

3. Essig.

Literatur: Bersch, Die Essigfabrikation. Wien b. Hartleben. — Bronner, Lehrb. d. Essigfabrikation. Braunschweig, 1876. — Leuchs, Die Essigfabrikation. — Pasteur, Der Essig, seine Fabrikation und Krankheiten. Übersetzt von Borgmann, 1878. — Siehe auch die Literatur in d. Vereinbarungen für das Deutsche Reich.

Unter Essig, Speiseessig verstehen wir jenes bekannte essigsäure Genuß- und Konservierungsmittel, das entweder direkt durch die sog. Essiggärung aus alkoholischen Flüssigkeiten, oder indirekt durch Verdünnen von sog. Essigsprit entstanden ist.

Man unterscheidet je nach den Rohstoffen, die zur Herstellung des Essigs dienen: Branntwein- oder Spritessig (in konzentriertem Zustande; Essigsprit, dreifacher Essig), Wein-, Obstwein-, Bier-, Malz-, Trester-, Stärkezucker-, Honig-Essig.

Kräuteressig wird durch Ausziehen von Kräutern mit Essig hergestellt.

Essigessenz ist eine aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes hergestellte hochprozentige (60—80%) Essigsäure.

Der Essig ist also der Hauptsache nach eine verdünnte Essigsäure, welche durch Oxydation von Äthylalkohol gewonnen wird. Diese Oxydation wird in der Technik durch die sog. Essiggärung bewirkt, bei welcher die Essigbakterien (die Essigmutter, *Mycoderma aceti*) die Übertragung des Sauerstoffs bewerkstelligen. Verdünnte alkoholische Flüssigkeiten (Branntwein, Wein, Obstwein, Bier etc.) — der Alkoholgehalt darf nicht unter 2 Vol.-Proz. und nicht über 12 Vol.-Proz. betragen — werden mit etwas Essig und dem Ferment versetzt und bei günstiger Temperatur (18—35° C.) und reichlichem Luftzutritt stehen gelassen. Wird dabei reiner Äthylalkohol verwendet, so erhält man farblosen oder schwach gelblich gefärbten Essig; werden Bier, Wein, Fruchtsäfte verwendet, so besitzt das gewonnene Produkt mehr oder weniger Geruch, Geschmack und Farbe des benutzten Materiales.

Direktes Sonnenlicht verhindert die Bildung und das Wachstum von *Mycoderma aceti* (M. Giunti¹, G. Tolomei²).

Seit 1823 wird in Deutschland das von Schützenbach erfundene Verfahren der „Schnellessigfabrikation“ angewendet, nach welchem zur Zeit die größte Menge des im Handel vorkommenden Essigs gewonnen wird.

Die sog. „Essigbilder“ sind Holzfässer von 1—2 m Weite und 2—5 m Höhe mit zwei Siebböden und lose aufgesetztem, mit einer Öffnung versehenem Deckel. Der eine Siebboden befindet sich im oberen Teile des Fasses; durch die Löcher desselben hängen kurze Bindfäden (die durch einen Knoten festgehalten sind) herab, an welchen die oben

¹ Le staz. sperim. agric. Ital. 1889. 18, 172. — Das. 1891. 20, 380.

aufgegossene alkoholische Flüssigkeit, das „Essiggut“ (6—10 proz. Alkohol mit 20 % fertigem Essig, oft mit Bier als Nährflüssigkeit) langsam in den mittleren Raum des Fasses hinabtropft. Dieser Raum ist mit Buchenholzhobelspänen gefüllt, welche dazu dienen, die Flüssigkeit mit Luft in Berührung zu bringen, zugleich auch Nährmaterial für den Essigpilz liefern. In diesem mittleren Teile des Fasses tritt die Luft durch in die Faßwand angebrachte, nach innen abwärts verlaufende Löcher; in dem oberen Siebboden befinden sich noch Glasröhren, welche der Luft Austritt nach oben gestatten. Der fertige Essig fließt durch den zweiten, im unteren Teile des Fasses befindlichen Siebboden ab. Gewöhnlich muß der Essig einige Male zurückgegossen werden; eine vollständige Oxydation des Alkohols ist jedoch nicht ratsam, da sonst der Essigpilz die Essigsäure weiter in Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Den Betrieb stören können die Essigale (*Anguillula acetii* oder *oxyphila*) und die sog. Essigfliege (*Drosophila funebris*).

Über Essigale siehe die Monographie von Czernat, welche sich im Auszuge findet in: Pasteur, Der Essig, übersetzt von E. Borgmann; ferner G. Lintner, Deutsche Med. Ztg. 1890, 25.

