

# ARCHIV DER PHARMACIE.

CVII. Bandes drittes Heft.

---

## *Erste Abtheilung.*

### **I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.**

#### **Ueber Weinessig und Bestimmung des Essigsäuregehalts in rohem Essig;**

von

**Dr. E. Riegel in Karlsruhe.**

Um die Güte und Stärke des Essigs zu erforschen, hat man bisher die Bestimmung der Dichtigkeit oder das spec. Gew. und die Sättigung mit Alkalien angewandt. Obgleich der Essig stets ein Product der sauren Gährung oder Oxydation des Alkohols ist, so wird derselbe doch auf verschiedene Weise gewonnen, und wir unterscheiden, je nachdem er aus Wein, Aepfelwein, gegohrenem Malzauszug, Bier u. s. w. bereitet worden, Wein-, Obst-, Frucht-, Bieressig. Alle Säfte süßer Früchte und Beeren, welche neben Zucker stickstoffhaltige Substanzen, Schleim-, Aepfel-, Citronen- und Weinsteinsäure enthalten, können zur Essigbereitung benutzt werden. Je nach der verschiedenen Bereitungsweise resultiren verschiedene Producte, und bedarf es keiner nähern Auseinandersetzung, dass die aus den verschiedenen Materialien bereiteten Essige einen wesentlichen Unterschied in ihrem spec. Gew. und in ihrer Sättigungsfähigkeit zeigen müssen.

Der reine Essig (am meisten wird er auf dem Wege der Schnelllessigfabrikation durch einfache Oxydation verdünnten Weingeists erhalten) besitzt eine verhältnissmässig geringe Dichtigkeit oder spec. Gew.; nach meinen

Versuchen beträgt dasselbe 1,008 bis 1,010 bei reinem, durch blosse Oxydation von fuselfreiem Alkohol bereiteten Essig, dagegen bei Weinessig je nach dem Alter, Sorte und Güte des angewandten Weins 1,015 bis 1,020. Die Sättigungsfähigkeit des Essigs oder seine Stärke ist von dem Gehalt an Säure abhängig; es können aber ausser Essigsäure Citronen-, Aepfel- und Weinsteinsäure, welche durch die angewandten Materialien hineingekommen, ferner freie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure darin enthalten sein. So wie durch die tägliche Steigerung der Fortschritte der Chemie und ihre Anwendung im gewöhnlichen Leben die Verfälschung der Lebensmittel, wie z. B. den Zusatz von Bleipräparaten zum Wein, von Schwefelsäure zu Essig stets weniger schwierig wird, indem jeder Laie sie aufzufinden im Stande ist, schwindet auch mehr die Verfälschung des Essigs durch andere Säuren, insbesondere Mineralsäuren.

Unter den vielen zur Auffindung freier Schwefelsäure im Essig publicirten Methoden können wir nur folgende empfehlen: 1) Methode von Runge: Man setzt dem verdächtigen Essig, den man vorher noch etwas concentriren kann, ein Stückchen Zucker zu, wodurch bei Gegenwart freier Schwefelsäure eine schwarze Färbung des letzteren eintritt. 2) Methode von Böttger: Nach dieser wird durch Chlorcalcium, besonders beim Erhitzen und nach vollständigem Erkalten eine Trübung oder Niederschlag von Gyps, wenn die Menge der Schwefelsäure selbst sehr gering ist, erzeugt. Der Gehalt an Weinstein und Weinsteinsäure in dem Essige ist nicht hinderlich, indem diese nicht zersetzend auf Chlorcalcium einwirken. Reiner Essig wird durch Chlorcalcium nicht verändert, indem die darin enthaltenen schwefelsauren Salze so unbedeutend sind, dass sie weder in der Siedhitze, noch bei gewöhnlicher Temperatur Chlorcalciumlösung fällen. 3) Methode von Chevallier: Man verdampft den verdächtigen Essig auf  $\frac{1}{8}$  seines Volumens, lässt erkalten, behandelt den Rückstand mit dem 4 — 5fachen Volumen höchst rectificirten Alkohols, filtrirt, verdünnt das Filtrat

mit destillirtem Wasser und fügt Chlorbaryum hinzu; war der Essig rein, so erfolgt kein Niederschlag, wohl aber, wenn freie Schwefelsäure darin enthalten war. Dass diese Methode wegen des Gehalts des Essigs an schwefelsaurem Kali oder Kalk nicht absolut genau ist, habe ich nicht nöthig zu erwähnen, trotzdem ist sie aber brauchbar.

