

In die Praxis Eingang gefunden haben bisher meines Wissens nur die Anätzungsverfahren mittels Schwefelsäure, weil bei diesen die Wirtschaftlichkeit durch die tatsächlich erzielte gute Ausbeute an festen Säuren erwiesen ist.

F a k t i s , J o d f e t t e .

Erinnern möchte ich hier noch kurz an die große Verwendung, welche Öle, insbesondere Rüböl, Leinöle usw. zur Herstellung von Kautschuksurrogaten, Firnissen usw. haben, ferner an die jodierten Fette, welche, wie Ihnen bekannt sein dürfte, in der Medizin ein hervorragendes therapeutisches Interesse als Mittel gegen luetische Erkrankungen gewonnen haben. An erster Stelle stehen hier die chlorfreien, durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Fette und Fettsäuren erhaltenen Additionsprodukte, z. B. das M e r c k s c h e Jodipin und das neuerdings von E. F i s c h e r und M e h r i n g durch Einwirkung von Jodwasserstoffsaure auf Erukasäure erhaltene Sajodin, eine Jodbehen-säure bzw. deren Kalksalz.

M. H.! Es war mir natürlich nicht möglich, in dem Rahmen des heutigen Vortrags ausführlicher auf verschiedene Gebiete der Fettchemie und Fettechnologie einzugehen. Ich bitte Sie daher, mit der kleinen Übersicht, die ich Ihnen heute dargeboten habe, vorlieb nehmen zu wollen.

Essig, sein hygienischer Wert und die Methoden der Unterscheidung des Alkohollessigs von der Essigessenzlösung.

Aus dem chemisch-bakteriologischen Laboratorium von Dr. S. Serkowski in Lodz.

Von EUGEN SCHMIDT.

(Eingeg. d. 12/12. 1905.)

Wir haben im Handel zwei verschiedene Essigsorten: die erste ein Fermentationsprodukt des Alkohols, die zweite eine wässrige Lösung von Essigsäure. Welche von den beiden Sorten mehr den hygienischen Forderungen entspricht, ist bis jetzt unentschieden. Weder die Angaben aus der laufenden Literatur, noch die Berichte aus verschiedenen Laboratorien, noch endlich die hiesige und ausländischen Gesetzgebungen bringen in dieser Hinsicht eine Aufklärung.

Bei dieser Arbeit habe ich mir zwei Grundfragen gestellt: Welche Essigsorte soll man vom hygienischen Standpunkte aus vorziehen, und welche Methode ist die beste zur Unterscheidung der beiden Sorten voneinander?

In der Literatur finden wir 5 Methoden der Unterscheidung des Naturressigs von der Essigessenzlösung. Die erste von C a s e u n e v e und C o t t o n von 1902 beruht auf der Entfärbung von 100 ccm 0,1%iger $KMnO_4$ -Lösung durch 10 ccm Essig. Die Entfärbung soll nur dann stattfinden, wenn der Essig empyreumatische Stoffe enthält, was bei dem Essig aus Essigessenz der Fall ist, wenn die-

selbe schlecht gereinigt war. Diese Methode ist sehr unzuverlässig, wie man sich sehr leicht durch Versuche überzeugen kann.

Die zweite Methode beruht auf mikroskopischem Nachweise der Essigpilze und gibt nur dann positive Resultate, wenn der Essig schlecht filtriert war.

