daselbst Boden gefasst hatte — diesen Gegenstand mit Nachdruck. Kaum hatte die Forschung in diesem Fache den Chemismus der Essigbildung durchdrungen, kaum hatte sie die Bedingungen des Processes in's Klare gebracht, das Wesentliche vom Unwesentlichen gesichtet, das Qualitative von den irrthümlichen Ansichten befreit und das Quantitative festgestellt, als auch schon die Praxis (durch Wagemann und Schützenbach) sich der errungenen Wahrheiten bemächtigte und die Essigfabrikation auf einen rationellen Betrieb zurückführte. Dieses neue Verfahren beruht nach wie vor auf einen und demselben Princip, wie das alte, die Verbesserung, die es enthält, liegt einzig und allein in der Methode; es charakterisirt sich in seinem Erfolg wesentlich durch Zeitgewinn, und heist darum die Schnellessigfabrikation.

#### Die ältere oder langsame Methode.

Da in früheren Zeiten keine andere Methode bekannt war, und aller Essig aus Wein bereitet wurde, so erklärt sich hieraus sehr natürlich, warum sie in denjenigen Gegenden, welche von Alters her wegen ihres Essigs im Rufe stehen, noch beinahe ausschliesslich gebraucht wird. Sie ist die eigentliche Methode für den ächten Weinessig, z. B. in Frankreich für den berühmten Orleansessig etc. Indessen ist sie auch, aber keineswegs so allgemein, für alle übrigen Essigarten in Anwendung. Es gehören zu diesem einfachen Betriebe vor Allem geeignete Locale und zur Essigbildung passende Gefäße.

Das Local, oder die »Essigstube« muss neben denjenigen Anforderungen, die sich von selbst verstehen, als: Trockenheit, gehöriger

Schluss der Thüren und Fenster, Geräumigkeit, etc. auch so eingerichtet und gelegen seyn, dass sich dariu diejenige Temperatur zu jeder Jahreszeit und jeder Witterung leicht erhalten lässt, welche die Essigbildung erheischt. Wenn diese auch bei allen Temperaturen zwischen  $10^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  R. erreicht werden kann, so haben sich doch erfahrungsmässig (aus oben namhaft gemachten Gründen) die engeren Grenzen von  $20^{\circ}$  oder  $22^{\circ}$  R. bis  $26^{\circ}$  oder  $28^{\circ}$  R. als die vortheilhaftesten bewiesen. Wenn auch ein Grad mehr oder weniger keinen unmittelbaren Nachtheil bringt, wenn auch in vielen Fabriken wegen der nächtlichen Unterbrechung der Arbeit die Temperatur periodisch um mehrere Grade sinkt, ohne dass der Fortgang des Processes dadurch unterbrochen wird, so ist es doch durchaus rathsam, solche Abwechslungen und Unterbrechungen — welche stets störend wirken — so weit es der Betrieb irgend erlaubt, zu vermeiden und auf die Erhaltung einer stetigen, gleichbleibenden Temperatur hinzuwirken. Zu dem Ende muss die Essigstube wo möglich gegen Mittag gelegen und heizbar seyn. Weil durch die Säuerung die Luft ununterbrochen entsauerstofft wird, so ist es zweckmässig, die Heizung so einzurichten, dass das Feuer seinen Zug von innen, also aus dem Zimmer empfängt und so den nöthigen Luftwechsel bedingt. Weil ferner ganz ausdrücklich eine stetige Wärme erforderlich wird, so sind nicht eiserne, schnell heizende, sondern thönerne, langsam aber dauernd heizende Oefen die passenden, deren Masse alsdann im richtigen Verhältniss zum Raum der Essigstube stehen muss. —

Die Gefässe, worin die Essigbildung vor sich geht, sind zuweilen große steinerne (thönerne) Töpfe, mit etwas zusammengezogener aber ziemlich weiter Oeffnung, aber bei weitem am gewöhnlichsten und fast allgemein hölzerne Fässer.

Sind die Fässer neu, so müssen sie vorher sorgfältig durch längeres Einweichen in kaltes Wasser, oder durch wiederholtes Ausbrühen mit heißem Wasser, oder Dampf ausgelobt, d. h. von den extractiven, gerbenden Stoffen des (Eichen-) Holzes befreit und wieder getrocknet werden. Die Fabrikanten ersparen sich aber diese Mühe in der Regel dadurch, dass sie keine neuen, sondern sogenannte »weingrüne«, d. h. Fässer anwenden, worin längere Zeit Wein oder Branntwein gelagert gewesen. Diese sind dadurch ausgelobt und die an die Stelle der extractiven Materien in den Poren des Holzes getretenen Stoffe wirken eher verbessernd, keinenfalls schädlich auf die Güte des Essigs. Bei der Größe der zu wählenden Fässer kommt der Umstand in Betracht, dass die Essigbildung fast ausschließlich von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeht. Bei sehr großen Fässern ist der Spiegel der Flüssigkeit zu klein im Verhältniss zu ihrem Volum; wird dieselbe Flüssigkeitsmenge in eine entsprechende Zahl sehr kleiner Fässer vertheilt, so gewinnt sie dadurch stark an Oberfläche, aber das Füllen und die sonstige Handhabung so vieler Gefässe wird zu umständlich und mühsam. Endlich ist es an Raum und Fassholz kostspieliger, dieselbe Flüssigkeit in viele kleine, als in wenige große Fässer unterzubringen. Die Erfahrung hat nun an die Hand gegeben, dass man mit Fässern von 5 bis 15 Cub.-F. d. h. von 1 bis 3 Ohm Gehalt, am besten fährt. Solche Fässer werden zuvor eingesäuert, d. h. mit gutem siedendheissen Essig vollständig getränkt und dann reihenweise neben einander auf die Lagerbalken aufgestapelt, den Spund gerade nach oben. —

Mittlerweile heizt man die Essigstube ein und bereitet die Flüssigkeit vor, welche zur Essigbildung bestimmt ist, sie heißt in der Kunstsprache das »Essiggut«, oder bei der Essigbereitung mit Branntwein »die Mischung«, wenn man mit letzterem arbeitet, so ist dieser nach folgenden Verhältnissen zu versetzen,

- |         |   |           |
|---------|---|-----------|
| 1       | Maafstheil gewöhnlicher Branntwein von 48 bis 50 Proc.  | T r a 11. |
| 6 bis 7 | » » » reines Wasser                                     |           |
| 2       | » » guter Essig (fertiger) der zu erzeugenden Qualität. |           |

Es wird vielfach behauptet, dass sogenanntes hartes, d. h. Erdsalze enthaltendes, Wasser die Essigbildung ungemein hemme. Obgleich dagegen zahlreiche Erfahrungen sprechen, so wird man doch jederzeit gut thun, Regen- oder Flusswasser zu nehmen und besonders solches zu vermeiden, welches kohlensaure Salze enthält, die einen kleinen Theil der Essigsäure neutralisiren. Der Zusatz von fertigem Essig dient als Ferment, um den Process zu beschleunigen. Diese Mischung wird auf die Temperatur der Essigstube erwärmt oder so lange darin liegen gelassen, bis sie diese angenommen hat, und in die Fässer vertheilt; Wein, Bier, Obstwein, Malzwein werden gerade so behandelt, oder unter Umständen vorher mit etwas Branntwein versetzt.

In keinem Falle darf die Essigmischung mehr als  $\frac{3}{4}$ , oder höchstens  $\frac{1}{3}$  vom Inhalte des Fasses betragen, wenn sie der einwirkenden atmosphärischen Luft noch hinreichend Oberfläche darbieten soll. Die Spundöffnung des Fasses bleibt offen und wird nur lose mit einem Schieferstein bedeckt, um das Hineinfallen von Unreinigkeiten zu verhüten. Hiermit sind die Vorbereitungen und die Hauptvorrichtungen geschehen und die Essigbildung geht nun — bis auf das Einheizen in der Essigstube, ohne weiteres Zuthun vor sich. Anstatt das ganze Quantum der Mischung in jedes Fass auf einmal einzutragen, pflegen manche Fabrikanten ein anderes und zwar rationelles Verfahren einzuschlagen, sie bringen nämlich in das Fass anfangs sämmtlichen als Ferment dienenden Essig und setzen diesem die geistige Flüssigkeit, anstatt auf einmal, vielmehr portionenweise nach und nach, z. B. immer je  $\frac{1}{10}$  vom Ganzen zu, und warten so lange mit dem Zusatz der nächsten Portion, bis die vorhergehende in Essig verwandelt ist. Dieses Verfahren gewährt den doppelten Vortheil, dass die Luft auf eine Flüssigkeit zur Wirkung kommt, worin der Alkohol vertheilter oder verdünnter ist und dass die später zugefügten Antheile des Essiggutes unter dem Einfluss einer viel größeren Masse schon fertigen Essigs, also Fermentes, stehen und demnach mit viel größerer Energie die Säuerung eingehen. Es begreift sich ferner leicht, dass die in Essigsäuerung begriffene Flüssigkeit in den Fässern auf diese Weise allmählig auf einen hohen Grad des Säuregehaltes gebracht werden kann, wenn man zuletzt geradezu von Zeit zu Zeit etwas Branntwein zusetzt. Denn der Branntwein mit dem Inhalt des Fasses vermischt ist alsdann hinreichend verdünnt, um Essig zu werden, und findet reichlich Ferment vor, was nicht der Fall gewesen wäre, wenn man die ganze nach und nach eingetragene Alkoholmenge auf einmal als Essiggut eingetragen hätte. — Es liegt auf der Hand, dass durch die bloße Spundöffnung der Austausch der verdorbenen mit frischer Luft nur sehr langsam, fast nur mittelst der Diffusion vor sich gehen kann. Es ist darum ein weiterer Vortheil, den viele Fabrikanten benutzen, nämlich eine lebhaftere Strömung dadurch

hervorzubringen, dass man in einem oder beiden Böden des Fasses und zwar nahe über dem Spiegel der Flüssigkeit ebenfalls Oeffnungen anbringt. Die Luft strömt alsdann in diese Stirnöffnungen ein und aus dem Spundloch aus, während sie unterwegs ihren Sauerstoff mehr oder weniger an die Flüssigkeit zur Essigbildung abgibt, die sich nunmehr, wie gesagt, von selbst entwickelt und vollendet.

Man darf übrigens nicht übersehen, dass hierbei — wiewohl in secundärer Rolle — ein Umstand mitwirkt, ohne welchen dieser Vorgang entweder gar nicht in dieser Weise ausführbar seyn, oder doch unendlich viel langsamer verlaufen würde. Dieser Umstand ist die Vermehrung des specif. Gew. jeder geistigen Flüssigkeit, während sie sich in Essig verwandelt. In der That ergibt dies die nachstehende (aus Balling's Gährungsschemie, B. IV. entlichene) Tabelle für 8 Fälle nach den nebenstehenden numerischen Werthen:

Gewichtsprocente		Specif. Gewicht		Zunahme des specif. Gew. bei der Essigbildung.
des Gemisches an Alkohol.	des Essigs an wasserfreier Essigsäure.	des verdünnten Branntweins.	des erzeugten Essigs.	
1	1,100	0,9982	1,00208	0,00388
2	2,185	9965	00403	00753
3	3,251	9948	00592	01112
4	4,312	9931	00773	01463
5	5,358	9914	00953	01813
6	6,382	9897	01134	02164
7	7,397	9878	01307	02527
8	8,399	9860	01481	02881

Der Cubikfuß einer Flüssigkeit also von 6 Proc. Alkohol wird durch dessen Umwandlung um beiläufig 1 Pfd. schwerer; dieses Uebergewicht erzeugt eine wohlthätige Strömung, indem die schwer gewordenen Essigtheile nach unten, die leichteren noch unveränderten Alkoholtheile nach oben streben, um das hydrostatische Gleichgewicht herzustellen. Dadurch werden alle Alkoholtheile allmählig an die Oberfläche, d. h. in's Bereich der Essigbildung geführt, welche von da aus allein ihren Ausgangspunkt hat.

Insofern die Essigbildung eine Oxydation, und jede Oxydation mit Entwicklung von Wärme verbunden ist, so entsteht die Frage, in wie weit — unter den gegebenen Umständen — die durch die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure frei werdende Wärme für die zu dem Process nöthige Temperatur hinreicht. Darüber giebt die Berechnung eines concreten Beispiels am besten Auskunft:

Angenommen man fabricire 5procentigen Essig aus Branntwein und Wasser, so ist je 1 Gew.-Thl. Alkohol in 25 Gew.-Thln. des Essiggutes enthalten; es entwickelt nun bei seiner Umwandlung in Essig jeder Gew.-Theil Alkohol so viel Wärme, dass damit die Temperatur der 25 Gew.-Thle. Essiggut um 85° C. erhöht werden könnte. Diese Temperaturerhöhung würde in der That eintreten, wenn die Essigbildung, also auch die Wärmeentwicklung in einem einzigen Moment vor sich ginge, sie würde sogar, sofern das Gemisch schon über 15° C. warm der Essigbildung überliefert wird, unfehlbar den Siede-



punkt übersteigen. Die Wärmeentwicklung vertheilt sich aber auf einen sehr langen Zeitraum; ist dieser, wie gewöhnlich, 6 Wochen, so kann die Temperatur während eines Tages durchschnittlich nur um 2° C., also bei weitem nicht auf die zur Essigbildung erforderliche Temperaturerhöhung von 20 und mehr Graden, steigen. Da jene so geringe Temperaturerhöhung noch obendrein reichlich durch die Abkühlung aufgehoben wird, so erhellt dadurch die doppelte Nothwendigkeit des Heizens der Essigstube von selbst.

Während der Essigbildung beschlägt sich die untere Fläche der Schiefersteine, womit die Spunde bedeckt sind, mit Feuchtigkeit, was man als ein Merkmal der fortschreitenden Essigbildung, als einen Beweis betrachtet, dass die Fässer, wie man sagt, „gut arbeiten“. Es ist diese Erscheinung, welche von der Selbsterwärmung und der dadurch vermehrten Verdunstung im Innern der Fässer herrührt, auch in der That ein gar nicht zu verachtendes, obwohl empirisches Kennzeichen. Andere betrachten als solches die Ausscheidung des „Kahns“, d. h. durch den Oxydationsprocess unlöslich gewordener stickstoffhaltiger Körper, was jedoch nur bei Wein- oder Bier-, nicht Branntweinessig-gut gelten kann.

Da in der Praxis die Umstände und gerade die wesentlichen wie: Temperatur, Stärke des Essiggutes, Luftzutritt in die Fässer, Quantität des als Ferment dienenden fertigen Essigs, so vielfach wechseln, so kann schon von vorn herein eine bestimmte Angabe über die Dauer der Essigbildung nicht erwartet werden. Unter günstigen Umständen bei einer Temperatur von 30° und mehr können 14 Tage genügen; in der Regel sind 6 bis 8 Wochen nöthig und bei weniger aufmerksamem Betriebe bis doppelt so viel Zeit.

Wenn der Geschmack, die Abnahme oder das Erlöschen der chemischen Thätigkeit nach den genannten Kennzeichen, wenn endlich das specif. Gew. oder die Aräometergrade die erwünschte Reife zu erkennen geben, so wird der erzeugte Essig abgenommen, aber in jedem Fasse eine gewisse Quantität zurückgelassen, welche dem nächstfolgenden Ansätze als Ferment dient. Die Fässer werden nunmehr auf's Neue mit vorgewärmtem Essiggut angefüllt, gerade wie im Anfang, entweder portionenweise, oder auf einmal u. s. f.

Was den jedesmal abgenommenen Essig betrifft, so ist dieser nicht gerade als fertiger Essig zu betrachten, wenn er auch so verwandt werden kann und wirklich oft verwandt wird. Er wird nach dem gewöhnlichen und besseren Verlaufe nunmehr in größere, sogenannte Lagerfässer gebracht und in einem gewöhnlichen guten Keller einige Wochen oder Monate gelagert. Die Erfahrung hat gelehrt, dass während des Lagerns der Essig zuvörderst an Klarheit, aber auch noch an Stärke und vorzüglich an Reinheit und Annehmlichkeit des Geschmackes gewinnt; der Essigbildungsprocess ist hier offenbar in einer, obgleich sehr verlangsamten, Fortwirkung begriffen, ehe er zur völligen Vollendung kommt. Es scheint mit einem Wort das Lagern des Essigs zur Essigbildung in demselben Verhältnisse zu stehen, wie die Nachgährung und das Reifen des Weins zur Mostgährung. — So sehr ein höherer Wärmegrad Bedingung für das Gelingen der eigentlichen Essigbildung ist, so sehr ist es denn auch der niedere Wärmegrad gewöhnlicher Keller für den guten Erfolg der Lagerung, weil fertiger Essig, in der Temperatur der Essigstuben gelagert, alsbald absteht, d. h. anderwei-

tige Veränderungen erfährt, welche unter Verschwinden der Essigsäure und unter Auftreten schleimiger Stoffe sich durch einen faden, widrigen und dumpfen Geschmack zu erkennen geben.

Gegen die langsame Methode der Essiggewinnung lässt sich nichts in Bezug auf die Güte des Productes einwenden; dagegen gereicht ihr, wie bereits bemerkt, der große Zeitverlust zum Vorwurf, der sich in der Praxis als ein doppelter Verlust von Zinsen herausstellt: nämlich zunächst des Betriebscapitals der eigentlichen Einrichtung; dann aber auch noch des Capitals, welches der Essigvorrath repräsentirt, den man zu halten gezwungen ist. Denn wenn z. B. das Essiggut einer Fabrik je 8 Wochen bedarf, um Essig zu werden, so muss der Fabrikant — um in der Zwischenzeit seine Kunden befriedigen zu können — einen entsprechenden Vorrath halten, womit sich freilich die Vortheile der Lagerung zum Theil verbinden lassen. Man verschafft sich nun durch eine einfache und nabeliegende Maafsregel, die besonders in großen Etablissements gebräuchlich ist — schon viel freiere Hand. Man theilt nämlich die zur Essigbildung bestimmten Fässer der Essigstube in mehrere Classen, von denen jede in einem späteren Stadium des Processes begriffen ist; auf diese Art erhält man z. B. statt alle 8 Wochen, alle 8 Tage (aber natürlich nur den achten Theil so viel) fertigen Essig. Dadurch, dass alle Fässer nach einander in derselben Reihenfolge und in denselben Zeitabständen wieder beschickt werden, bleibt sich dieses Verhältniss immer gleich.

Auf ganz anderem Wege — der sich schon mehr der Schnelllessigfabrikation anschliesst — hat Boerhave eine Beschleunigung der Essigbildung erreicht. Zum Boerhave'schen Apparat, ursprünglich zur Erzeugung von ächtem Weinessig bestimmt, gehören zwei gleiche aufrecht stehende, oben offene Fässer, die mit Weinkämmen oder sogenannten Razzen gefüllt werden; das eine ist zur Hälfte, das andere völlig mit Wein gefüllt. Nach einiger Zeit, also jeden Tag, oder jeden halben Tag, oder alle drei Stunden — kurz je öfter, je besser — wird die Ordnung umgekehrt und das erste Fass aus dem zweiten Fass vollgefüllt. Bei dem Ablassen der Hälfte des Weins aus diesem letzteren bleiben die freigewordenen Razzen mit der Flüssigkeit benetzt, während Luft in die Zwischenräume tritt. Die Folge davon ist eine sehr vermehrte Berührung der Luft durch die sehr vermehrte Oberfläche des Essiggutes und eine so vermehrte Beschleunigung des Processes, freilich mit größerem Aufwand an Arbeit, dass man nunmehr in einer Woche so viel fertig bringt, als sonst in vier. Im Allgemeinen enthält das Boerhave'sche Verfahren sehr deutlich den Weg zu denjenigen Verbesserungen angedeutet, die erst mit der

#### Schnelllessigfabrikation

zur vollen Entwicklung gekommen sind. Nachdem man aus den Beobachtungen von Davy und Döbereiner die Ueberzeugung geschöpft hatte, dass jedes einzelne Atom Alkohol mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung gewesen seyn muss, ehe es in Essigsäure übergehen kann; so folgerten sich daraus die Grundsätze für die Verbesserung der Methode, Essig zu erzeugen, von selbst. Man sah ein — wenn es möglich wäre, sämmtliche Alkohol-Atome im Essiggute in einem und demselben Augenblicke mit einer hinreichenden Säuremenge in Berührung zu bringen —, dass auch alsdann die ganze Flüssigkeitsmasse in einem ein-

zigen Augenblicke zu Essig würde, und dass allgemein diese Verwandlung um so rascher vor sich gehen müsse, je mehr Alkoholtheilchen in derselben Zeit von dem nöthigen Sauerstoff erreicht werden können, vorausgesetzt, dass alle übrigen Bedingungen der Essigbildung dabei gewahrt sind. Die Idee, welche der Schnelllessigfabrikation zu Grunde liegt, ist daher auf diese zwei unzertrennlichen Punkte gerichtet: 1. möglichste Vergrößerung der Oberfläche der zu säuernden Flüssigkeit; weil aber bei vergrößerter Oberfläche die Flüssigkeit in derselben Zeit viel mehr Sauerstoff absorbiert, 2. auch ein in entsprechendem Verhältniss vermehrter Zutritt von Luft.

Die Vermehrung der Oberfläche wird bei der Schnelllessigfabrikation und zwar in sehr beträchtlichem Grade dadurch erreicht, dass man die Flüssigkeit in Gestalt eines Regens, also in Tropfen zertheilt, der Einwirkung der Luft darbietet. Von der Größe dieser Vermehrung kann man sich am besten durch Rechnung einen Begriff verschaffen: 1 Ohm Essiggut (= 317 Pfd.) bietet in einem der nachher zu beschreibenden Fässer, ruhig stehend, einen Spiegel von 7 Q.-F. dar. Gesetzt, diese Flüssigkeitsmasse werde in Tropfen von 1 Linie Durchmesser zertheilt, so hat jeder Tropfen 3,14 Q. Lin. Oberfläche und die Flüssigkeit bildet 19 Millionen Tropfen mit einer Gesamtoberfläche von 5966 Q.-F.; die Berührung mit der Luft ist darum auf  $\frac{5966}{7}$  = das 852fache vermehrt. Wenn die Luft daher bei der älteren

Methode 6 Wochen braucht, um dieses Quantum Essiggut zu säuern, so müsste sie bei der Zertheilung zu einem Regen in  $1\frac{1}{5}$  Stunden damit fertig werden, was natürlich in der Praxis nicht erreicht wird, obwohl die Dauer der Säuerung immer auf Stunden beschränkt bleibt.

Die Vermehrung des Luftzutrittes bewirkt man durch einen steten und ziemlich lebhaften Luftzug, welcher dem in Tropfen von oben nach unten fallenden Essiggute in aufsteigender Richtung entgegengeführt wird. Die Bewegung der Luft geschieht in der Regel vermittelst der Wärme nach dem Princip der Kamine, oder zuweilen mit Maschinen.

Das Nähere der Ausführung dieser Principien wird aus der Beschreibung der Fässer, welche zu den Zwecken der Schnelllessigfabrikation eingerichtet sind, hervorgehen. Sie heißen in der Kunstsprache »Essigbildner« und sind in der Fig. 82 und Fig. 83 dargestellt.

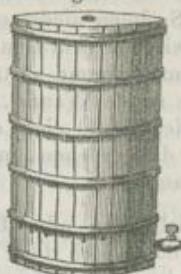
Zu einem Essigbildner lässt man vom Böttcher aus gutem eichenen oder tannenen Daubenholz cylindrische oder vielmehr sich eben so viel conisch verjüngende Bottiche anfertigen, dass die Reifen gut angezogen werden können. Sie kommen aufrecht zu stehen, das weitere Ende, welches offen bleibt, nach oben, das schmälere, mit einem starken Boden versehene, nach unten; gewöhnlich werden sie über mannhoch gemacht, sogar bis 12 Fufs bei einer mittleren Weite von 3 oder 4 Fufs. Bei solchen Dimensionen sind Reifen von Bandeisen nicht gut zu entbehren; da sie jedoch von den sauren Dämpfen der Essigstube stark angegriffen werden, so ist es nothwendig, sie mit einem passenden Anstrich zu versehen. Der Sell'sche Asphaltfirnis von Offenbach leistet hierbei vortreffliche Dienste<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Statt neuer Essigbildner nimmt man sehr häufig gebräuchte Wein- oder Bierstückfässer, denen der eine Boden ausgeschlagen wird.

Fig. 83.



Fig. 82.



Ungefähr 1 Fuß über dem Boden wird, auf angenagelte Vorsprünge, ein falscher Boden, der wie ein Sieb mit weiten Löchern durchbohrt ist, oder noch besser ein Rost von hochkantigen Latten eingesetzt. Der ganze Raum über diesem Lattenrost bis  $\frac{1}{2}$  Fuß unter dem oberen Rande der Fässer wird mit Hobelspähnen von Buchenholz ausgefüllt. Es hat einige Schwierigkeit, diese Spähne so herzustellen, dass sie gehörig dem Zwecke entsprechen: sind sie zu dünn, so legen sie sich durch ihren eigenen Druck flach auf einander; sind sie zu dick, so bleiben sie von vorn herein flach und es geschieht dasselbe. Damit sie sich nun gehörig kräuseln und auf die Dauer locker auf einander geschichtet bleiben, so hobelt man sie am besten aus grünem Holz, welches am geschmeidigsten ist, und verändert die Stellung des Hobel-eisens, d. i. die Dicke der Spähne, so lange, bis sie gehörig gelockt erscheinen. Viele Fabrikanten ziehen es vor, die Spähne aus grünen Buchenklötzen mit der Handaxt zu hauen; solche Spähne bleiben schon um deswillen lockerer, weil sie von viel unregelmäßigerer Gestalt ausfallen. Ueber diese 5 bis 6 Fuß mächtige Lage von Spähnen kommt ein zweiter Siebboden, ebenfalls auf angenagelte Vorsprünge, zu liegen, der durchweg mit Oeffnungen von der Weite einer Federspule versehen ist, die je 1 oder  $1\frac{1}{2}$  Zoll von einander abstehen. Die Spähne und dieser Siebboden bilden zusammengenommen denjenigen Theil des Essigbildners, der die so wesentliche Zertheilung der Flüssigkeit bewirkt. In der That, wenn das Essiggut auf den Siebboden gegossen wird, so soll es sich in eben so vielen dünnen Strahlen, als dieser Oeffnungen hat, über die Spähne ergießen; diese aber sind dazu bestimmt, jeden einzelnen Strahl so zu brechen, dass er noch mehr zertheilt, sey es in feinen Tropfen, sey es in sehr dünnen Schichten über die Fläche der Spähne ausgebreitet, — allmählig von oben nach unten gelangt. Denn wären die Spähne nicht vorhanden, so würden die einzelnen Strahlen nicht nur nicht weiter vertheilt, sondern auch im freien ungehinderten Falle bei weitem zu schnell den Boden erreichen, als dass der Luft die gehörige Zeit zur Einwirkung gegönnt wäre. Die Spähne bezwecken daher dasselbe, was die Dornenwände bei der Salzgradirung bewirken, und es werden die Essigbildner darum auch recht passend

»Gradirfässer« genannt. — Es sind indessen einige Vorsichtsmaassregeln vonnöthen, damit der obere Siebboden jene Zertheilung des Essiggutes in einzelne Strahlen auch wirklich hervorbringt. Zuvörderst ist zu verhindern, dass die Flüssigkeit nicht ihrer Hauptmasse nach zwischen dem inneren Rande des Fasses und den Spähnen niederschiefst; zu dem Ende verkeilt man entweder die Fuge zwischen dem Rande des Siebbodens und dem Fasse mit Werg, oder man nimmt anstatt des Siebbodens besser einen flachen Bottich oder eine runde Wanne, deren Rand auf gleiche Höhe mit dem des Fasses reicht, und giebt diesem Bottich einen so grossen äusseren Durchmesser, dass er eben, mit wenig Spielraum, in die lichte Weite des Fasses passt.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass der Siebboden oder Bottich vollkommen horizontal eingesetzt werden muss, damit sich die Flüssigkeit nicht vorzugsweise nach der tieferen Stelle begiebt. Allein selbst bei völlig horizontaler Lage dieses Theiles würde die Flüssigkeit, so wie sie aus den Löchern herausquillt, statt in gesonderten Strahlen zu fliefsen, vielmehr an der unteren Fläche vielfach zusammenrinnen und die Zertheilung wieder aufheben. Um diesem Uebelstande zu begegnen, hatte man anfangs kurze Stücke Bindfaden, die etwa 1 Zoll unten hervorragen und oben mit einem Korke versehen sind, eines in jede Oeffnung des Siebbodens gehängt. Sie verengen die Oeffnung etwas, bilden dadurch einen feineren Strahl und führen diesen, vermittelt der Adhäsion, an ihrem unteren Ende so fort, dass er isolirt bleibt und mit den benachbarten nicht mehr zusammenfliessen kann. Weil die Bindfaden stark quellen und die Oeffnungen leicht versetzen, so hat man sie später durch kurze Vogelfedern, dreischneidige Holzstifte etc. ersetzt. Am häufigsten werden jedoch, als das Einfachste und Nahelegendste, ausgedroschene Kornähren angewandt, deren etwas abgestutzte Aehre als Knoten das Durchfallen verhindert, während der Halm, wie der Bindfaden, durch das Loch hängt.

