

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Essig

Essig.

Von

Dr. G. Schüle,

Kgl. technologisches Institut Hohenheim.

Unter Essig versteht man ein durch Gährung aus alkoholischen Flüssigkeiten oder durch Verdünnen von Essigsprit mit Wasser gewonnenes Genuss- und Konservierungsmittel.

Je nach dem verwendeten Rohmaterial unterscheidet man folgende Essigsorten: Spritessig (Branntweinessig), Wein-, Bier-, Obst- oder Obstwein-, Honig-, Stärkezucker- und Malz-Essig. Holzeßig, sowie der aus Eisessig oder Essigessenz durch Verdünnen mit Wasser hergestellte Kunstessig besitzt von den werthvollen Eigenschaften eines guten Essigs nur den einseitigen Geschmack und Geruch der Essigsäure und diese häufig beeinträchtigt durch brenzliche Stoffe (Produkte der trockenen Destillation des Holzes).

Der sogenannte Kräutereßig wird durch Extrahiren von geeigneten Kräutern mit den gewöhnlichen Essigsorten gewonnen.

Als Verfälschungen des Essigs kommen vor: Zusatz von Wasser oder von minderwerthigen Sorten zu theureren, ferner Zusatz von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure), oder von organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure) sowie von scharf schmeckenden Pflanzenstoffen und schädlichen Farbstoffen.

Zufällige Beimengungen: giftige Metalle, wie Kupfer, Blei oder Zink.

Krankhafte Veränderungen werden durch Pilzbildungen, durch Kahlhefen und andere, die Essigsäure oxydirende Mikroorganismen hervorgerufen. In den durch Gährung gewonnenen Essigsorten treten häufig die sogenannten Essigälchen (*Anguillula oxoophila*) auf, welche den Essig, wenn auch nicht unmittelbar schädlich, so doch höchst unappetitlich machen.

Die zur Untersuchung des Essigs bestimmte Probe soll womöglich in sterilisirten, mit (sterilisiertem) Korkstopfen verschlossenen Flaschen versandt werden und im Allgemeinen nicht unter $\frac{1}{2}$ l betragen.

Die Menge der bei der quantitativen Untersuchung ermittelten Bestandtheile ist in Gewichtsprocenten, d. h. Gramme in Grammen, anzugeben.

Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Diese geschieht entweder mittels des Pyknometers oder mit der Westphal'schen Waage. Wenn auch die Kenntniss des spezifischen Gewichts für die Beurtheilung eines Essigs von untergeordneter Bedeutung ist, so ist sie doch zur Berechnung der Untersuchungsergebnisse unentbehrlich.

2. Bestimmung der Gesamtsäure.

10 ccm Essig werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit Normalalkali unter Verwendung von Phenolphthalein oder Lackmus als Indikator titirt und aus der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalauge die Gesamtsäure als Essigsäure berechnet (1 ccm Normallauge = 0,060 g $C_2H_4O_2$). Zur Umrechnung der Maassprocente in Gewichtsprocente wird die auf 100 ccm Essig bezogene Menge Essigsäure durch das spezifische Gewicht des Essigs dividirt.

Stark gefärbte Essigsorten sind nach der Tüpfelmethode mit empfindlichem, violettem Lackmus-Papier zu titriren.

Um zu ermitteln, in wie weit die Gesamtsäure aus Essigsäure besteht, wird auf freie, fremde Säuren folgendermaassen geprüft.

a) Auf freie Mineralsäuren. Nachdem wie oben die Gesamtsäure festgestellt ist, wird der zu untersuchende Essig bis auf annähernd 2% Essigsäuregehalt verdünnt und zu 20—25 ccm dieses Essigs 4—5 Tropfen einer 0,01%-igen Methylviolett¹⁾ gegeben. Tritt Grünfärbung ein, so deutet dies auf viel, Blaufärbung auf wenig freie Mineralsäure. Es ist empfehlenswerth, zum Vergleich einen Parallelversuch mit reinem Essig, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, auszuführen.

Ist durch eine der obigen Reaktionen überhaupt die Gegenwart freier Mineralsäuren festgestellt, so handelt es sich darum, dieselben qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

¹⁾ 0,1 g Methylviolett 2 B No. 56 von Bayer & Co., Elberfeld in 1 l Wasser gelöst.

Zum Nachweis von Schwefelsäure werden 50—100 ccm Essig mit 0,01 g Stärke versetzt und auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft; hierbei wird durch etwa anwesende freie Schwefelsäure die Stärke invertirt, und Jodlösung bewirkt alsdann keine Blaufärbung mehr. Tritt dagegen auf Zusatz von Jodlösung zu dem erkalteten Rückstand die charakteristische Blaufärbung ein, so ist die Abwesenheit von freier Schwefelsäure nachgewiesen. Oder man verdampft einige Kubikcentimeter Essig in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker auf dem Wasserbad zur Trockne; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure hinterlässt der Essig infolge der Verkohlung des Zuckers einen schwarzen, im anderen Fall einen gelblichen bis hellbraunen Ring.