3. R o t h e n b a c h s Methode. Dieser Autor¹⁾ hat unlängst folgende Unterscheidungsmethoden des natürlichen Essigs von anderen beschrieben: 50 ccm Essig werden mit 20—30 ccm reinem, alkoholfreiem Chloroform geschüttelt; nach dem Schütteln wird die Chloroformschicht durch ein trockenes Filter filtriert und stark abgekühlt, dabei wird das Chloroform trübe; zur abgekühlten Flüssigkeit werden 2—3 ccm des Gemisches von folgender Zusammensetzung zugesetzt: 10 T. konz. H_2SO_4 + 11 Teile rauchende HNO_3 . In Gegenwart des mittels der Fermentation gewonnenen Essigs tritt zwischen der unteren und oberen Schicht der Flüssigkeit sowie auf der Oberfläche der oberen Schicht eine rötliche Färbung auf. Wir mischen die Flüssigkeit vorsichtig; das $CHCl_3$ nimmt langsam eine ziegelrötliche Färbung an, die untere Schicht bleibt aber farblos. Der Essig aus der Essigessenz ruft nach dem Autor diese Färbung nicht hervor; die Farbe ist um so intensiver, je stärker der natürliche Essig ist. Die zweite Methode desselben Autors beruht darauf, daß wir in einem Probierglas zu 1 ccm zu untersuchenden Essigs mittels einer Pipette oder Bürette 0,1 ccm $1/10$ -n. Jodlösung und 0,2 ccm konz. H_2SO_4 zusetzen. Die Flüssigkeit wird vorsichtig zusammengemischt und während 5—10 Minuten abgekühlt. Konz. Essenz wird dabei rot, mit Wasser verdünnte gelb, reiner, natürlicher Essig dunkelrot gefärbt, dabei wird diese Lösung bald trübe und undurchsichtig, auf der Oberfläche erscheint eine grünliche Schicht. Das Gemisch natürlichen Essigs mit Essenzlösung im Verhältnis 5 : 1 gibt eine klare, gelblichrote Flüssigkeit. Die dritte Methode desselben Autors besteht hauptsächlich in der Entfärbung des $KMnO_4$.

Zwecks der Beurteilung der obigen Methoden, nach welchen ich einen 4—5%igen Spiritusessig und 4—9%ige Essigessenzlösung untersuchte, habe ich eine ganze Reihe Untersuchungen ausgeführt, jede Probe mehrmals durchgemacht und zu den Untersuchungen Produkte aus verschiedenen Quellen in Warschau und Lodz genommen.

1. Spiritusessig nach Zusatz von Säuren mit Chloroform durchgeschüttelt und abgekühlt, wird schwach gelb gefärbt.

2. Der Essig aus der Essigessenz. — Chloroform bleibt farblos.

3. 5% Spiritusessig. — Chloroform wird dunkel ziegelfarbig.

4. Spiritusessig. — Chloroform wird hell ziegelfarbig.

5. Essig und Essigessenz. — Chloroform wird sehr schwach ziegelfarbig.

6. Spiritusessig + Essigessenz. — Chloroform färbt sich nach 10 Minuten schwach gelb.

7. $4\frac{1}{2}$ %iger Essig aus Essigessenz. — Chloroform färbt sich gelb.

¹⁾ Zeitschrift f. Unters. der Nahrungs- und Genussmittel. 1902. S. 817.

Fast bei jeder Probe wird auch die untere Schicht, d. h. die Säure, wenn auch minimal, gefärbt; deshalb ist es schwer, wenn der Spiritusessig nicht stark war, ihn vom Essig aus der Essigessenz zu unterscheiden. Die erste Methode eignet sich zum Nachweis des Spiritusessigs gar nicht. Sie ist nur zur Feststellung reiner Essigessenz, in der es keine Spur natürlicher Essigsäure gibt, brauchbar; ihre Anwendung ist sehr beschränkt. Die zweite Methode R o t h e n b a c h s betreffend, habe ich mich überzeugt, daß reine Essigessenz nach Zusatz von 0,1 ccm $1/10$ -n. Jodlösung und 0,2 ccm H_2SO_4 dunkelrot wird. Verdünnte 4—6%ige Essigessenz wird gelb, und die Flüssigkeit bleibt durchsichtig. 8%iger Spiritusessig färbt sich dunkelrot, wird trübe und undurchsichtig. Auf der Oberfläche erscheint eine grüne Färbung. Ähnlich verhält sich 6%iger und 4%iger Spiritusessig. 3 T. 4%igen Spiritusessigs + 1 T. 4%iger Essigessenzlösung werden dunkelrot, die Flüssigkeit wird trübe und undurchsichtig; 2 T. 4%iger Spiritusessig + 1 T. 4%iger Essig aus der Essigessenz gibt eine dunkelrote, trübe und undurchsichtige Flüssigkeit; 1 T. 4%iger Spiritusessig + 1 T. 5%iger Essig aus der Essigessenz gibt eine rote und schwach trübe Flüssigkeit.