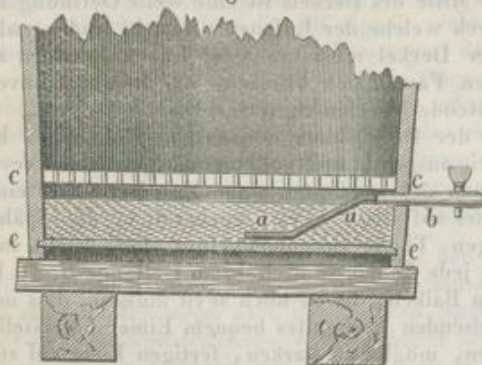
Bei den gewöhnlichen Essigbildnern, wie den in Fig. 82 und 83 abgebildeten, ist es die durch den chemischen Process frei werdende Wärme, welche die Luft im Inneren der Fässer über die Temperatur der äusseren erwärmt und dadurch auf die Dauer des Processes, nach dem Princip der Kamine, in steter Bewegung erhält. Zu dem Ende ist dem Luftstrome von unten Zutritt und von oben ein Ausweg eröffnet. Nämlich nahe über dem falschen Boden, worauf die Spähne ruhen, sind symmetrisch um die Peripherien des Fasses 6 bis 8 Zoll weite Oeffnungen — und zwar in schiefer Richtung abwärts gebohrt, damit die am Rande des Fasses herabrinneude Flüssigkeit nicht ausfliessen kann. In diese Oeffnungen treten ebenso viele Luftströme ein, verbreiten sich in den Zwischenräumen der Spähne, wo sie eine nambafte, aber beabsichtigte, Reibung und dadurch verminderte Geschwindigkeit erfahren — und steigen allmählig aufwärts, bis sie den oberen Siebboden erreichen. Dort finden sie ihren Ausweg durch Oeffnungen (siehe die Abbildung), in welche Röhren von Holz oder Glas (gewöhnlich) eingesetzt sind, die so hoch seyn müssen, dass sie die Oeffnungen stets von dem aufgebossenen Essiggute frei halten. Wenn man ein Licht an eine der unteren Zugöffnungen hält, so sieht man, wie die Flamme sogleich eingebogen wird; auf diese Art überzeugt man sich am besten von der Thätigkeit derselben.

Um überflüssige Verdunstung zu vermeiden, pflegt man das Fass mit einem gut schließenden Deckel zu versehen und die Fugen mit Papier zu verkleben; in der Mitte des Deckels ist eine weite Oeffnung mit Schieber angebracht, durch welche der Luftstrom austritt und regulirt werden kann. Ein solcher Deckel muss aus zwei Lagen Brettern zusammengefügt seyn, deren Fasern sich kreuzen, um das sonst unvermeidliche und sehr bedeutende Werfen zu vermeiden.

Vor dem Gebrauche der Essigbildner müssen alle Holztheile, besonders die Spähne, gehörig ausgelobt und vollkommen getrocknet seyn; für die Spähne bedient man sich am besten einer Malzdarre oder eines Darrofens. Nachdem Alles auf diese Weise vorbereitet, die Spähne eingesetzt und die übrigen Theile zusammengefügt sind, stellt man sämtliche Fässer, deren jede Fabrik je nach ihrem Umfange 6, 10 bis 20 besitzt, auf Lager von Balken, die so hoch seyn müssen, dass man zum Auffangen des abfließenden Essiggutes bequem Eimer unterstellen kann — und gießt reinen, möglichst starken, fertigen Essig auf zum **Einsäuern**. Anfangs wird derselbe stark von den Spähnen und den Holzwänden eingesaugt; das Ablaufende sammelt sich in dem unteren Theile des Fasses zwischen dem ächten und falschen Boden an. Man sieht aus der Abbildung von selbst, dass von da nichts abfließen kann, bis der Spiegel der Flüssigkeit inwendig in gleichem Niveau mit der Mündung des heberförmigen Glasrohres auswendig steht. Nach einiger Zeit hat sich hinreichend Essig angesammelt, der nun abzulaufen beginnt und wiederholt zurückgegossen wird. Wenn endlich gerade so viel abläuft, als man aufgegossen hat, so ist dies ein Zeichen, dass Spähne und Dauben völlig gesättigt sind und das Einsäuern vollendet ist. Ein Theil des dazu verwandten Essigs ist in den Holzporen, ein viel größerer Theil in dem unteren Theile des Fasses zurückgeblieben; beide zusammengenommen dienen dem Processe bei seinem Verlaufe als Ferment. Vermöge der eben beschriebenen Einrichtung, also der Gestalt des heberförmigen Ablassrohres, wird — so oft eine Quantität Essig fertig geworden und nichts mehr abläuft — eine 4 bis 6 Zoll hohe Schicht unten zurückbleiben, die der nachfolgenden neuen Mischung sammt dem, was im Holze bleibt, wieder als Ferment dient. Da der fertige Essig viel schwerer ist, als die frische oder halbfertige Mischung, so würde die letztere sich obenaufschwimmend ansammeln und bei dem raschen Verlaufe der Schnelllessigfabrikation nicht hinreichend Zeit finden, um sich durch Diffusion zu mischen. Es ist darum sehr wichtig, dass jenes Rohr (siehe die Abbildung) dicht über dem ächten Boden des Essigbildners einmündet, und mithin stets die unterste Schicht der Flüssigkeit zuerst abzapft; dadurch und beim nachherigen Zurückgießen auf die Spähne erfolgt eine vollständige Mischung. Wäre das fragliche Rohr nahe unter dem Lattenrost eingelassen, so würde die unterste, sauerste Schicht stets mehr oder weniger zurückbleiben und ihre Bestimmung als Ferment verfehlen. Man macht die Abzugsröhren aus dem Grunde gewöhnlich von Glas, weil sich dieser Körper am bequemsten in die geeignete Form bringen lässt; dem Uebelstande, dass sie leicht durch die Ungeschicklichkeit der Arbeiter abgestoßen und zer-

brochen werden, lässt sich sehr einfach durch die Abbildung, Fig. 84,

Fig. 84.



begegnen. Nahe unter dem falschen Boden (Lattenrost) *cc* ist ein gewöhnlicher hölzerner Hahn *b* eingesetzt, in welchen inwendig ein zweifach gebogenes Glasrohr *a* so eingefügt ist, dass die freie Mündung desselben gerade über dem wahren Boden *ee* zu liegen kommt. Diese Disposition gewährt denselben Vortheil, aber mehr Bequemlichkeit, als die oben beschriebene. Mit den beschriebenen Operationen wären alle Vorarbeiten beendigt und es kann nun zur Verarbeitung der zu Essig bestimmten Flüssigkeit geschritten werden.

Diese Flüssigkeit ist in selteneren Fällen Trauben-, Obst-, Malz-Wein oder Bier; bei weitem am häufigsten Branntwein, der gegenwärtig das eigentliche Material der Schnellessigfabrikation genannt werden kann. Nach den bereits erörterten Grundsätzen muss der Branntwein mit ungefähr 6 Thln. Wasser verdünnt werden. Bei einem genauen und geregelten Betriebe berechnet man am besten aus der Stärke des zu erzeugenden Essigs, die zu einer Ohm oder einem Oxhoft erforderliche Quantität Alkohol und daraus des zu Gebote stehenden Branntweins, der in der Regel 50 Proc. Tralles oder etwas weniger ist. Die Quantität des Branntweins von dem Essig abgezogen, giebt die Quantität des zur Verdünnung erforderlichen Wassers, welche, wie gesagt, gewöhnlich das 6fache, bei stärkeren Essigen weniger ist.

Für den Anfang, also um die Essigbildung einzuleiten, ist es durchaus nöthig, die Mischung warm aufzugießen. Am einfachsten erreicht man diesen Zweck, wenn man das Wasser in einem Kessel auf einige 30° erwärmt und dann den Branntwein und Fermentessig zusetzt, welche die Temperatur der Mischung alsdann auf denjenigen Punkt (etwa 26° C.) herabbringen, der für die Essigbildung der geeignetste ist. Bei Essiggut aus anderen geistigen Flüssigkeiten erwärmt man diese, also z. B. den Obstwein, das Bier etc. und kühlt sie mittelst des Fermentessigs auf diese Temperatur. — Für die Folge ist es nicht mehr nothwendig, aber immer höchst förderlich, die Essigmischung vorgewärmt auf die Essigbildner zu bringen. Man verfährt dabei entweder nach derselben Weise, indem man wie oben vermeidet, den Fermentessig in die Wärmekessel zu bringen, wodurch schädliche Verunreinigungen, z. B. mit Kupfer, entstehen können; — oder man lässt, wie die Meisten thun, das Essiggut so lange in der Essigstube vorrätzig liegen, bis es die Temperatur derselben angenommen hat, die aber dann nicht 26° C., sondern nur 18 — 22° C. ist; oder end-

lich man benutzt den Ofen der Essigstube zu diesem Zwecke. Für gröfsere Fabriken ist dieses Mittel unzureichend und erfordert umständliche, raumversperrende Einrichtungen.

Ist die Essigstube gehörig eingeheizt, d. h. wenn sie eine Temperatur von  $20 - 22^{\circ}$  hat, so giefst man auf jedes Fass so viel vorgewärmte Mischung, als der untere Raum zwischen dem Boden und der Mündung des Abzugsrohres zu fassen vermag, beiläufig 2 Centner oder 50 Maafs für Gradirfässer von 4 Fufs Durchmesser; nach einiger Zeit (2 bis 3 Stunden) ist das Aufgegossene daselbst angelangt und in ein untergesetztes Gefäfs abgeflossen. Die Essigbildner sind bei weitem nicht im Stande, die Mischung auf einmal in Essig zu verwandeln; sie erscheint zwar mit dem erstenmale schon lebhaft sauer, enthält aber noch viel unzersetzten Alkohol. Es ist darum nothwendig, selbst bei dem besten Gange der Fässer, sie wenigstens dreimal, zuweilen noch öfter, durchlaufen zu lassen. Der Geschmack und Geruch der ablaufenden Flüssigkeit giebt zwar einigen, aber doch nur sehr vagen Anhaltspunkt über den Fortschritt der Essigbildung. Um diesen mit Sicherheit beurtheilen zu können und bestimmt zu wissen, ob das in Säuerung begriffene Essiggut gänzlich in Essig verwandelt ist, oder nicht, bedient man sich am besten des Aräometers (s. w. u.). — Aufser dem angenehm wenig sauren Geruch, der sich aus den Essigbildnern entwickelt, ist noch eine andere Erscheinung auffallend, nämlich die selbstständige Wärmeentwicklung im Inneren der Fässer; sie macht sich als eine Temperaturerhöhung von  $6 - 8^{\circ}$  C. bemerklich, die mit der Thätigkeit in denselben steigt und fällt. Weil sie den besten Prüfstein über den Gang der Essigbildung abgiebt, so sind in allen gut eingerichteten Fabriken die Fässer in der halben Höhe mit einer Oeffnung versehen, in welche ein Thermometer eingelassen wird, dessen Scala hervorsieht. Wenn man Essig von 5% Stärke verfertigt, so ist dazu (nach oben) eine Mischung von  $\frac{1}{25}$  Alkohol nöthig, welcher bei seiner Umwandlung so viel Wärme erzeugt, dass damit die 25 Gew.-Theile Mischung auf  $85^{\circ}$  C. erwärmt werden können. Wenn die Umwandlung nun zusammengenommen 12 Stunden dauert, so wird die Temperatur um  $\frac{85}{12} = 7,1^{\circ}$  C. über die Temperatur der Umgebung steigen, oder um so höher, je stärker der Essig und je rascher seine Bildung stattfindet und umgekehrt. —

Bei der Zubereitung der Essigmischung verfahren nicht alle Praktiker auf gleiche Weise, sondern es finden Verschiedenheiten Statt, die nicht übergangen werden können. Anstatt nämlich das betreffende Quantum Branntwein gleich anfangs auf einmal zuzusetzen, pflegen Viele dasselbe zu fractioniren und bei dem ersten Uebergiefsen z. B.  $\frac{6}{10}$ , vor dem zweiten Uebergiefsen  $\frac{3}{10}$  und vor dem letzten Uebergiefsen das fehlende  $\frac{1}{10}$  hinzuzufügen. Es ist dies allerdings rationeller, denn da bei dem ersten Durchgehen des Essiggutes durch die Essigbildner ein Theil des Alkohols, gesetzt die Hälfte, der Umwandlung in Essig entgeht, so wird von dieser Hälfte doch so viel verdunsten und durch den Luftzug verloren gehen, als der herrschenden Temperatur entspricht. Diesem Verluste wird durch das Fractioniren vorgebeugt; es sollte nie unterlassen werden, wenn man starke Essige macht, d. h. solche, die fünf oder mehr Procent enthalten.



Eine weitere Verschiedenheit zeigt die Praxis in dem Verhältniss, in welchem die einzelnen Essigbildner einer Fabrik zu einander stehen. Während manche Fabrikanten das Essiggut beim zweiten Aufgießen auf das folgende, beim dritten Aufgießen auf ein drittes Essigfass gießen, so machen andere das Gut vollständig auf einem und demselben Fasse fertig, welches alsdann getrennt arbeitet; noch andere lassen das ablaufende Gut aus allen Bildnern in ein einziges Sammelgefäß zusammenrinnen, woraus es dann wieder über dieselben vertheilt wird u. s. f., bis es fertiger Essig ist. — In einem der ersten Fälle befinden sich in der Regel diejenigen, welche das von den Fässern Ablaufende in Eimern sammeln, auf Leitern auf das Fass emportragen und aufgießen. In dem letzten Falle dagegen diejenigen, die diese Art zu mühsam, zeitraubend und kostspielig finden und es vorziehen, in der Mitte des Locals einen Sammelbottich anzulegen, worin das Gut aus allen Fässern zusammenläuft und von wo aus die Speisung der einzelnen Essigbildner mit einer Druckpumpe und Röhrenleitung stattfindet. — Die Verfahrungsweise, den Essig immer auf einem und demselben Bildner anzufangen und einen anderen Bildner ausschliesslich zum Fertigmachen zu benutzen, hat den Nachtheil, dass die Thätigkeit in dem letzteren immer vergleichungsweise schwach ist und daher leichter abfällt, wenn man nicht von Zeit zu Zeit die Ordnung umkehrt. — Ursprünglich sind die Essigbildner mit gar keinem Siebboden oder Siebbottich ausgestattet gewesen; sie wurden durch den Arbeiter vertreten, der in kurzen Zwischenräumen, etwa von  $\frac{1}{2}$  Stunde zu  $\frac{1}{2}$  Stunde, kleine Quantitäten (5 bis 10 Pfd.) Essiggut über die Oberfläche der Spähne aus der Hand vertheilte. Dieses Verfahren kann beinahe als obsolet betrachtet werden. Man begreift leicht, dass alle diese Abweichungen nur aus dem Bestreben hervorgehen, die Kosten der Einrichtung mit der Ausgabe für Arbeitslohn in richtiges Verhältniss zu setzen. Denn kleine Fabrikanten, besonders solche, welche die Essigerzeugung bei einem anderen Geschäft nebenher treiben und gleichsam nur die müssigen Stunden ihrer Arbeiter mit der Bedienung der Essigstube ausfüllen, werden das Aufgießen auf die einfachste Weise, aus der Hand und mit Eimern, betreiben. Dagegen haben grössere Etablissements ein Interesse, möglichst an Arbeitslohn zu sparen, also die Leistung des einzelnen Arbeiters durch Anlegung von Pumpen etc. gleichsam zu vielfältigen.

Der Betrieb der Schnellessigfässer hat übrigens eine viel wichtigere Seite als die oben besprochene, eine Seite, der von den Praktikern immer am wenigsten Aufmerksamkeit geschenkt wird: die Ventilation der Essigstube und die Speisung der Essigbildner mit frischer Luft. Es ist von selbst einleuchtend — und bereits zu Anfang dieses Artikels unter den Grundbedingungen aufgezählt worden —, dass das Essiggut in der Essigbildung nur dann gehörig fortschreiten kann, wenn die verbrauchte, d. i. ihres Sauerstoffs beraubte Luft ununterbrochen und im richtigen Zeitverhältniss gegen frische ausgewechselt wird.

Dieser Bedingung kann in der Ausführung auf zwei Wegen genügt werden: entweder ventilirt man direct und unmittelbar das Gradirfass, oder man stellt einen gehörigen Luftwechsel in der Essigstube her und lässt alle Zugöffnungen des Essigbildners frei mit diesem ventilirten Raume communiciren. In beiden Fällen schöpfen die unteren Zuglöcher ihre Luft aus der Essigstube, im ersten Falle aber wird sie bei ihrem

Austritt durch die oberen Zugöffnungen in Röhren aufgefangen und in's Freie geleitet; im zweiten Falle dagegen, der in der Praxis bei weitem der häufigste ist, strömt diese verbrauchte Luft immer wieder in die Essigstube zurück.

Aus diesem Sachverhalt folgt, dass die Ventilation der Essigstube für alle Fälle eine Nothwendigkeit ist. —

Bei dem alten, langsamen Verfahren war der zufällige Luftwechsel durch die Ritzen der Thüren und Fenster, durch das Aus- und Eingehen etc., hinreichend, um den sehr langsamen Verbrauch an Sauerstoff auszugleichen. Die Ventilation fand gleichsam von selbst, ohne besonderes Zuthun, Statt und war jedenfalls ein Moment, welches sich der Aufmerksamkeit des Essigfabrikanten in keiner Weise aufdrängte. Mit solchen Gewohnheiten und Vorurtheilen adoptirte man nun die neue Methode der Schnelllessigfabrikation und war viel zu wenig geneigt einzusehen, dass bei der nunmehr so bedeutend vermehrten Intensität des Essigbildungsprocesses der blofs zufällige Luftwechsel nicht mehr ausreichend seyn konnte. Zu gleicher Zeit flöfste der sonst richtige Grundsatz des Zusammenhaltens der Wärme in der Essigstube der Praxis eine Abneigung gegen eine kräftige Ventilation ein, bei welcher nothwendig viel warme Luft als scheinbarer Verlust entweicht. Ueber die Quantität des Luftverbrauches in einem Gradirfasse, der das natürliche Maafs der Ventilation ist, kann man sich leicht durch Rechnung einen bestimmten Begriff verschaffen.

Angenommen es seyen in einer Essigstube von 384 Cub.-Met. Inhalt (12 Met. lang, 8 Met. breit und 4 Met. hoch) 30 Essigbildner aufgestellt, welche täglich 13 Ohm (=  $13 \times 160$  Litres) fertigen Essig zu 5 Proc. Essigsäurehydrat liefern, so wird dazu (nach S. 983) der Sauerstoff von 186 Cub.-Met. Luft vollständig verbraucht. Mithin wäre — selbst wenn die Holzmasse des Mobiliars nicht abgerechnet wird — der Sauerstoff der in der Essigstube befindlichen Luft alle  $\frac{384}{186} \times 17 = 35$

Stunden vollkommen absorbirt und es müsste diese Luft wenigstens alle 35 Stunden erneuert werden. Da sie hierbei nicht anders als mit der Temperatur der Essigstube, z. B. 20° C., entweichen kann, so ist der ganze Betrag der dabei fortgehenden Wärme ein principmäfsiger Verlust, der höchstens durch Nebenbenutzungen vermindert werden kann. Die Wärmequantität, welche mit jenen 186 Cub.-Met. Luft von 20° C. weggeht, würde z. B. hinreichen, um 47 Pfd. Wasser von 0° C. auf 100° zu erwärmen. —

Wenn sich nun nach der vorstehenden Berechnung schon ein starkes Ventilationsbedürfniss, d. h. ein Bedürfniss von 384 Cub.-Met. Luft in 35 Stunden herausstellt, so darf dabei nicht übersehen werden, dass eben diese Berechnung von der gänzlich unmöglichen Voraussetzung ausgegangen ist, als könne der Essigbildungsprocess bis zur gänzlichen Erschöpfung des Luftsauerstoffs bestehen und fort dauern. In der Wirklichkeit wird er schon zum Stillstand kommen, und seine Intensität auf Null herabgekommen seyn, ehe die Hälfte absorbirt ist, so dass die Erneuerung wenigstens doppelt oder dreimal so rasch stattfinden muss. Der Grund davon liegt darin, dass das Essiggut zu viel Zeit bedarf, um die letzten Antheile Sauerstoff aus der Luft gleichsam herauszufinden und aufzunehmen, wodurch die Kraft des Processes am Ende gänzlich geschwächt wird.

Nach diesen Erörterungen bleibt es noch übrig, die bestehenden praktischen Einrichtungen mit den theoretischen Anforderungen in Vergleich zu ziehen.

Bei der Mehrzahl der Essigfabriken münden die für den Aus- und Eintritt des Luftzuges bestimmten Oeffnungen, wie bereits angegeben, frei in die Atmosphäre der Essigstube. Die Folge dieser mangelhaften Einrichtung ist die, dass aus dem oberen Theile des Fasses entweichende, mehr oder weniger entsauerstoffte Luft sich unaufhörlich mit dieser Atmosphäre wieder mischt, an den Strömungen Antheil nimmt, welche die Heizung der Essigstube hervorruft und somit immer wieder durch die unteren oder Eintrittsoeffnungen in den Essigbildner zurückgeführt wird; es sey denn, dass dem durch eine um so viel vermehrte Ventilation (zufällige oder absichtliche) gesteuert wird. Alsdann hat man aber das ursprünglich erforderliche Maafs derselben bereits überschritten. Einer von beiden Fehlern ist also unvermeidlich: entweder sind die Essigbildner mit Luft gespeist, die ihren vollen Sauerstoffgehalt nicht mehr hat, oder man verschwendet durch übertriebene Ventilation an Brennstoff. Der erste Fehler tritt ein, wenn die Essigstuben — wie man sehr häufig findet — nicht für die Ventilation besonders eingerichtet sind; er ist nur dann zuweilen unmerklich, wenn der Raum des Locals im Verhältniss zur Anzahl der darin thätigen Essigbildner sehr groß ist. Mit dem zweiten Fehler sind diejenigen Fabriken behaftet, deren Essigstuben zwar ventilirt werden können, aber dabei die verbrauchte Luft aus den Bildnern empfangen. Das gewöhnliche und auch völlig ausreichende Mittel zur Ventilation der Essigstuben sind zwei weite Oeffnungen mit Schiebern zum Reguliren, wovon die eine nahe am Boden (am unteren Theile der Thür), die andere nahe an der Decke (in der obersten Fensterscheibe) angebracht ist. Auch geschieht es häufig, dass man die Ventilation einfach mittelst eines Ofens hervorbringt, der von innen mit Luft aus dem Zimmer gespeist wird; dieses Mittel ist übrigens sehr unvollkommen, weil ein solcher Ofen die Luft nicht von oben, sondern vom Boden aus aufsaugt, weil er also die von den Essigbildnern ausgehauchte Luft — anstatt sie mehr unmittelbar wegzuführen — sich erst mit der Atmosphäre des Locals mischen lässt, ja förmlich dazu zwingt. — Es kann demnach als eine zweckmäßige Einrichtung nur eine solche gelten, bei der die ausgehauchte Luft aus den Essigbildnern unmittelbar mittelst Röhren in's Freie geleitet wird. Alsdann tritt die Ventilation des Zimmers aus der Kategorie der Nothwendigkeiten in diejenige einer unterstützenden oder Hülfsvorrichtung, wozu ein Ofen jener Art hinreicht.

Aus der großen Unaufmerksamkeit, womit die Ventilation durchschnittlich betrieben wird, erklären sich zum großen Theil die vielfachen Störungen im regelmäßigen Verlaufe, der Essigbildung, worüber so häufig Klage geführt wird. Diese Störungen, welche wie Krankheiten der Essigbildner erscheinen und in ihren zahlreichen Modificationen und Abstufungen eine förmliche Pathologie dieses Processes ausmachen, gehen nicht sowohl auf eine eigentliche Unthätigkeit der Essigbildner, als vielmehr auf eine mangelhafte Thätigkeit hinaus, die in ihrer halben Entwicklung stehen bleibt. Das sogenannte »Dunsten« der Essigbildner, sonst ein Zeichen des guten Ganges, erscheint eher vermehrt, es entweichen mehr Dämpfe, die aber stechend und die Augen angreifend, statt angenehm wenig-sauer riechen; endlich zeigen die Proben, dass in dem abfließenden Essiggute der Alkohol verschwunden, aber auch kein

oder nur wenig Essig vorhanden ist. Anstatt Essig bekommt man alsdann eine fade schmeckende, oft trübe, unbrauchbare Flüssigkeit.

Liebig hat gezeigt, dass dieses missrathene Product, mit Aetzkali erhitzt, dunkelbraun wird und auf Zusatz einer Säure Aldehydharz fallen lässt und nach Zusatz von salpetersaurem Silber und Ammoniak Silber reducirt, also ohne Zweifel Aldehyd enthält, was bei Essig von gutem Gang nie der Fall ist. Es geht daraus hervor, dass die Umwandlung des Alkohols bei Mangel an Luftwechsel in den Fässern nur das erste Stadium, die Bildung von Aldehyd, erreicht, der bei seiner großen Flüchtigkeit zum größten Theil verdunstet und den stechenden, augenreizenden Dunst bedingt.

In einem beobachteten Falle erhielt man in einer Essigfabrik, in welcher keine besondere Ventilation angebracht, auch die verbrauchte Luft nicht nach außen abgeleitet war, aus sechs (aber kleinen) Essigbildnern Jahre lang einen Essig von tadelloser Qualität, dessen lebhafter Absatz den Eigenthümer veranlasste, die Anzahl der Gradirfässer um zwei zu vermehren. Von diesem Zeitpunkte an nahm der Gehalt des Essigs, bei gleichbleibender Stärke des Essiggutes, rasch ab und zwar in sämtlichen acht Fässern, so dass nur noch ein fades aldehydhaltiges Product erhalten wurde. — Natürlich erreicht das Uebel nicht immer diesen extremen Grad, sondern man erhält in hundert anderen Fällen einen zwar noch verkäuflichen, aber doch aldehydhaltigen Essig, dem ein Theil der erwarteten Procente seines Gehaltes fehlt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine solche Herabstimmung der Essigbildung oder Krankheit der Gradirfässer, wenn sie einmal Platz gegriffen, durch eine bloße Wiederherstellung der Bedingungen eines guten Ganges, also besonders gehörigen Luftwechsels, nicht mehr ausgerottet werden kann, sondern wie durch Ansteckung fortwirkt. Es bleibt in der Regel nichts übrig, als die Fässer auseinander zu nehmen, alle Theile gründlich zu reinigen, zu trocknen, einzusäuern und ganz von Neuem zu beginnen.