Die Methode von Garnier ist nicht zweckmässig und zuverlässig; sie besteht darin, dass man etwa 400 Grm. Essig mit  $\frac{1}{2}$  Grm. Stärkmehl kocht und von Zeit zu Zeit mit Jodlösung prüft; bei reinem Essig wird die rein blaue Farbe erscheinen, während in einem schwefelsäurehaltigen Essig die Färbung in das Weinrothe übergeht, in Folge der Desaggregation des Stärkmehls (in Dextrin etc.) durch die Schwefelsäure.

Die Auffindung freier Chlorwasserstoffsäure durch directen Zusatz von salpetersaurem Silber, wie dies Guibourt (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 1846. Decbr.) vorschlägt, ist nicht zulässig, indem auch reiner Weinessig sogleich auf Zusatz von Silbernitrat eine Fällung bewirkt. Dasselbe ist der Fall bei dem Schnellessig, Obst-, Bier- und Fruchlessig. Guibourt führt an, dass bei dem Weinessig erst nach einiger Zeit eine Fällung, die nach 24 Stunden schwarz erscheint, durch Reduction eines in dem Essig enthaltenen Stoffes entsteht, und ist der Ansicht, dass je stärker der Essig diese reducirende Eigenschaft besitze, um so stärker sei derselbe. Meine Versuche stimmen mit den Erfahrungen Chevallier's überein, welche, um die Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure im Essig nachzuweisen, verlangen, dass ein gewisses Quantum in einer Retorte destillirt und das Destillat mit Silbernitrat versetzt werde.

Absichtlich zugesetzte freie Salpetersäure kann leicht durch die Reaction mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Kupferfeile, Blattgold und Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden.

Verfälschung mit Weinsteinsäure, die wegen des hohen Preises derselben nicht wohl vorkommen dürfte, soll gleichwohl beobachtet worden sein; Chevallier empfiehlt zur

Entdeckung der Säure, den Essig auf  $\frac{1}{3}$  seines Volumens zu verdampfen und zur Abscheidung des Weinsteins erkalten zu lassen; in der vom Bodensatze abgegossenen Flüssigkeit erzeugt Chlorkalium einen neuen krystallinischen Bodensatz, durch die freie Weinsteinsäure erzeugt. Ich habe nach der sehr zweckmässigen Vorschrift der badischen Pharmakopöe aus inländischem Weine Weinessig bereitet und habe mich von dem Gehalte dieses Essigs an freier Weinsteinsäure, Citronen- und Aepfelsäure (so wie Weinstein) überzeugt, muss also der Brauchbarkeit des Chevallier'schen Verfahrens widersprechen.

Die Bestimmung der Stärke, resp. des Säuregehaltes des Essigs geschieht, wie bereits erwähnt, durch Sättigung kautischer oder kohlensaurer Alkalien; in Deutschland bedient man sich hierzu gewöhnlich des kohlensauren Kalis und hält einen Essig zum pharmaceutischen Gebrauch für stark genug und für hinlänglich reich an Säuregehalt, wenn 2 Unzen desselben 4 Drachme kohlensauren Kalis sättigen. Diese Bestimmungsweise liefert eben kein absolut richtiges Resultat, indem einestheils das kohlensaure Kali, besonders das aus Pottasche bereitete, mehr oder weniger mit anderen fremden Bestandtheilen, namentlich Salzen, verunreinigt ist, demnach eine grössere Menge desselben zur Sättigung des zu prüfenden Essigs nöthig ist, woraus ein zu grosser Gehalt von Säure resultirt; anderntheils enthalten die rohen Essige, namentlich aber der Weinessig, ausser Essigsäure noch andere organische Säuren und saure Salze, als Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Weinstein etc., die bei der gedachten Bestimmungsweise ebenfalls als Essigsäure in Rechnung kommen, wodurch der Gehalt von dieser Säure sich wiederum zu hoch stellt. Es ist daher einleuchtend, dass da, wo es sich um eine genaue und absolute Bestimmung der Essigsäure in rohen Essigen handelt, die Anwendung des kohlensauren Kalis nicht geeignet erscheint\*). — Unter denjenigen Mitteln, durch