Wie wir aus obigen Untersuchungen sehen, ist die zweite Methode besser, als die erste, und erweist dem Chemiker bei den Essiganalysen manche, wenn auch vielleicht manchmal kleinen Dienste, wir können nämlich im untersuchten Produkte das Vorhandensein von Spiritusessig nachweisen, wir können aber nicht sicher sein, ob es in ihm keine Beimischung von Essigessenzlösung gibt. Alle Mängel obiger Methoden werden durch die zwei folgenden neuen, im Laboratorium von Dr. S. S e r k o w s k i ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden gänzlich vermieden.

I. Die Methode des Ingenieurs W. Kraszewski.

Der Essig wird mit Natronlauge alkalisiert und mit Amylalkohol ausgeschüttelt; nach dem Verdampfen des letzteren wird der Rest mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und Jodjodkaliumlösung zugesetzt. Nach dem Abkühlen ändert sich das Gemisch entweder in Spiritusessig, oder in Essig aus der Essigessenz, oder es ändert sich nicht. Essig enthält außer der Säure und geringer Alkoholmenge (insoffern er aus Spiritus gewonnen wurde) Wasser und eine geringe Menge Mineralverbindungen (Kalk, Eisen und Alkalien); keiner dieser Körper bildet mit Jod eine unlösliche Verbindung, also hängt die Trübung im Spiritusessig von anderen Verbindungen ab. Da sie nur im Spiritusessig, dem Produkt der Bakterieneinwirkung auf Spiritus auftritt, so ist die Ursache der Trübung nach Ing. Kraszewski in Bakterien oder in durch die letzteren gebildeten Zersetzungssprodukten zu suchen. Es ist bekannt, daß Ptomaine und Toxine, Bakterienprodukte, manche Eigenschaften von Alkaloiden haben, die mit Jod eine Trübung oder einen Niederschlag je nach der Menge geben. Ich beschloß, diese Voraussetzungen des Ing. Kraszewski unmittelbar in den Produkten von Bact. aceti und Kützingianum zu erforschen, und habe mich, wie es unten erhellt, von der völligen Richtigkeit obiger Meinung überzeugt.

II. Meine Methode.

Wenn der untersuchte Essig mit Jod weder Niederschlag, noch Trübung gibt, so rate ich, auf folgende Weise zu verfahren: 100 ccm des untersuchten Produktes sind auf dem Wasser- oder Sandbade abzudestillieren. Der Rest vom Destillat gibt mit Jod eine positive Reaktion sogar dann, wenn weder das Destillat eine Reaktion aufweist, noch mit dem untersuchten, nicht destillierten Essig eine Reaktion zustande kommt. Die Reaktion findet natürlich nur dann statt, wenn wir Spiritusessig oder ein Gemisch von Spiritusessig mit natürlicher Essenz oder mit Wasser haben.

Nach der obigen Methode des Ing. Kraszewski habe ich eine große Reihe von Untersuchungen des Spiritusessigs, der Essenzlösung und des Gemisches beider Produkte in verschiedenen Konzentrationen ausgeführt und mich überzeugt, daß — wenn sogar die Methode von R o t h e n b a c h negative Resultate gibt — jene Methode nicht nur eine schwache Trübung, sondern auch einen deutlichen Niederschlag verursacht, falls das betreffende Produkt Spiritusessig enthält. Durchschnittlich habe ich folgende Größen erhalten:

I. 50 ccm Spiritusessig + 100 ccm Essig aus Essigessenz (80%ig). Die R o t h e n b a c h sche Methode ruft eine minimale Trübung hervor, das Alkoholextrakt nach der Methode des Ing. Kraszewski einen bedeutenden Niederschlag.

II. 25 ccm Spiritusessig + 150 ccm Essigessenz gibt nach R o t h e n b a c h keine Reaktion, mittels der Methode des Ing. Kraszewski aber eine bedeutende Trübung.