Zum Nachweis von freier Salzsäure oder Salpetersäure destillirt man 200 ccm Essig möglichst vollständig ab und prüft die eine Hälfte des Destillats mit salpetersaurer Silberlösung auf Salzsäure; die andere Hälfte wird mit Schwefelsäure und Brucinlösung oder mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriol versetzt. Im ersten Fall erzeugt freie Salpetersäure eine Rosafärbung, im letzteren den bekannten braunen Ring.

b) **Auf fremde, freie organische Säuren.** Freie Weinsäure weist man nach durch Verdampfen von 300 ccm Essig, Aufnehmen des Rückstands mit Alkohol und Versetzen der Lösung mit Chlorkalium, wobei sich Weinstein abscheidet.

Freie Oxalsäure giebt mit Gypslösung einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Hat die vorerwähnte qualitative Untersuchung die Abwesenheit freier Säuren ergeben, so ist die Gesamtsäure als reine Essigsäure zu betrachten; andernfalls jedoch muss die Essigsäure für sich bestimmt werden, am besten nach der Methode von R. Fresenius. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge Essig mit Natrium- oder Kaliumkarbonat oder mit Barytwasser neutralisirt, die Essigsäure mit Phosphorsäure wieder in Freiheit gesetzt und auf dem Wasserbad im Dampfstrom destillirt, das Destillat in überschüssigem Normalalkali aufgefangen und mit Normalsäure zurücktitrirt.

Dieses Verfahren ist auch bei allen stark gefärbten Essigen, bei welchen die Tüpfelmethode keine ganz scharfe Endreaktion erkennen lässt, anzuwenden, ebenso bei Vorhandensein von brenzlichen Produkten.

Die *Gesamtmenge der freien Mineralsäuren* wird nach A. Hilger¹⁾ in folgender Weise bestimmt. 20 ccm Essig werden mit Normal-Natronlauge nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violettem Lackmuspapier genau neutralisirt, sodann wird die

¹⁾ Archiv f. Hygiene, Bd. 8, S. 448.

neutrale Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf etwa $\frac{1}{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Methylviolettlösung in der Siedehitze Normal-Schwefelsäure bis zum Farbenübergang zugesetzt. Was an Normallauge mehr verbraucht wurde wie an Normalsäure, entspricht der freien Mineralsäure des Essigs. Diese Methode gründet sich darauf, dass essigsäures Natron von verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze vollständig und glatt zersetzt wird und ein Ueberschuss an Schwefelsäure sich mit Methylviolett sehr scharf erkennen lässt.

Bestimmung der einzelnen freien Mineralsäuren. a) Salzsäure — und Salpetersäure — werden im Destillat in der üblichen Weise bestimmt.

M. Vizern¹⁾ schlägt vor, die Gesamtmenge einer jeden Säure im natürlichen Essig für sich zu bestimmen und von der gefundenen Menge die in der Asche enthaltene, gebundene abzuziehen. Je 50 ccm Essig werden zu diesem Zweck neutralisirt, zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Zur Bestimmung der Salzsäure wird mit Salpetersäure angesäuert und die Salzsäure vermittelst Silbernitrat gefällt. Hierauf werden 50 ccm Essig eingedampft, verascht und in der Asche die betreffende Säure bestimmt. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Bestimmung giebt die Menge der freien Säure an. Freie Salpetersäure kann ebenfalls nach dieser Methode bestimmt werden; die Ausführung der Bestimmung geschieht alsdann nach der Reduktionsmethode zu Ammoniak, siehe S. 273, 1. Band.

Fremde, freie organische Säuren. Weinsäure wird wie im Wein bestimmt.

Oxalsäure wird mit Gypslösung ausgefällt, der Niederschlag filtrirt, stark geglüht und gewogen. 1 g Ca O = 1,286 g Oxalsäure.

3. Bestimmung des Alkohols.

a) Qualitativ. 200—400 ccm Essig werden neutralisirt und destillirt, das Destillat erwärmt, einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Theil Jodkalium in 5—6 Theilen Wasser) zugesetzt und verdünnte Kalilauge zugegeben bis die braune Jodfarbe verschwunden ist. Hierauf stellt man die Probe in heisses Wasser und lässt darin erkalten: bei Gegenwart erheblicher Mengen von Alkohol entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Jodoform. Spuren von Alkohol geben sich durch den Jodoformgeruch zu erkennen.