Ein anderer, nicht minder vernachlässigter Punkt der Einrichtung der Essigbildner ist das Verhältniss der Eintrittsöffnungen zu den Austrittsöffnungen der Zugluft. Wenn die durch den Bildner strömende Luft alles Sauerstoffs beraubt wird, so vermindert sich ihr Volum um  $\frac{1}{3}$ ; da aber die Absorption in der Wirklichkeit viel geringer ist und die Luft bei ihrem Durchzug eine Temperaturerhöhung von beiläufig  $6^{\circ}$ , also eine Ausdehnung, erfährt, so kann ihr Volum beim Austritt nur sehr unbedeutend verändert seyn. Darnach müsste die Weite der Austrittsöffnungen zusammengenommen ebenso groß seyn, als die Weite der Eintrittsöffnungen; dessenungeachtet findet man aus schwer einzusehenden Gründen fast überall das Gegentheil, und jene bedeutend, oft um die Hälfte enger. — Ueber die Weite der Zugöffnungen ist schwer, oder vielmehr unmöglich, etwas Bestimmtes anzugeben, da — wenn auch alles Uebrige bekannt ist und berechnet werden kann — der Widerstand, welchen der Zug bei seinem Durchgange durch die Spähne erfährt, aus natürlichen Gründen durchaus wechselnd und in jedem einzelnen Falle ein anderer ist. Man wird daher am besten thun, lieber viele Eintrittsöffnungen anzulegen und dieselben mittelst Pfropfen so zu reguliren, dass die Temperatur im Essigbildner ihren höchsten Stand behauptet; den Abzugsöffnungen aber zusammen ein gleiches Lumen mit jenen zu geben und sie sämtlich offen zu lassen, weil doch nie mehr Luft oben entweichen kann, als man unten durch das Reguliren einlässt.

Die Erfahrung lehrt, dass man selbst bei gesundem Gange und regelmässigem Betriebe immer etwas weniger und zugleich schwächeren Essig erhält, als die Quantität und Stärke des Essiggutes der Theorie nach liefern sollte. Der Verlust an der Quantität des Essigs ist nicht von Belang; er beträgt dem Maasse nach 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Proc.; dagegen ist die Einbusse, die man an seiner Qualität oder Stärke erleidet, viel bedeutender.

Vielfache Untersuchungen haben dargethan, dass das, was man fertigen Essig nennt, also die von dem Essigbildner abgenommene Flüssigkeit, stets eine gewisse Menge unveränderten Alkohol enthält. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man den Essig mit Kali genau neutralisirt und der Destillation unterwirft. — Wird nun der unveränderte Alkohol des Essigs und der der gebildeten Essigsäure entsprechende Antheil zusammengenommen von dem Alkoholgehalt des verarbeiteten Essiggutes abgezogen, so wird sich stets ein namhafter Unterschied ergeben, welcher den mit der Fabrikation verbundenen Alkoholverlust vorstellt. Es liegt auf der Hand, dass diese Verluste von der Verdunstung herrühren, wodurch ein Theil der im Essiggute enthaltenen Flüssigkeiten als Dämpfe mit der Luft fortgeführt werden. Schon der Geruch lässt den Alkohol, wohl auch unter Umständen den Aldehyd erkennen, dass aber auch Essigsäure verdampft wird, beweist das schleunige Angegriffenwerden des Kalkverputzes der Essigstube und die Bleizuckerbildung am Fensterblei da, wo die Luft aus den Fässern hingelangen kann. — Der in Rede stehende Verlust durch Verdunstung wird stets im Verhältniss der Temperatur der Essigbildner und der Luftmenge stehen, welche die Fässer passirt. Selbst wenn aller Sauerstoff in den Fässern absorbirt würde, so würden doch immer  $\frac{1}{3}$  Volum Stickstoff entweichen und eine bemerkliche Menge Dämpfe entführen: so aber, wie es sich in der Praxis gestaltet (wo die Absorption unvollständig ist), wird nicht blofs der Stickstoff der verbrauchten, sondern auch die Masse der unthätig durch die Fässer streichenden Luft an dieser Verdunstung theilhaftig seyn. Die Menge der unthätigen Luft ist groß bei schlechtwirkender Gradireinrichtung und mangelhafter Vertheilung des Essiggutes; sie ist kleiner, wenn die Gradireinrichtung eine vollständigere Zertheilung desselben und Berührung mit der Luft bewirkt. Da nun selbst bei gleicher Herstellung und möglichster Aufmerksamkeit die Gradirvorrichtungen verschiedener Essigbildner und Fabriken — wegen Ungleichheit in Beschaffenheit in der Schichtung der Spähne, wegen Ungleichheit in der Lage und dem Zustande der Seihebotte etc. — große Verschiedenheiten in ihrem Nutzeffect darbieten, so ist man über die Menge der unthätig durchstreichenden Luft und folglich den Betrag des Fabrikationsverlustes stets in Ungewissheit. Um zu einem allgemeinen Schlusse über die Größe und über die Mittel zur Verminderung dieser Verluste zu gelangen, müssten also genaue und vielfache Beobachtungen und Bestimmungen an verschiedenen Orten und unter verschiedenen Umständen angestellt werden, um die Zufälligkeiten aufser Einfluss zu setzen. Einen auf diese Weise aufgestellten, allgemein gültigen Anhaltspunkt besitzt man bis jetzt noch nicht. In einem concreten Falle hat die Beobachtung indessen nun Folgendes gelehrt <sup>1)</sup>:

Die Versuche wurden in einer Fabrik angestellt, worin sechs Essigbildner von 80 Zoll Höhe und 40 Zoll Weite von der oben beschrieb-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 113.

nen Einrichtung bei völlig gesundem Gange auf Essig von 3 bis 4 Proc. Säuregehalt betrieben wurden. Die jedesmal in Arbeit genommene Mischung, oder das Essiggut, bestand aus:

360 Litres Wasser  
40 " Branntwein von 44 bis 45 Proc. Tralles

zusammen 400 Litres, welche im jährlichen Durchschnitt zwischen 393 und 395 Litres Essig von 2,6 Proc. Essigsäurehydrat und 1 Proc. Alkohol lieferten.

In Gewichtsverhältnissen ausgedrückt hatte man also:

verarbeitet eine Mischung von 1):	erhalten eine Mischung von:
Wasser . . . . . 720 Pfd.	Wasser . . . . . 754½ Pfd.
Branntwein zu 45 Proc.	Essigsäurehydrat . . . 21 "
Tralles . . . . . 75½ "	Branntwein zu 45 Proc. T. 22½ "
<hr/>	<hr/>
795½ Pfd.	798 Pfd.

Essiggut

fertiger Essig

Der fertige Essig entspricht, wegen der 21 Pfd. Essigsäure, 45 Pfd. Branntwein von 45 Proc. Tralles; diese und den unverändert gebliebenen Antheil — also zusammen  $45 + 22\frac{1}{2} = 67\frac{1}{2}$  Pfd. — von den  $75\frac{1}{2}$  Branntwein abgezogen, welche wirklich verarbeitet wurden, bleiben  $75\frac{1}{2} - 67\frac{1}{2} = 8$  Pfd. Branntwein von 45 Proc. Tralles als Fabrikationsverlust, entsprechend 10 Proc. dem Gewichte, oder  $8\frac{1}{2}$  Proc. dem Maasse nach.

Während der Arbeit betrug die Temperatur in den Essigbildnern nie unter 29° C. und nie über 33° C. Zahlreiche eudiometrische Analysen der daraus entweichenden Luft, wozu die Proben aus verschiedenen Fässern und zu verschiedenen Epochen der Essigbildung geschöpft waren, ergaben den Sauerstoffgehalt derselben mit wenigen Abweichungen, die zwischen 16,9 und 20,6 schwankten, im Mittel zu 19,1 Vol.-Proc. —

Bei der Bildung jener 21 Pfd. Essigsäurehydrat sind nun (bei der Temperatur der Essigstube = 26° C.) 20,36 Cub.-Metr. Luft verbraucht, nämlich 4,27 Cub.-Metr. Sauerstoff absorbiert und folglich 16,09 Cub.-Metr. Stickstoff abgeschieden worden.

Beide Daten — nämlich die Menge der wirklich verbrauchten Luft (= 20,36 Cub.-Metr.) und das Sauerstoffverhältniss der aus dem Essigbildner entweichenden Luft (= 19,1 Vol.-Proc.) — zusammengefasst, führen zu dem Schlusse 2), dass (in den 48 Arbeitsstunden):

1) 162,7 Cub.-Metr. unthätige Luft (von 26° C.) durch die sechs Essigbildner gestrichen, dass

2)  $162,7 + 20,36 = 183$  Cub.-Metr. Luft von 26° C. in die sechs Fässer zusammen oder  $183\frac{1}{6} = 30,5$  Cub.-Metr. Luft in jedes einzelne Fass eingetreten sind, und dass endlich

1) 1 Pfd. = 0,5 Kilogram.

2) Wenn nämlich  $\frac{1}{n}$  das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff in der ausströmenden Luft, wenn ferner  $a$  der Stickstoff der zur Essigbildung verbrauchten Luft und  $x$  das Volum der unthätig durchstreichenden Luft in C.-M. bedeutet, so hat man  $x = \frac{a}{0,21 n - 1}$  C.-M.

3)  $162,7 + 16,09 = 178,8$  Cub.-Metr. Luft von  $26^{\circ}$  aus den sechs zusammen, oder  $\frac{178,8}{6} = 29,8$  Cub.-Metr. von  $26^{\circ}$  C. aus jedem einzelnen Fasse ausgeströmt sind. Bei dem Ausströmen hatten sie aber bereits die Temperatur der Fässer, d. i.  $31^{\circ}$  C., angenommen, und sich also auf  $30,3$  Cub.-Metr. ausgedehnt.

4) Dass in der Wirklichkeit  $\frac{183}{20,36} = 9$ mal mehr Luft durch die Fässer strich, als der Theorie nach nöthig gewesen wäre.

Da die acht Eintrittsöffnungen für den Zug  $1,3$  Zoll Durchmesser besitzen und durchschnittlich vier derselben offen waren, so kann die Eintrittsgeschwindigkeit des Luftzuges in jede Oeffnung nur  $2$  Zoll in der Secunde betragen. —

Es ist sehr zu bedauern, dass die wissenschaftlichen Untersuchungen diesem Gegenstande bis jetzt so fremd geblieben sind. Obgleich daher das obige Beispiel sehr isolirt steht, obgleich der demselben zu Grunde liegende Betrieb nach seinen Leistungen entschieden mehr zu den mittelmäßigen, als besseren gehört und der berechnete Verlust in vielen Fällen geringer ausfallen wird, so lassen sich doch nichts desto weniger einige allgemeine Folgerungen ziehen.

Zunächst sieht man, dass das Volum der ausströmenden Luft — zur Bestätigung des oben Gesagten — nicht geringer ist, als das der einströmenden Luft, und folglich kein Grund vorhanden, die oberen Oeffnungen enger als die unteren zu machen.

Ferner ist es einleuchtend, dass selbst bei einem Betriebe von dem doppelten Nutzeffect immer noch eine enorm viel (vier bis fünfmal) größere Luftmenge durch die Fässer strömt, als streng genommen nöthig ist. Wenn man bedenkt, dass dieses Uebermaafs von Luft in doppelter Weise, nämlich durch vermehrte Verdunstung und zugleich durch eine bedeutende Wärmeentziehung schädlich wirkt, so wird man darin ohne Zweifel die Hauptquelle der Mangelhaftigkeit des Schnellessigbetriebes erkennen.

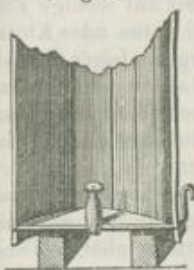
So z. B. würde die Wärme, welche in jenem Falle mit den  $162,7$  Cub.-Metr. Luft von  $26^{\circ}$  entweicht, die Temperatur des Essiggutes um  $3^{\circ}$  bis  $4^{\circ}$  C. gesteigert haben.

Nach allem dem unterliegt es keinem Zweifel, dass die Schnellessigfabrikation, bei aller Trefflichkeit des Princip, doch in der Ausführung noch mangelhaft ist und darum bei weitem in ihren Leistungen und Nutzeffect hinter denjenigen Erwartungen zurückbleibt, zu denen man im Grunde berechtigt ist. Wenn die Essigbildner nun auf der einen Seite eine hinreichende Speisung mit Luft bewirken, so kann der mangelhafte Erfolg nur darin seine Erklärung finden, dass auf der anderen Seite die Vertheilung und allseitige Berührung der Luft und des Essiggutes bei weitem nicht den beabsichtigten Grad erreichen.

In der That kann man sich leicht davon überzeugen, dass es in der Praxis fast unmöglich ist, die Seihebottiche, welche die Vertheilung des Essiggutes bewirken, in gehöriger Ordnung zu erhalten. Man wird beinahe immer eine gewisse Anzahl der Oeffnungen mit den Bindfaden oder Kornähren verstopft und selten alle zugleich in Gang finden. Auch möchte es ebenso schwer seyn, einen Essigbildner anzutreffen, dessen Seihebottich vollkommen waagrecht steht, und nicht durch Werfung oder sonst wie,

nach der einen oder anderen Seite gewichen ist. Eine gleichmäßige Vertheilung des Essiggutes über den ganzen Querschnitt des Bildners wird also vielmehr seltener Ausnahme, als Regel seyn. Aber auch die Spähne, welche diese Unregelmäßigkeit überkommen, sind meistens in einem Zustande, der sie geneigt macht, die ungleiche Vertheilung zu vermehren statt zu compensiren; denn es ist beinahe unvermeidlich, sie so herzustellen und so einzuschichten, dass sie nicht der herabbrinnenden Flüssigkeit an einigen Stellen vorzugsweise durch eine dichtere Lage den Weg versperren und an anderen Stellen durch eine lückenhafte Anordnung vorzugsweise eine allzubequeme Bahn eröffnen. Das Essiggut wird mit einem Worte auf seinem Wege, statt in Gestalt eines Regens oder tropfenweise, viel zu häufig in dickeren, zusammenhängenden Strömen auftreten. — In ähnlicher Weise wird es sich mit der Luft verhalten. Bei der gewöhnlichen Einrichtung tritt sie in der Region ein, wo ihr die Spähne gerade die freieste Bahn lassen, nämlich an der Wand des Essigbildners. Zwischen den Spähnen und der Wand des Fasses, wie es in der Natur der Sache liegt, einen weiteren Spielraum und weniger Hindernisse findend, wird sie vorwiegend diesen Weg wählen und wenig Veranlassung haben, sich in dem Inneren des Fasses zu verbreiten.

Fig. 85.



Viel zweckmäßiger ist darum die in der Fig. 85 dargestellte Einrichtung des Luftzuges, wobei dieser gerade von dem Centrum ausgeht. In der Mitte des Fassbodens ist ein hölzernes Rohr wasserdicht eingesetzt, welches bis nahe unter den falschen Boden und jedenfalls um 1 bis 2 Zoll höher hinaufreicht, als das heberförmige Abzapfrohr. Unter dem Knopfe sind ringsherum symmetrisch eine Anzahl Löcher eing Bohrt, hoch genug, dass sie stets 1 bis 2 Zoll über den Spiegel der Flüssigkeit hervorragen. Die Wirksamkeit dieser Einrichtung ist von selbst verständlich. Damit nun der Zug nicht ausschließlich in der Mitte stattfindet, müssen die oberen Zugröhren

mehr nach der Peripherie hin angebracht werden.

Damit ist allerdings viel verbessert, aber keineswegs das Gesamtübel gehoben und für fernere Verbesserungen bleibt noch ein weites Feld. In England, wo die Essiggewinnung aus alkoholischen Flüssigkeiten sonst wegen der enormen Besteuerung der Spirituosen unmöglich war, hat man in neuerer Zeit angefangen — ob mit bleibendem Erfolg, sind wir nicht im Stande anzugeben — die Schnelllessigfabrikation mit einer künstlichen Umgehung der Steuer zu adoptiren. Die Art der Ausführung dieser Methode benrkundet in so hohem Grade jenen den Britten eigenthümlichen technischen Takt, dass ihre Beschreibung uns wenigstens viele schätzbare Winke für jene Verbesserungen zu enthalten scheint.

Obgleich sie mit der Verarbeitung der Kartoffelstärke beginnt, so ist doch bei der englischen Schnelllessigfabrikation der Alkohol ebenso gut der wahre Ausgangspunkt, als bei jeder anderen. Dadurch ist der etwas eigenthümliche Gang motivirt, den man einschlägt, um sich das Essiggut zu verschaffen. Man beginnt damit, die Stärke mittelst Schwefelsäure in Zucker zu verwandeln, und durchläuft somit zwei Stadien mehr als bei uns, wo man mit dem Branntwein anfängt. Die zuckerige Flüssigkeit, nachdem die Schwefelsäure durch Kalk abgestumpft ist, wird der geistigen Gährung unterworfen und nach deren Beendigung und ge-



schehener Klärung ohne Weiteres als Essiggut verarbeitet. Dieser etwas eigenthümliche Gang ist nämlich dadurch motivirt, dass man die weingeistige Flüssigkeit nur als Uebergangs- oder Zwischenproduct auftreten lassen, d. h. die Destillation vermeiden muss; denn die Steuerpflichtigkeit haftet eben an dem Begriffe des Destillats. Die Verarbeitung des Essiggutes geschieht in Essigbildnern von schwach conischer Gestalt, am Fusse 14', oben 15' weit und 13 Fufs hoch, also von 2145 C.-F. Inhalt.

Schon in diesen grösseren Dimensionen liegt ein entschiedener Vortheil, weil dadurch für gleichen Inhalt eine viel kleinere Oberfläche geboten ist und sich daraus eine geringere Abkühlung oder Wärmezerstreuung und eine Ersparniss an Daubenholz ergibt. In einem einzigen Fasse der Art wird säglich so viel Essig fertig, als bei uns in sechs Essigbildnern von 8 Fufs Höhe und 4 Fufs Weite. Diese letzteren haben zusammengenommen 603 Q.-F. Daubenfläche, jenes grosse 611 Q.-F.; bei dieser fast gleichen Oberfläche verhalten sich aber die Inhalte  $\approx 2287 \text{ C.-F.} : 603 \text{ C.-F.} = 3,79 : 1$ . Folglich gewährt die englische Einrichtung fast die vierfache Ersparniss an Daubenholz und an Wärme; in dieser letzteren Beziehung ist der Effect in der That so gross, dass man bei dem ohnehin sehr milden englischen Winter gar nicht nöthig gefunden hat, die Essigstube zu heizen. Jedes Fass hat  $2\frac{1}{2}$  Fufs über dem eigentlichen Boden einen falschen Boden und oben einen gut schliessenden Deckel. Der Raum zwischen beiden ist — bis auf wenige Zoll — nicht mit Spähnen, sondern mit kleinen Holzabschnitten oder Klötzchen angefüllt. Da diese mit der Säge in etwas unregelmässiger Gestalt geschnitten werden, so können sie sich nicht dicht aufeinander legen; sie werden im Gegentheil viel regelmässiger, besser vertheilte Zwischenräume bilden, und zwar von bleibender Art, weil sie ihre anfängliche Lage während des Betriebes nicht mehr ändern können.

In einer gewissen Höhe über dem Essigbildner ist der Vorrathsbehälter angebracht. Von da aus strömt das Essiggut abwärts, also mit einem gewissen Falle, durch ein senkrecht Rohr in den oberen Theil des Gradirfasses, zwischen den Deckel und die Oberfläche der Spähne, wo es durch eine sinnreiche, dem englischen Biermaisprozess entlehene Vorrichtung in einem Regen vertheilt wird, der höchst gleichmässig auf die Spähne herabrinnt. Unterhalb des Fasseckels trägt das senkrechte Rohr nämlich ein Kreuz aus zwei horizontalen Röhren von derselben Weite und nahe so lang als der Radius des Fasses. Die vier Enden des Kreuzes sind geschlossen, aber an der unteren, den Holzabschnitten zugekehrten Seite sind an jedem Schenkel eine Reihe sehr feiner Oeffnungen gebohrt. Das herabströmende Essiggut vertheilt sich also horizontal in die vier Arme und spritzt, wie durch eine Brause, vermöge seines Druckes durch jene in Reihen angebrachte Oeffnungen in feinen Strahlen hervor. Damit nun nicht blofs 4 Richtungen, sondern die ganze Oberfläche der Spähne begossen werden, so ist das ganze Röhrensystem um seine verticale Axe und zwar in langsamer Rotation drehbar. Die Unmöglichkeit, eine so vollständige Vertheilung des Essiggutes auch nur entfernt mittelst der Siebbütte hervorzubringen, erhält von selbst.

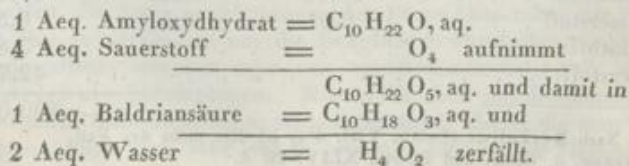
Was den Luftwechsel betrifft, so geht derselbe in den englischen Gradirfässern nicht nach dem Princip der Kamine von unten nach oben, sondern vermöge der Thätigkeit damit verbundener Luftpumpen von oben nach unten vor sich. Im Centrum des Fasses tritt durch den

Boden ein weites Rohr ein, von der Einrichtung wie in Fig. 85, bis nahe unter den falschen Boden. Dieses ist das Luftsaugrohr, welches mit der doppelwirkenden Pumpe, die ein umgekehrtes Baader'sches Glockengebläse ist, zusammenhängt. Die verbrauchte Luft wird also aus dem unteren Theile des Gradirfasses aufgesaugt, während die frische Luft durch die Oeffnung des Deckels von oben nachströmt. Die verbrauchte und von der Pumpe aufgesaugte Luft ist genöthigt, beim Niedergehen der Glocken durch das Sperrwasser zu entweichen, worin alle Weingeist- und Essigsäure-Dämpfe verdichtet werden.

Die Vortheile einer solchen Einrichtung liegen auf der Hand: die durch die Essigbildung erzeugte Wärme wird viel vollständiger zusammengehalten; die Zertheilung der Flüssigkeit ist viel gleichförmiger und ununterbrochen; ferner ist die Ventilation des Essigbildners von seinem Temperaturzustande unabhängig gemacht, und kann so regulirt werden, wie es die Mischung und die Stärke ihres Zuflusses erfordern; endlich ist der Verlust durch Verdunstung beinahe Null, weil man das Sperrwasser immer wieder zum Ansatz des Essiggutes benutzt. — Die Entsauerstoffung der Luft geht so weit, dass bei sehr gutem Gange ein mit Bleizuckerlösung getränkter brennender Bindfaden darin erlischt, und beim mittleren Gange wenigstens ein gewöhnlicher Bindfaden nicht mehr brennt. —

Es ist ohne Zweifel, besonders für unsere kleinen Fabrikanten, misslich, dass alle diese Vortheile eine Betriebskraft (Dampfmaschine) voraussetzen, und dadurch einen Kostenaufwand verursachen. Aber es lassen sich gewiss manche der obigen Vorrichtungen an sich unserem deutschen Verfahren einverleiben, z. B. Holzabschnitte, Gröfse der Fäser etc. Auch die Vertheilung des Gutes durch Besprengung muss ausführbar seyn, wenn man auf zweckentsprechende Weise das Röhrenkreuz durch den rückwirkenden Druck der ausströmenden Flüssigkeit in Bewegung setzt.

Im Vorhergehenden ist, als der bei weitem herrschende Fall, die Darstellung des Essigs aus Branntwein bei der Beschreibung zu Grunde gelegt worden. Nach dem bestehenden Betriebe unserer Landwirtschaft ist dieser Branntwein immer Kartoffelbranntwein und folglich mit dem ihm eigenthümlichen Fuselöl behaftet. In der praktischen Essigsiederei pflegt man nun den zum Essig bestimmten Branntwein nie zu entfuseln, weil einmal die Erfahrung gelehrt hat, dass selbst stark fuselnder Branntwein einen Essig liefert, der von Fuselgeschmack völlig frei ist. Diese auffallende Thatsache hat zuerst durch Döbereiner ihre Erklärung gefunden; sie ist zugleich eine interessante Erweiterung der Analogie zwischen Alkohol und Amyloxydhydrat (Fuselöl); denn nach diesem Forscher verwandelt sich das Fuselöl in den Essigbildnern ebenso in Baldriansäure, wie der Alkohol in Essigsäure, indem



Die Anwendung des Branntweins hat nicht nur das für sich, dass sie sich am besten der gegenwärtigen Richtung der landwirthschaftlichen Industrie anschliesst; sie gewährt auch den Vortheil, dass der Verlauf der Essigbildung am reinsten von Statten geht, am besten zu leiten ist und am wenigsten Nebenerscheinungen und Nebenproducte auftreten. Denn bei Verarbeitung eines Essiggutes aus zuckerigen Flüssigkeiten der Frucht, oder des Malzes, bewirken die darin vorhandenen kleberartigen und gummösen Substanzen die Abscheidung eigenthümlicher, schleimiger und gallertartiger Gebilde, welche sich an Fasswände, Spähne etc. anlegen. Man hat Beispiele gehabt, dass ein Fass Essig sich gänzlich in eine gallertartige Masse verwandelt hat. Wenn diese Gallerte in so hohem Grade überwuchert, so ist es freilich ein Fehler; indessen ist sie in dem Grade, wie sie gewöhnlich als „Essigmutter“ auftritt, von den Praktikern gern gesehen und gilt als ein Beförderungsmittel der Essigbildung. Dieses Vorurtheil beruht in der grossen Menge Essig, die die Gallerte aufgesaugt enthält; der Essig ist aber stets das kräftigste Essigferment.

Die Essigmutter, die die neuere Naturforschung als eines von den niedersten Gebilden der Vegetation, als eine Schimmelpflanze, erkannt und mit den systematischen Namen *Mycoderma* (Pers.) oder *Hygrocrocis* (Agardt) bezeichnet hat, bietet ein interessantes Beispiel des Zurücktretens eines, durch Zerstörung pflanzlicher Organe hervorgegangenen Körpers, der Essigsäure, zur organischen Form. Der Entstehung der Essigmutter geht jederzeit eine gewisse Trübheit voraus, worauf sie als schleimige Ablagerung erscheint, die sich zu einer gallertartigen, zusammenhängenden, schlüpfrigen, ziemlich strotzenden Masse entwickelt, von bald hautartiger, bald leberartiger Form und gelblicher, sehr durchsichtiger Farbe. Sie enthält eine reiche Menge aufgesaugten Essig, der sich nur schwer durch Pressen entfernen lässt; leichter geschieht dies durch Trocknen zwischen Löschpapier, wobei sie nach und nach zu einer dünnen durchscheinenden Membran einschrumpft, deren Dicke in keinem Verhältniss zum anfänglichen Volum steht. Zolldicke Essigmutterlebern schwinden zur Dünne des Postpapiers. Wenn man die Essigmutter vor dem Trocknen zerschneidet und fleissig unter destillirtem Wasser knetet, so erhält man die Membran völlig rein. Sie entwickelt durch trockene Destillation eine saure, ammoniakhaltige Flüssigkeit<sup>1)</sup> mit Hinterlassung von viel Kohle, welche ohne Aschenrückstand verbrennt. Durch die starke Mineralsäure wird die Substanz der Essigmutter in der Kälte nicht angegriffen. Concentrirte Essigsäure löst einen stickstoffhaltigen Körper auf, ebenso Aetzkali. Durch Kochen mit ersterer, oder längere Digestion mit letzterem, kann der stickstoffhaltige Körper vollständig entzogen werden. Mulder<sup>2)</sup>, dem man die Kenntniss dieses Verhaltens verdankt, fand in gereinigter, bei 135° C. getrockneter Essigmutter aus Weinessig, worin eingemacht waren:

	Johannisbeeren	große Gurken	kleine Gurken
Kohlenstoff . . . . .	46,75	46,89	46,89
Wasserstoff . . . . .	6,51	6,52	6,50
Stickstoff . . . . .			3,87
Sauerstoff . . . . .			42,74
			100,00.

<sup>1)</sup> Nach Berzelius (Lehrb. VIII. 374) ist dies nicht der Fall.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. XLIV. 207 ff.