Der Weinessig wird gewöhnlich in der Weise hergestellt, daß man ein Faß etwa zu $\frac{1}{3}$ mit heißem, starkem Essig füllt, nach etwa acht Tagen Wein zugibt und dies alle acht Tage wiederholt. Das Faß hat in seinem oberen Teile zwei Öffnungen, welche für die Luftzirkulation dienen. Der an der Oberfläche gebildete Essig sinkt vermöge seines größeren spezifischen Gewichtes zu Boden und bewirkt dadurch eine fortwährende Zirkulation. Nach etwa vier Wochen kann man den ersten fertigen Essig ablassen und wieder Wein nachfüllen.

Holzeßig wird durch trockene Destillation von Holz in gußeisernen Retorten gewonnen. Das Destillat, welches viele Verunreinigungen (Holzgeist, Aceton, brenzliche Öle) enthält, wird mit Soda neutralisiert, zur Trockne verdampft, der Rückstand auf 250° erhitzt. Dadurch werden die organischen Beimengungen zerstört und essigsaures Natrium bleibt zurück, aus dem dann durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure abgeschieden wird. Diese wird durch nochmalige Destillation über chromsaures Kali gereinigt.

Siehe noch: Über die Essigsäuregärung bei F. Lafar, Technische Mykologie I, 342; — ferner E. Ch. Hansen, Ber. d. deutsch. bot. Ges. 11, 69. — M. Wermisheff, Ann. de l'Inst. Pasteur 1893. 7, 213; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. 8, 254.

Über Tresteressig siehe J. Bersch, Industrieblätter 1886, 38.

Über Honigessig: Colard, Rev. internat. des falsific. 1893/94. 7, 151; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 425. — H. Kämmerer, Mitt. d. städt. Unters.-Anst. in Nürnberg 1889.

Über Malzeßig: O. Hehner, Ztschr. f. Spiritus-Ind. 1891. 14, 105.

Über Weinessig: H. Eckenroth, Pharm. Ztg. 1889. 34, 14; Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 253. — C. Silva, Le staz. Sperim. Agrar. Ital. 25. 89; Chem. Ctrbl. 1894. I, 247. — S. Steiner, Chem. Ctrbl. 1885, 170. — K. Farnsteiner, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 198.

Über Behandlung von frisch bereitetem Essig: J. Bersch, Ztschr. landw. Gew. 1888. 8, 16.

Wirkung des Essigs auf die Verdauung.

Essig steigert die Peristaltik und erzeugt leicht Diarrhöen; die Amylumverdauung und die Peptonisierung werden durch ihn verlangsamt, daher im Gebrauch desselben Maß zu halten ist.

Siehe noch A. Stutzer, Landw. Versuchsst. 38, 257.

Verunreinigungen, Verfälschungen des Essigs. Verunreinigt kann der Essig sein durch Metallsalze, die derselbe aus den Aufbewahrungsgefäßen oder von den Abzapfhähnen, Trichtern, Gummischläuchen aufgenommen hat.

Gefälscht wird Essig durch Zusatz von Wasser, von Mineralsäuren oder organischen Säuren, von scharfen Pflanzenextrakten, schädlichen Farbstoffen, sowie durch Beimischung minderwertiger Sorten (Spritessig) zu besseren Sorten (Weinessig).

Untersuchung des Essigs.

Probeentnahme. Essigproben sind in einer Menge von etwa $\frac{1}{2}$ Liter in mit Korkstopfen verschlossenen Flaschen einzusenden.

1. **Spezifisches Gewicht, Extrakt und Asche** werden in gleicher Weise wie beim Weine bestimmt. Einzelne Mineralbestandteile (K_2O ; P_2O_5) bestimmt man in bekannter Weise.

2. **Säuregehalt.** Derselbe wird bestimmt durch Titration von 10 bis 20 ccm Essig mit Normalalkali unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator oder bei stark gefärbten Essigproben unter Anwendung der sog. Tüpfelmethode auf Lackmuspapier. — 1 ccm Normalalkali = 0.06 Essigsäurehydrat ($C_2H_4O_2$).

Zur Umwandlung der so gefundenen Volumprocente in Gewichtsprocente dividiert man die für 100 ccm Essig gefundene Menge Essigsäurehydrat durch das spezifische Gewicht.

