mit Zinnchlorür versetzt worden, einige Tage stehen zu lassen; wenn auch anfangs keine rothe Färbung entsteht, so bemerkt man doch bisweilen nach dieser Zeit einen schwach hellrothen Bodensatz, welcher wie es scheint die geringsten Spuren von Salpetersäure im untersuchten Wasser anzeigt.

Zur Prüfung weisser Weine gibt G. C. Wittstein*) eine Anleitung auf die hier nur aufmerksam gemacht werden kann, da sie nichts wesentlich neues enthält.

Ueber die Entdeckung einer künstlichen Färbung des Weins auf spectralanalytischem Wege hat Herm. W. Vogel**) Studien gemacht. Er untersuchte die Absorptionsspectren reiner Weine und verschiedener zur Weinfärbung benutzter Farbstoffe***) und bediente sich dabei derselben Untersuchungsmethode und der gleichen Art der Darstellung der Absorptionsspectren wie bei seinen Studien über die Absorptionsspectren der Metalle der Eisengruppe.†)

Es kam zunächst darauf an, die Spectralreaction des reinen Rothweines zu untersuchen. Sorby hat zu dem Zweck den Farbstoff des Rothweines selbst und den Farbstoff frischer Beeren zu isoliren versucht.††) In der Praxis hat man es jedoch nicht mit dem isolirten Farbstoff, sondern mit einer Mischung desselben mit Wasser, Weingeist, Weinsäure etc. als Wein zu thun; der Verfasser hielt es daher für zweckmässiger, die Reaction der reinen Weine selbst spectroscopisch festzustellen. Die Beschaffung völlig reinen Rothweins war schwieriger als es den Anschein hatte. Durch Hülfe befreundeter Weinhändler erhielt Vogel einen völlig reinen Assmannshäuser, einen Burgunder Nuit, einen Côte d'or und einen Bordeaux. Obgleich alle drei in Intensität der Farbe und Alter sehr verschieden, zeigten sie doch übereinstimmend folgende Spectralreactionen:

*) Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins **14**, 65 u. Pharm. Centralhalle **17**, 98.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 1246.

) Einige derselben sind bereits früher spectroscopisch untersucht worden. Sorby hat die Verfälschung durch Campecheholz, Fernambuk, Ratanhiawurzel und Scharlachbeeren geprüft (diese Zeitschr. **10, 360), Phipson die durch Malven (diese Zeitschr. **9**, 121) Romei die mit Fuchsin.

†) Vergl. diese Zeitschr. **15**, 326.

††) Quaterl. Journ. of microscop. Sc. 1869 p. 358; Dingler's polyt. Journ. **198**, 243.

Reiner concentrirter Wein löscht das ganze Spectrum aus bis auf Orange (Fig. 16 a I.). Verdünnter Wein löscht Dunkelblau fast ganz aus, lässt Hellblau leicht durch, absorhirt aber Grün und Gelbgrün stärker. Die Absorption nimmt nach D hin wieder ab (Fig. 16 a II.). Das Roth geht unverändert durch. Mit Weinsäure oder Essigsäure versetzt, dunkeln diese reinen Weine nur unbedeutend. Mit Ammoniak versetzt ändern die Weine ihre Farbe in Dunkelgraugrün und zugleich werden sie erheblich undurchsichtiger, man muss daher stärker verdünnen, um das Absorptionsspectrum deutlicher zu beobachten. Dieses ist jetzt ein total anderes: Indigo und Blau werden stark verschluckt, gegen Grün sinkt die Absorption und ist im Gelb und Orange am geringsten (Fig. 16 b). Im Orange zeigt sich zwischen den leicht erkennbaren Linien bei C und d ein schwacher Absorptionsstreif. Im Lampenlicht treten diese Erscheinungen viel weniger charakteristisch hervor, daher bedient sich Vogel bei seinen bezüglichen Untersuchungen stets des Tageslichtes. Der Absorptionsstreif des alkalischen Weines ist bei Lampenlicht kaum wahrnehmbar.

Fig. 16.