Er hält jenen mit Kali oder Essigsäure ausziehbaren stickstoffhaltigen Körper für Proteïn, und den Rückstand für Cellulose. Hieraus, und aus seiner Elementar-Analyse zog er den Schluss, dass die Substanz der Essigmutter jeden Ursprungs stets eine Verbindung in dem constanten stöchiometrischen Verhältniss von 1 Aeq. Proteïn mit 4 Aeq. Cellulose sey, ein Schluss, zu dessen Begründung jene Beobachtungen keinenfalls ausreichen dürften. — So viel scheint gewiss und ist für die Essigfabrikation von näherem Interesse, dass die Essigmutter sich in ganz starkem Essig schwierig oder gar nicht, in schwachem leicht, vorzugsweise gern und rasch aber in Essig bildet, welcher neben dem Alkohol noch andere, besonders stickstoffhaltige (Proteïn-) Körper enthält. So in Essig aus Bier, Malzwein, Obstwein, Wein-Trestern, aus Flüssigkeiten, die bei der Stärke- und Hefengewinnung abfallen; vor Allem aber in Essig, worin Früchte etc. eingemacht sind. Ferner muss es als ausgemacht betrachtet werden, dass die Substanz der Essigmutter aus den Bestandtheilen der Essigsäure selbst entsteht, und folglich die Stärke eines Essigs in demselben Maasse abnimmt, als sich die Quantität der Essigmutter vermehrt. Hierin liegt zugleich die Erklärung der so allgemeinen Klage über das Abfallen und Abstehen in Essig eingemachter Früchte und Vegetabilien; diese theilen nämlich dem Essig zuerst eiweiss- und pflanzenleimartige Stoffe mit, welche das Entstehen der Essigmutter befördern. Einmal hervorgerufen, entzieht diese dem Essig im Verlauf ihrer Entwicklung mehr und mehr Säure, und vermehrt dadurch unaufhaltsam die Bedingungen ihres Wachsthumes, bis der Essig in steigender Progression an Stärke abnehmend, zuletzt alle Essigsäure und somit das conservirende Medium verliert. Alsdann ist das Feld für die Fäulniss gewonnen, die unwiderstehlich Platz greift. —

Für die Schnelllessigfabrikation hat die Essigmutter den besondern Nachtheil, dass sie nach und nach die Zwischenräume zwischen den Spähnen ausfüllt und dadurch den Gang der Gradirfässer hemmt. In diesem Falle bleibt nichts übrig, als mit den Fässern zu verfahren wie bei den oben beschriebenen Krankheiten, d. h. sie mit Wasser und stumpfen Basen zu reinigen, dann zu trocknen und die Schnelllessigbildung von vorn einzuleiten. Wenn man das Uebel frühzeitig bemerkt, so kann demselben durch ein- oder mehrmaliges Aufgießen von siedendem Essig gesteuert werden, wenigstens für einige Zeit.

Da wo Schnelllessigfabriken neu in Gang kommen, sieht man schon nach den ersten Tagen und ohne dass vorher eine Spur davon bemerkt wird, Schwärme einer kleinen Fliege, der sogenannten Essigfliege, sich einstellen, welche zur Gattung *Ichneumon* gehören soll. Sie sind besonders häufig in den oberen Räumen der Essigstuben um die Fassdeckel herum, wo sie angeblich in Ritzen und Abzugslöcher hineinschlüpfen, und ihre Larven zwischen das Holz oder zwischen die Spähne legen sollen. Solche Larven werden aber selten oder nie im Essig gesehen und es ist das Erscheinen dieser Gäste entschieden mehr räthselhaft, als schädlich. Viele Sachverständige haben allerdings und zwar nachdrücklich empfohlen, die Zugänge in's Innere der Fässer, besonders die Zuglöcher, mit Flor zu verkleiden, um die Essigfliegen abzuhalten, weil aus den Eiern derselben, wie man sehr irrig angenommen hatte, die sogenannten Essigaale hervorgingen. Man weiß aber mit Bestimmtheit, dass diese kleinen, halblinienlangen, schlangenartigen Thiere, die man mit unbewaffnetem Auge sich sehr lebhaft bewegen und in der Flüssigkeit

herumtreiben sieht, mit den Fliegenlarven nichts gemein haben und ein unter dem Namen *Fibrio aceti* wissenschaftlich bekanntes Intusorium sind.

Zuweilen bleiben die Essigaale ganz oder monatelang aus, bis sie plötzlich eintreten, wo sie sich dann rasch und zu Milliarden vermehren. Die Naturgeschichte des Essigaales ist noch nicht hinreichend bekannt, als dass man mit Gewissheit darüber entscheiden könnte, ob derselbe (wie gewöhnlich angenommen wird und sehr wahrscheinlich ist) von Essigsäure lebt und folglich auf die Stärke des Essigs verringernd einwirkt, oder nicht. Wie dem auch seyn mag, so könnte bei der im Verhältniss zum Essig doch sehr kleinen Masse der Essigaale diese Verringerung erst nach geraumer Zeit fühlbar werden und ihr Hauptschaden möchte in dem Ekel bestehen, den sie manchen Abnehmern einflössen. Merkwürdig ist, dass sie in den Gradirfässern durch das Aufgießen von frischem Essiggut nicht eben getödtet werden, und folglich in Flüssigkeiten von einem gewissen Alkoholgehalt zu leben vermögen. Sie können aber leicht durch Erhitzen des damit behafteten Essigs oder durch Uebergießen der Gradirfässer mit heißem Essig getödtet und durch Absetzenlassen entfernt werden. An und für sich sind weder Essigaale, noch Essigfliegen ein Zeichen der Verderbniss und finden sich im Gegentheil bei Essig von gesunder Beschaffenheit am leichtesten ein.

Die Erfahrung lehrt, dass die letzten Antheile Alkohol in den Gradirfässern ziemlich lang und hartnäckig der Säuerung widerstehen, während der größere Theil seiner Masse,  $\frac{4}{5}$  oder  $\frac{5}{6}$ , leicht und rasch in Essigsäure übergeht. Man wird daher selten einen von den Bildnern als »fertig« abgenommenen Essig finden, der nicht noch unveränderten Alkohol enthält. Dieses ist allerdings eine Unvollkommenheit des Processes, die aber dem Fabrikanten und Abnehmer insofern zu Gute kommt, als sie eine Haltbarkeit bedingt, welche alkoholfreier Essig nicht haben würde. Viele einsichtsvolle Fabrikanten haben darum längst ein gemischtes Verfahren eingeschlagen, indem sie die Hauptsäuerung den Gradirfässern, die Säuerung des letzten  $\frac{1}{5}$  oder  $\frac{1}{6}$  aber der Lagerung überlassen und gewinnen dadurch doppelt, da zur Bestreitung eines regelmäßigen Absatzes ein gewisser Vorrath einmal doch nicht zu umgehen ist. Einestheils ist nämlich ein solcher alkoholhaltiger Essig weit weniger dem Abstehen und der Bildung von Essigmutter ausgesetzt, andererseits gewinnt derselbe durch Nachgährung während des Lagerens bedeutend an Stärke und Zartheit des Geschmackes. —

#### Allgemeine Eigenschaften des Essigs und dessen Verfälschung.

Alle Essige ohne Ausnahme haben einen erquickend sauren Geruch und einen schwachen bis stechend sauren Geschmack, beide Eigenschaften sind, je nach dem Ursprung der Essige, mehr oder weniger modificirt. Im Allgemeinen nimmt der Essig immer die Farbe der Flüssigkeit an, woraus er hervorgegangen; sie ist bei Weinessig gelb oder roth, bei Bieressig gelb, bei Obstessig blassgelb etc., Branntweinessig ist farblos. — Da das Publikum nur an weinfarbigen Essig gewöhnt war, so erregte die Farblosigkeit des Branntweinessigs anfangs vielfach Anstofs. Um diesen zu beseitigen, sah man sich genöthigt, jenen zu färben, eine Gewohnheit, die man fast allgemein beibehalten hat. Die Färbung geschieht entweder in der Mischung mittelst holländischen Syrups, dessen Zucker-

gehalt alsdann während der Säuerung geistig gährt und nachher ebenfalls in Essigsäure wird; oder man färbt den fertigen Essig mit gebranntem Zucker oder Caramel.

Der Essig enthält neben extractiven Stoffen, die nach seinem Ursprunge verschieden sind (freien unveränderten Zucker, Gummi, Proteinverbindungen, Pflanzensäuren, Farbstoffe, verschiedene Salze), häufig Aldehyd, wahrscheinlich auch Essigäther und als Hauptbestandtheil Essigsäure. Geringe Essige, z. B. aus Abfällen der Bierbrauerei, enthalten 1 bis 2 Proc., aus Würze bereitete oder Malzessige 2 bis 5 Proc., Branntweinessige 3 bis 6 Proc., endlich die ächten Weinessige 6 bis 10 Proc. davon. Indessen steht es ganz im Belieben des Fabrikanten, den Gehalt an Essigsäure durch Zusatz von Branntwein innerhalb gewisser Grenzen zu vermehren. Das eigenthümliche Gewicht der Essige liegt, je nach ihrer Stärke, beiläufig zwischen 1,0015 und 1,0340. —

Der Werth eines Essigs, so weit er zum Genuss dient, ist von zwei Umständen abhängig: von seinem Geschmack und seinem Essigsäuregehalt, welcher die Stärke genannt wird.

Dem Geschmack (der Feinheit) nach steht der ächte Weinessig oben an und verdankt diesen Rang theils einem Reste des Weinbouquets, theils seinem Gehalt an Weinstein und freier Weinsäure. Am wenigsten Feinheit des Geschmacks zeigt Branntweinessig, besonders ungelagerter, während Obst- und Bieressige mehr in der Mitte stehen.

Dagegen ist der Branntweinessig, unter gleichen Umständen, als der reinste am geeignetsten für Fabrikzwecke und am haltbarsten: die Bier- und Malzessige sind es am wenigsten.

Der Werth und Preis eines Essigs hängt am meisten von seinem Gehalte an Essigsäure ab; es ist daher die

#### Prüfung des Essigs auf seine Stärke

für den Verkehr ein ebenso wichtiges Moment, als die Prüfung des Braunsteins, der Soda etc. Es handelt sich hierbei, wie in ähnlichen Fällen, um ein Verfahren, welches so ausgedacht ist, dass es von Ungeübten in chemischen oder physikalischen Manipulationen doch mit Sicherheit und vor allen Dingen möglichst rasch ausgeführt werden kann. Wie man leicht denken kann, sind nach und nach sehr viele Methoden in Vorschlag gekommen, die solchen Anforderungen mehr oder weniger entsprechen; wir werden nur diejenigen ausführlicher besprechen, die in der Praxis Eingang gefunden haben.

##### 1. Die aräometrische Methode.

Unter allen Werkzeugen findet man in den Händen der Fabrikanten keine so häufig als die Senkwaage, und zwar aus dem guten Grunde, weil sie auf dem schnellsten und kürzesten Wege die Stärke des Essigs zu erkennen giebt und weil man meistens in die Unvollkommenheiten ihrer Angabe nicht die gehörige Einsicht hat.

Das reine Essigsäurehydrat hat ein spec. Gew. von 1,063: wird demselben nach und nach Wasser zugesetzt, so findet anfangs eine Volumverminderung und in Folge deren eine Zunahme des specif. Gew. statt (so hat ein Gemisch von 7 Gew.-Thln. Essigsäurehydrat mit 2 Gew.-Thln. Wasser, oder im Verhältniss von 3 Aeq.: 1 Aeq. ein specif. Gew. von 1,079). Ueber einen gewissen Punkt hinaus hört diese Erscheinung auf und das specif. Gew. der Säure wird mit der Verdünnung ab-

nehmen. Alle Essige liegen diesseits jenes Wendepunktes und sind im Allgemeinen um so schwerer, je reicher sie an Essigsäurehydrat sind; ein Aräometer sinkt also um so tiefer in einen Essig ein, je schwächer er ist. Dessenungeachtet kann ein Aräometer — aus zwei vollwichtigen Ursachen — niemals die Stärke des käuflichen Essigs mit Bestimmtheit anzeigen und man muss nothwendig Täuschungen unterliegen, wenn man von den abgelesenen Aräometergraden auf den Essigsäuregehalt schließt.

1. Sind die Unterschiede im specif. Gew. eines Gemisches von Essigsäure und Wasser für 1 Proc. der Stärkezunahme im Mittel nur 0,0034, also sehr gering. Sie werden folglich nur sehr schwach auf das Aräometer einwirken und der Raum für 1 Proc. Essigsäurehydrat wird an der Scala nur so klein seyn, dass die Fehler im AbleSEN und Beobachten schon einen bedeutenden Irrthum nach sich ziehen können.

2. Sind die Essige des Handels nichts weniger als reine Gemische von Essigsäure mit Wasser: sie enthalten im Gegentheil viele fremde Stoffe, die ebenso gut auf die Senkwaage einwirken, wie die Essigsäure, nämlich: Alkohol, der das specif. Gew. vermindert, und extractive Stoffe, die es vermehren. Es werden daher Bier- oder Malzessige stets eine höhere, Branntweinessige, wenn sie nicht lange gelagert haben, eine geringere Grädigkeit am Aräometer zeigen, als ihnen zukommt. Wenn also Branntweinessig schon einen gewissen Grad von Säuerung erlitten hat, so kann es sich ereignen, dass die gröfsere Schwere einer Essigsäure von der geringeren des Alkohols gerade aufgehoben und die Senkwaage 0<sup>o</sup> oder keine Stärke anzeigt, während doch 1 oder 2 Proc. da seyn können. Zusammengenommen folgt daraus, dass man mit der Senkwaage nicht bis auf 1 Proc. genau auf den Gehalt an Essigsäure schliessen kann. Man darf dagegen nicht verkennen, dass die Senkwaage ein sehr brauchbares Instrument abgibt, um den Gang der Essigsäurebildung oder, was dasselbe ist, den Fortschritt der Säuerung zu beurtheilen, weil es sich hierbei nicht um absolute, sondern um relative Werthe handelt. Eine passende Einrichtung von solchen Aräometern hat Balling vorgeschlagen, welche sich in dessen »Gährungschemie« 4. Bd. S. 214 ff. beschrieben findet.

## 2. Prüfung der Stärke des Essigs mit kohlensauren Salzen.

Die hier einschlagenden Methoden nehmen entweder die Quantität kohlensaures Salz zum Maafsstab, welche eine bestimmte Gewichtsmenge Essig zu neutralisiren, oder die Quantität Kohlensäure, welche dieselbe daraus zu entwickeln vermag. Auch sind sie verschieden, je nachdem sie bald einfach-, bald doppelt-kohlensaures Natron, bald einfach-kohlensaures Kali oder Kalk nehmen.

Nach der gewöhnlichen, früheren, besonders von den Apothekern gebrauchten Methode wiegt man eine bestimmte Menge Essig, z. B. 1 Unze ab, bringt ein Gefäfs mit reinem, einfach-kohlensaurem Kali<sup>1)</sup> auf der Waage in's Gleichgewicht und setzt endlich davon dem Essig in kleinen Portionen so lange zu, bis er gesättigt ist.

Man nimmt an, der Sättigungspunkt sey eingetreten, wenn die zu-

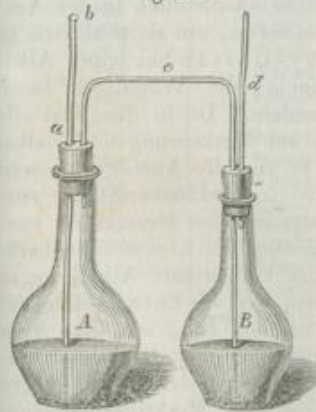
<sup>1)</sup> Aus Weinstein bereitet, das *Kali carbonicum e tartaro* der Apotheker.

letzt zugefügte Portion kein Aufbrausen mehr hervorbringt oder besser, wenn ein in der Flüssigkeit schwimmendes Lackmuspapier oben anfängt sich zu bläuen. — Aus der Gewichtsmenge des verbrauchten kohlensauren Kali's findet man den Gehalt des Essigs an Essigsäure, d. i. seine Stärke, durch eine einfache Rechnung, da jedes Proc. Essigsäure in einer Unze Essig 5,53 Gran kohlensaures Kali zur Sättigung erheischt. Nach der gewöhnlichen Regel soll 1 Unze Branntweinessig  $\frac{1}{2}$  Drachme oder 30 Gran kohlensaures Kali sättigen; 27,7 Gran entsprechen aber gerade 5 Proc. —

Diese Methode ist aus mehrfachen Gründen ungenau und zugleich unbequem. Unbequem, weil man zwei Wägungen vorzunehmen hat. Ungenau, weil es schwer oder unmöglich ist, den Sättigungspunkt genau zu treffen, denn derselbe ist mit demjenigen Zusatz, der kein Aufbrausen mehr hervorbringt, oder die blaue Farbe des rothen Lackmuspapiers wieder hervorruft, bereits überschritten. Sie ist ferner ungenau, weil das kohlensaure Kali Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, während doch die Berechnung des Versuches stets ein völlig trockenes Salz voraussetzt. Aus diesem Grunde ist reines kohlensaures Natron viel geeigneter, indem es viel weniger Feuchtigkeit anzieht; es muss jedoch vorher durch Calciniren von allem Krystallwasser befreit seyn, da man über dessen Betrag nie Gewissheit haben kann. Jedes Proc. Essigsäure in einer Unze Essig verlangt 4,26 Gran reines, wasserleeres kohlensaures Natron zur Sättigung; folglich die Unze 5 procentigen Essigs 21,3 Gran. Die Ungenauigkeit wird in beiden Fällen dadurch sehr vermehrt, dass die Probirsalze gewöhnlich trocken als Pulver zugesetzt werden; dadurch ist es schwer, so kleine Portionen gegen Ende zu nehmen, als erforderlich, um den Sättigungspunkt nicht plötzlich zu überschreiten.

Viel genauer, aber auch sehr umständlich, ist die Methode von Will und Fresenius. Sie benutzen den von ihnen zum Probiren des Braunsteins und der Alkalien erfundenen Apparat, Fig. 86, worin

Fig. 86.



die Stärke nach der Menge der Kohlensäure bemessen wird, die ein gegebenes Gewicht Essig aus kohlensauren Alkalien zu entwickeln vermag. Je mehr Kohlensäure bei einem Versuche entwickelt wird, um so mehr verliert der Beobachtungsfehler beim Wägen an Einfluss. Deshalb wählen sie nicht nur doppelt-kohlensaure Salze, sondern ziehen auch das doppelt-kohlensaure Natron dem Kalisalze vor, da es noch außerdem wohlfeiler ist. Von dem zu probirenden Essig werden zuerst 1,159 Gew.-Thle. (oder je nach seiner Stärke ein Vielfaches davon) in dem Kölbchen A gewogen. Von dem Probirsalze — welches kein einfach-kohlensaures Natron enthalten darf — nimmt man so viel, dass

gegen die Säure ein Ueberschuss vorhanden ist, füllt es eingedrückt in ein Glasröhrchen und hängt dies an einem Seidenfaden in demselben Kolben dadurch auf, dass man das Ende des Fadens mit dem Korke



einklemmt. In dem Kolben *B* ist concentrirte Schwefelsäure zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure. In diesem Zustande muss der gesammte Apparat auf der Waage tarirt werden; alsdann lüftet man den Kork von *A* einen Augenblick, damit das Röhrchen mit dem Probirsalz in die Säure hinabfällt und verschließt ihn sogleich wieder, worauf die Kohlensäure-Entwickelung von selbst vor sich geht. Ist diese beendet, so treibt man den Rest der Kohlensäure aus der Flüssigkeit durch Erwärmen von *A* aus, lässt erkalten, saugt die im Apparat befindliche Kohlensäure durch das Rohr *d* aus, indem man *a* öffnet, und bringt ihn auf die Waage. Jeder verloren gegangene Gew.-Thl. ist Kohlensäure und entspricht 1 Proc. Essigsäurehydrat (oder einem Vielfachen). —

Von mehreren Anderen (Runge, Winkler u. A.) ist der kohlen-saure Kalk als Probemittel in der Weise vorgeschlagen worden, dass man in den abgewogenen Essig eine tarirte Menge Kalkspath bringt, und bis zur Neutralisation liegen lässt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und gewogen, um aus seinem Gewichtsverlust die Stärke des Essigs zu berechnen. Je 0,834 Gew.-Thl. aufgelöster Kalk entsprechen 1 Gew.-Thl. Essigsäurehydrat. Um mit reinen Probemitteln zu thun zu haben, soll man reinen Kalkspath nehmen, was aber vor einem Magnesiagehalt keine Gewähr ist. Entweder, wie Runge will, wählt man ein compactes Stück Kalkspath zur Probe; alsdann verfällt man aber dem Uebelstande, dass der dichte Spath in größeren Stücken der Säure widersteht und tagelang zur Auflösung braucht. Oder man verwendet gepulverten Spath; alsdann bedarf man des Filters, um den Rückstand zu sammeln, was sehr umständlich ist. Den Vortheil gewährt der Kalk allerdings, dass der Neutralisationspunkt nicht überschritten werden kann, und weder Lackmus, noch Aehnliches nöthig ist.

### 3. Prüfung mit Aetzammoniak.

Sämmtliche erwähnte Methoden der Essigprüfung sind theils viel zu ungenau, theils bei großer Genauigkeit zu umständlich in der Ausführung. Man sieht leicht ein, dass den letzteren, um sie praktisch zu machen, nur das Princip fehlt, welches Gay-Lussac bei seiner Alkalimetrie eingeführt hat, nämlich das Princip, die Wägungen durch graduirte Gefäße in Messungen zu verwandeln. Da in der That alle Essigprüfungen mit kohlen-sauren Alkalien nur Umkehrungen des alkalimetrischen Verfahrens sind, so würde es für die Ausführung weit einfacher seyn, Auflösungen der Probirsalze von bekannter Stärke vorrätzig zu halten und die Sättigung des Essigs aus dem Messgefäße vorzunehmen, während man die Farbenveränderung des Lackmus beobachtet. Berzelius hatte zuerst die Idee, das kohlen-saure Alkali gegen Aetzammoniak als Probemittel zu vertauschen, weil die Entwickelung der Kohlensäure bei ersterer auf die Farbe Einfluss hat, und das Auge irre führt und weil der Gehalt der Ammoniakflüssigkeit leicht und hinreichend genau aus dem specif. Gew. gefunden werden kann. Otto hat diese Idee durch eine passende Ausführung den Praktikern zugänglich gemacht und darauf die Construction seines Acetimeters begründet, welche bis jetzt am besten den Anforderungen jener entpricht.

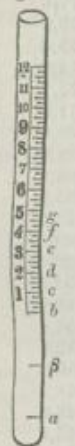
Otto's Acetimeter ist bei der Normaltemperatur + 13° R. gradirt und auf eine Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Ammoniakgehalt als

Probe berechnet. Um sich diese jederzeit leicht verschaffen zu können, hat Otto nachstehende Tabelle berechnet, woraus man ersieht, wie viel Wasser einer Ammoniakflüssigkeit von bekanntem specif. Gew. zugesetzt werden muss, um den Ammoniakgehalt genau auf 1,369 zu bringen.

Aetzammoniakflüssigkeit.		Um 100 Theile der Probeflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt darzustellen, sind erforderlich:	
welche in 100 an Ammoniak enthält	zeigt ein specifisch. Gewicht von	an Aetzammoniakflüssigkeit	an Wasser
12,000	0,9517	114,08	886,02
11,875	0,9521	115,3	884,7
11,750	0,9526	116,5	883,5
11,625	0,9531	117,8	882,2
11,500	0,9536	119,0	881,0
11,375	0,9540	120,0	880,0
11,250	0,9545	121,7	878,3
11,125	0,9550	123,0	877,0
11,000	0,9555	124,5	875,5
10,954	0,9556	125,0	875,0
10,875	0,9559	126,0	874,0
10,750	0,9564	127,3	872,7
10,625	0,9569	129,0	871,0
10,500	0,9574	130,4	869,6
10,375	0,9578	132,0	868,0
10,250	0,9583	133,5	866,5
10,125	0,9588	135,0	865,0
10,000	0,9593	137,0	863,0
9,875	0,9597	138,6	861,4
9,750	0,9602	140,4	859,6
9,625	0,9607	142,2	857,8
9,500	0,9612	144,0	856,0
9,375	0,9616	146,0	854,0
9,250	0,9621	148,0	852,0
9,125	0,9626	150,0	850,0
9,000	0,9631	152,0	848,0
8,875	0,9636	154,0	846,0
8,750	0,9641	156,4	843,6
8,625	0,9645	158,7	841,0
8,500	0,9650	161,0	839,0
8,375	0,9654	163,5	836,5
8,250	0,9659	166,0	834,0
8,125	0,9664	168,5	831,5
8,000	0,9669	171,0	829,0
7,875	0,9673	173,8	826,2
7,750	0,9678	176,6	823,4
7,625	0,9683	179,5	820,5
7,500	0,9688	182,5	817,5
7,375	0,9692	185,6	814,4
7,250	0,9697	188,8	811,2
7,125	0,9702	192,0	808,0
7,000	0,9707	195,6	804,4
6,875	0,9711	199,0	801,0
6,750	0,9716	202,8	797,2
6,625	0,9721	206,6	793,4
6,500	0,9726	210,6	789,5
6,375	0,9730	214,7	785,3
6,250	0,9735	219,0	781,0

Aetzammoniakflüssigkeit,		Um 100 Theile der Probeflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt darzustellen, sind erforderlich:	
welche in 100 an Ammoniak enthält	zeigt ein specifisch. Gewicht von	an Aetzammoniakflüssigkeit	an Wasser
6,125	0,9740	223,5	776,5
6,000	0,9745	228,0	772,0
5,875	0,9749	233,0	767,0
5,750	0,9754	238,0	762,0
5,625	0,9759	243,4	756,6
5,500	0,9764	249,0	751,0
5,375	0,9768	254,7	745,3
5,250	0,9773	260,8	739,2
5,125	0,9778	267,0	733,0
5,000	0,9783	273,8	726,2

Das Acetimeter, Fig. 87., ist eine 12 Zoll lange und  $\frac{1}{2}$  Zoll weite, unten zugeschmolzene Glasröhre von doppelter Theilung: einer unteren einfacheren für den mit Lackmus zu färbenden Essig und einer oberen längeren für die Probeflüssigkeit. — Bis an den Theilstrich *a* fasst der unterste Raum gerade 1 Gr. destillirtes Wasser; der Zwischenraum zwischen *a* und *b* genau 100 Decigramme destillirtes Wasser.



Die oberen mit 1, 2, 3, 4 . . . bezifferten Abtheilungen fassen von *b* bis *c*, von *c* bis *d* etc. jedesmal 2,07 Gr. der Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Proc., d. h. genau so viel, als zur Sättigung von 1 Decigramm Essigsäurehydrat gehört, und folglich 1 Proc. Stärke des zwischen *a* und *b* enthaltenen Essigs entspricht.

Beim Gebrauche füllt man den Raum bis *a* mit Lackmustrinetur, dann genau bis *b* mit dem zu prüfenden Essig, welche sich zu einer rothen Flüssigkeit mischen, und fügt nach und nach von der Probeflüssigkeit so viel hinzu, bis die rothe Farbe oben in Blau zurückkehrt. Nach Beendigung des Versuches giebt die Ziffer, die den Stand des Flüssigkeitspiegels bezeichnet, unmittelbar den Procentgehalt des Essigs. Bei ganz starkem Essig nimmt man nur halb so viel zur Probe, d. h. man füllt den Raum über *a* nur bis *β* mit Essig, und ergänzt von *β* bis *b* mit destillirtem Wasser. Die gefundene Zahl für die Proc. ist dann doppelt zu nehmen.

Im Ganzen beschränken sich die Wägungen bei der Otto'schen Probe auf eine einzige Bestimmung des specif. Gew., die aber nur einmal für eine große Zahl von Proben gemacht zu werden braucht. — Es ist allerdings eine Quelle von Ungenauigkeit, dass bei der Construction des Acetimeters von Otto die Verschiedenheit des specif. Gew. der Essige unter sich und mit dem Wasser nicht berücksichtigt ist; dass mit anderen Worten in dem Raume zwischen *a* und *b* stets etwas mehr als 100 Decigrammen Essig seyn werden, während man doch nur 100 Decigramme verrechnet. Der Einfluss dieses Fehlers ist übrigens unerheblich. Am meisten hängt die Richtigkeit des Resultates von der Genauigkeit ab, mit welcher bei der Zubereitung der Ammoniakprobeflüs-

sigkeit verfahren wird, und eben diese Zubereitung ist es, die — wie bei allen diesen Probirmethoden — ihre besonderen Schwierigkeiten hat. Von der richtigen Ansicht ausgehend, dass eine pünktliche Ermittlung des specif. Gew. der käuflichen Ammoniakflüssigkeit mehr Fertigkeit und Hilfsmittel voraussetzt, als bei den meisten Praktikern angetroffen werden, hat Wagenmann den Vorschlag gemacht, den Gehalt der käuflichen Ammoniakflüssigkeit (also auch der erforderliche Wasserzusatz) statt mittelst des specif. Gew., vielmehr mit der alkalimetrischen Probefflüssigkeit (s. den Artikel: Alkalimetrie) zu ermitteln. Damit ist aber im Grunde nur eine neue Schwierigkeit an die Stelle der alten gesetzt.