3. **Freie Mineralsäuren.** a) Behufs qualitativen Nachweises löst man 0.1 g Methylviolett (B 2, Nr. 56 der Farbenfabrik Bayer u. Co. in Elberfeld) in 1 Liter Wasser und setzt zu 20—25 ccm Essig, der auf 2 % Essigsäuregehalt verdünnt ist, 4—5 Tropfen dieser Lösung. Bei Gegenwart von Mineralsäuren tritt Grün- oder Blaufärbung ein. H. Stockmeier, Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1885, 6.

Ein Vergleich mit einer mit Mineralsäure versetzten Essigprobe ist zu empfehlen.

Zusatz einiger Tropfen verdünnter Tropäolinlösung (Tropäolin 00) zu mineral-säurehaltigem Essig zieht das Auftreten roter Wolken (Fällung) nach sich. K. Heumann, Berl. Ber. 1881. 14, 286. — Vergl. T. Gigli, Annuario della Soc. chim. di Milano 1899. 5, 27; Chem.-Ztg. 1899. 23, Rep. 301.

Gibt man zu 1 ccm Essig 1 Tropfen einer alkoholischen Rosanilinchlorhydratlösung (25 g Fuchsin in 100 ccm 90 proz. Alkohol), so färbt sich die Flüssig-

keit bei Anwesenheit von Mineralsäure schmutzig gelb; nach Neutralisation mit Alkali erscheint die Fuchsinfarbe wieder. G. Griggi, Selmi 1893. 3, 176; Chem.-Ztg. 1893. 17, Rep. 276.

Andere qualitative Prüfungsmethoden siehe bei: J. Neßler, Pharm. Ctrllh. 1877, 329. — W. Bachmeier, Ztschr. anal. Chem. 1883. 22, 228. — Jöhring, Chem. techn. Central-Anzeiger 4, 507; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 127. — C. Pollacci, Riv. Viticolt. et Enologia Ital. 1886. 10, 627; Chem. Ctrllh. 1887, 260. — Nickel, Pharm. Ztg.; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 604. Siehe auch die Vereinbarungen für das Deutsche Reich II, 83.

b) Quantitative Bestimmung der freien Mineralsäuren. Nach A. Hilger¹ neutralisiert man 20 ccm des fraglichen Essigs vollkommen mit Normalalkali (Tüpfelmethode); die neutralisierte Flüssigkeit wird bis auf den 10. Teil eingedampft, mit einigen Tropfen obiger Methylviolettlösung versetzt, bis auf etwa 3—4 ccm mit Wasser verdünnt und heiß mit Norm.-H₂SO₄ bis zum Farbenübergange, der sehr scharf eintritt, versetzt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Normalschwefelsäure werden vom verbrauchten Normalalkali abgezogen, der Rest an Normalalkali auf die vorhandene Mineralsäure (Salz- oder Schwefelsäure) berechnet.

1 ccm Normalalkali = 0.049 H₂SO₄ und 0.03645 HCl.

Über die Bestimmung freier Schwefelsäure siehe noch B. Kohnstein, Dingl. pol. Journ. 1885. 256, 128 und M. Vizern, Journ. pharm. Chim. 1886. 3, Sér. 13, 394; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 126.

Zur Bestimmung freier Salzsäure oder Salpetersäure destilliert man 300—500 ccm Essig mit vorgelegtem Kühler und bestimmt im Destillate etwa vorhandene Salzsäure quantitativ mit Silberlösung in bekannter Weise; Salpetersäure wird nach den bei „Wasser“ angegebenen Methoden bestimmt.

4. **Fremde, freie organische Säuren** Oxalsäure wird an dem auf Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak entstehenden Niederschlag erkannt. Der Niederschlag kann abfiltriert und gewogen werden. 1 CaO = 2.25 krist. Oxalsäure, C₂H₂O₄ + H₂O. (Bei Gegenwart von Schwefelsäure fällt auch Gips aus.)

Zur Prüfung auf Weinsäure dampft man den Essig ein, extrahiert mit Alkohol und filtriert; ein durch Chlorcalcium entstehender Niederschlag wird auf Weinsäure weiter geprüft. Siehe bei „Wein“.

5. **Nachweis von Metallen** (Kupfer, Blei, Zinn, Zink). Qualitativ prüft man mit Schwefelwasserstoffwasser, auf Kupfer (bei farblosem Essig) mit Ferrocyankalilösung. Die quantitative Bestimmung geschieht nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse.

Man dampft 250 oder 500 ccm Essig ein und nimmt den Rückstand bei extraktarmen Essigen mit Salzsäure auf; bei extraktreichen Proben verascht man den Rückstand unter Zusatz von Soda und Salpeter. Die salzsaure Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w.