Dank der letzteren Methode sind wir also imstande, immer und leicht reinen Spiritusessig von Essenzlösung und vom Gemisch der beiden in verschiedener Proportion zu unterscheiden.

Bei einiger Übung kann man sogar im Gemische bestimmen, wieviel es ungefähr von jedem dieser beiden Produkte enthält.

Diese Methode ist unbedingt die beste und kann getrost angewendet werden, weil sie bei den Untersuchungen trotz des Vorhandenseins von zufälligen Beimischungen stets befriedigende Resultate gibt. Man muß nur den Essig vor der Durchschüttung mit Amylalkohol mit Lauge alkalisieren.

Die Reihe meiner Untersuchungen mit Bact. Kützingianum und Bact. aceti, welche ich oben erwähnt habe, bestand darin, daß ich die Kulturen in 7%igen Alkohol und in eiweißfreien Nährböden nach U s z y n s k i impfte. Jener und diese haben vor der Beimpfung keine Reaktion auf Essig nach allen oben benannten Methoden gegeben, indessen nach der Kultivierung dieser Bakterien in den Nährböden im Thermostat nach Verlauf einer Woche erwies es sich, daß die Flüssigkeiten sauer reagieren: in ihnen kann man das Vorhandensein dieses Produktes mit denselben Methoden (der des Ing. Kraszewski und der meinigen), welche die Reaktion auf Alkaloide geben, nachweisen. Um mich zu vergewissern, daß die Gegenwart dieses Produkts von der Bakterientätigkeit abhängt, habe ich Bakterienkulturen in eiweißfreiem Nährboden oder in physiologischer Kochsalzlösung durch das C h a m b e r l a n s c h e Filter filtriert; die Reaktion mit Jod war auch im Filtrat positiv, bei beiden Methoden

hat sie eine deutliche Trübung, nach der Konzentrierung sogar einen bedeutenden Niederschlag ergeben, was weder der Nährboden selbst, noch die

Kochsalzlösung gibt. Die Durchschnittsresultate der Untersuchung der Essige aus den fünf inländischen Firmen waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Spez. Gewicht	1,0099	1,0070	1,0118	1,0081	1,0078
Extrakt	0,26%	0,18%	0,31%	0,27%	0,30%
Essigsäure	7,06%	5,2%	8,05%	7,01%	6,8%
Alkohol	0,4%	0,53%	0,62%	0,41%	0,15%
Asche	0,1%	0,13%	0,115	0,12%	0,10%
Beimengungen	fehlen.	fehlen.	fehlen.	fehlen.	fehlen.
Methoden von:	I.	II. und III.		IV.	V.
Caseuneuve und Cotton	negativ	negativ		negativ	negativ
Rothenbach I	negativ	negativ		negativ	negativ
Rothenbach II	schwache Trübung	Trübung		Trübung	schwache Trübung
Ing. Kraszewsky	Trübung	sehr starke Trüb.	starke Trübung	Trübung	Trübung
Meine Methode	Trübung	bedeutende Trüb.	bedeutende Trüb.	Trübung	Trübung

Ich habe sehr viele solche Untersuchungen während eines ganzen Jahres ausgeführt, obige Ziffern sind die durchschnittlichen.