#### Verunreinigung und Prüfung der Essige.

Die im Handel vorkommenden Essige enthalten häufig fremde, nicht hierhergehörige Substanzen, die bei seiner Verwendung mehr oder weniger in Betracht kommen. Einige dieser Substanzen sind unschädlich, andere für die Gesundheit nachtheilig; einige sind absichtlich zugesetzt, sey es um den Geschmack zu verbessern, sey es um über die Stärke des Essigs zu täuschen, während andere durch Zufall oder Nachlässigkeit hineingekommen.

Die meisten Erfahrungen über diesen Gegenstand hat man in Paris gemacht, wo in Folge der eigenthümlichen städtischen Octroiverhältnisse die Kunst der Lebensmittelverfälschung eine nie gekannte Höhe erreicht hat. So hat Chevalier unter 120 Proben bei 20 eine absichtliche Verfälschung, bei 3 eine Verunreinigung mit giftigen Metallverbindungen nachgewiesen. — Bei weitem das gewöhnlichste Motiv betrügerischer Zusätze ist, den Abnehmer über die Stärke des Essigs zu täuschen, was auf doppelte Weise geschieht. Entweder vermehrt man den sauren Geschmack durch Zusatz von starken Mineralsäuren, über den Grad hinaus, den sein Gehalt an bloßer Essigsäure hervorbringen würde; oder man ertheilt ihm neben dem natürlichen sauren Geschmack noch einen brennenden, beißenden Geschmack vermittelt scharfer Gewürze, so dass das Fabrikat durch den Schein einer größeren Stärke gewinnt.

Die einfachsten und wohlfeilsten Fälschungsmittel der ersten Art sind Schwefelsäure und Salzsäure, wohl auch Salpetersäure und organische Säuren.

Die Schwefelsäure giebt sich in einem Essig schon einigermaßen durch den Geschmack, nämlich durch das sogenannte Stumpfmachen der Zähne zu erkennen; sie lässt sich aber mit Bestimmtheit durch salzsauren Baryt nachweisen. Da wohl wenige Essige wegen des dazu gebrauchten Wassers frei von schwefelsauren Salzen sind, einige sogar vermöge ihres Ursprungs mehr als gewöhnlich davon enthalten, wie z. B. der aus Stärkezuckerlösung bereitete, so könnte ohne geeignete Vorsichtsmaßregeln die Reaction der Chlorbariumlösung auf die Salze irthümlich auf freie Schwefelsäure schließen lassen. Darum ist es nothwendig, den zu prüfenden Essig zuvor bis auf etwa  $\frac{1}{8}$  einzudampfen und den Rückstand mit 88 procentigem Alkohol auszuziehen. Dieser löst nur die freie Schwefelsäure, hinterlässt aber die schwefelsauren Salze ungelöst. Die alkoholische Auflösung, nachdem sie mit destillirtem Wasser verdünnt ist, kann nunmehr mit Chlorbariumlösung geprüft werden; ein weißer, schwerer, in Salpetersäure unlöslicher Rückstand zeigt freie Schwefelsäure an. —

In Betreff der Salzsäure gilt dieselbe Bemerkung, indem Chlormetalle in jedem Essig zu erwarten sind, und ähnliche Täuschungen bewirken werden. Man destillirt daher den Essig bis auf einen kleinen Rückstand ab und versetzt das Destillat — worin die etwa vorhandene freie Salzsäure sich befinden muss — mit salpetersaurem Silber. Ein Niederschlag von Chlorsilber liefert alsdann den Beweis des Salzsäurezusatzes. — Wenn man Salpetersäure vermuthet, so neutralisirt man das Destillat mit einfach-kohlensaurem Kali, dampft zur Trockne ab, und untersucht den Rückstand nach den bekannten Methoden auf salpetersaure Salze. In der Praxis möchte eine solche Verfälschung jedoch seltener vorkommen.

In ähnlicher Weise, wie die Mineralsäuren, hat man auch angefangen, die Weinsteinensäure zu missbrauchen. Solcher Essig giebt beim Abdampfen auf  $\frac{1}{8}$  seines Volums einen Rückstand, der bei vorsichtiger Sättigung mit kohlensaurem Kali Weinstein fallen lässt. Wegen des hohen Preises wird eine directe Fälschung mit Weinsäure selten oder nie vorkommen. Dagegen sind Recepte zur »Verstärkung« des Essigs häufig verkauft und angeboten worden, welche vorschreiben, 1 Thl. Weinstein mit 2 Thln. Schwefelsäure (50° B.) zu kochen. Es entsteht schwefelsaures Kali als Bodensatz und schwefelsäurehaltige Weinsäure als klare Lösung, welche letztere dem Essig zugesetzt werden soll.

Wenn viele Fabrikanten ihrem Essig eine kleine Dosis Weinstein zusetzen, um ihn im Geschmack dem ächten Weinessig ähnlicher zu machen, wie besonders oft mit Branntweinessig geschieht, so ist dies ein unschuldiges Mittel und keineswegs eine Fälschung zu nennen, obgleich die Säure dadurch augenscheinlich vermehrt und solcher Essig etwas höhere Grade am Acetimeter zeigen wird. —

Die Fälschungsmittel der zweiten Art sind: Gewöhnlicher, langer und spanischer Pfeffer, Senf, Bertramswurzel, Paradieskörner etc. Bei dem wenig markirten chemischen Verhalten dieser Substanzen oder vielmehr der scharfen Principien derselben, ist ein so bestimmter Nachweis, wie bei den vorigen, nicht ausführbar. Am sichersten ist es, den verdächtigen Essig genau zu neutralisiren: reiner Essig wird alsdann nur einen mild salzigen, verfälschter noch nebenbei einen brennend aromatischen Geschmack zeigen. Wenn die Gewürzbestandtheile weniger flüchtig sind, so lässt sich der beissende Geschmack durch Eindampfen erhöhen.

Kn.

#### Essiggährung s. Essigfabrikation.

Essiggeist (Essigalkohol, Aceton, Mesitic-Alkohol, Mesityloxydhydrat, Oenyloxydhydrat, brenzlicher Essigspiritus). In unreiner Form seit langer Zeit bekannt, näher untersucht von L. Gmelin, Dumas, Kane u. A., im reinen Zustande zuerst dargestellt von J. L. Empirische Formel:  $C_3H_6O$ . Von gleicher procentischer Zusammensetzung mit Mesit.

#### Zusammensetzung (J. L.):

3 At. Kohlenstoff . . .	225,36	62,12
6 At. Wasserstoff . . .	37,44	10,32
1 At. Sauerstoff . . .	100,00	27,56
<hr/>		
1 At. Aceton . . . . .	362,80	100,00

## In Gasform:

1½ Vol. Kohlendgas . . . .	1,2450
3 Vol. Wasserstoffgas . . . .	0,2065
½ Vol. Sauerstoffgas . . . .	0,5526
<hr/>	
1 Vol. gasförmiges Aceton . . . .	2,0041.

Das Aceton entsteht durch Zersetzung der Essigsäure in höherer Temperatur; 1 At. wasserfreie Essigsäure zerfällt dabei in Aceton und 1 At. Kohlensäure. Das Aceton bildet sich auf diese Art sowohl durch trockene Destillation der essigsäuren Salze, wobei die gebildete Kohlensäure sich mit der Basis verbindet, als auch durch Einwirkung einer höheren Temperatur auf Essigsäuredampf. Neben Aceton und durch weitere Zersetzung desselben entstehen dabei zugleich brenzliche Oele (vergl. d. Art. Dumas in S. 620), Wasser und gasförmige Producte, unter Abscheidung von Kohle. Die essigsäuren Salze mit schwächerer Basis geben im Destillat zugleich viel unzersetzte Essigsäure, und lassen ein Gemenge von Kohle und Oxyd, oder, wenn die Basis leicht reducirbar ist, ein Gemenge von Kohle und Metall als Rückstand. Neutrales essigsäures Bleioxyd verwandelt sich bei 280° in basisches Salz ( $\bar{A}C_2 + 3PbO$ ), indem  $\frac{1}{3}$  der Essigsäure ausgetrieben und in Kohlensäure und Aceton zersetzt wird. Das Aceton entsteht übrigens auch — bei Zusatz von gebranntem Kalk neben Metaceton — durch trockene Destillation aus Zucker, Holz, Citronensäure etc., seiner Bildung geht dann aber wahrscheinlich die der Essigsäure voraus.

Zur Darstellung des Acetons kann jedes essigsäure Salz mit stärkerer Basis, wie essigsäures Kali, essigsäures Natron oder essigsäure Kalkerde, benutzt werden. Dasselbe wird zu diesem Zweck vorher von seinem Krystallwasser befreit. Das essigsäure Bleioxyd giebt eine größere Menge von Nebenproducten und ist deshalb zur Darstellung des Acetons weniger geeignet. Es kann jedoch nach Zeise zweckmäfsig dazu benutzt werden, wenn man es vor der Destillation mit Kalk vermischt, so dass durch Zersetzung essigsaurer Kalk entsteht. Man nimmt zu diesem Zweck auf 2 Theile krystallisirten Bleizucker 1 Theil gebrannten Kalk, zerreibt beide zu einem feinen Pulver, und vermischt sie innig mit einander, worauf nach einiger Zeit der Kalk unter Erwärmung sich mit dem Krystallwasser des Bleizuckers löst, und letzteren zersetzt. Das essigsäure Salz oder das Gemisch von Bleizucker und Kalk wird in jedem Fall in eine Retorte oder eine eiserne Flasche gebracht, und darin allmähig bis zum Glühen erhitzt. Die entweichenden flüchtigen Producte leitet man durch ein gut abgekühltes Rohr in eine Vorlage, oder condensirt sie in mehreren mit einander in Verbindung stehenden Flaschen, die von einem Gemisch aus Eis und Wasser umgeben sind, und von denen die letzte mit einem Rohr zur Ableitung der nicht condensirten Gasarten versehen ist.

Nach J. L. und Pelouze bedient man sich zur Darstellung des Acetons am besten der concentrirten Essigsäure, indem man den Dampf derselben durch ein glühendes Rohr von Glas, Porzellan oder Eisen leitet, welches zur Vergrößerung der Oberfläche mit Kohlenstücken gefüllt seyn kann, und die Zersetzungsproducte auf angegebene Art condensirt. Das Rohr darf dabei nur bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt werden; in stärkerer Hitze erhält man nur brenzliche Oele, brennbare Gasarten und Kohle als Zersetzungsproducte.

Um aus dem auf die eine oder andere Art gewonnenen Destillate reines Aceton zu erhalten, wird dasselbe zunächst durch ein nasses Filter von dem darauf schwimmenden Brandöl befreit. Den Rest derselben, welcher aufgelöst ist, sucht man zu entfernen, indem man die Flüssigkeit wiederholt mit einem fetten Oele schüttelt, worin das brenzliche Oel sich auflöst. Sie wird dann zur Entfernung der Essigsäure mit Kalkhydrat vermischt, und im Wasserbade destillirt, indem man die Destillation unterbricht, wenn etwa  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit übergegangen sind. Man destillirt sie dann für sich oder in Vermischung mit Wasser wiederholt im Wasserbade, bis auf dem dabei zurückbleibenden Wasser keine Spur von brenzlichem Oel mehr schwimmt. Durch Behandlung mit Chlorcalcium und Destillation über demselben wird endlich dem so gereinigten Aceton das beigemischte Wasser entzogen.

Das Aceton ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von brennendem Geschmack und starkem eigenthümlichen Geruch, der dem des Essigäthers entfernt ähnlich ist. Bei  $18^{\circ}$  hat es ein spec. Gewicht von 0,7921. Mit Wasser, Alkohol und Holzgeist lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Durch Chlorcalcium und Kalihydrat, die sich in Aceton nicht auflösen, wird es aus seiner Mischung mit Wasser abgeschieden. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es bei  $55,06^{\circ}$  und verwandelt sich in ein Gas von 2,006 spec. Gewicht (Dumas). Durch eine stark glühende Röhre geleitet, zersetzt sich dasselbe in brenzliche Oele, Wasser, Gasarten und Kohle. Versuche von Heintz machen es wahrscheinlich, dass das Aceton hierbei zunächst in Wasser und Mesityloxyd (s. u.) zerfällt, und dass erst durch weitere Zersetzung des letzteren die übrigen Producte entstehen. Heintz unterwarf nämlich das bei der Darstellung des Acetons aus Bleizucker und Kalk gebildete brenzliche Oel einer fractionirten Destillation, bei welcher dasselbe anfangs einen Siedepunkt von  $120^{\circ}$  zeigte, der später auf  $300^{\circ}$  stieg. Die ersten Portionen des Destillats waren farblos, und besaßen nach der Analyse die Zusammensetzung des Mesityloxyds. Das später übergehende Destillat war braun und theerartig, und hatte ebenfalls nicht die Zusammensetzung, die Kane dem sogenannten Dumasin beilegt.

An der Luft erleidet reines Aceton keine Veränderung. Bei Behandlung mit saurem chromsauren Kali bildet es Essigsäure und Kohlensäure. Uebermangansaures Kali erzeugt aus ihm eine eigenthümliche nicht näher untersuchte Säure. In Dampfform über erhitztes Kalihydrat geleitet, zersetzt es sich unter Bildung von Kohlensäure und Sumpfgas. Beim Erwärmen mit unterchlorigsaurer Kalkerde wird es unter Bildung von Kohlensäure und Formylchlorid zersetzt. Durch wässrige Kalilösung erleidet das Aceton keine Veränderung. Bringt man es aber mit pulverförmigem Kalihydrat in Berührung, so nimmt die Mischung unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald eine dunkelbraune Farbe an. Das Aceton zersetzt sich hierbei nach Löwig und Weidmann in Xylitol und Xylitharz, die auf Zusatz von Wasser sich ausscheiden, in Essigsäure und einen flüchtigen Körper, der nach der Formel  $C_5H_{18}O_4$  (?) zusammengesetzt ist. Kalium, wenn man dasselbe in kleinen Portionen und unter Abkühlung der Flüssigkeit, so dass keine Entzündung eintritt, mit Aceton in Berührung bringt, soll dieselben Producte erzeugen. Ist das Aceton im Moment

seiner Bildung mit arseniger Säure in Berührung, so zersetzt es sich mit derselben in Kakodyloxyd (s. d. Art.) und Kohlensäure. Durch Einwirkung von Phosphor auf Aceton entstehen nach Zeise die Acephossäure, Acephossensäure und Phosphacetsäure, die im Art. Phosphacetsäure beschrieben werden; über Akcethin, Elathin, Melathin, Thakceton und Therythrin, Verbindungen, welche nach Zeise durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefel auf Aceton entstehen, s. d. Art. Therythrin. Ueber Acechlorplatin und andere durch Behandlung des Acetons mit Chlorplatin entstehende Körper, s. d. Art. Mesityloxyd-Platinchlorür.

Nach der Untersuchung von Kane zeigt das Aceton in seinem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Alkohol, was Kane veranlasst hat, seine Zusammensetzung als der des Alkohols entsprechend anzusehen. Er nimmt das Doppelte der oben angegebenen Formel,  $C_6H_{12}O_2$ , als Ausdruck für die Zusammensetzung des Acetons an, indem er dasselbe als das Hydrat eines eigenthümlichen organischen Oxyds, als  $C_6H_{10}O + H_2O$ , betrachtet. Dieses Oxyd erhielt von ihm den Namen Mesityloxyd, Berzelius nannte es Oenyloxyd; das hypothetische Radical  $C_6H_{10}$  wurde Mesityl oder Oenyl genannt, und das Aceton erhielt hiernach auch die Namen Mesitic-Alkohol, Mesityl- oder Oenyloxydhydrat. Das Verhalten des Acetons, welches zu dieser Betrachtungsweise Veranlassung gab, soll, so weit es durch Kane's Untersuchung, die übrigens in jeder Hinsicht der Wiederholung und Ergänzung bedarf, ermittelt wurde, hier in der Kürze angegeben werden, während in Bezug auf die einzelnen von Kane beschriebenen Körper auf die betreffenden Artikel verwiesen wird. Es scheint aus demselben jedoch hervorzugehen, dass diese Betrachtungsweise der chemischen Constitution des Acetons nicht entspricht, und letzteres nicht in die Reihe der Alkoholarten gehört. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorsuperchlorid auf Aceton entsteht aus demselben ein Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}Cl_2$ , das Mesitylchlorür; durch Behandlung mit Jod und Phosphor bildet sich eine entsprechende Jodverbindung. Wird das Mesitylchlorür mit Kali behandelt, so bildet es Chlorkalium und Mesityloxyd,  $C_6H_{10}O$ , ein Körper, der mit Metaceton gleich zusammengesetzt ist; dabei entsteht nicht wieder Aceton, wie es nach der angenommenen Betrachtungsweise geschehen müsste. Durch concentrirte Schwefelsäure werden dem Aceton die Elemente von 1 At. Wasser entzogen, und Mesityloxyd gebildet; dieses lässt sich aber nicht, wie eine Aetherart, aus der Flüssigkeit isoliren, es bildet vielmehr mit der Schwefelsäure zwei gepaarte Säuren, die Mesityloxyd-Schwefelsäure,  $C_6H_{10}O, SO_3$ , und die Mesityloxyd-Doppelschwefelsäure,  $C_6H_{10}O, 2SO_3$ . Die erstere dieser Säuren verbindet sich mit 1 At., die andere mit 2 At. Basis. Die Schwefelsäure behält also ihre Sättigungs-Capacität unverändert bei, und das Mesityloxyd erscheint in diesen Salzen nicht als Basis, wie der Aether in den Salzen der Aetherschwefelsäure, sondern als Paarling. Auch lässt sich das Aceton daraus nicht wieder darstellen. Durch Einwirkung von Phosphorsäure oder von Jod und Phosphor auf Aceton glaubt Kane ähnliche gepaarte Säuren von Phosphorsäure oder unterphosphoriger Säure dargestellt zu haben (s. Mesityloxyd-Phosphorsäure). Wird Aceton mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, so werden ihm die Bestandtheile



von 2 At. Wasser entzogen, und es entsteht neben Essigsäure, schwerflüchtige Säure und anderen Producten das Mesitylen  $C_6H_8$  (?), von Berzelius Oenol genannt, aus welchem durch Behandlung mit Chlor ein Körper  $C_6H_6Cl_2$  gebildet wird, den Kane Pteylechlorür genannt hat. Durch concentrirte Salpetersäure, welche auf Aceton eine lebhaft, oft von einer heftigen Explosion begleitete Wirkung ausübt, werden aus demselben zwei Körper gebildet, von denen nach Kane's Vermuthung der eine salpétrigsaures Pteyleoxyd,  $C_6H_6O + N_2O_3$ , der andere die dem Aldehyd der Alkoholreihe entsprechende Verbindung  $C_6H_8O_2$  ist (s. Mesityl-Aldehyd). Wird das Aceton mit Chlorgas behandelt, so werden in ihm 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt, und das sogenannte Mesityl-Chloral,  $C_6H_8Cl_4O_2$ , gebildet, aus welchem durch Alkalien eine eigenthümliche Säure, die Pteylelsäure, erzeugt wird. Schn.

Essiglampe s. Essigsäure.

Essigmutter s. Essigfabrikation.

Essignaphta s. Essigäther.

Essigsalz s. Essigfabrikation.

Essigsäure, Acetylsäure, *Acidum aceticum*, *Acide acetique*.

Formel:  $C_4H_6O_3$ . Zeichen  $\overline{Ac}$  oder  $\overline{A}$ . Außer Verbindung mit Basen ist sie nur im wasserhaltigen Zustande bekannt.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

4 At. Kohlenstoff . . .	300,48	. . .	47,10
6 „ Wasserstoff . . .	37,44	. . .	5,87
3 „ Sauerstoff . . .	300,00	. . .	47,03

1 At. wasserfreie Essigsäure 637,92 . . . 100,00

Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure:

1 At. Essigsäure . . .	637,92	. . .	85,01
1 At. Wasser . . .	112,48	. . .	14,99

1 At. wasserhaltg. Essigsäure 750,40 . . . 100,00

In Dampfform hat die wasserfreie Essigsäure, wie aus dem specifischen Gewichte der Dämpfe ihrer Verbindungen, z. B. des Essigäthers, folgt, ein specifisches Gewicht von 3,525, wonach sie besteht aus 4 Vol. Kohlenstoffgas, 6 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Sauerstoffgas, condensirt zu 2 Vol. Der Dampf der wasserhaltigen Säure enthält in 1 Vol.

$\frac{2}{3}$  Vol. Essigsäuredampf = 2,350 oder  $\frac{1}{2}$  Vol. Essigsäuredampf = 1,762  
 $\frac{2}{3}$  Vol. Wasserdampf = 0,414 oder  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasserdampf = 0,311

1 Vol. dampfförmiges

Essigsäurehydrat = 2,764 oder . . . . . = 2,073

Nach den Versuchen von Dumas, Bineau und Cahours ist das specifische Gewicht des Dampfes der wasserhaltigen Essigsäure, wenn man dasselbe bei Temperaturen von 145° bis 155° bestimmt, = 2,74 bis 2,86, also dem ersteren Condensations-Verhältniss entsprechend. Geschieht dagegen die Bestimmung der Dampfdichte bei 219° bis 231°. so findet man dieselbe nach Cahours = 2,12 bis 2,17, also mit dem letzteren Condensations-Verhältniss übereinstimmend. Im dampfförmigen Essigsäurehydrat sind hiernach Essigsäure- und Wasserdampf ohne

Condensation mit einander verbunden; bei Temperaturen, die dem Siedepunkte der wasserhaltigen Essigsäure nahe liegen, besitzt dasselbe indess eine größere Dichtigkeit, von welcher — durch bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Dichtigkeits-Bestimmungen — wohl noch zu ermitteln ist, ob ihre Uebereinstimmung mit dem Condensations-Verhältniss von 4 : 3 zufällig ist oder nicht.

Die Essigsäure, im Gemenge mit vielem Wasser und verschiedenen anderen Substanzen, als Essig (s. d. Art. Essigfabrikation), seit den ältesten Zeiten bekannt, wurde in reinerer Form von Stahl und Westendorf, und als reines Hydrat von Lowitz 1793 zuerst dargestellt. Nach älteren Angaben (von Vauquelin, Hermbstädt u. A.) ist sie im Saft vieler Pflanzen, namentlich der Bäume (Esche, Eiche, Buche) aufgelöst enthalten, theils frei, theils in Verbindung mit Basen. Wenn gleich anzunehmen ist, dass sie hier, wie in den thierischen Flüssigkeiten, in denen man sie gefunden haben will, in vielen Fällen erst durch Zersetzung anderer Körper entstand, oder mit anderen Säuren verwechselt wurde, so scheinen doch neuere Versuche, z. B. die von v. Monro, nach denen die Rinde von *Viburnum Opulus* durch Destillation mit schwefelsäurehaltigem Wasser Essigsäure giebt, zu beweisen, dass sie in der That auch als Bestandtheil des lebenden Organismus vorkommt. Die gewöhnliche Art ihrer Entstehung ist indess die Zersetzung anderer organischer Körper, wobei sie unter sehr verschiedenartigen Umständen sich bildet. Die wichtigsten derselben, so weit man sie überhaupt kennt, sind folgende: 1) die trockene Destillation oder die Zersetzung organischer Körper in höherer Temperatur, wobei neben anderen Körpern sehr häufig Essigsäure als flüchtiges Zersetzungsproduct erhalten wird. In vorzüglich großer Menge entsteht sie auf diese Art aus Holz, Zucker, Gummi und anderen ähnlich zusammengesetzten Substanzen (s. d. Art. Holzeßig).

2) Einwirkung oxydirender Substanzen auf organische Körper, mit oder ohne Gegenwart einer Basis. Als Product derselben bildet sich, neben Ameisensäure, Oxalsäure, Kohlensäure und mancherlei anderen eigenthümlichen Verbindungen, sehr häufig Essigsäure. So entsteht sie aus vielen organischen Körpern durch Behandlung mit Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, concentrirter Schwefelsäure oder Superoxyden. Aus Alkohol, Aether und den Aether-Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Chlor oder anderen Salzbildern mannichfache Producte, aus denen durch Sauerstoff, Wasser, Alkalien etc. Essigsäure erzeugt wird (siehe Seite 180). Durch Behandlung mit heißem Kalikalk entsteht aus Alkohol unter Entwicklung von Wasserstoffgas essigsäures Kali. Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure geben durch Erhitzen mit Kalihydrat essigsäures und oxalsaures Kali; Rohrzucker wird durch Kochen mit concentrirter Kalilösung unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Metacetonsäure zersetzt u. s. w.

3) Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft durch organische Körper (sogenannte Verwesung). Auf diese Weise entsteht die Essigsäure z. B. aus der salicyligen Säure; setzt man dieselbe bei Gegenwart eines Alkali's der Luft aus, so verwandelt sie sich nach P i r i a unter Sauerstoffaufnahme in Essigsäure und Melansäure. Die wichtigste hierher gehörende Entstehungsart der Essigsäure, weil sie das gewöhnliche Mittel zur Erzeugung dieser Säure bildet, ist indess die aus Alkohol. Wird

eine Flüssigkeit, welche Alkohol enthält, unter gewissen Umständen dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so werden dem Alkohol  $= C_4H_{12}O_2$ , 2 Aeq. Wasserstoff entzogen, welche mit dem Sauerstoff der Luft Wasser bilden; aus dem Alkohol entsteht dadurch ein neuer Körper, das Aldehyd  $= C_4H_8O_2$  (s. d. Art.), welcher indess bei genügendem Luftzutritt sogleich noch 2 Aeq. Sauerstoff aufnimmt und dadurch in wasserhaltige Essigsäure  $= C_4H_6O_3 + H_2O$  oder  $C_4H_8O_4$  übergeht, so dass demnach aus 1 At. Alkohol 3 At. Wasser und 1 At. wasserfreie Essigsäure gebildet werden. Diese Umwandlung, deren vollständige Kenntniss man J. L. verdankt, erleidet der Alkohol jedoch nicht, wenn er in reinem Zustande oder in bloßer Vermischung mit Wasser der Luft ausgesetzt wird; er bedarf dazu vielmehr noch der Gegenwart eines andern Körpers, welcher sie vermittelt. Bei der Erzeugung der Essigsäure, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, der sogenannten Essiggährung, ist dieser Körper eine organische Materie, eine Art von Ferment, welche im Verein mit einer angemessenen Temperatur und einer gewissen Verdünnung mit Wasser durch eine noch nicht genügend erklärbare Wirkung den Alkohol zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft disponirt. Die hierbei in Betracht kommenden Umstände sind in dem Art. Essigfabrikation näher angegeben. Nach der Entdeckung von Döbereiner besitzt außerdem das fein zertheilte metallische Platin, namentlich als sogenannter Platinmohr oder Platinschwarz, — aus schwefelsaurem Platinoxid oder (nach J. L.) aus einer alkalischen Lösung von Platinchlorür durch Reduction mit Alkohol abgeschieden (s. d. Art. Platin) — die Eigenschaft, die Oxydation des Alkohols an der Luft und seine Verwandlung in Essigsäure zu vermitteln, und die Wirkung scheint in diesem Fall darin zu bestehen, dass das Platin in Berührung mit Sauerstoff und Alkoholdämpfen beide absorbiert und verdichtet und dadurch zur gegenseitigen Einwirkung befähigt. Um durch Platinschwarz — in der sogenannten Döbereiner'schen Essiglampe — im Kleinen Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, befeuchtet man dasselbe mit etwas Wasser, damit es in der Alkohol-Atmosphäre nicht in's Glühen komme, und dadurch eine förmliche Verbrennung des Alkohols zu Kohlensäure und Wasser bedinge, und breitet es als eine  $\frac{1}{2}$  bis 1 Linie dicke Schicht auf mehreren Uhrgläsern aus, die man dann durch Aufhängung an einem Platindraht, oder mittelst eines kleinen Gerüsts über einer flachen gläsernen Schale anbringt, in welche etwas Weingeist gegossen wird. Um die Verdunstung desselben zu befördern, kann man am Rande der Schale etwas Fließpapier anbringen, so dass er von demselben aufgesogen wird und dadurch eine größere Oberfläche erhält. Das Ganze wird dann mit einer geräumigen oben offenen Glasglocke bedeckt und an einem hellen Orte bei  $20^\circ$  bis  $24^\circ$  stehen gelassen. Der aus der Schale aufsteigende Alkoholdampf wird nun in Berührung mit dem Platin durch den Sauerstoff der Luft in Essigsäure verwandelt, welche in Dämpfen von dem Platin aufsteigt, aber an der Wand der Glocke sich condensirt und in Streifen herabfließt, so dass sie, wenn man die Glocke mit ihrem Inhalt in eine größere Schale gestellt hat, in derselben sich ansammelt. Der Process geht so lange fort, bis der Sauerstoff der in der Glocke befindlichen Luft verbraucht ist; man muss dann dieselbe lüften und mit frischer Luft füllen, worauf die Essigsäurebildung fortgeht, so lange noch Weingeist vorhanden ist. Das Product dieser Operation besteht indess nicht blofs aus Essigsäure und Wasser,

sondern enthält zugleich Acetal (s. d. Art.) und in geringerer Menge Aldehyd und Essigäther, kann indess durch Sättigung mit einer Basis und Destillation von diesen flüchtigen Beimengungen befreit werden. Auch kann durch Herstellung eines stärkeren Luftwechsels, so dass immer überschüssiger Sauerstoff mit den Alkoholdämpfen in Berührung ist, ihre Menge sehr verringert und ihre Bildung vielleicht fast ganz gehindert werden.

