ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
14. Band, 3. Heft.  
~~~~~

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur chemischen und spectroscopischen Prüfung von Rothweinen.

Von Dr. C. Gänge in Jena.

Veranlasst wurde die in Nachfolgendem beschriebene Arbeit durch die Verdächtigung eines rothen Bordeauxweines auf Grund der Spectralproben nach Vogel, nach welchen dieser Wein den Absorptionsstreifen der schwarzen Malvenblüthen geben sollte. An mich erging die Aufforderung, zu prüfen, ob dies wirklich der Fall sei. Zwei namhafte Chemiker in Lübeck und Bordeaux hatten die Farbenechtheit des Weines durch ihre chemischen Untersuchungen constatirt. Meine nächstliegende Aufgabe, eine nochmalige spectroscopische Prüfung, wurde genau nach den Vogel'schen Angaben ausgeführt und ergab, dass sich der Wein völlig rein ohne Beimengung fremder Farbstoffe erwies. Hiernach stehen zwei Urtheile auf Grund ein und derselben Argumente sich direct entgegen! Wer hat nun Recht? Es ist mir unbekannt, von wem das dem meinigen widersprechende Gutachten abgegeben worden ist. So wenig ich dasselbe anerkennen kann, ebenso wenig kann ich verlangen, dass sich dasselbe dem meinigen unterordne. Chemische und spectroscopische Reactionen sind gleich physikalischen Experimenten Fragen an die Natur, die erfolgenden Antworten unfehlbar, vorausgesetzt, dass diese Fragen richtig und in wiederholten Fällen stets unter ganz übereinstimmenden Bedingungen gestellt waren. Sind letztere nicht erfüllt, müssen die Antworten verschieden ausfallen. Ein solcher Fall scheint hier vorzuliegen.

Ich hatte schon früher die Erfahrung gemacht, dass die Vogel'sche Methode, wiewohl im Allgemeinen in allen Angaben zutreffend, mich theilweise im Stich gelassen hatte, wo es sich um Prüfung

junger, noch blauröther Weine handelte. Die in der Färberei verwendeten eigentlichen rothen und blauen Farbstoffe aus Farbhölzern, Anilin etc. liessen sich in kleinster Menge auch in solchem gefärbten Weine nachweisen. Dieselben haben so ausgeprägte chemische Eigenschaften und zeigen so eigenthümliche Absorptionsstreifen im Spectrum, dass diese nicht leicht übersehen werden. Aber die Säfte blauschwarzer Beerenfrüchte und Blüthen waren im Spectrum solchen mit denselben gefärbten Weines nicht nachweisbar, weil letzterer auch in reinem Zustande eine ähnliche Absorption gab. Je geringer die Möglichkeit der Unterscheidung wird, desto grösser muss diejenige einer unbegründeten Verdächtigung reiner Weine werden und nicht nur junger, sondern in geringerem Grade auch älterer Weine, in welchen der Farbstoff nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verschieden ist, deren verschiedenartiger Charakter aber durch das Verändern und Ausscheiden der übrigen Bestandtheile bedingt ist, welche wiederum auf die Farbe und Löslichkeit des Farbstoffes von veränderndem Einflusse sind. Die spectroscopischen Proben werden überdies nicht nur mit dem unveränderten Weine, sondern die meisten unter Zusatz chemischer Reagentien vorgenommen, wodurch es fast unmöglich wird, die Beobachtungsbedingungen gleichartig zu erhalten, da weder die Weine quantitativ gleich zusammen gesetzt sind, noch die Reagentien überall gleiche Concentration haben und in gleicher Menge angewendet werden. Man hat daher niemals mit den reinen Farbstoffen allein, sondern zugleich mit andern an Art und Menge ungleichen Stoffen zu thun, welche die Reactionen compliciren und trüben. Die Reindarstellung des Weinfarbstoffes als bestimmtes chemisches Individuum ist noch nicht gelungen. Der unter dem Namen Oenolin bekannte Stoff kommt demselben vielleicht nahe, dürfte diesen Charakter aber noch nicht völlig beanspruchen. Seine chemische Constitution ist noch unbekannt. Die Farbstoffe der Beerenfrüchte und Blüthen sind noch weniger untersucht. Die spectroscopische Prüfung allein konnte nicht darauf rechnen lassen, bestimmter ausgeprägte Eigenschaften der Objecte auffinden zu helfen, welche solche sich widersprechende Urtheile über ein und denselben Gegenstand ausschliessen. Dies konnte nur im Vereine mit einer genauen chemischen Untersuchung versucht werden, welche eine directe Vergleichung der Aehnlichkeit wie der Unterschiede der verschiedenen Farbstoffe für sich und in Gemischen mit reinem Weine

gestattete, worauf allen chemischen Reactionen die spectroscopische Prüfung unmittelbar folgte und im Falle später eintretender Farbenveränderungen wiederholt wurde. Diese combinirte Prüfung wurde an folgenden Objecten ausgeführt.

Untersuchungsobjecte.

1) Der fragliche Wein (von Herrn G. T. Pflug jr. in Lübeck). Derselbe ohne Namenbezeichnung aus dem Jahrgange 1874 vom Range eines guten Bürgerweines oder niedern Chateaugewächses ist von mittelstarker hochweinrother Farbe, gut abgelagert und von mildem Geschmacke.