---

\*) Wir glauben nicht unterlassen zu dürfen, hier auch das Acetometer von Otto (Erdmann's Journ. für techn. Chemie B. 14. p. 159, vom Jahre 1832.) in Erinnerung zu bringen. D. Red.

welche die Nachtheile beseitigt werden, und wodurch eine möglichst genaue Bestimmung des Inhalts von Essigsäure erzielt werden kann, verdient nach vielfachen Versuchen der kaustische Baryt oder das Barythydrat den Vorzug. Folgendes Verfahren glauben wir aus Erfahrung bestens empfehlen zu dürfen.

Nachdem man die Farbe, den Geruch und den Geschmack des zu prüfenden Essigs bemerkt hat, wird ein schickliches Quantum, ungefähr 2 Loth, davon abgewogen, und zwar in der Art, dass mit dem zu verwendenden Quantum ein mit einem luftdicht verschliessbaren Glasstöpsel versehenes Glas damit so vollständig angefüllt wird, dass beim Aufsetzen des Glasstöpsels einige Tropfen daraus verdrängt werden.

Das vorher tarirte innen und aussen trockene Fläschchen wird dann nach Anfüllung mit dem Essige auf einer für 1 bis  $4\frac{1}{2}$  Gran noch empfindlichen Waage genau gewogen und der Inhalt bestimmt. Wie viel dasselbe Fläschchen, bei einer Temperatur von 44 — 45 Graden mit destillirtem Wasser angefüllt, von diesem aufnimmt, hat man sich vorher schon genau bemerkt. Durch einfache Proportionsrechnung lässt sich also das spec. Gew. des zu prüfenden Essigs leicht finden.

Nun bringt man den zur Sättigung des Essigs etwa nöthigen Aetzbaryt schon abgewogen (behält aber etwas davon zurück) in einen passenden Glaszylinder mit Schraube versehen und giesst den Essig darüber, rührt mit einem Glasstäbchen um und überzeugt sich durch Reagenspapier von der erreichten Sättigung, welche man auch daran bemerkt, dass der Essiggeruch verschwunden ist. Zur Sättigung einer Unze guten starken Weinessigs sind übrigens 20 Gran Aetzbaryt mehr als hinreichend, und man muss daher die letzten Antheile nur granweise zusetzen, damit die Flüssigkeit nicht Aetzbaryt aufgelöst enthält, den man, wenn dem wirklich der Fall wäre, durch Einleiten kleiner Mengen von Kohlensäure wieder schnell entfernen kann.

Hat man die Saturation erreicht, so erwärmt man den

Cylinder sammt Inhalt durch Eintauchen in heisses Wasser. Hierauf filtrirt man durch ein zuvor genau abgewogenes Filter mit passendem kleinen Trichter in ein anderes Cylinderglas mit Schraube und sorgt dafür, dass durch Rückspülen der Flüssigkeit nach und nach aller Bodensatz aufs Filter gelangt. Ist dieses geschehen, so bringt man das Filtrat in dasselbe Fläschchen zurück, worin der Essig nach specifischem und absolutem Gewicht abgewogen worden ist; es wird damit nicht ganz angefüllt werden was aber zu bewirken ist, wenn man mit einer dem leer gebliebenen Raum im Fläschchen entsprechenden Menge destillirten heissen Wassers mittelst einer Spritzflasche den Bodensatz auf dem Filter auswäscht und mit dem kleinen wässerigen Reste des zuletzt abgelassenen Filtrats das Fläschchen ganz anfüllt, und dann nach erfolgter Abkühlung bis auf 14 — 15 Grad den Glasstöpsel wieder luftdicht aufsetzt.