4) Freiwillige Zersetzung (Fäulniss) organischer Körper? Ob dadurch, unabhängig von dem Zutritte der Luft, auch Essigsäure entstehen könne, wie es mit Buttersäure der Fall ist, dürfte wohl noch als zweifelhaft angesehen werden. Aus feuchten und mit heftigen Theilen vermischem weinsäuren Kalk entsteht durch freiwillige Zersetzung der Weinsäure eine flüchtige Säure, die Nöllner, welcher sie entdeckte, Pseudoessigsäure nannte, die aber nach Berzelius ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure, nach Nicles dagegen in gewissen Fällen eine eigenthümliche Säure ist (Centr. 1846). Essigsäure bildet sich ferner, wie J. L. nachgewiesen hat, bei der Fäulniss des Harns, wahrscheinlich aus dem Farbstoffe desselben; ihre Entstehung scheint aber in diesem Falle durch Luftzutritt bedingt zu seyn.

Aus dem gewöhnlichen Essig kann durch Destillation ziemlich reine Essigsäure dargestellt werden, aber gemischt mit vielem Wasser, welches Gemisch dann destillirter Essig, *Acetum destillatum*, genannt wird. Zur Bereitung desselben kann eine kupferne Destillirblase dienen, welche aber mit Helm und Kühlapparat aus reinem Zinn versehen seyn muss, weil das Kupfer bei Gegenwart von Essigsäuredampf und Luft allmählig sich oxydirt und auflöst. In geringerem Maasse geschieht dies indess auch mit dem Zinn, und nur bei Anwendung eines Helms und Kühlapparates aus Glas, Porzellan oder reinem Silber wird das Destillat ganz metallfrei. Der Essig wird, um das Destillat möglichst frei von brenzlichem Geruche zu erhalten, in der Blase mit  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{15}$  seines Gewichts frisch ausgeglühter, gröblich gepulverter Holzkohle vermischt, und im Anfange langsam erwärmt, weil die Kohlensäure, welche häufig im Essig enthalten ist, leicht ein starkes Schäumen veranlasst. Im Anfange destillirt fast reines Wasser über, gemischt mit etwas Weingeist, wenn der Essig solchen enthielt; erst später wird die weniger flüchtige Essigsäure in Dampf verwandelt, und das Destillat wird immer reicher daran, je länger man die Destillation fortsetzt. Das erste Destillat, etwa  $\frac{1}{16}$  des angewandten Essigs, wird daher für sich genommen, bis die Flüssigkeit einen rein sauren Geruch und Geschmack annimmt, von welchem Zeitpunkt an man sie als destillirten Essig sammelt. Indem bei der Destillation der Inhalt der Blase sich concentrirt, und sein Siedepunkt steigt, werden die nicht flüchtigen organischen Stoffe, welche gewöhnlich im Essig enthalten sind, allmählig zersetzt, und bilden flüchtige Producte, die dem Destillat einen brenzlichen Geruch und Geschmack ertheilen. Sobald dies eintritt, kann natürlich durch fortgesetzte Destillation keine reine Essigsäure mehr erhalten werden, obgleich der Rückstand in der Blase noch eine beträchtliche Menge davon enthält. Um diese noch theilweise zu gewinnen, kann man den Inhalt der Blase wieder mit Wasser vermischen und mit Zusatz von etwas frischer Kohle nochmals der Destillation unterwerfen. Der so erhaltene destillirte Essig ist eine farblose klare Flüssigkeit von geringerem Säuregehalt, als der angewandte rohe Essig. Gewöhnlich hat er 1,01 bis 1,015 specif. Gew. Um ihn zu concentriren,

wandte man früher das Mittel an, ihn einer starken Kälte auszusetzen, wobei ein Theil des Wassers erstarret, während die Essigsäure, mit einer geringeren Menge Wasser gemischt, flüssig bleibt. Auch durch Destillation mit Kohle kann er verstärkt werden. Die Kohle übt auf die Essigsäure, wie auf andere Stoffe, eine gewisse Anziehung aus, und erschwert dadurch das Verdampfen derselben, so dass verdünnte Essigsäure, mit einer verhältnissmäßig grossen Menge Kohle gemischt, bei der Destillation im Anfange fast reines Wasser, später dagegen eine stärkere Säure giebt, die durch wiederholte Destillation über Kohle wieder einen Antheil Wasser verliert, und durch öftere Wiederholung dieser Operation nach Lowitz so weit verstärkt werden kann, dass sie durch Abkühlung krystallisirtes Essigsäurehydrat giebt.

Das beste Mittel, reines Essigsäurehydrat oder eine concentrirte Essigsäure darzustellen, ist indess die Zersetzung eines essigsauren Salzes. Früher benutzte man dazu das essigsaure Kupferoxyd (Grünspan), und zersetzte dasselbe durch trockene Destillation. Man erhielt dadurch den sogenannten Kupferspiritus, eine Flüssigkeit, die neben ziemlich concentrirter Essigsäure eine beträchtliche Menge Aceton (s. Essiggeist) und brenzliche Producte enthält. Gegenwärtig wird die Essigsäure nur auf die Weise dargestellt, dass man ein essigsaures Salz durch einestärkere Säure zersetzt. Das dazu nöthige Salz wird entweder durch Neutralisiren des destillirten Essigs mit kohlen saurem Kali oder Natron und Abdampfen dargestellt, oder man verwendet zur Bereitung der Essigsäure das essigsaure Bleioxyd (Bleizucker) oder essigsaure Natron, Salze, die im Grossen fabrikmässig gewonnen werden (s. d. Art. Essigsaures Bleioxyd und Holzessig).

Um aus Bleizucker Essigsäurehydrat darzustellen, wird derselbe zunächst von seinem Krystallwasser befreit, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man ihn, zu feinem Pulver zerrieben, an einem warmen Orte oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure einige Zeit liegen lässt, so dass er den grössten Theil des Wassers verliert, und beim Erwärmen nicht mehr durch den Wassergehalt flüssig wird, worauf man ihn einige Zeit auf 100° bis 150° erwärmt, bis er nicht mehr an Gewicht verliert. Statt dessen kann man ihn auch durch vorsichtiges Erhitzen in einer Porzellanschale von seinem Krystallwasser befreien, indem man ihn beständig umrührt, und die Erhitzung fortsetzt, bis die anfangs durch das Krystallwasser flüssig gewordene Masse sich in ein staubig trockenes Pulver verwandelt hat. Dabei ist indess zu beachten, dass die Temperatur nicht zu hoch steige, weil in stärkerer Hitze (bei ungefähr 280°) der Bleizucker in basisch essigsaures Bleioxyd, Aceton und Kohlensäure zersetzt wird (vergl. Seite 1019). Das entwässerte Salz wird hierauf in eine Retorte gebracht und mit  $\frac{3}{10}$  seines Gewichtes Schwefelsäurehydrat, die vorher durch Kochen von beigemengtem Wasser und salpetriger Säure befreit wurde, übergossen. Die Säure wird zweckmässig vorher abgekühlt, weil sie in Berührung mit dem Bleizucker leicht eine beträchtliche Temperaturerhöhung hervorbringt, die nicht nur die frei gewordene Essigsäure sogleich theilweise in Dampf verwandelt, sondern auch bewirkt, dass ein Theil derselben sich mit der Schwefelsäure zersetzt, unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und schwefliger Säure, die sich dem Destillat beimischen. Nach dem Zusatz der Säure lässt man den Apparat mit angelegter Vorlage einige Zeit stehen, damit sie Zeit habe, sich mit dem Bleizucker gleichförmig zu mischen, worauf die Essigsäure, die nun auch we-

niger mit freier Schwefelsäure in Berührung kommt, abdestillirt wird. Von schwefliger Säure, wenn sie diese dennoch enthält, muss sie dann befreit werden durch Schütteln mit Bleisuperoxyd, welches sich dann mit der schwefligen Säure in weißes schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Man setzt von demselben so lange hinzu, bis es beim Schütteln mit der Flüssigkeit seine Farbe nicht mehr ändert, lässt dann das Pulver sich absetzen, und reinigt die Essigsäure durch nochmalige Destillation. Sie ist gewöhnlich, selbst wenn der Bleizucker und die Schwefelsäure möglichst vollständig entwässert wurden, nicht reines Hydrat, sondern besitzt einen grösseren Wassergehalt, weil durch die Zersetzung der Schwefelsäure aus ihren Bestandtheilen fast immer eine gewisse Menge Wasser gebildet wird. Man kann indess aus ihr das Essigsäurehydrat abscheiden, indem man die letzten zwei Drittheile des Destillats, welche daran verhältnissmäßig reicher sind, als das erste, von diesem absondert, und in einem verschlossenen Gefässe einer Temperatur von 4° bis 5° aussetzt. Das Essigsäurehydrat wird dadurch zum Erstarren gebracht, und scheidet sich in Krystallen aus, während eine mehr wässrige Säure darüber flüssig bleibt, die man von den Krystallen abgießt. Durch Schmelzen und nochmalige Krystallisation kann das Hydrat noch vollständiger von beigemengtem Wasser befreit werden.

Die Beimischung des Wassers kann nach Mitscherlich vermieden und unmittelbar durch Destillation aus dem Bleizucker reines Essigsäurehydrat erhalten werden, wenn man zur Zersetzung desselben statt Schwefelsäure zweifach-schwefelsaures Kali ( $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3$ ) anwendet, indem die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf die Essigsäure in diesem Fall nicht stattfindet. Das zweifach-schwefelsaure Kali — erhalten durch Vermischen von 100 Thln. schwefelsauren Kalis mit 56 Thln. englischer Schwefelsäure, und Erhitzen des Gemisches bis zum Schmelzen des gebildeten Salzes, so lange noch in der flüssigen Masse durch das Entweichen des dem Schwefelsäurehydrat beigemengten Wassers ein Sieden stattfindet — wird zu diesem Zweck fein gepulvert und dann mit einer gleichen Gewichtsmenge entwässerten Bleizuckers innig gemengt, indem man dabei für die Abhaltung aller Feuchtigkeit Sorge trägt. Das Gemenge wird dann sogleich in eine Retorte gebracht und der Destillation unterworfen. Die Hälfte der Säure des Kalisalzes verbindet sich dabei mit dem Bleioxyd, und giebt ihr Hydratwasser an die Essigsäure ab, so dass ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Bleioxyd in der Retorte zurückbleibt.

Aus dem essigsäuren Natron wird die Säure durch Destillation mit Schwefelsäure auf dieselbe Weise wie aus Bleizucker dargestellt. Soll sie möglichst wenig Wasser enthalten, so muss das Salz zuvor entwässert werden, was dadurch geschieht, dass man es erhitzt, bis es sich im Krystallwasser aufgelöst hat, und dann unter Umrühren so lange in dieser Temperatur erhält, bis es staubig trocken geworden ist. Zur Zersetzung nimmt man auf 1 Aeq. essigsäures Natron (= 1 Thl. des wasserfreien oder 1,65 Thle. des krystallisirten Salzes) 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat (= 1,18 Thle. concentrirter Schwefelsäure), so dass zweifach-schwefelsaures Natron als Rückstand bleibt. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure findet dieselbe starke Erwärmung und partielle Zersetzung der Essigsäure Statt, wie sie oben angegeben wurde. Zur Darstellung einer verdünnteren Essigsäure ist es daher zweckmäßig, die Schwefelsäure vorher mit einer angemessenen Menge

Wasser zu vermischen. (Die fabrikmässige Darstellung siehe im Artikel: *Holzessig*.)

Ein interessantes Verfahren, reines Essigsäurehydrat darzustellen, hat *Melsens* angegeben. Man nimmt zweifach-essigsäures Kali ( $\text{KO}, \overline{\text{Ac}} + \text{H}_2\text{O}, \overline{\text{Ac}}$ ) und setzt dasselbe, nachdem es durch Trocknen bei  $120^\circ$  von seinem Krystallwasser befreit worden, in einem Destillirapparate einer über  $200^\circ$  liegenden Temperatur aus. Es zersetzt sich dabei in reines Essigsäurehydrat, welches überdestillirt und in der Vorlage krystallisirt, und in neutrales essigsäures Kali. Bei  $300^\circ$  fängt letzteres ebenfalls an, sich zu zersetzen, weshalb die Temperatur nicht so weit gesteigert werden darf. Eine verdünnte Essigsäure kann auch durch Destillation mit neutralem essigsäuren Kali concentrirt werden, indem im Anfange fast reines Wasser überdestillirt, bis das Salz trocken geworden ist, worauf es bei stärkerem Erhitzen die Essigsäure als reines Hydrat, oder mit dem Krystallwasser des Salzes gemischt, wieder abgibt.

Die wasserhaltige Essigsäure oder das Essigsäurehydrat ist eine farblose, klare Flüssigkeit von starkem, angenehm saurem Geruche. Auf die Haut wirkt sie ätzend, ähnlich wie die Ameisensäure. Bringt man sie auf eine empfindliche Stelle derselben, so erzeugt sie weisse Blasen, die später in schmerzhaft, langsam heilende Wunden übergehen. Ihr Geschmack ist brennend und äußerst sauer. Bei einer Temperatur von  $16^\circ$  bis  $17^\circ$  — nach anderen Angaben erst bei  $4^\circ$  bis  $5^\circ$  — wird sie starr und verwandelt sich in grobe farblose, blätterige Krystalle von noch nicht genau bestimmter Form, die bei grösserer Wärme wieder flüssig werden. Sie siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei  $120^\circ$  und verwandelt sich in ein farbloses Gas von oben angegebener Dichtigkeit, welches an der Luft gleich Alkoholdampf mit blauer Flamme brennen kann. Mit Wasser, Alkohol, Aether und vielen ätherischen Oelen ist die concentrirte Essigsäure in allen Verhältnissen mischbar. Sie ist ein Auflösungsmittel für Camphor, viele Harze und mancherlei andere organische Körper. Ohne Vermischung mit Wasser zeigt sie nach *Pelouze* ein auffallend indifferentes Verhalten. Sie röthet trockenes Lackmuspapier nicht, und entwickelt aus Kreide keine Kohlensäure, während reine Kalkerde sich sogleich in ihr auflöst. Die kohlen-sauren Salze von Kali, Natron und Bleioxyd zersetzt sie nur langsam und gar nicht, wenn man sie mit dem mehrfachen Volum wasserfreien Alkohols gemischt hat. Setzt man ein solches Gemisch zu einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali, so wird dasselbe ohne Entwicklung von Kohlensäure niedergeschlagen.

Die concentrirte Essigsäure hat grobe Neigung, noch mehr Wasser aufzunehmen. Lässt man sie in offenen Gefässen der Luft ausgesetzt stehen, so condensirt sie den Wasserdampf derselben zu Wasser, und verbindet sich damit, so dass ihre Concentration immer geringer wird. Mischt man sie mit Wasser, so findet Erwärmung Statt. Sie bildet dabei mit einer gewissen Menge Wasser chemische Verbindungen, die mehr als 1 Atom Wasser enthalten, wie aus der eigenthümlichen Aenderung des specifischen Gewichtes hervorgeht, welche sie beim Vermischen mit Wasser erleidet. Während nämlich das Essigsäurehydrat, welches in 110 Thln. 93,5 Thle. Essigsäure und 16,5 Thle.

Wasser enthält, ein spec. Gew. von 1,063 besitzt, hat nach den Versuchen von Mollerat ein Gemisch aus:

110 Thln. Essigsäurehydrat und 10 Thln. Wasser ein spec. Gew. von 1,0742	
110	» » » » 22,5 » » » » » 1,0770
110	» » » » 32,5 » » » » » 1,0791
110	» » » » 43,0 » » » » » 1,0763
110	» » » » 55,0 » » » » » 1,0742
110	» » » » 66,5 » » » » » 1,0728
110	» » » » 97,5 » » » » » 1,0658
110	» » » » 108,5 » » » » » 1,0637
110	» » » » 118,2 » » » » » 1,0630

Beim Vermischen des Essigsäurehydrats mit Wasser findet hiernach im Anfange eine Verdichtung Statt, bis das Verhältniss von 32,5 Thln. Wasser zu 110 Thln. Essigsäurehydrat, welches dem Verhältniss von 2 At. des ersteren auf 1 At. des letzteren, oder dem von 3 At. Wasser auf 1 At. Essigsäure entspricht, erreicht ist, bei welchem das Maximum der Verdichtung eintritt; fügt man noch mehr Wasser hinzu, so nimmt das spec. Gewicht der Mischung wieder ab, so dass ein Gemisch von 110 Thln. Essigsäurehydrat und 118,2 Thln. Wasser, welches nahezu 8 At. Wasser auf 1 At. Essigsäure enthält, dasselbe spec. Gewicht besitzt wie das Essigsäurehydrat. Es ist hiernach anzunehmen, dass die Essigsäure noch 2 At. Wasser aufnehmen und damit ein zweites Hydrat bilden kann, welches aus 1 At. Säure und 3 At. Wasser besteht, und unter den Verbindungen der Essigsäure mit Wasser die grösste Dichtigkeit besitzt. In starrem Zustande ist dasselbe bis jetzt nicht bekannt; es siedet bei 104°, zersetzt sich aber dabei wahrscheinlich in das erste Hydrat und in Wasser. Eine Essigsäure mit größerem Wassergehalt ist als ein Gemisch dieses Hydrats mit Wasser, eine solche mit geringerem Wassergehalt vielleicht als ein Gemisch dieses Hydrats mit dem ersten Hydrat anzusehen. Nach Berzelius scheint indess auch eine Verbindung von 1 At. Essigsäure mit 2 At. Wasser zu existiren. Diese wird erhalten, wenn man eine concentrirte Essigsäure, die nicht eher als unter 0° erstarrt, bis — 4° abkühlt, und, wenn bei dieser Temperatur die Krystallisation beendigt ist, das Flüssige abgießt, wobei die Temperatur sich nicht erhöhen darf. Die abgegossene Flüssigkeit enthält dann 26,07 Proc. Wasser, krystallisirt nicht, und hat ein spec. Gewicht = 1,075. Der erstarrte Antheil würde hiernach, wenn die angewandte Essigsäure mehr als 2 At. Wasser enthielt, aus Eis, bei geringerem Wassergehalt dagegen aus dem Hydrat mit 1 At. Wasser bestehen.

Die Essigsäure ist nicht leicht zersetzbar. Leitet man sie in Dampf- form durch ein schwach glühendes Rohr, so zerlegt sie sich in Wasser, Kohlensäure und Aceton (s. Essiggeist), welches in stärkerer Hitze unter Abscheidung von Kohle in andere Verbindungen zerfällt. Kräftig einwirkende Oxydationsmittel verwandeln die Essigsäure in Ameisensäure. Sie reducirt Goldoxyd, aber nicht die Oxide von Silber und Quecksilber. Ihre Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure wurde bereits angeführt. Durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure bildet sie eine gepaarte Säure (s. Essigschwefelsäure). Sie absorbirt nach Reinsch das Stickoxydgas, und bildet damit unter gewissen Umständen eine tief blau gefärbte Flüssigkeit oder blaue Krystalle. Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht verwandelt sie sich in Chloressigsäure (s. d. Art. Chloracetylsäure S. 177). Lässt man aber



trockenes Chlorgas im Schatten auf Essigsäurehydrat wirken, so wird nach Leblanc in demselben blofs 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt und eine Säure von der Zusammensetzung  $C_4H_3Cl_2O_3$  gebildet. Man erhält dieselbe in Verbindung mit Silberoxyd, indem man nach beendeter Einwirkung des Chlors, die selbst bei  $100^\circ$  sehr langsam erfolgt, die Flüssigkeit durch Kohlensäuregas von Chlor- und Salzsäuregas befreit, dann mit Silberoxyd sättigt und im Vacuo abdampft. Dabei krystallisirt zuerst essigsäures Silberoxyd, dann aber ein anderes Salz in glänzenden weissen Schuppen, die in Wasser sich leicht lösen, und am Licht sich rasch verändern. Dasselbe ist nach der Formel  $C_4H_4Cl_2O_3 + AgO$  zusammengesetzt.

*Schn.*

**Essigsäure Salze.** Die Essigsäure gehört zu den stärksten Säuren, obschon sie in Affinität zu den Basen der Ameisensäure nachsteht. Eisen und die anderen wasserzersetzenden Metalle werden von der verdünnten Säure unter Entwicklung von Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wenn man sie im metallischen Zustande oder als Schwefelverbindung mit ihr in Berührung bringt. Kupfer, Blei und andere Metalle von ähnlichem Verhalten oxydiren sich und verwandeln sich in essigsäure Salze, wenn sie bei Gegenwart von wässerigen Essigsäure-Dämpfen der Einwirkung der Luft ausgesetzt sind. Gefäße, welche aus diesen Metallen bestehen, werden daher von einer Flüssigkeit, die freie Essigsäure enthält, so lange nicht merklich angegriffen, als sie lebhaft kocht und die Luft durch die dabei gebildeten Dämpfe von der Gefäßwand abgehalten wird. Erst beim Erkalten, oder wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in dem Gefäße stehen lässt, findet, wenn dabei die Luft Zutreten kann, allmälige Oxydation und Auflösung des Metalls statt. Man stellt die meisten essigsäuren Salze dar, entweder indem man das Oxyd oder kohlensäure Salz des betreffenden Metalls in der verdünnten Säure auflöst oder indem man das schwefelsäure Salz derselben mit essigsäurem Bleioxyd zersetzt. Die neutralen sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoffgehalt der in ihnen enthaltenen Säure dreimal so groß ist, als der der Basis. Die Mehrzahl von ihnen ist krystallisirbar, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser. Mit Ausnahme des Silberoxyd- und des Quecksilberoxydulsalzes, welche schwer lösliche Niederschläge bilden, sind fast alle leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Von Kali und Ammoniumoxyd, und, weniger unterschieden, vom Zinkoxyd, sind saure Salze bekannt, in denen die Menge der Säure verdoppelt ist. Mehrere Metalloxyde, namentlich die von Blei und Kupfer, bilden mit der Essigsäure eine Reihe basischer Verbindungen, die zum Theil unlöslich oder schwer löslich sind. Mit mancherlei anderen Salzen gehen die essigsäuren Salze Doppelverbindungen ein. In Berührung mit Kohlensäure erleiden manche eine langsame Zersetzung, indem Essigsäure frei wird und entweicht. Auch durch Erwärmen bis zu einem gewissen Grade, oder indem man ihre Auflösung anhaltend kocht, wird aus manchen ein Theil der Säure ausgetrieben, oft unter Bildung eines basischen Salzes. Durch stärkeres Erhitzen werden sie vollständig zersetzt. Als Hauptproducte giebt die Essigsäure hierbei Aceton =  $C_3H_6O$  (s. Essiggeist) und 1 At. Kohlensäure, welche mit der Basis sich verbindet. Je nach der Natur der letzteren ist diese Zersetzungsweise verschiedentlich modificirt.

Bei den essigsäuren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden tritt sie am reinsten auf; das entweichende Aceton ist hier von nur verhältnissmäßig geringen Mengen brenzlicher Oele und gasförmiger Producte begleitet, die unter Abscheidung von Kohle durch Zersetzung des Acetons, oder indem ein Theil der Essigsäure eine andere Zersetzung erleidet, gebildet werden. Die essigsäuren Salze der schwächeren Basen geben dagegen ein Destillat, welches neben mehr oder weniger Aceton und brenzlichem Oel viel unzersetzte Essigsäure enthält, und lassen ein Gemenge von Kohle und Metalloxyd, oder das letztere zum Theil durch die Kohle reducirt, zurück. Wird ein essigsäures Salz mit überschüssigem Kali- oder Barythydrat gemengt, und das Gemenge erhitzt, so zersetzt sich die Essigsäure mit den Elementen von 1 At. Wasser in entweichendes Sumpfgas ( $C_2H_2$ ) und in 2 At. Kohlensäure, die mit dem Kali oder Baryt sich verbindet. Zu grosser Ueberschuss des Hydrats bewirkt die gleichzeitige Entwickelung von Wasserstoffgas.

Die essigsäuren Salze sind leicht zu erkennen durch den charakteristischen Essigsäure-Geruch, den sie entwickeln, wenn man sie trocken oder in concentrirter Auflösung mit Schwefelsäure vermischt. Durch Destillation giebt das Gemisch Essigsäure, die durch ihre Eigenschaft, bei Digestion mit überschüssigem Bleioxyd ein lösliches basisches Bleisalz von alkalischer Reaction zu bilden, noch bestimmter von anderen ähnlichen Säuren unterschieden werden kann. In nicht zu verdünnter Auflösung geben die essigsäuren Salze mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul farblose krystallinische Niederschläge, die beim Kochen sich auflösen und beim Erkalten wieder in deutlichen Krystallen sich ausscheiden. Beim Vermischen ihrer Auflösung mit Eisenchlorid nimmt die Flüssigkeit eine mehr oder weniger tief rubinrothe Farbe an, und lässt, wenn man sie mit vielem Wasser vermischt, und dann zum Kochen erhitzt, basisch essigsäures Eisenoxyd als braunen Niederschlag fallen. Auch die Bildung des Kakodyloxyds beim Erhitzen mit arseniger Säure kann als empfindliches Reagens auf Essigsäure dienen. Die Essigsäure wird zu diesem Zweck, wenn das zu untersuchende Salz nicht schon ein Alkalisalz ist, zunächst an Kali gebunden, indem man entweder die durch Destillation mit Schwefelsäure aus dem Salz abgeschiedene Säure mit Kali neutralisirt, oder — was wahrscheinlich denselben Erfolg hat — das Salz direct mit Kali vermischt, dann in jedem Fall eintrocknet, den trockenen Rückstand mit etwas arseniger Säure vermischt und das Gemisch in einer Glasröhre erhitzt, wobei selbst in sehr geringer Menge vorhandene Essigsäure durch den penetrannten Geruch des Kakodyloxyds sich zu erkennen giebt. Von den Salzen der Ameisensäure unterscheiden sich die essigsäuren Salze durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd, welches sie nicht reduciren, wie es bei ersteren der Fall ist. Sind beide mit einander gemischt, so kann man die Essigsäure nachweisen und von der Ameisensäure trennen, indem man das Salzgemisch mit Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Bleioxyd sättigt und das durch Verdampfen erhaltene Bleisalz mit Weingeist behandelt, welcher das essigsäure Bleioxyd, mit Zurücklassung des ameisensauren, auflöst, worauf in den so getrennten Salzen die Säure leicht nachzuweisen ist.

Essigsäures Aethyloxyd, s. Essigäther.