Geringe Kupfermengen können auch kolorimetrisch bestimmt werden. Vergl. unter „Branntwein“.

¹ Arch. f. Hyg. 1888. 8, 448.

6. **Scharfe Pflanzenstoffe.** 100 ccm Essig werden mit Alkali genau neutralisiert und eingedampft; der mit Wasser (oder in Äther) aufgenommene Rückstand darf keinen bitteren Geschmack haben. Die Natur der scharf schmeckenden Stoffe wird in den meisten Fällen auf chemischem Wege nicht zu ermitteln sein. Man vergl. event. G. Dragendorff: Gerichtlich chemische Ermittlung von Giften. Göttingen.

7. **Nachweis und Bestimmung von Konservierungsmitteln.** Salizylsäure und Benzoesäure, welche man dem Essige durch Ausschütteln mit Äther entzieht, ferner Borsäure werden wie bei „Milch“, S. 154, nachgewiesen.

Formaldehyd scheidet man durch Destillation des Essigs ab und weist es in dem Destillate nach durch Ausführung der auf S. 95 angegebenen Reaktionen.

Nach K. Farnsteiner¹ kann auch Essig, der frei von Formaldehyd ist, eine schwache Formaldehydreaktion geben.

8. **Prüfung auf Teerfarben.** Siehe bei „Wein“.

9. **Nachweis und Bestimmung von Alkohol.** Alkohol wird qualitativ nachgewiesen, indem man das Destillat des Essigs mit einigen Tropfen Jod in Jodkalium (1 T. Jod auf 5—6 T. H_2O) versetzt, verdünnte Kalilauge zufügt, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, dann in heißes Wasser stellt und erkalten läßt; bei Gegenwart von Alkohol bildet sich Jodoform.

Bei der quantitativen Bestimmung des Alkohols muß der Essig (500 ccm) vor der Destillation genau neutralisiert werden; das Destillat wird noch einer zweiten Destillation unterworfen und auf 100 ccm aufgefüllt. Bestimmung des spezifischen Gewichts, Alkoholtab. von Winisch; Division durch 5.

10. **Prüfung auf Aldehyd.** Siehe bei „Spiritus“.

Vergl. C. Böttinger, Chem.-Ztg. 1900. 24, 793.

11. **Weinstein, freie Weinsäure, Dextrin.** Wie bei „Wein“.

12. **Ermittlung der Abstammung des Essigs.** Ob ein Essig ein Holz-, Obst-, Wein- oder Spritessig ist, läßt sich nicht immer sicher entscheiden. Eventuellen Aufschluß können geben die Bestimmung von Alkohol, Aldehyd, Extrakt, Asche und einzelne Bestandteile derselben (Kali, Phosphorsäure), Glycerin, Weinstein, freie Weinsäure, Äpfelsäure, Dextrin. Über den Nachweis und die Bestimmung dieser Substanzen vergl. unter „Wein“.

Als Anhaltspunkte für die Ermittlung der Abstammung des Essigs dienen folgende Angaben:

Sprit- oder Branntweinessig hat wenig Extrakt und wenig Asche mit neutraler oder schwach alkalischer Reaktion; er kann Alkohol und Aldehyd enthalten.

¹ Forschungsber. 1897. 4, 8.

Bier-, Wein-, Obst- und Malzessige liefern erheblich mehr Extrakt und eine alkalisch reagierende, Kali und Phosphorsäure enthaltende Asche; auch diese Essige können Alkohol und Aldehyd enthalten.

Weinessige enthalten gewöhnlich Weinstein, etwas Glyzerin und zuweilen freie Weinsäure.¹

Obstessige enthalten gewöhnlich noch freie Apfelsäure.²

Bier-, Malz- und Stärkezuckeressige enthalten meistens Dextrin; in Bier- und Malzessigen sind auch gelöste Proteinstoffe bzw. Amide vorhanden.

Holzessige können an der eventuellen Gegenwart von Phenolen, Kreosot etc. erkannt werden.

Phenole erkennt man durch Prüfung des ätherischen Auszuges der Essige mit Bromwasser.

Zu beachten ist, daß die vorstehend als charakteristisch bezeichneten Stoffe auch fehlen können und in Mischungen wenig Handhabe bieten; außerdem gibt ihre Anwesenheit keinen sicheren Beweis für das Vorliegen einer bestimmten Essigsorte (z. B. Weinessig), da die charakteristischen Bestandteile auch beigemischt sein können.

Beurteilung des Essigs.

1. Speiseessig soll einen reinen, seiner Bezeichnung entsprechenden Geruch und Geschmack besitzen; er soll nach der Neutralisation weder scharf noch brenzlich schmecken, wenn er nicht als gewürzhaltig deklariert ist.