Anders sind nun die Spectralreactionen der Farbstoffe, welche zum Färben der Weine dienen. In erster Linie verwendet man hierzu Kirschsaft, Heidelbeersaft, zuweilen Hollunderbeersaft und in Frankreich den Extract der braunen Malvenblüthen. Die Färbung, welche diese zwar für die Gesundheit, aber nicht für den Geschmack der Weine unschädlichen Stoffe erzeugen, sind in der That äusserst weinähnlich und das blosse Auge dürfte nur schwer einen charakteristischen Unterschied wahrnehmen. Auch die Spectralreaction der reinen Säfte gibt keinen sehr erheblichen Unterschied. Der Verfasser untersuchte Kirschsaft und Heidelbeersaft nach dem Ausdrücken mit Wasser und Filtriren, Hollunderbeeren und Malvenblüthen in alkoholischem Extract nach der Verdünnung mit Wasser. Alle diese Säfte lassen in concentrirter Form in Schichten von 1 Centimeter Dicke nur das weniger brechbare Orange des Spectrums durch (Fig. 17 a I.). Durch Verdünnen wird die Absorption

schwächer, es erscheint die D-Linie, das Gelb (Fig. 17 a II.), dann das Hellblau und bei weiterem Verdünnen erkennt man nur eine allmählich nach G im Indigo und E im Grün hinansteigende und nach D im Roth abnehmende Verdunkelung (siehe die ausgezogenen Linien Fig. 17 b—e). Verdünnt man Kirschsafft, Heidelbeer- und Hollunderbeersafft, reinen Rothwein und Malve in 5 Gläsern mit Wasser, so dass sie ungefähr gleiche Farbenintensität zeigen, so erscheint Wein etwas gelblicher als saurer Kirschsafft, dieser etwas gelblicher als Heidelbeersafft, dieser etwas gelblicher als Hollunderbeersafft und Malve. Ihre Spectra

Fig. 17.

stimmen aber sehr nahe überein, wie die ausgezogenen Linien Fig. 17 b—e und Fig. 16 a II. ergeben.

Deutlichere Unterschiede treten aber hervor, wenn man die Proben welche so weit verdünnt sind, dass sie noch Blau zwischen F und G durchlassen, auf 2 CC. mit 1 Tropfen Weinsäurelösung 1:10 versetzt.

Hollunderbeerensaft wird dadurch intensiv rothgelb und sein Absorptionsvermögen wird enorm gesteigert (siehe die punktirte Linie in Fig. 17 d), so dass er jetzt Blau und Grün und einen Theil des Gelb bis nahe D vollständig auslöscht. Bei stärkerer Verdünnung lässt er wieder Blau hindurch.

Sehr ähnlich verhält sich Malvenblüthe, sie wird durch Weinsäure intensiv weinroth (nicht gelbroth wie Hollunderbeerensaft) und absorbirt dann bei hinreichender Concentration das ganze Spectrum bis nahe D (siehe die punktirte Linie in Fig. 17 e). Von zwei Proben verdünnten Hollunderbeerensaftes und Malvenblüthe, beide von gleicher Intensität, dunkelt bei Zusatz je eines Tropfens Weinsäurelösung Malvenblüthe bei weitem intensiver als Hollunderbeere und die Absorption erstreckt sich bei Malve weiter nach D.

Heidelbeersaft und Sauerkirschensaft verdunkeln mit Weinsäure ihre Farbe nur mässig, ohne deren Nüance zu ändern, die Absorption in Grün und Dunkelblau wird dadurch stärker, aber bei weitem nicht in dem Grade als bei Hollunder und Malve. Die punktirten Linien in Fig. 17 a—e drücken das Absorptionsspectrum der mit Weinsäure versetzten Säfte aus. Färbt man einen Weisswein mit den gedachten Säften und setzt dann Weinsäure hinzu, so ist die Verdunkelung nicht so intensiv als bei reinen Säften, weil im Wein schon Weinsäure enthalten ist.

Reine Weine dunkeln ihre Farbe durch Zusatz von Weinsäure nur ganz unbedeutend. Der Verfasser fand solche leise Verdunkelung allein beim Assmannshäuser, dagegen nicht beim Macon und Nuit. Ein Wein, dessen Farbe durch Zusatz von Weinsäure dunkelt, erregt Verdacht, dass eine künstliche Färbung vorliegt, obgleich kein zuverlässiges Resultat gewonnen ist.

Charakteristisch aber und von der Weinreaction abweichend ist das Verhalten gedachter Säfte zu Ammoniak. Ein Tropfen Ammoniak zu etwa 2 CC. derselben gesetzt, färbt diese zunächst dunkler, so dass man sie mehr verdünnen muss, um das Absorptionsspectrum zu sehen, dann ändert Ammoniak gänzlich die Farbe und das Absorptionsspectrum.