Es ist höchst wichtig, daß nicht jede Essigessenz, wie ich mich überzeugt habe, gleich gut gereinigt ist, und es im Verkauf hier und da Essensen mit großem Gehalt an empyreumatischen Verbindungen gibt, die von größeren Firmen aber waren immer rein. Die Essigsäuregewinnung war immer mit den Fortschritten der Technik der trockenen Holzdestillation verbunden, weil wir nur mittels der letzteren in größeren Mengen konz. Essigsäure erhalten können; dieselben Fortschritte der Technik haben aus der konz. Essigsäure jede Beimengung entfernt, und heute ist die Essigessenz aus guten Quellen ganz rein; ihre Lösungen unterscheiden sich hinsichtlich des Geschmacks und Geruchs vom Spiritusessig keineswegs, haben aber ihm gegenüber den Vorteil, daß sie infolge des Fehlens fermentativer Mikroorganismen und der unter ihrem Einfluß zersetzungsfähigen Beimengungen sich bedeutend besser aufbewahren lassen. Im Essig aus der Essigessenz gibt es keine *Anguilla aceti*, welche das Produkt unappetitlich und unangenehm machen; es gibt sogar einige Beschreibungen in der Literatur, wo sie bei Menschen nach Genuss von ungekochtem Essig unerwünschte Symptome hervorgerufen haben. Betreffend die Bedeutung des Essigs aus der Essigessenz als Genussmittel, zeigen alle Tatsachen, daß die Bedeutung solch eines Genussmittels nur durch die Prozente der Essigsäure bedingt ist, und das ist im „natürlichen“ Essig und in der Essigessenzlösung gleich. Wir könnten dem Gebrauch des Essigs aus der Essigessenz nur dann entgegentreten, wenn wir in der letzteren stets irgend welche gesundheitsschädliche Substanzen fänden, und wenn man in der Literatur oder in der Praxis irgend welchen, der Gesundheit des Menschen schädlichen Nebenwirkungen begegnete; da es aber in einer guten Essigessenz keine Beimengungen gibt, auch niemand je eine Vergiftung mit deren Lösung beobachtet hat, so muß der ganze Kampf mit dieser Produktion nicht nur für einen Kampf mit Windmühlen, sondern für geradezu schädlich gehalten werden. Es handelt sich nämlich darum, daß infolge des Verbots, den Essig aus Essigessenz zu verkaufen, sich die heimliche Produktion verbreitet hat; da aber sich mit derselben nicht größere, solide Firmen,

sondern kleine Händler beschäftigen, so können sie eine nur ungenügend reine Essenz gebrauchen und tun es auch.

Das Verbot des Verkaufs hat nur das absolut unschädliche und gute Produkt verdrängt und es mit einer schlechteren Gattung vertauscht. Das Verbot selbst ist auf keine wissenschaftliche Grundlage gestützt. Seit 20 Jahren gebrauchen viele Personen nur solchen Essig, es ist also unerklärlich, warum noch ein Gesetz besteht, welches verdünnte Essigessenz zu verkaufen und sie Tischessig zu nennen verbietet. Vielleicht entstand das Verbot des Verkaufs wegen der Möglichkeit der Vergiftung mit konz. Essigsäure. Vergiftungen kommen aber mit vielen anderen erlaubten Substanzen vor; übrigens könnte man statt konzentrierter Säure wenigstens Essigessenzlösungen zulassen. Außer dem Vorteil der größeren Haltbarkeit ist die Essigessenz billig und transportfähig. Weiter ist der Spiritusessig selbst nicht immer rein genug, d. h. nicht ohne gesundheitsschädliche Beimengungen wie Metalle, Mineralsäuren, Farbstoffe, scharfe, reizende Pflanzenpräparate usw.

Wir können überzeugt sein, daß, wenn man den Verkauf des „Essigs aus Essigessenz“ erlaubt und die Produktion größeren Firmen ermöglicht, es gar nicht nötig sein wird, zu den Unterscheidungsmethoden einer Essigart von der anderen Zuflucht zu nehmen: nur heute, wo die Produktion heimlich, ohne Firma ist, haben diese Methoden ihre Bedeutung. Viel wichtiger wäre die bis jetzt nicht existierende Verordnung, daß zur Verdünnung des Essigs und der Essigessenz nur destilliertes Wasser gebraucht werde, und daß auf den Etiketten die Gattung des Essigs z. B.: „Wein“, „Spiritus“, „Essigessenzessig“ und die Stärke des Produktes oder die Prozente der Essigsäure unbedingt bezeichnet werden. Obige Schlüsse sind keineswegs vereinzelt. Schon längst haben dafür gesprochen: Hintz, Lewin, Blauberg und andere.

Bei der Zulassung zum freien Verkauf von Essigsäurelösungen wäre jedoch eine verstärkte Kontrolle der Essigessenzen selbts notwendig, so lange wenigstens, als diese aus unsicheren, heimlichen Quellen herkommen können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schluß dieser Arbeit Herrn Dr. Serkowski für seine zahlreichen Ratschläge und Hinweise zu danken.