Der Verlust dieser wässerigen, oben anstehend bleibenden Flüssigkeit ist für die Richtigkeit der Probe ganz unbedeutend.

Endlich wird das absolute und specifische Gewicht des Filtrats, so wie dies oben angegeben, bestimmt, und aus der Gewichtszunahme die Menge des essigsauren Baryts und aus dieser der Gehalt an hypothetisch trockener Essigsäure berechnet. Ein Beispiel wird dies hinreichend erklären.

Das Fläschchen, das 900 Gran destillirten Wassers und 918 Gran des zu prüfenden Essigs fasst, nehme 950 Gran des mit Baryt gesättigten und filtrirten Essigs auf, so ist die Gewichtszunahme 32 Gran. Diese 32 Gran Baryt sind an Essigsäure gebunden und erfordern 21,5 Gran Essigsäure, um 33,5 Gran essigsauren Baryt zu bilden. Der Gehalt an wasserfreier Essigsäure beträgt demnach 2,34 Proc. und ergibt sich leicht durch die höchst einfache Proportionsrechnung, worin sich verhält das Atomgewicht der wasserfreien Essigsäure, wie das (durch die Gewichtszunahme sich ergebende) absolute Gewicht des Baryts zu dem zu suchenden absoluten Gewicht der Essigsäure.

Nach der beschriebenen Methode kann auch zugleich der Gehalt der fremden Säuren, wovon Weinsäure (theils als solche, theils als Weinstein) und Citronensäure, seltener Aepfelsäure zu berücksichtigen sind, bestimmt werden. Nach besonders angestellten Versuchen hat man sich überzeugt, dass bei der Sättigung mit kaustischem Baryt sämtliche Weinsäure und Citronensäure, die in dem Essig enthalten sind und sein können, als unlösliche Verbindungen gefällt werden und die sich auf die in jedem Handbuche der analytischen Chemie angegebenen Verfahren trennen lassen. Etwa in rohem Essig vorkommende Aepfelsäure, deren neutrale Barytverbindung in Wasser löslich ist, wird bei oben angegebenem Verfahren, wobei doch immer ein geringer Ueberschuss von Baryt angewandt wird, grösstentheils gefällt, und es kann, wie wir uns durch vielfache, zu diesem Behufe eigens angestellte Versuche überzeugt haben, höchstens nur eine Spur derselben in Lösung bleiben.

Schliesslich habe ich nur noch die von Guibourt (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften eines guten Weinessigs zu bestätigen. Derselbe ist klar, mehr oder weniger gelb gefärbt, von einem specifischen Gewichte von 1,018 bis 1,02, sehr, aber angenehm saurem Geschmack und Geruch; zwischen den Händen gerieben, entwickelt sich ein angenehm geistig-saurer Geruch, frei von Fusel. Der Geschmack ist frei von aller Schärfe und macht die Zähne nicht stumpf. Durch salpetersauren Baryt, oxalsaures Ammoniak und salpetersaures Silber wird er schwach getrübt, färbt sich beim Sättigen mit kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien dunkel, fast malagafarben, und nimmt dadurch einen schwach weinigen Geruch an, der jedoch frei von Empyreuma ist. Er enthält in 42 Unzen ungefähr 8 — 9 Gran Weinstein, dagegen weder gummige Substanz, noch Dextrin, noch Schleim oder Stärkezucker, welche nebst phosphorsauren Salzen in dem Bier- oder Getreide-essig zu finden sind.