Kirschsaft wird dadurch graugrün wie Wein, Heidelbeersaft anfangs rein blau, später grau, Hollunderbeersaft olivengrün und Malventinctur schön grün wie Gras oder Chlorophyll-Lösung, eine Färbung, die nicht lange von Bestand ist. Die Färbung der drei ersten ist der Färbung des Weins mit Ammoniak ziemlich ähnlich. Im Spectroskop offenbart sich aber sofort ein Unterschied, indem die sämtlichen hier genannten Säfte mit Ammoniak einen Absorptionsstreif auf der D-Linie geben, der nach beiden Seiten sanft verläuft, während Wein nur eine sehr schwache Absorption in der Mitte zwischen D. und C zeigt (siehe Fig. 17 d—k).

Weisswein mit den genannten Farbstoffen versetzt, zeigt dieselben Farbenänderungen mit Ammoniak; bei Gegenwart von viel Weinsäure sind die Farben auf Zusatz von Ammoniak mehr bläulich.

Die Lage der Absorptionsstreifen von Heidelbeere, Kirsche und Hollunderbeere ist nicht erheblich verschieden, während der Absorptionsstreif der Malve etwas weiter in's Roth hineingeht; er erstreckt sich bis zur Linie C, während die anderen bei der Linie d aufhören (siehe Fig. 17 i) vorausgesetzt, dass man zur Vergleichung Flüssigkeit von gleicher Helligkeit angewendet hat. Der schwache Absorptionsstreif des Weins mit Ammoniak fällt mit der weniger brechbaren Seite des Streifens von Malve mit Ammoniak zusammen, letzterer aber erstreckt sich weit über D hin und unterscheidet sich dadurch von dem des Weins ganz zweifellos.

Selbst wenn der Wein zum Theil Naturfarbe hat und nur künstlich dunkler gemacht worden ist, lässt sich, wie der Verfasser angibt, der Zusatz an fremdem Farbstoff leicht entdecken. So zeigt Fig. 17 Curve 1 die Reaction eines solchen Weins, der mit Heidelbeeren theilweise gefärbt wurde.

Aehnliche Reactionen zeigt von anderen Farbstoffen nur Lackmus, das aber durch seine Reaction gegen Salpetersäure zu erkennen ist. Ein Tropfen Salpetersäure zu 2 CC. der mässig verdünnten oben gedachten Farbstoffe gegeben, färbt diese erheblich dunkler, Lackmus dagegen heller.

Haben die Farbstoffe bereits eine Zersetzung erfahren, so zeigen sich die Farbenveränderung und der Absorptionsstreif nach dem Versetzen mit Ammon nicht mehr so deutlich. *) Ähnliches bemerkt man bei ge-

*) Es ist deshalb noch festzustellen, inwieweit der Farbstoff sich beim Altern der Weine verändert. Die ältesten von Vogel geprüften Weine waren fünfjährig.

färbten verdorbenen Weinen. Dieselben lassen sich aber mit Gelatine prüfen, wie weiter unten mitgetheilt wird.

Um die Art des Farbstoffes festzustellen, gibt es noch folgende sichere Reactionen:

Phipson erkannte, dass Malvenfarbstoff mit Alaun einen Absorptionsstreif bei der D-Linie gibt. Der Verfasser beobachtete dasselbe bei den Hollunderbeeren. Verdünnt man beide Farbstoffe so weit mit Wasser, bis sie ziemlich gleich durchsichtig sind und ungefähr das Absorptionsspectrum Fig. 17 d geben, und setzt alsdann zu je 2 CC. einen Tropfen gesättigter Alaunlösung, so färbt sich Hollunderbeere damit höchst intensiv violett und seine Absorption setzt dann zwischen d und D plötzlich ein, rasch steigend und nach Blau hin ganz allmählich abnehmend (Fig. 17 m).

Malve wird mit Alaun bläulich und trübe, zeigt eine plötzlich auftretende Absorption bei d, die aber nach Grün fällt, so dass E, C und F deutlich hervortreten (Fig. 17 n). Diese Blaufärbung neben Trübung und grössere Durchsichtigkeit für Grün ist für Malve charakteristisch.