Essigsäures Ammoniumoxyd, neutrales,  $\overline{\text{Ac}}, \text{N}_2\text{H}_8\text{O}$ . Entsteht in aufgelöster Form, wenn man Ammoniak mit Essigsäure neutralisirt. Durch Abdampfen dieser Auflösung in der Wärme, wobei dieselbe einen ganz eigenthümlichen Geruch entwickelt, lässt es sich nicht im starren Zustande darstellen, weil es theils mit dem Wasser sich verflüchtigt, theils Ammoniak verliert und in saures Salz übergeht. Durch Abdampfen im luftleeren Raume nehen Schwefelsäure giebt die Auflösung nach Thomson säulenförmige Krystalle, welche Lackmus nur schwach röthen, und vielleicht neutrales Salz sind. Man kann es darstellen, indem man das saure Salz im Wasserbade schmilzt, und trockenes Ammoniakgas hineinleitet, bis die Masse starr geworden ist, oder indem man Essigsäurehydrat mit trockenem Ammoniakgas sättigt. Es bildet eine weiße Salzmasse ohne Geruch und von unangenehm, salzig stechendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol. In wässriger Auflösung zersetzt es sich allmählig unter Bildung von kohlen-saurem Ammoniak. Mit verschiedenen Salzen bildet es leicht lösliche Doppelverbindungen, die wenig untersucht sind (vergl. schwefelsaures Bleioxyd). Seine wässrige Lösung löst kohlen-saures und schwefelsaures Bleioxyd in beträchtlicher Menge auf. Auch phosphorsaures und oxalsäures Bleioxyd, und in geringem Grade schwefelsaurer Kalk und Baryt sind darin auflöslich. Die wässrige Auflösung des essigsäuren Ammoniaks wird unter dem Namen *Liquor Ammonii acetici*, *Spiritus Mindereri*, Minderer's Geist, als Arzneimittel angewandt. Saures essigsäures Ammoniumoxyd,  $\overline{\text{Ac}}, \text{N}_2\text{H}_8\text{O} + \overline{\text{Ac}}, \text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Zersetzung des neutralen Salzes in der Wärme. Man kann es auch darstellen, indem man essigsäures Kali mit seiner gleichen Gewichtsmenge Salmiak innig mengt, und das Gemenge destillirt, wobei die Hälfte des Ammoniaks entweicht, und das saure Ammoniaksalz als eine schwere dicke Flüssigkeit überdestillirt, die in der Vorlage zu einer strahlig-krystallinischen farblosen Masse erstarrt. Es schmilzt bei  $76^\circ$  und lässt sich bei  $120^\circ$  unverändert sublimiren. Es reagirt sauer, wird von Wasser und Alkohol sehr leicht aufgelöst, und zerfließt an feuchter Luft. Aus der in der Wärme gesättigten wässrigen Auflösung scheidet es sich beim Erkalten in langen nadelförmigen Krystallen aus.

Essigsäures Antimonoxyd ist leicht auflöslich und lässt sich in Krystallen darstellen.

Essigsaurer Baryt,  $\overline{\text{Ac}}, \text{BaO}$ . Bildet, wenn die Krystallisation bei einer über  $15^\circ$  liegenden Temperatur geschieht, farblose, schiefe, rhomboidische Säulen, die 1 At. Krystallwasser enthalten, und an der Luft verwittern ohne ihre Form zu verlieren. Es reagirt schwach alkalisch und besitzt einen widerlich stechenden Geschmack. Die Krystalle erfordern 1,75 Thle. kalten und 1,03 Thl. siedenden Wassers zur Auflösung. Nach J. L. löst kaltes Wasser mehr davon als warmes. Weingeist löst bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{100}$ , bei Siedhitze  $\frac{1}{67}$  seines Gewichts davon auf. Lässt man das Salz bei einer unter  $15^\circ$  liegenden Temperatur krystallisiren, so bildet es Krystalle von der Form des Bleizuckers, die 3 At. Krystallwasser enthalten und in trockener Luft zerfallen.

Essigsäure Beryllerde,  $\overline{\text{Ac}}_3, \text{G}_2\text{O}_3$ . Nicht krystallisir-

bare gummiähnliche Masse von süßlich herbem Geschmack, leicht löslich in Wasser.

**Essigsäures Bleioxyd, neutrales, Bleizucker,**  $\bar{A}c, PbO + aq$ . Die gewöhnlichen Krystalle dieses Salzes enthalten 3 At. Wasser. Durch Krystallisation aus siedendem Weingeist von 0,833 spec. Gewicht erhält man es wasserfrei in sechsseitigen Tafeln. Ueber die Fabrikation und Eigenschaften dieses Salzes s. im Uebrigen Th. I. S. 846.

**Halb-basisches oder zwei-drittel-essigsäures Bleioxyd,**  $2\bar{A}c + 3PbO$ . Man erhält es aus dem Bleizucker, indem man denselben im entwässerten Zustande so weit, nach Mitscherlich bis etwa  $280^{\circ}$ , erhitzt, bis er schmilzt, und ihn so lange in dieser Temperatur erhält, bis er wieder erstarrt. Dabei wird  $\frac{1}{3}$  der Essigsäure in Kohlensäure und Aceton zersetzt, die entweichen, während eine Verbindung von 2 At. Essigsäure mit 3 At. Bleioxyd zurückbleibt. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst, wobei gewöhnlich etwas kohlen-säures Bleioxyd ungelöst bleibt, und die Lösung zur Syrupdicke abgedampft, oder mit etwas Alkohol vermischt, so krystallisirt das Salz bei ruhigem Stehen in perlmutterglänzenden sechsseitigen Tafeln, die 2 At. Krystallwasser enthalten, wovon sie nach Schindler bei  $90^{\circ}$  die Hälfte verlieren, indem sie dabei anfangs schmelzen, und dann zu einer gummiartigen Masse erstarren, die durch weiteres Erhitzen alles Wasser verliert, und weiß und undurchsichtig wird. Das Salz reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure in kohlen-säures Bleioxyd, neutrales essigsäures Bleioxyd und etwas freie Essigsäure zersetzt. Es ist in weniger als einer gleichen Gewichtsmenge Wasser auflöslich. Auch von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgelöst. Durch Zusatz von Wasser zu dieser Auflösung wird es nach Payen in neutrales und in drittel-essigsäures Salz zersetzt. Es entsteht auch, wenn Bleizucker und fein gepulvertes Bleioxyd im Verhältniss von 2 At. des ersteren ( $= 100$  Thln. des krystallisirten Salzes) auf 1 At. (oder  $29\frac{1}{3}$  Thle.) des letzteren zusammen mit Wasser digerirt werden, wobei das Bleioxyd sich auflöst. Die Flüssigkeit giebt durch Verdampfen die ersterwähnten Krystalle mit 2 At. Wasser. Wird die davon getrennte Mutterlauge wieder abgedampft, so bleibt der noch aufgelöste Antheil als eine zähe durchsichtige Masse zurück, die wohl als ein Gemenge von diesem Salz mit Bleizucker und vielleicht auch den beiden folgenden Salzen anzusehen ist, indem, wenn auch zwischen Bleizucker und Bleioxyd ursprünglich das angegebene Gewichtsverhältniss stattfindet, doch gewöhnlich nicht alles Bleioxyd aufgelöst wird, sondern ein gewisser Antheil desselben in sechstel- (und drittel-?) essigsäures Salz sich verwandelt, welches als weißer Bodensatz größtentheils ungelöst bleibt. Ein solches aufgelöstes Salzgemenge ist auch der als Heilmittel gebrauchte Bleiessig (s. d. Art.).

**Einbasisches oder halb-essigsäures Bleioxyd,**  $\bar{A}c + 2PbO$ . Dieses Salz entsteht aus dem Bleizucker, wenn man denselben, nachdem er bei  $280^{\circ}$  in das vorbergehende Salz sich verwandelt und zu einer porösen Masse wieder erstarrte, vorsichtig noch weiter erhitzt. Das Salz wird dann nochmals weich, entwickelt eine neue Portion Kohlensäure und Aceton, und erstarrt endlich wieder zu

einer weissen festen Masse, die das halb-essigsäure Salz ist, gemengt mit etwas kohlenäurem und zwei-drittel-essigsäurem Bleioxyd. Um es rein zu erhalten, wird die Masse in wenig Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit filtrirt und mit starkem Alkohol vermischt, wodurch das halb-essigsäure Salz grosstentheils ausgeschieden wird, während das zwei-drittel-essigsäure Bleioxyd gelöst bleibt. Es bildet sich auch durch Digestion von 100 Thln. Bleizucker mit 60 Thln. Bleioxyd und 120 Thln. Wasser, die man unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang mit einander in Berührung lässt, bis der Bodensatz eine weisse Farbe angenommen hat. Die durch Absetzen und Decantiren von letzterem getrennte klare Flüssigkeit wird dann mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol gemischt, um das halb-essigsäure Salz auszuscheiden und von dem unveränderten Bleizucker und dem zugleich gebildeten zwei-drittel-essigsäuren Bleioxyd zu trennen. Es bildet dann einen krystallinischen Niederschlag, dessen Abscheidung je nach der Menge des zugesetzten Alkohols kürzere oder längere Zeit dauert. Wasser löst von diesem Salz etwas mehr als die Hälfte seines Gewichts und nimmt dadurch eine alkalische Reaction an. In schwachem Weingeist ist es ebenfalls in ziemlicher Menge auflöslich, Weingeist von 90 Proc. Alkoholgehalt löst davon ungefähr  $\frac{1}{30}$  seines Gewichts, in wasserfreiem Alkohol ist es unauflöslich. Die durch Alkoholzusatz aus der wässrigen Lösung abgeschiedenen Krystalle sind wasserfrei. Durch Verdampfen der wässrigen Lösung, welches in kohlenäurefreier Luft geschehen muss, erhält man dagegen eine krystallinische Salzmasse, welche 2 At. Wasser enthält, und bei 60° bis 70° die Hälfte desselben, durch Erhitzen bis über 100° den ganzen Wassergehalt verliert, indem eine undurchsichtige weisse Masse zurückbleibt (Mitscherlich?, Schindler).

Zweifach-basisches oder drittel-essigsäures Bleioxyd,  $\overline{\text{Ac}} + 3\text{PbO}$ . Bildet sich aus dem neutralen Salz, wenn man seine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung mit  $\frac{1}{5}$  ihres Volums Ammoniak vermischt, und das Gemisch stehen lässt, wobei es sich als krystallinischer, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehender Niederschlag ausscheidet. Statt dessen kann man auch die Auflösung des halb-basischen Salzes oder eine mit Ammoniak (jedoch nicht im Ueberschuss) gemischte Bleizucker-Auflösung mit Alkohol vermischen, wodurch zwei-basisches Salz als weisser käsiger Niederschlag abgeschieden wird. Wird derselbe nach dem Auswaschen in kohlenäurefreier Luft in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit warmem Alkohol vermischt, so erhält man durch Erkalten derselben das Salz in mikroskopischen Krystallen, die 1 At. Wasser enthalten. Es erfordert von kaltem Wasser 18 Thle. zur Lösung. Ueberschüssiges Ammoniak fällt daraus das folgende Salz. Es bildet sich auch durch Digestion von Bleizucker-Auflösung mit Bleioxyd, vorzüglich wenn man die Mischung stark erwärmt, worauf es beim Erkalten oft in beträchtlicher Menge als aufgequollener krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet.

Fünffach-basisches oder sechstel-essigsäures Bleioxyd,  $\overline{\text{Ac}} + 6\text{PbO}$ . Aus diesem Salz besteht der weisse Bodensatz, in welchen bei Digestion von Bleizucker-Auflösung mit Bleioxyd fast immer ein Theil des letzteren sich verwandelt, und es scheint,

dass durch hinreichenden Zusatz von Bleioxyd zuletzt alle Essigsäure in dieses schwer lösliche Salz übergeht. Es entsteht auch, wenn man die Auflösung des vorhergehenden mit Ammoniak vermischt, vielleicht auch, wenn eine Auflösung des halb-basischen oder des neutralen Salzes in überschüssiges Ammoniak gegossen wird. Es bildet einen weissen Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint, und durch Auflösung in kochendem Wasser und Erkalten in atlasglänzenden federähnlichen Krystallen erhalten werden kann, die etwas Wasser enthalten, welches sie im luftverdünnten Raume verlieren.

Essigsäures Ceroxydul (mit Einmischung von essigsaurem Lanthan- und Didymoxyd) ist leicht auflöslich in Wasser und Alkohol, und krystallisirt in feinen Nadeln.

Essigsäures Chromoxyd. Undeutlich krystallinisches auflösliches Salz von grüner Farbe.

Essigsäures Eisenoxydul,  $\bar{A}c, FeO$ . Wird erhalten, indem man Eisen oder Schwefeleisen in Essigsäure auflöst. Die Lösung muss bei Luftabschluss abgedampft werden, weil das Salz an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich zersetzt und ein basisches Oxydsalz abscheidet. Es ist sehr leicht auflöslich und krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln von grünlich weisser Farbe. Es ist ein Bestandtheil der *Tinctura Martis adstringens* und der *Tinctura acetatis ferri* (s. S. 793) und wird auch als Beize in der Färberei und beim Zeugdruck angewandt (s. S. 764 u. d. Art. Färberei). Durch Schwefelwasserstoff wird aus seiner Lösung das Eisen theilweise gefällt.

Essigsäures Eisenoxyd, neutrales,  $\bar{A}c_3, Fe_2O_3$ , in aufgelöster Form durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit essigsaurem Baryt zu erhalten, bildet in dieser Auflösung eine roth gefärbte Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine braune zerfließliche gallertähnliche Masse zurücklässt, welche, wenn das Abdampfen in gelinder Wärme geschah, sich in Wasser wieder vollständig auflöst. Gewöhnlich entweicht während des Verdampfens ein Theil der Essigsäure und das zurückbleibende Salz ist basisch. Durch stärkeres Erhitzen verliert es einen beträchtlichen Theil der Säure und löst sich nur zum Theil in Wasser wieder auf. Durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure bis zur Sättigung entsteht ein basisches Salz, welches eine dunkelrothe Auflösung bildet. Nach Bette ist es nach der Formel  $\bar{A}c, Fe_2O_3$  zusammengesetzt, nach Janfsen dagegen entspricht seine Zusammensetzung der Formel  $\bar{A}c, 2Fe_2O_3$ . Wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt und gekocht, so schlägt sich ein noch basischeres Salz nieder von der Farbe des Eisenoxydhydrats, und bei gehöriger Verdünnung mit Wasser wird dadurch fast (?) alles Eisenoxyd aus der Flüssigkeit abgeschieden, worauf ein Verfahren, dasselbe von Manganoxydul u. s. w. zu trennen, beruht.

Bei der Auflösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure, welche in Vermischung mit Essigäther und Weingeist als *Tinctura Ferri acetici aetherea* (Klaproth's Eisentinctur) in der Arzneikunde angewandt wird, auch statt Eisenoxydhydrat als Gegengift gegen arsenige Säure empfohlen wurde, geschieht es oft, dass die Flüssigkeit nach einer Weile gallertartig gerinnt. Nach Janfsen ist dies nur dann der Fall, wenn das angewandte Eisenoxydhydrat Kali oder Natron enthielt,

wodurch ein basisches Doppelsalz von essigsäurem Kali oder Natron und Eisenoxyd entstehen soll, welches sich in Form einer Gallerte ausscheidet. Man vermeidet dies, indem man das Oxydhydrat durch Fällung von Eisenchlorid mit zweifach-kohlensaurem Alkali unter beständigem Umrühren darstellt. Enthält die Auflösung von Eisenoxyd in Essigsäure Salpeter, schwefelsaures Kali oder andere Salze beigemischt, so wird sie beim Erhitzen trübe durch Ausscheidung von basischem essigsäurem Eisenoxyd (?); beim Erkalten löst sich dasselbe wieder auf.

Essigsäures Kadmiumoxyd,  $\bar{A}c, CdO$ , ist leicht auflöslich und in feinen Nadeln krystallisirbar.

Essigsäures Kali, neutrales,  $\bar{A}c, KO$ . Krystallisirt schwierig, und nur aus einer bis zur Syrupdicke abgedampften Lösung, in langen, dünnen, meistens platt gedrückten Nadeln und Säulen, die wahrscheinlich Krystallwasser enthalten. Beim raschen Abdampfen scheidet es sich als eine lockere, blätterige, blendend weisse Masse ab. Es ist ohne Zersetzung schmelzbar, zerfließt sehr leicht an feuchter Luft, und erfordert von siedendem Wasser nur  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts zur Lösung. Diese Flüssigkeit siedet erst bei  $169^{\circ}$ . Auch in Weingeist ist es sehr leicht auflöslich. In wässriger Auflösung wird es bei längerer Aufbewahrung zersetzt und verwandelt sich unter Schimmelbildung in kohlensaures Kali. Wird die Auflösung in der Wärme abgedampft, so entweicht leicht ein Theil der Essigsäure, und die Flüssigkeit nimmt eine alkalische Reaction an. Durch Zusammenreiben mit Jod bildet es eine Masse von schöner indigoblauer Farbe, die durch Reiben einen kupferähnlichen Metallglanz annimmt. Chlorgas, in seine wässrige Auflösung geleitet, bildet nach J. L. unterchlorigsaures und wahrscheinlich zweifach-essigsäures Kali; Kohlensäuregas fällt aus seiner Lösung in Alkohol zweifach-kohlensaures Kali, indem die frei gewordene Essigsäure Essigäther bildet.

Das essigsäure Kali wird unter dem Namen *Kali aceticum* oder *Terra foliata tartari* (so genannt wegen der blätterigen Beschaffenheit, die es beim Abdampfen seiner Auflösung annimmt) als Arzneimittel angewandt. Man bereitet es durch Neutralisation von kohlensaurem Kali, entweder mit reiner Essigsäure, oder mit destillirtem, seltener mit gewöhnlichem Essig. Bei Anwendung von destillirtem Essig nimmt es beim Abdampfen, durch Einwirkung der Luft auf das demselben gewöhnlich beigemengte brenzliche Oel, die vorzüglich bei Gegenwart von freiem Alkali stattfindet, eine gelbliche Farbe an, die durch Kochen mit thierischer Kohle, oder indem man das Salz vorsichtig zum Schmelzen und zur Verkohlung der beigemengten Substanzen erhitzt, dann wieder auflöst, filtrirt und das entstandene kohlensaure Kali mit etwas Essigsäure neutralisirt, entfernt werden kann. Mit gewöhnlichem Essig dargestellt, hat es eine dunkle schmutzige Farbe, und heisst dann *Terra foliata tartari nigra*. In dem doppelten Gewicht Wasser aufgelöst, ist es als *Liquor Kali acetici officinell*. In sehr verdünnter Auflösung und mit Kohlensäure oder zweifach-kohlensaurem Kali gemischt, bildet es die *Potio Riveri*, die durch Neutralisiren von gewöhnlichem Essig — statt dessen man freilich oft auch Citronensaft anwendet — mit kohlensaurem Kali dargestellt wird.

Zweifach-essigsäures Kali,  $\bar{A}c, KO + \bar{A}c, H_2O$ .

Dieses von Melsens<sup>1)</sup> und schon früher von Thomson beschriebene Salz entsteht, wenn man das neutrale Salz mit einer äquivalenten Menge Essigsäure vermischt, die Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zu einem gewissen Grade abdampft, und dann, nachdem man noch etwas concentrirte Essigsäure zugesetzt hat, unter einer Glasglocke neben concentrirter Schwefelsäure stehen lässt, wobei es allmählig krystallisirt. Es bildet blätterige, biegsame, prismatische Krystalle, oft von bedeutender Größe, zerfließt an feuchter Luft, und wird von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst. Es enthält nach Thomson 6 At. Krystallwasser, welches es bei 120° verliert. Bei 148° schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; dabei entweicht zugleich eine geringe Menge Essigsäure. Bei 200° geräth das geschmolzene Salz in's Sieden, indem Essigsäure entweicht, und durch anhaltende Einwirkung einer zwischen 200° und 300° liegenden Temperatur wird die Hälfte der Säure vollständig als reines Hydrat ausgetrieben, mit Zurücklassung von neutralem Salz, welches erst über 300° selbst sich zu zersetzen anfängt.

Essigsäure Kalkerde,  $\bar{Ac}$ ,  $CaO$ . Bildet nadelförmige Krystalle, die Wasser enthalten, welches sie beim Verwittern an trockener Luft und durch Erhitzen bis 100° verlieren. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, von herbem, bitter salzigem Geschmack. Zeigt eine lebhaft Phosphorescenz, wenn es, bis 120° erhitzt, stark gerieben wird. Es wird zur Gewinnung reiner Essigsäure im Großen dargestellt (s. d. Art. Holzessig). Mit Chlorcalcium verbindet es sich zu einem leicht löslichen Doppelsalz, welches große, an der Luft unveränderliche Krystalle bildet, die nach der Formel  $\bar{Ac}$ ,  $CaO + Cl_2$ ,  $Ca + 10aq$ . zusammengesetzt sind, und das Krystallwasser bei 100° verlieren.

Essigsäures Kobaltoxyd,  $\bar{Ac}$ ,  $CoO$ , ist ein zerfließliches Salz von violetter Farbe, mit rother Farbe in Wasser auflöslich. Seine wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unvollständig gefällt (?). In Vermischung mit Kochsalz-Auflösung bildet es eine sympathetische Dinte (s. S. 611).

Essigsäures Kupferoxyd, neutrales,  $\bar{Ac}$ ,  $CuO$ . Krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Säulen mit schief angesetzter Endfläche, die eine dunkelgrüne Farbe besitzen, und 1 At. Krystallwasser enthalten. In der Luft erleiden sie an der Oberfläche eine Verwitterung und bedecken sich mit einem hellgrünen Pulver. Sie erfordern 13,4 Thle. kaltes und 5 Thle. kochendes Wasser, und 14 Thle. (?) siedendheißes Weingeist zur Auflösung. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie mit schöner intensiv grüner Farbe. Sie kommen unter dem Namen destillirter Grünspan im Handel vor (s. d. Art. Grünspan). Löst man sie in gelinder Wärme und bis zur Sättigung in mit etwas Essigsäure vermischem Wasser, und lässt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte stehen, so krystallisirt das Salz nach Wr. in großen durchsichtigen Rhomboctäedern von blauer Farbe, die 5 At. Krystallwasser enthalten. In einer Temperatur von 30° bis 35° verlieren diese Krystalle 4 At. Wasser, werden dabei, ohne ihren Zusammenhang zu verlieren, grün und undurchsichtig, und sind nun in Aferkrystalle verwandelt, die aus dem erst beschriebenen

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. 3te sér. T. VI. p. 415.



Salz mit 1 At. Wasser bestehen, und bei gelindem Druck in lauter regelmässige Krystalle dieses Salzes zerfallen, die um so grösser sind, je langsamer die Erwärmung geschah. — Durch Verbindung von essigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kalk entsteht ein leicht lösliches Doppelsalz, welches grosse dunkelblaue Krystalle bildet, von der Form einer quadratischen Säule mit abgestumpften Ecken, und dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{Ac, Cu O} + \text{Ac, Ca} + 8 \text{ aq.}$  entspricht. Ueber das Doppelsalz aus essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd s. d. Art. Grün, Schweinfurter.

Wird der Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd Zucker (?) oder Honig beigemischt, so wird sie durch Alkalien nicht mehr gefällt. Erwärmt man ein solches Gemisch, so wird das Kupferoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure reducirt, und rothes Kupferoxydul in kleinen octaëdrischen Krystallen ausgeschieden. Dieselbe Einwirkung übt der Zucker auch auf das basisch essigsäure Kupferoxyd.

Halb-basisches oder zwei-drittel-essigsäures Kupferoxyd,  $\text{Ac}_2, 3 \text{ Cu O} + 6 \text{ aq.}$  Es entsteht, wenn zu der concentrirten und siedendheissen Auflösung des neutralen Salzes Ammoniak in kleinen Antheilen so lange hinzugefügt wird, als der beim Eintröpfeln des Ammoniaks entstehende Niederschlag sich beim Umrühren noch wieder auflöst. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit scheidet es sich zum Theil als ein aufgequollener nicht krystallinischer Niederschlag aus, während ein anderer Theil gelöst bleibt, welcher durch Vermischen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Weingeist in krystallinischen Schuppen gefällt wird. Das Salz wird durch Auspressen und Waschen mit Weingeist, in welchem es sich nicht auflöst, rein erhalten. Es ist in Wasser auflöslich und zersetzt sich beim Kochen dieser Auflösung in neutrales und braunes überbasisches Salz. Es hat eine bläulichgrüne Farbe, die bei  $100^\circ$  mehr in's Grüne übergeht, wobei das Salz zugleich die Hälfte oder 3 At. seines Wassergehalts verliert. Es scheint, gemengt mit drittel-essigsäurem Kupferoxyd, den Hauptbestandtheil des grünen Grünspans auszumachen, wogegen der blaue Grünspan aus dem folgenden Salz besteht (s. d. Art. Grünspan). — Einbasisches oder halb-essigsäures Kupferoxyd,  $\text{Ac, 2 Cu O} + 6 \text{ aq.}$  Man erhält es nach Berzelius, wenn man das neutrale Salz, mit Wasser zu einem Teig angerührt, auf Kupferplatten streicht, und diese mehrere Monate lang einer feuchten Luft aussetzt, worauf man sie mit kleinen seidenglänzenden blauen Krystallen von diesem Salz bedeckt findet. Bei  $60^\circ$  wird es grün, indem es 23,45 Proc. oder nahe 5 At. Wasser verliert, und sich in ein Gemenge von neutralem und drittel-essigsäurem Kupferoxyd verwandelt. Der blaue Grünspan, welcher wesentlich aus diesem Salz besteht, zeigt dasselbe Verhalten. Bei Behandlung mit kaltem Wasser wird er zersetzt in neutrales und zwei-drittel-essigsäures Salz, die sich auflösen, und von denen das letztere bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung als eine blaue nicht krystallinische Masse sich ausscheidet, und in drittel-essigsäures Kupferoxyd, welches in Gestalt kleiner blauer Krystalschuppen ungelöst bleibt. 5 At. des Salzes zerfallen dabei in 1 At. neutrales, 1 At. zwei-drittel-essigsäures und 2 At. drittel-essigsäures Kupferoxyd. Durch anhaltende Behandlung mit Wasser, so lange als dieses noch etwas auflöst, wird auch das drittel-essigsäure Kupferoxyd in neutrales

und überbasisches Salz zersetzt, und nimmt durch die Bildung des letzteren eine dunklere und zuletzt schwarze Farbe an. Bei Behandlung des Grünspans mit kochendem Wasser tritt sogleich diese Zersetzung ein. Mit Quecksilberchlorid bildet das halb-essigsäure Kupferoxyd ein Doppelsalz, welches man erhält, wenn man eine gesättigte Auflösung des neutralen Salzes mit Quecksilberchlorid mischt und die Flüssigkeit stehen lässt. Es bildet concentrisch strahlige Halbkugeln von tief blauer Farbe, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, und wird durch siedendes Wasser zersetzt, indem ein grünes Pulver abgeschieden und Quecksilberchlorid aufgelöst wird. Nach Hüttheroth ist es nach der Formel  $\bar{A}c, 2 Cu O + 2 Cl_2 Hg$  zusammengesetzt. — Zwei-basisches oder drittel-essigsäures Kupferoxyd,  $\bar{A}c, 3 Cu O + 3 aq.$  Bei Behandlung des blauen Grünspans mit kaltem Wasser bleibt dieses Salz als ein aus glänzenden hellblauen Krystallschuppen bestehender Brei ungelöst, und kann mittelst Durchsiehen durch ein locker gewebtes Zeug von den beigemengten Unreinigkeiten des Grünspans getrennt werden, worauf es durch Auspressen und Waschen mit Weingeist noch mehr gereinigt wird. Es entsteht auch, wenn die Auflösung des neutralen Salzes mit Kupferoxydhydrat digerirt wird, und bildet dann ein hellgrünes Pulver; oder indem man diese Auflösung mit so viel Ammoniak vermischt, dass der Niederschlag sich beim Umschütteln nicht wieder auflöst. Geschieht dies bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet es einen grünen, nicht krystallinischen Niederschlag, welcher beim Waschen mit Wasser blau wird; bei Siedhitze aus der concentrirten Lösung ausgeschieden, erhält man es als einen schweren körnigen Niederschlag von schmutzig graugrüner Farbe, aber derselben Zusammensetzung. Um es rein zu erhalten, muss es durch Auspressen von dem größten Theil der Flüssigkeit befreit und dann mit Weingeist gewaschen werden. Es verliert seinen Wassergehalt nicht bei  $100^{\circ}$  und ist in Wasser nicht auflöslich, wird aber durch Behandlung mit vielem Wasser in neutrales und überbasisches Salz zersetzt. — Ueberbasisches essigsäures Kupferoxyd, eine Masse von dunkelbrauner Farbe, die nach Berzelius auf 1 At. Essigsäure 48 At. Kupferoxyd und 12 At. Wasser enthält. Sie entsteht aus dem drittel- und zwei-drittel-essigsäurem Kupferoxyd, und in geringerer Menge sogar aus dem neutralen Salz bei Behandlung mit vielem Wasser, namentlich in der Wärme. Aus der verdünnten Lösung des zwei-drittel-essigsäuren Salzes wird sie schon bei  $20^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  abgeschieden. In der Flüssigkeit hat sie eine leberbraune Farbe, wird aber, wenn man sie abfiltrirt, schwarz, stark abfärbend, und geht als eine unklare Flüssigkeit mit durch das Filter. Von Wasser wird sie in geringer Menge aufgelöst und bleibt beim Verdampfen als eine klare, farblose, firnissähnliche Materie zurück.