Einer der bedeutendsten und wichtigsten Verunreinigungen des Essigs soll hier noch gedacht werden, nämlich

der mit Arsenik, welches Deschamps d'Avalon zuerst in farb- und geruchlosem käuflichem Holzessig beobachtete. Deschamps erhielt bei der Destillation desselben (um concentrirte Essigsäure zu erhalten) einen Rückstand, der eine nicht unbedeutende Menge Arsens enthielt, welches wahrscheinlich von der zur Zersetzung des holzessigsauren Natrons angewandten Schwefelsäure herrührte. Die vorstehende Beobachtung wurde von Chevallier bestätigt, indem er in Essig, welcher zur Verstärkung des gewöhnlichen käuflichen Essigs diente, eine beträchtliche Menge, und in einer Sorte des Holzessigs Spuren von Arsenik fand. In einer Sorte des Holzessigs, die zur Zubereitung von Speisen dienen sollte, fand Chevallier 4,8 Proc. essigsaures Natron und 0,04 Proc. Arsenik, das im metallischen Zustande dargestellt wurde. Das hierzu angewandte Verfahren bestand darin, dass 400 Grm. des verdächtigen Essigs in einer Porcellanschale verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung in einen Marsh'schen Apparat mit der Vorrichtung von Flandin und Danger (um keine Spur von Arsen zu verlieren) gebracht wurde. Der Apparat für sich gab keine Metallanflüge, wohl aber, sobald die Lösung des Essigrückstandes eingegossen wurde, zeigte sich ein stets zunehmender Ring. Nach beendigter Operation wurde das Gewicht der vor dem Versuche gewogenen Glasröhre bestimmt.

Ein anderer, sogenannter rother Weinessig gab bei der Prüfung 4,7 Proc. essigsaures Natron und 0,045 Proc. metallisches Arsen.

Diese Arsenmenge, die in der That bedeutend genug ist, dass von der Sanitätspolizei die Entfernung oder Reinigung dieses Essigs mit der gebührenden Strenge angeordnet, und die Befolgung der Anordnung überwacht wird, wird allerdings bedeutend vermindert, indem die untersuchten arsenhaltigen Essige meist mit der vier- bis sechsfachen Menge Wassers verdünnt werden. Immerhin müssen wir einer so wichtigen Thatsache die gebührende Aufmerksamkeit schenken und können nicht der Gleichgültigkeit Chevallier's beipflichten, dass bei dem Grade

der Verdünnung und bei den geringen Mengen, in welchen der Essig in die Nahrungsmittel eingeht, dieser Arsengehalt nicht zu beachten sei, so wie aus dem Grunde, weil die Personen, die von diesem Essig genossen, nicht erkrankten. Die Sanitätspolizei hat daher bei den Fabrikanten und Verkäufern von Essig die vorhandenen Essige und Essigsäure auf einen Arsengehalt prüfen zu lassen; dasselbe hat auch der Apotheker zu thun, wenn er seinen Essig und Essigsäure nicht selbst bereitet. Bei den Arbeiten des letztern wird die Essigsäure durch Verbindung mit Basen u. s. w. oft so concentrirt, dass die oben berührte Arsenmenge direct tödtend wirken kann; übrigens wird auch bei Zubereitung mancher Speisen der Essig so concentrirt, dass der Genuss derselben, wenn dazu arsenhaltiger Essig verwendet worden, höchst bedenkliche Folgen nach sich ziehen kann.

Ich habe die verschiedenen hier fabricirten Essige so wie zwei Sorten Holzessigs nach dem Verfahren von Chevallier auf Arsengehalt geprüft, konnte aber keine Spur davon auffinden. Bei uns in Deutschland wird auch keine so ausgedehnte Anwendung des Holzessigs (mit Ausnahme von äusserlichen technischen Zwecken, wie die Darstellung des holzessigsäuren Bleioxyds u. s. w.) gemacht, und es lässt sich erwarten, dass bei uns arsenhaltiger Essig gewiss zu den Seltenheiten zu rechnen sein dürfte, indem die meiste Schwefelsäure arsenfrei ist\*) und man durch tägliche Verbesserungen den Arsengehalt aus derselben leicht und schnell zu entfernen bemüht ist.

---

\*) Es wird im Sinne des geehrten Hrn. Verfassers geschehen, wenn ich bemerke, dass die im nördlichen Deutschland käufliche rohe Schwefelsäure keineswegs meistens, wenn auch vielleicht jetzt öfter, als vor einigen Jahren, arsenfrei angetroffen wird.