¹⁾ Chem. Ztg. 1886, Repert. S. 83.

b) Quantitativ. 400 ccm Essig werden genau neutralisirt und davon 200 ccm abdestillirt. Diese 200 ccm enthalten zwar allen Alkohol des Essigs; da aber der Alkoholgehalt des Essigs meist nur ein geringer ist, so wird das erste Destillat zum Zweck der Koncentration des Alkohols einer zweiten Destillation unterworfen, die zuerst übergehenden 100 ccm gesammelt und darin das specifische Gewicht bei 15° C. bestimmt. Aus der Alkoholtabelle von K. Windisch (vgl. bei „Wein“) wird der dem specifischen Gewicht entsprechende Alkoholgehalt abgelesen; der vierte Theil des letzteren entspricht sodann dem Alkohol, der in 100 ccm Essig enthalten ist.

4. Aldehyd

wird im Destillat wie bei Branntwein nachgewiesen. (Reaktion mit salzsaurem m. Phenylendiamin oder mit ammoniakalischer Silberlösung.)

5. Extrakt und Asche.

100 ccm Essig werden in einer flachen Platinschale eingedampft und der Rückstand wie bei Wein behandelt. Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile wird der Extrakt verascht und geglüht. Um beim Glühen ein Verspritzen zu vermeiden, wird auf die Platinschale ein rundes Filter von bekanntem Aschengehalt aufgelegt und mit verascht. Bei Obstessig ist mit Vorsicht zu veraschen, weil die Asche desselben schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur anfängt, sich zu verflüchtigen. Es sollten deshalb nur kleine Quantitäten, nicht über 10 ccm, auf einmal verascht werden¹⁾.

6. Scharfe Pflanzenstoffe.

Zum Nachweis derselben werden 50—100 ccm Essig mit Alkali oder kohlensaurem Alkali genau neutralisirt und eingedampft, der Abdampfrückstand in wenig Wasser gelöst und auf seinen Geschmack geprüft. Bei reinem Essig ist der Geschmack des Rückstandes schwach salzig, bei mit obigen Stoffen verfälschtem brennend scharf. Wird der neutrale Abdampfrückstand mit Aether extrahirt und der Aether verdunstet, so giebt sich ein Gehalt an scharfen Pflanzenstoffen durch den Geschmack dieses Auszugs zu erkennen.

7. Giftige Metalle.

200—500 ccm Essig werden nahezu zur Trockne eingedampft, mit salzsäurehaltigem Wasser wieder aufgenommen und nöthigenfalls filtrirt, in die klare Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und in be-

¹⁾ A. W. Smith, Chem. Ztg. 1898, No. 7.

kannter Weise auf Kupfer etc. geprüft. Oder man verascht den Abdampfückstand unter Zusatz von Soda und Salpeter und bestimmt vorhandene giftige Metalle in der Asche.

8. Künstliche Färbung.

Da der Zusatz von künstlichen Farbstoffen zu Essig nur den Zweck hat, diesem das Aussehen der edleren Gährungseßige, in erster Linie also das des Weinessigs, zu geben, so sind auch die Färbemittel ganz ähnliche wie bei Wein. Sie werden ebenso nachgewiesen wie dort und zwar unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Gesetzes vom 5. Juli 1887.

9. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Von Konservierungsmitteln findet die Salicylsäure und die Benzoesäure die häufigste Verwendung, hauptsächlich für Einmachessig. Man entzieht sie dem Essig durch Ausschütteln mit Aether und weist sie in bekannter Weise nach. Zur Ermittlung der Borsäure wird der Essig alkalisch gemacht, verascht und die Asche mit Kurkumapapier oder Methylalkohol auf Borsäure geprüft. Formaldehyd wird entweder im Essig selbst, besser aber im Destillat nachgewiesen, wobei schwache Reaktionen auf Formaldehyd unberücksichtigt bleiben, weil auch Essig, der frei von Formaldehyd ist, eine schwache, scheinbare Formaldehydreaktion geben kann¹⁾.

10. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten.

In den meisten Fällen wird es sich um die Entscheidung handeln, ob ein Essig Weinessig ist oder nicht. Letzterer unterscheidet sich von anderen Essigsorten durch seinen dem Weinbouquet ähnlichen Geruch und angenehmen Geschmack. Ausserdem enthält Weinessig gewöhnlich Glycerin und besonders Weinstein, mitunter auch freie Weinsäure. Diese Bestandtheile können aber auch fehlen, ohne dass man zu der Annahme berechtigt wäre, der betreffende Essig sei kein Weinessig. Ebenso wenig ist das Vorhandensein von Weinstein, Glycerin und Weinsäure ein vollgültiger Beweis dafür, dass ein als Weinessig bezeichneter Essig, auch wenn er obgenannte Bestandtheile im richtigen Mengenverhältniss aufweist, echter Weinessig ist, weil durch Zusatz dieser Körper in chemischer Hinsicht den meisten Essigen der Charakter eines Weinessigs ertheilt werden kann. Die Bestimmung des Weinsteins geschieht wie bei Wein.