Essigsäures Kupferoxydul,  $\bar{A}c, Cu_2 O$ . Es entsteht, wenn der Grünspan durch trockene Destillation zersetzt wird, wobei es als eine weisse, voluminöse, aus haarfeinen Krystallen bestehende Masse sublimirt. In feuchter Luft nimmt es eine grüne Farbe an. Durch Wasser wird es in Oxydsalz und gelbes Oxydulhydrat zersetzt. Es scheint zuweilen im Grünspan enthalten, und die Ursache zu seyn, dass derselbe bei Behandlung mit destillirtem Essig Kupferoxydul zurücklässt (Berzelius?).

Essigsäures Lithion.  $\bar{A}c, LO$ . Krystallisirt bei langsamer Verdunstung seiner Auflösung in plattgedrückten vierseitigen Pyramiden, die

nach Rammelsberg 2 At., nach Berzelius 4 At. Wasser enthalten, in trockener Luft sich nicht verändern, aber in gelinder Wärme ihr Krystallwasser verlieren, und durch weiteres Erhitzen ohne Zersetzung schmelzbar sind. Sie erfordern 0,28 Thle. Wasser und 4,64 Thle. Alkohol zur Lösung.

**Essigsäures Manganoxydul**,  $\bar{Ac}, MnO$ . Krystallisirt in amethystrothen rhomboidalen Säulen, die an der Luft sich nicht verändern. Löslich in Alkohol und in 3,5 Th. kalten Wassers. Seine Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Es wird als Beize beim Zeugdruck angewandt.

**Essigsäures Natron**,  $\bar{Ac}, NaO$ . Durch Erkalten seiner heißen Auflösung krystallisirt, bildet es schiefe rhombische Säulen, deren spitze Seitenkanten abgestumpft sind. Sie enthalten 6 At. Wasser, und verwittern langsam an der Luft. Durch langsames Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden, bildet es Krystalle mit 9 At. Wasser, die weit rascher verwittern. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser und verliert dasselbe. Wird es, indem man es im Krystallwasser zergehen lässt, mit einer Schicht Oel bedeckt, so bleibt es nach dem Erkalten flüssig, erstarrt aber augenblicklich, wenn man dann einen Krystall von dem Salz hineinbringt. Das wasserfreie Salz ist schmelzbar und verträgt schwache Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Das Salz mit 6 At. Wasser, welches das gewöhnlich im Handel vorkommende ist, löst sich in 2,86 Thln. kalten Wassers und in 2,1 Thln. siedendheissen Alkohols. Die gesättigte wässrige Lösung siedet bei  $124^{\circ},37$  und enthält auf 1 Thl. Wasser 2,09 Thle. Salz. Ueber die fabrikmäßige Gewinnung dieses Salzes s. d. Art. Holzessig.

**Essigsäures Nickeloxyd**,  $\bar{Ac}, NiO$ . Bildet grüne, an der Luft etwas verwitternde Krystalle, löslich in 6 Thln. kalten Wassers, unlöslich in Alkohol. Seine Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unvollständig gefällt.

**Essigsäures Platinoxidul**. Die grünliche Auflösung des feuchten Platinoxidulhydrats in Essigsäure trocknet zu einer dunkel grünbraunen Masse ein, die sich nur unvollständig wieder in Wasser auflöst.

**Essigsäures Quecksilberoxydul**,  $\bar{Ac}, Hg_2O$ . Man erhält es durch Auflösen von Quecksilberoxydul in Essigsäure oder durch Wechselsersetzung aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsäurem Alkali. Es bildet einen krystallinischen Niederschlag, oder, wenn es sich durch Erkalten der Flüssigkeit abscheidet, weiße, silberglänzende, schuppenförmige Krystalle. Im feuchten Zustande schwärzt es sich am Licht. Es ist wasserfrei, löslich in 770 Thln. kalten Wassers. In einer Flüssigkeit, die freie Essigsäure enthält, ist es leichter auflöslich. In Alkohol ist es fast unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol wird es allmählig in Oxydsalz und metallisches Quecksilber zersetzt. Durch Schüttern mit verdünntem Ammoniak verwandelt es sich in ein sammetschwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung der von Berzelius entwickelten Formel  $(\bar{Ac}, Hg_2O + N_2H_4, Hg_2) + 2 Hg_2O$  entsprechen soll. Durch Kaliauflösung wird daraus Ammoniak entwickelt, durch Reiben auf der Hand Quecksilberkugeln abgeschieden, und durch Behandeln mit Salpetersäure verwandelt es sich in eine weiße Substanz, die nach der Formel  $\bar{Ac}, N_2H_6 + 3 Hg_2O$  zusammengesetzt seyn soll.

**Essigsäures Quecksilberoxyd**,  $\bar{Ac}, HgO$ . Durch Auflösen des Oxyds in Essigsäure in sehr gelinder Wärme und freiwillige Ver-

Verdunstung erhält man es in perlmutterglänzenden, durchscheinenden vierseitigen Tafeln. Es enthält kein Krystallwasser und lässt sich ohne Zersetzung schmelzen. An der Luft verliert es Essigsäure und überzieht sich mit einem gelben basischen Salz. Dasselbe geschieht bei der Auflösung in kochendem Wasser, wobei das basische Salz sich abscheidet. Uebrigens wird es beim Kochen mit Wasser theilweise in Oxydulsalz verwandelt, indem ein Theil des Oxyds von der Essigsäure reducirt wird. Es bedarf bei 100° 4 Thle., bei 190° 2,75 Thle., und bei 100° 1 Thl. Wasser zur Lösung, von Alkohol sein 17faches Gewicht. Schwefelwasserstoff (?) bewirkt in der Lösung einen weissen Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser vollständig auflöst. Durch Aether wird es zersetzt in gelbes basisches Salz und in ein saures Salz, welches kleine Krystalle bildet. Vermischt man seine Lösung mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher aus  $\text{Ac}$ ,  $4 \text{HgO} + \text{N}_2\text{H}_6$  besteht, und an der Luft gelb wird unter Verlust von Ammoniak. Durch anhaltende Behandlung mit heissem Wasser zersetzt sich dieser Körper in gelbes basisches Salz und essigsäures Ammoniak. Kali entwickelt daraus Ammoniak und färbt ihn gelb.

Essigsäures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung. Mit essigsäurem Natron bildet es ein in Wasser leicht auflösliches, in Weingeist unlösliches Doppelsalz.

Essigsäures Silberoxyd,  $\text{Ac}$ ,  $\text{AgO}$ . Wird durch wechselseitige Zersetzung oder durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in erwärmter Essigsäure dargestellt. Im ersteren Fall bildet es einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit auflöst. Aus seiner Lösung krystallisirt es beim Erkalten in perlmutterglänzenden Nadeln. Es enthält kein Wasser. Beim Erhitzen entweicht daraus sehr viel unzersetzte Essigsäure, mit Zurücklassung von metallischem Silber, welches die Form der Krystalle beibehält. Es erfordert 100 Thle. kalten Wassers zur Lösung.

Essigsäure Strontianerde,  $\text{Ac}$ ,  $\text{Sr}$ . Krystallisirt, wenn die Temperatur unter 150° liegt, mit 4 At. Wasser; die Krystalle verwittern an der Luft. Bei 150° bildet es Krystalle, die auf 2 At. Salz 1 At. Wasser enthalten. Es ist leicht löslich in Wasser.

Essigsäure Talkerde,  $\text{Ac}$ ,  $\text{Mg}$ . Zerfließliche, nicht krystallisirbare Masse von gummiartigem Ansehen, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Essigsäure Thonerde,  $\text{Ac}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nicht krystallisirbare gummiähnliche Masse von saurer Reaction, leicht löslich in Wasser. Es verliert schon in mässiger Wärme einen Theil seiner Säure und verwandelt sich in ein unlösliches basisches Salz. Seine Auflösung besitzt, wenn sie zugleich andere Salze, z. B. schwefelsaures Kali oder schwefelsaure Thonerde, enthält, die sonderbare Eigenschaft, beim Erwärmen trübe zu werden, und einen gallertartigen weissen Niederschlag abzusetzen, welcher beim Erkalten sich wieder auflöst, und ein basisch essigsäures Salz seyn soll. Ueber die technische Bereitung und Anwendung dieses Salzes s. d. Art. Thonbeize.

Essigsäure Thorerde. Thorerdehydrat verwandelt sich mit Essigsäure in eine undurchsichtige schleimige Masse. Kohlensäure Thorerde zertheilt sich in der Säure und braust auf, in beiden Fällen geht aber nur wenig essigsäure Thorerde in Auflösung. Beim Verdunsten

derselben scheidet sie sich als eine amorphe milchweiße Masse ab. Mit essigsanrem Kali bildet sie ein lösliches Doppelsalz.

Essigsäures Uranoxydul,  $\bar{A}c, UO$ . Aus der Auflösung des Uranoxydulhydrats in Essigsäure scheidet sich das Oxydul beim Verdunsten wieder ab. Hat dabei die Luft Zutritt, so entsteht essigsäures Uranoxyd-Oxydul, welches in dunkelgrünen, warzenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt.

Essigsäures Uranoxyd,  $\bar{A}c, U_2O_3$ . Uranoxydhydrat, in Essigsäure bis zur Sättigung aufgelöst, giebt eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher nur schwierig Krystalle zu erhalten sind. Bei Gegenwart freier Essigsäure, und wenn man die Lösung in einen Exsiccator stellt, krystallisirt das Salz leicht, und je nach der Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt. Ist die Temperatur niedriger als  $10^0$ , so bildet es Quadratoctäeder, die 3 At. Wasser enthalten, von denen eins bei  $100^0$ , die übrigen 2 At. bei  $175^0$  entweichen. Geschieht die Krystallisation bei ungefähr  $20^0$ , so bildet es rhombische Prismen mit 2 At. Wasser. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und bildet die folgenden Doppelsalze: Essigsäures Uranoxyd-Kali,  $\bar{A}c, KO + 2(\bar{A}c, U_2O_3) + 2aq$ . Krystallisirt in quadratischen Säulen, die durch die Flächen eines spitzen Quadratoctäeders zugespitzt sind. Beim Glühen an der Luft verwandelt es sich in zweifach-uransäures Kali. Essigsäures Uranoxyd-Natron,  $\bar{A}c, NaO + 2(\bar{A}c, U_2O_3)$ . Krystallisirt in Tetraedern mit abgestumpften Ecken, enthält kein Krystallwasser, und verwandelt sich durch Glühen an der Luft in zweifach-uransäures Natron. Essigsäures Uranoxyd-Ammoniak,  $\bar{A}c, N_2H_4O + 2(\bar{A}c, U_2O_3) + 6aq$ . Krystallisirt, wenn die Auflösung zur Syrupdicke abgedampft wurde, in gelben seideglänzenden Nadeln, die bei  $100^0$  das Krystallwasser verlieren. Es wird auch von Alkohol leicht aufgelöst. Essigsäurer Uranoxyd-Baryt,  $\bar{A}c, BaO + 2(\bar{A}c, U_2O_3) + 6aq$ . Bildet gelbe flitterähnliche Krystalle, die bei  $275^0$  ihren Wassergehalt verlieren, wobei sie rothgelb werden. Leicht löslich in Wasser. Essigsäure Uranoxyd-Talkerde,  $\bar{A}c, MgO + 2(\bar{A}c, U_2O_3) + 8aq$ . Krystallisirt in rechteckigen, durch die Flächen eines Rhombenoctäeders zugespitzten Säulen, die bei  $175^0$  ihr Wasser abgeben. Essigsäures Uranoxyd-Zinkoxyd,  $\bar{A}c, ZnO + 2(\bar{A}c, U_2O_3) + 3aq$ . Gelbes krystallisirbares Salz, welches bei  $250^0$  wasserfrei wird. Beim Verbrennen hinterläßt es ein Gemenge von neutralem uransäurem Zinkoxyd und Uranoxyd-Oxydul als Rückstand. Essigsäures Uranoxyd-Bleioxyd,  $\bar{A}c, PbO + \bar{A}c, U_2O_3 + 6aq$ . Nadelförmige Krystalle, die bei  $275^0$  ihr Wasser verlieren, und beim Verbrennen neutrales uransäures Bleioxyd zurücklassen. Ein Bleioxyd-Doppelsalz mit 2 At. essigsäurem Uranoxyd scheint nicht zu existiren. Essigsäures Uranoxyd-Silberoxyd,  $\bar{A}c, AgO + 2(\bar{A}c, U_2O_3) + 2aq$ . Krystallisirt aus der sauren Lösung in derselben Form wie das Kalisalz. Durch Erhitzen mit Wasser wird es zersetzt, unter Abscheidung von zweifach-uransäurem Silberoxyd, welches auch zurückbleibt, wenn das Salz an der Luft geglüht wird. Essigsäures Wismuthoxyd,  $\bar{A}c_3, Bi_2O_3$ . Durch Vermischen concentrirter und warmer Auflösungen von essigsäurem Kali und salpetersäurem Wismuthoxyd und Abkühlung dargestellt, bildet es schuppenförmige Krystalle. Durch Anflösung von Wismuthoxyd in Essigsäure entsteht eine saure Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Vermischt man

die Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Essig, so wird sie durch Wasser nicht mehr gefällt.

Essigsäure Yttererde (gemengt mit essigsaurer Erbin- und Terbinerde?) bildet rhombische oder rechteckige Prismen von rosenrother Farbe, die 16,54 Proc. Wasser enthalten und sich in 9 Thln. Wasser auflösen.

Essigsäures Zinkoxyd,  $\bar{A}c, ZnO$ , krystallisirt in sechsseitigen, talkartig glänzenden Tafeln, die 3 At. Wasser enthalten, und in trockener Luft etwas verwittern. In der Wärme bildet es Krystalle mit 1 At. Wasser. Es ist in Wasser leicht auflöslich, und die Lösung effloresirt bei freiwilligem Verdunsten in schönen moosartigen Dendriten. Durch Schwefelwasserstoff wird daraus das Zink vollständig gefällt. Saures essigsäures Zinkoxyd,  $\bar{A}c_2ZnO$  (?), erhält man als krystallinisches Sublimat neben Aceton und anderen Producten, durch Destillation des wasserfreien neutralen Salzes. Der Ueberschuss der Essigsäure dunstet davon schon in der Luft ab. Eine eben so lose Verbindung erhält man in Krystallen, wenn man das neutrale Salz in warmer concentrirter Essigsäure bis zur Sättigung auflöst und die Flüssigkeit sich abkühlen lässt. Dass das Salz aus 1 At. Zinkoxyd und 2 At. Essigsäure besteht, folgt daraus, dass das wasserfreie neutrale essigsäure Zinkoxyd die aus einer gleichen Gewichtsmenge dieses Salzes durch Schwefelsäure abgeschiedene Essigsäure, wenn man sie in Dampfform dazuleitet, vollständig absorbirt. Das so entstandene saure Zinksalz kann bis  $120^{\circ}$  erhitzt werden, ohne Essigsäure zu verlieren.

Essigsäures Zinnoxidul,  $\bar{A}c, SnO$ , bildet feste, farblose und durchsichtige Krystalle, die man am leichtesten erhält, wenn man Zinn oder Zinnoxidulhydrat in Essigsäure auflöst, die Lösung zur Syrupdicke abdampft, und dann mit Alkohol übergießt. Aus einer Legirung von Zinn und Blei löst Essig nur Zinn auf, wenn der Zinngehalt wenigstens sechsmal so groß ist als der Gehalt an Blei, und die Auflösung des Zinns erfolgt nur bei Gegenwart von Luft.

Essigsäures Zinnoxid, leicht löslich, bleibt beim Verdunsten der Auflösung als eine gallertähnliche Masse zurück.

Essigsäure Zirkonerde,  $\bar{A}c_3, Zr_2O_3$ , trocknet zu einer pulverförmigen Masse ein, die an feuchter Luft zerfließt, und in Wasser und Weingeist sich leicht auflöst. Schn.

Essigschwefelsäure (Schwefelessigsäure, Sulfessigsäure). Entdeckt von Melsens. Empirische Formel der Säure in ihrer Verbindung mit Basen:  $C_4H_4O_2, 2SO_3$ . Formel der wasserfreien essigschwefelsauren Salze:  $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2MO$ .

Die Essigschwefelsäure entsteht durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Essigsäurehydrat  $= C_4H_8O_4$ , wobei die Bestandtheile von 2 At. Wasser aus demselben austreten, und die Atomgruppe  $C_4H_4O_2$  mit 2 At. Schwefelsäure in Verbindung tritt. Nach der meta-leptischen Ansicht ist sie  $= C_4 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} O_3, SO_3$ , d. h. eine gepaarte Essigsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch schweflige Säure ersetzt ist; nach der Ansicht von Berzelius ist sie Formyloxyd-Schwefelsäure  $= C_2H_2O, SO_3$ , und ihre Salze enthalten nur 1 At. Basis.

Man erhält sie, indem man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure in einen Ballon leitet, welcher sehr concentrirte Essigsäure enthält, wovon er ruhig und fast ohne Gasentwicklung absorbirt wird. Behandelt man dagegen die Essigsäure mit Nordhäuser Schwefelsäure in der Wärme, so entwickelt sich Kohlensäure, und oft auch schwellige Säure, und es scheint dabei eine Säure von abweichender Zusammensetzung zu entstehen. Das Product der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure wird mit Wasser vermischt, und die Flüssigkeit durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt, und Filtriren von beigemengter Schwefelsäure befreit, worauf man das Barytsalz der Essigschwefelsäure krystallisiren lässt. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure, welche man bis zur völligen Ausscheidung der Baryterde zu seiner Auflösung hinzufügt, wird daraus die Säure abgetrennt. Um sie indess vollkommen rein darzustellen, sättigt man die so erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei- oder Silberoxyd, verdampft, und lässt das Blei- oder Silbersalz krystallisiren, worauf man dasselbe in wenig Wasser auflöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte wässrige Auflösung der Säure lässt man im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei, wenn sie eine syrupartige Consistenz angenommen hat, die Säure in farblosen durchsichtigen Prismen, oder als eine faserige seideglänzende Masse krystallisirt. Sie ist sehr zerfließlich und besitzt einen stark sauren Geschmack, ähnlich dem der Weinsäure. Ihre verdünnte wässrige Lösung kann in einer verschlossenen Glasröhre mehrere Stunden lang auf  $160^{\circ}$  erhitzt werden, ohne nachher freie Schwefelsäure zu enthalten, obschon sie dabei einen brennlichen Geruch annimmt. Wird sie dagegen bei Luftzutritt in der Wärme abgedampft, so zersetzt sie sich und färbt sich braun. Die krystallisirte Säure schmilzt bei  $62^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen seideglänzenden Masse. Erhält man sie längere Zeit in einer Temperatur von  $100^{\circ}$ , so krystallisirt sie nicht mehr beim Erkalten. Bei  $160^{\circ}$  fängt sie an sich zu zersetzen, wobei sie wie Caramel riecht; bei  $200^{\circ}$  tritt vollständige Zersetzung und Verkohlung ein, indem eine saure Flüssigkeit abdestillirt. Die Krystalle der Säure scheinen außer dem Hydratwasser noch 3 At. Krystallwasser zu enthalten, entsprechend der Formel  $(C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2H_2O) + 3aq$ . Im luftverdünnten Raume neben wasserfreier Phosphorsäure werden sie undurchsichtig und behalten dann nur noch 2 At. Krystallwasser. Die syrupförmige Säure soll, wenn sie zu krystallisiren beginnt, aus 1 At. Essigschwefelsäure-Hydrat und 4 At. Wasser bestehen. *Schn.*

**Essigschwefelsaure Salze.** Die meisten sind leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Weingeist, so dass sie dadurch aus der wässrigen Lösung gefällt werden. Durch Erhitzen, wobei sie indess ohne Zersetzung eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, werden sie mit Zurücklassung einer kohligen Masse zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Entwicklung von Kohlensäure und schwelliger Säure.

**Essigschwefelsaurer Baryt,**  $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2BaO$ . Dieses Salz erhält man durch Verdampfen der Auflösung als eine farblose krystallinische Salzkruste oder als blätteriges perlmutterglänzendes Pulver. Es enthält 3 At. Krystallwasser. Durch Erkalten einer

kochend gesättigten Auflösung bildet es schuppige Krystalle, die 2 At. Wasser enthalten, wovon sie im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure die Hälfte verlieren. Durch Erhitzen bis 250° verliert es den ganzen Wasser-Gehalt, und kann ohne Zersetzung bis 160° erhitzt werden. Das Salz, wenn es einmal in den starren Zustand übergegangen, ist sehr schwer und langsam in Wasser löslich.

Essigschwefelsaures Bleioxyd,  $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2Pb + 2aq.$  Bildet kleine durchsichtige, strahlenförmig vereinigte Prismen, oder zu warzenförmigen Massen vereinigte feine Krystallnadeln. Bei 130° verliert es sein Krystallwasser, bei 200° fängt es an sich zu zersetzen.

Essigschwefelsaures Kali,  $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2KO + 2aq.$  Krystallisirbares Salz.

Essigschwefelsaures Silberoxyd,  $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2AgO + 2aq.$  Krystallisirt durch Erkalten seiner Auflösung in durchsichtigen, plattgedrückten zweiseitig zugespitzten Prismen, die zuweilen mit perlmutterglänzenden Blättchen gemengt sind. Im luftverdünnten Raume oder durch Trocknen bei 100° werden die Krystalle undurchsichtig und verlieren den Wasser-Gehalt. Am Lichte wird das Salz langsam geschwärzt. Seine wässerige Auflösung hat die Eigenschaft, beim Kochen mit Silberoxyd dieses aufzulösen und dadurch eine alkalische Reaction anzunehmen. Lässt man sie dann erkalten, so scheidet sich, neben dem krystallisirten Salze, ein schwarzes Pulver daraus ab.

Essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd. Suspendirt man das essigschwefelsaure Silberoxyd als feines Pulver in Alkohol, und leitet trockenes Salzsäure-Gas hinein, so wird es unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt. Die von letzterem und dem unzersetzt gebliebenen Salz abfiltrirte Flüssigkeit giebt, wenn man sie im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure und kaustischem Kali verdunsten lässt, als Rückstand ein syrupförmiges saures Liquidum von gewürzhaft ätherartigem Geruch, dessen Auflösung in Wasser durch Silber- und Barytsalze nicht gefällt wird, und kohlen-saure Salze leicht zersetzt. Nach der Analyse, deren Resultate indess nicht genau mit der Rechnung übereinstimmen, ist dasselbe Essigschwefelsäure, verbunden mit 1 At. Wasser und 1 At. Aethyloxyd, entsprechend der Formel

$C_4H_4O_2, 2SO_3 + \begin{matrix} C_4H_{10}O \\ H_2O \end{matrix}$ , oder nach der Ansicht von Berzelius, saures formyloxyd-schwefelsaures Aethyloxyd =  $C_2H_2O, SO_3, H_2O + C_2H_2O, SO_3, C_4H_{10}O$ . Melsens nannte diese Verbindung Aetheressigschwefelsäure. Vermischt man sie mit Wasser und löst kohlen-saures Silberoxyd bis zur Sättigung darin auf, so werden durch Abdampfen der Flüssigkeit im luftverdünnten Raume zuerst einige Krystalle von essigschwefelsaurem Silberoxyd abgeschieden. Lässt man nach Entfernung derselben die Flüssigkeit sich weiter bis zur Syrupdicke concentriren, so erstarrt sie zu einer warzenförmigen Krystallmasse, die beim Trocknen zu perlmutterglänzenden blätterigen Krystallen zerfällt. Diese Krystalle sind nach der Analyse (?) essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd =  $C_4H_4O_2, 2SO_3 +$

$\begin{matrix} AgO \\ C_4H_{10}O \end{matrix}$ . Sie sind zerfließlich und werden von Wasser und von Weingeist leicht aufgelöst. Aus letzterem krystallisirt das Salz beim



Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen. Durch Einwirkung des Lichts wird es allmählig geschwärzt. Erwärmen auf  $100^{\circ}$  bringt es zum Schmelzen, worauf es beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Durch längere Einwirkung dieser Temperatur wird es zersetzt, indem Aether-Dämpfe entweichen, und das Salz, ohne sich zu schwärzen, in eine bei dieser Temperatur starre Masse sich verwandelt, die durch stärkeres Erhitzen gänzlich zersetzt wird.

Schn.

### Essigspiritus s. Essiggeist.

**Euchlorine.** Dieser von H. Davy entdeckte, und wegen seiner tief gelben Farbe *Euchlorine* genannte gasförmige Körper wurde bereits S. 233 unter dem Namen Chloroxydul beschrieben. Es wurde daselbst auch angeführt, dass über seine chemische Zusammensetzung noch Zweifel bestehen, und dass er ein Gemenge von Chlor und einer Sauerstoffverbindung des Chlors zu seyn scheint. Neuere Versuche von Millon, deren Resultate hier mitgetheilt werden sollen, haben diese Vermuthung bestätigt, und die Natur dieses Körpers bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt.

Leitet man das aus chlorsaurem Kali und Salzsäure entwickelte Gas durch eine Reihe U-förmiger Röhren, von denen die erste auf  $0^{\circ}$ , die folgenden auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt sind, so verdichtet sich in der ersten Röhre die mit übergehende Salzsäure, in den folgenden stärker abgekühlten Röhren condensirt sich dagegen nach Millon eine rothgelb gefärbte Flüssigkeit, während aus der Mündung der letzten Röhre reines Chlorgas entweicht. Das rothe Liquidum, von Millon Chlorochlorsäure genannt, siedet bei  $32^{\circ}$ , und verwandelt sich in ein gelbes Gas, welches sich erst bei  $70^{\circ}$  mit Explosion zersetzt. Mit einem Alkali in Berührung gebracht, zersetzt es sich langsam in Chlorsäure und chlorige Säure ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ), ebenso wie die Unterchlorsäure, welcher es auch in Geruch, Geschmack und sonstigen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Es ist aber von dieser dadurch bestimmt verschieden, dass es bei Einwirkung eines Alkali's auf 1 At. chlorigsaures Salz nicht 1, sondern 2 At. chlorsaures Salz giebt, und scheint hiernach eine besondere Verbindung zu seyn, die auf 3 Aeq. Chlor 13 Aeq. Sauerstoff enthält, und die man als eine Verbindung von 1 At. chloriger und 2 At. Chlorsäure,  $\text{Cl}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}_2\text{O}_5$ , betrachten kann. Sie kann dadurch entstehen, dass 1 At. Chlorsäure und 2 Aeq. Salzsäure sich gegenseitig zersetzen in Wasser, 2 Aeq. Chlor und 1 At. chloriger Säure, welche dann mit 2 At. Chlorsäure sich verbindet. Diese Entstehungsweise würde in einem gewissen Zusammenhange stehen mit der der Unterchlorsäure, insofern bei der Bildung derselben ebenfalls 3 At. Chlorsäure in Wechselwirkung treten, von denen eins sich in chlorige Säure verwandelt, die sich mit einem anderen Atom Chlorsäure verbindet, während die von dem ersten abgegebenen 2 At. Sauerstoff, die bei Gegenwart von Salzsäure mit dem Wasserstoff derselben sich verbinden, in diesem Fall mit dem dritten At. Chlorsäure Ueberchlorsäure bilden (s. S. 200). Indess wird hierdurch nicht erklärt, warum Davy's Euchloringas schon bei so niedriger Temperatur sich zersetzte, und warum seine Zusammensetzung so constant und sein Chlorgehalt viel größer war, als er nach der angenommenen Zersetzungsweise seyn könnte, selbst wenn alles freie Chlor mit dem Gas gemengt bliebe. Vielleicht liegt die Ursache