Bei Verdünnung der Farbstofflösungen rückt der Anfang der Absorption mehr nach D. Dieselben Farbstoffe geben jedoch mit Alaun bei Gegenwart der Weinsäure andere Reactionen; Hollunderbeere färbt sich dann gelbroth, Malve weinroth und der charakteristische Absorptionsstreif auf D erscheint dann nicht. Da nun im Wein stets Weinsäure enthalten ist, so ist mit Alaun ohne weiteres der Farbstoff nicht zu erkennen. *) Man kann jedoch die Reaction wieder herstellen, wenn man den Wein vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, bis die Farbenänderung eintritt und dann einige Tropfen Essigsäure hinzusetzt, bis die rothe Farbe wieder erscheint. Jetzt lässt sich die Hollunderbeer- und Malvenreaction mit Alaun sehr gut erkennen, da Essigsäure das Entstehen der Absorptionsstreifen auf D nicht verhindert. Malve zeigt hierbei nicht die intensive Reaction wie Hollunderbeere, da sie durch Ammoniak z. Th. zersetzt zu werden scheint, doch erkennt man sehr gut mit Alaun die bläuliche Farbe und den Absorptionsstreif.

Reiner Wein wird durch Alaun nicht verändert. Kirsche dunkelt mit Alaun viel weniger als Hollunderbeere und Malve und zeigt dann nur eine etwas intensivere Absorption als Fig. 17 b. Heidelbeere dunkelt

*) Phipson hat vermuthlich nur die Reaction des Malvenextracts, nicht aber die des damit gefärbten Weines untersucht.

durch Alaun noch weniger als Kirsche mit unwesentlicher Aenderung der Absorption. Beide zeigen damit keinen Absorptionsstreif auf D.

Fauré*) erkannte, dass reiner Weinfarbstoff durch Zusatz von Tannin und Gelatine vollständig ausgefällt wird, Malve dagegen nicht. Diese Reaction kann Vogel bestätigen, indem er hinzufügt, dass auch Hollunderbeerfarbstoff durch Tannin und Gelatine nicht ausgefällt wird. Dagegen wird der Farbstoff der Kirsche und Heidelbeere zum grossen Theil durch Tannin mit Gelatine gefällt.

Versetzt man 2 CC. eines Rothweins mit 10 Tropfen Tanninlösung von 2 % und 6 Tropfen Gelatine von 2 % und lässt den Niederschlag absitzen, so bleibt bei reinem Wein in der klaren Flüssigkeit nur ein ganz schwacher rosa oder gelber Schimmer zurück, bei künstlich gefärbtem Wein dagegen eine merkliche Färbung, die bei Kirsche und Heidelbeere deutlich rosa ist. Diese Reaction ist selbst bei zersetzten Weinen noch brauchbar, wenn die Reaction mit Ammoniak versagt. Macht man daneben einen Control-Versuch mit reinem Wein, so ist eine Täuschung kaum möglich. Hollunderbeerfarbstoff und Malve bilden somit eine Gruppe für sich, ebenso wie Kirsche**) und Heidelbeere, die Glieder derselben Gruppe zeigen unter sich grosse Aehnlichkeiten, die Gruppen untereinander aber sehr bestimmte Unterschiede.

Kirsche und Heidelbeerfarbstoff sicher zu unterscheiden, ist schwierig.

Zur Unterscheidung des ungefälschten Rothweines vom künstlich gefärbten empfiehlt R. Sulzer***) die Anwendung von concentrirter (reiner oder roher) Salpetersäure. Der Verfasser räth gleiche Theile des zu prüfenden Weines und Salpetersäure zu mischen. Bei echtem Rothwein soll sich die Farbe mindestens eine Stunde halten, während mit künstlichem Farbstoff gefärbter Wein sogleich oder innerhalb einer Minute entfärbt wird resp. die Farbe ändert. Sulzer gibt an, er habe diese Reaction zutreffend gefunden für den Farbstoff der Heidelbeeren, Maulbeeren, für *Phytolacca decandra*, Malven, Campeche- und Fernambukholz, ferner für Carminsäure (vulgo Carmin) und Fuchsin.

*) Vgl. diese Zeitschr. 9, 122.

**) Der Farbstoff der süssen Kirsche ist erheblich weniger intensiv als der der sauren Kirsche und zeigt eine ganz andere Absorption als letztere, die von Blau nach Gelb ganz allmählich abnimmt. Mit Ammon gibt er keinen Absorptionsstreif bei D (siehe Fig. 17 o).

***) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1876 p. 160 und Polyt. Notizbl. 31, 176.