2. Derselbe soll klar und durchsichtig sein. Essige, welche Essigale oder Pilzwucherungen enthalten, sind als unappetitlich, als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu beanstanden.

3. Speiseessig soll im allgemeinen 4 %⁰, keinesfalls unter 3.5 %⁰ Essigsäurehydrat enthalten, Doppelessig mindestens 7.0 %⁰, dreifacher Essig oder Essigsprit mindestens 10.5 %⁰.

4. Essige, welche Mineralsäuren oder fremde organische Säuren enthalten, sind als gefälscht zu beanstanden; Zusätze von scharfschmeckenden Stoffen sind zu beanstanden, ebenso die Anwesenheit von Schwermetallen wie von Holzteerbestandteilen (Phenolen, Kreosot etc.).

5. Essige, welche Konservierungsmittel enthalten, müssen dementsprechend bezeichnet sein.

6. Weinessig muß unter Verwendung von mindestens 20 %⁰ eines den gesetzlichen Bestimmungen entsprechenden Weines hergestellt sein, demnach (unter Annahme eines Minimalextraktgehaltes von 1.6 %⁰ für Wein) einen Extraktgehalt von mindestens 0.35—0.4 %⁰ besitzen.³

¹ Vergl. H. Weigmann, Rep. anal. Chem. 1886. 6, 402; H. Eckenroth, Pharm. Ztg. 1889. 34, 14. — ² Vergl. A. W. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 1898. 20, 3; Chem.-Ztg. 1898. 22, Rep. 59; Franc G. Ryan, Amer. Journ. Pharm. 1899. 71, 71; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 954; R. E. Doolittle und W. H. Hess, Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 218; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 719. — ³ Vergl. K. Farnsteiner, Forschungsber. 1896. 3, 54.

7. Die Frage, ob Bier-, Wein-, Spirit- etc. Essig vorliegt, kann nicht immer mit Sicherheit beantwortet werden.

8. Zu beachten ist, daß die Speiseessige durchweg durch Verdünnen mit Brunnenwasser hergestellt werden, daher mehr oder weniger Salz- und Schwefelsäure in Form von Salzen enthalten.

Die alkoholischen Genußmittel.

1. Bier.

Literatur: A. Jörgensen, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. — J. König, Chemie der menschl. Nahrungsmittel. — Carl Lintner, Lehrb. d. Bierbrauerei 1877. — E. Leiser-Heiss, Die Malz- u. Bierbereitung 1900. — C. J. Lintner, Grundriß d. Bierbrauerei (Thaerbibliothek). — P. Lindner, Mikrosk. Betriebskontrolle in dem Gärungsgewerbe. — Moritz und Morris, Handb. der Brauwissenschaft, bearb. von W. Windisch 1893. — E. Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres 1896. — J. E. Thausing, Theorie und Praxis der Malzbereitung u. Bierfabrikation. — W. Windisch, Das chem. Laboratorium des Brauers.

Unter „Bier“ sind nur durch weinige Gärung ohne Destillation erzeugte und noch in einem gewissen Stadium der Nachgärung befindliche Getränke schlechthin aus Malz (Gerste), Hopfen, Hefe und Wasser zu verstehen. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten Getränke dürfen nur unter anderen, sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. „Reisbier“ verkauft werden.¹

Von allen alkoholischen Getränken wird das Bier in den größten Quantitäten genossen. Der Bierkonsum belief sich 1899 pro Kopf der Bevölkerung in Deutschland auf 125.0 Liter, wogegen der Verzehr von Wein sich auf 6.44, der von Brantwein auf 8.8 Liter pro Kopf und Jahr stellt.

A. Rohmaterialien.

1. Das Brauwasser.

Jedes gute Trinkwasser hat auch als tauglich zum Brauen und Mälzen zu gelten (Lintner).²

Gutes Brauwasser soll nach Lintner³ in 100 000 T. nicht mehr enthalten als

50 Gew.-T. Gesamttrückstand,

5 Gew.-T. Chlor,

2—4 Gew.-T. Salpetersäure (wenn das Wasser nur Spuren von Chlor und organischen Substanzen enthält),

¹ Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. Mit Einleitung, Erläuterungen etc. v. A. Zinn (2. Aufl. von R. Haas) p. 121. — ² Nicht jedes gute Brauwasser besitzt die Eigenschaften eines guten Trinkwassers. — ³ Ztschr. f. d. gesamte Brauwesen 1879, 62; 1880, 2.