¹⁾ K. Farnsteiner, Forschungsberichte über Lebensmittel 1897, 4, 8.

Obstessig ist durch seinen Gehalt an Aepfelsäure und äpfelsauren Salzen zu erkennen. Eine grössere Menge des Essigs wird konzentriert, mit Bleiacetat gefällt und abfiltrirt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei abfiltrirt und das durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat titriert. Die so erhaltene Menge der Aepfelsäure ist annähernd quantitativ. Oder man erwärmt das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Calciumcarbonat, filtrirt und weist das äpfelsaure Calcium mikroskopisch durch seine charakteristische Krystallform nach. Das krystallisirte äpfelsaure Calcium kann auch daran erkannt werden, dass beim Erwärmen unter Wasser die Krystalle schmelzen. Nach A. W. Smith unterscheidet sich die Asche des Obstessigs von derjenigen anderer Essigsorten dadurch, dass sie einen niedrigeren Gehalt an Chloriden und Sulfaten, dagegen einen höheren Gehalt an Alkalikarbonaten und Phosphaten besitzt wie diese.

Zur Bestimmung der Alkalinität der Asche des Obstessigs werden 25 g Essig eingedampft, verascht, mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und die wässrige Lösung mit Normalsäure titriert; als Indikator dient Methylorange.

Bier-, Malz- und Stärkezuckeressig werden an ihrem Gehalt an Dextrin erkannt. Zu dessen Nachweis wird der Essig mit gleich viel starkem Alkohol vermischt, wodurch das Dextrin als zäher, klebriger Niederschlag ausgeschieden wird. Nach O. Hehner sind Bier- und Malzessige an ihrem hohen Gehalt an Phosphorsäure zu erkennen. Nimmt man an, dass der Malzextrakt, d. h. die Trockensubstanz der ursprünglichen (unvergohrenen) Bierwürze, die sogenannte Stammwürze, nicht unter 0,7 % Phosphorsäure enthält und berechnet man aus Essigsäuregehalt und Extrakt die Trockensubstanz der Stammwürze des Bieres, aus dem der Essig hervorgegangen sein soll, so muss der gefundene Phosphorsäuregehalt mindestens 0,7% dieser Trockensubstanz betragen. Die Trockensubstanz der Stammwürze eines Bieressigs wird wenigstens annähernd gefunden, wenn man den Essigsäuregehalt mit 1,5 multiplicirt und zum Essigextrakt addirt.

Spritessig unterscheidet sich von den vorgenannten Essigsorten durch seinen geringen Gehalt an Extrakt und Asche; letztere reagirt entweder neutral oder schwach alkalisch.

Holzessig, sowie der aus Essigsäure oder Essigessenz durch Verdünnen mit Wasser hergestellte Essig hinterlässt nur wenig Abdampf- und Glührückstand. Mitunter enthält solcher Essig empyreumatische Stoffe (Holztheerbestandtheile); die Gegenwart derselben wird nach der Methode von Cazeneuve und Cotton¹⁾ mit einer 0,1%-igen wässrigen

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 35, 102.

Lösung von übermangansaurem Kali, welche durch diese Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur rasch entfärbt wird, nachgewiesen. Zum Nachweis von Phenolen wird der ätherische Essigauszug mit Bromwasser versetzt; sind Phenole vorhanden, so werden sie durch dieses als unlösliche Verbindungen abgeschieden.

Der Gährungsessig unterscheidet sich von den durch Destillation gewonnenen Produkten durch seinen Gehalt an Mikroorganismen; der Nachweis dieser letzteren durch die mikroskopische bzw. bakteriologische Untersuchung kann somit als Anhaltspunkt zur Unterscheidung dieser beiden Arten von Essig dienen.

11. Beurtheilung des Essigs.

1. Speiseessig soll nicht unter 3 % Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$) enthalten.

2. Derselbe soll klar und durchsichtig sein. Durch Essigälchen getrübt oder mit Pilzwucherungen bedeckter Essig ist zu beanstanden.

Speiseessig darf:

3. keine giftigen Metalle,

4. keine scharf schmeckenden Stoffe,

5. keine Mineralsäuren und

6. keine Holztheerbestandtheile (Phenole, Kreosot etc.)

enthalten.

7. Ein Zusatz von Konservierungsmitteln ist nur dann statthaft, wenn derselbe aus der Bezeichnung unzweideutig zu ersehen ist.

8. Fruchtesig, überhaupt Essigsorten, deren Abstammung im Handelsverkehr genau angegeben wird, dürfen keine Beimengungen von Spiritusessig oder dem aus Essigsäure oder Essigessenz hergestellten Erzeugniss enthalten.