2) Ein durch Gährung aus denselben Trauben gewonnener Most. Die am 21. Oct. 1879 von der Firma S. Möller & Co. in Bordeaux mir übersendeten Trauben aus derselben Lage, welche der Zeit den betreffenden Wein geliefert hatte, sind kurzstielig, kleinbeerig, fast schwarz, mit blauem Reif bedeckt und so süß, dass Weinsäure und Gerbstoff der Schalen beim Essen kaum hervortreten. 600 g. der von den Kernen abgestreiften Beeren wurden in einem Porzellanmörser zerdrückt und in einem bedeckten Glasylinder der Gährung überlassen. Nach drei Wochen wurde der blauroth gefärbte Most abgelassen, 230 g. durch freiwilliges Abfließen fast klar und von süßem, würzigen Geschmacke, 190 g. durch Abpressen weniger klar und später stark absetzend, in der Farbe scheinbar dem ersten gleich, von Geschmack herber, als dieser. Der Pressrückstand betrug 155 g. Der Verlust durch Verdunstung an Kohlensäure etc. und Aufsaugung durch das Presstuch war demnach 25 g.

3) Ein Farbstoffextract aus den Beerenschalen derselben Trauben. Die Schalen wurden von den Beeren getrennt und durch leichtes Reiben zwischen den Händen in kaltem Wasser möglichst ausgewaschen, welches keinen Farbstoff auszog. Die schwarzen undurchsichtigen Häute wurden drei Wochen lang mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von 10 % Alkohol und 90 % Wasser, welches mit Weinstein gesättigt war, also etwa 0,4 % desselben gelöst enthielt, macerirt. Die gewonnene Flüssigkeit war fast so stark gefärbt als der Most, aber weniger blau, sondern mehr weinroth.

4) Verschiedene als Gegenprobe dienende Weine aus meinem eignen Keller, welche der Zeit durch mich selber von bestrenom-

mirten Firmen bezogen waren, nämlich 1864er Chât. Leoville Lascaze und 1864er Gasqueton Capberne von Franz Meyer in Hamburg, 1869er Chat. Malescot St. Exupery, 1870er Chât. Latour de Mons und 1871er Tronquoy-Lalande von P. W. F. Heidorn in Hamburg, ferner von dem hiesigen Vertreter des Hauses Evarist Dupont in Bordeaux einen 1874er St. Emilion und einen billigen 1876er sogen. Medoc.

5) Lösungen der zum künstlichen Weinfärben verwendeten Farbstoffe. Dieselben wurden theils auf dieselbe Weise wie das Extract aus den Traubenschalen durch Ausziehen der lufttrocknen Substanzen mittelst der dort genannten Flüssigkeit oder bei den frischen Früchten (Heidelbeeren, Fliederbeeren) aus den mit 10 % Alkohol versetzten Säften. Von letzteren beiden waren noch drei Jahre alte Säfte von früheren Untersuchungen vorrätig, welche sich im Vergleiche mit den anderen als sehr wichtig erwiesen.

6) Gemische von Naturweinen oder Most mit den Extracten jener Farbstoffe. Dieselben wurden in verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt und chemisch und spectroscopisch verfolgt, bis zu welchen Grenzen der Verdünnung die einzelnen Farbstoffe nachweisbar waren.

Chemische Untersuchung.

Die vorgeschlagenen Methoden sind zahlreich, die angewendeten Reagentien theils verschiedenartig, theils ähnlich oder dieselben, die Resultate aber nicht übereinstimmend, bisweilen sogar einander widersprechend. Die Ursachen dieser Verwirrung sind in dem Verkennen oder Nichtbeachten der Eigenschaften des Weinfarbstoffes und des Einflusses der übrigen Bestandtheile des Weines so wie desjenigen der angewendeten Reagentien auf den erstern zu suchen, wie aus Nachfolgendem sich ergeben wird.

I. Methode von Stierlein (s. die Schrift desselben „über Weinfälschung und Weinfärbung“, Bern 1877 bei E. Magran, oder im Auszuge Wagner's Jahresber. über d. Leist. d. chem. Techn. 1875, Bd. XXI, Seite 841 — 847). Dieselbe charakterisirt sich dadurch, dass die Farbstoffe auf einem Niederschlage von Chlorblei fixirt werden, welcher dieselben nur an bestimmte Lösungsmittel wieder abgibt und daher vorher alle löslichen störenden Beimengungen durch ein anderes Lösungsmittel auszuwaschen erlaubt. Hierdurch werden reinere Farbstofflösungen erlangt. Besondern

Werth für Weinuntersuchungen hat diese Methode dadurch, dass von diesen gefärbten Chlorbleiniederschlägen Alkohol in neutralem Zustande nur den rothen Weinfarbstoff vollständig auszieht und reines weisses Chlorblei zurücklässt, während die Niederschläge des letztern mit sämtlichen anderen Farbstoffen nicht durch Alkohol entfärbt werden. Das Nähere, in welcher Weise dies ausgeführt wird, würde hier zu weit führen. Es genügt, zu constatiren, dass ich durch meine Versuche die Angaben von Stierlein bestätigt fand. Der fragliche Wein sowohl als meine oben genannten Weine erwiesen sich sämtlich rein, indem sie weisses Chlorblei zurückliessen und schön weinroth gefärbte alkoholische Lösungen gaben, welche sowohl die bekannten chemischen Reactionen als die von Vogel angegebenen spectroscopischen Merkmale für reinen Wein zeigten. Ein Unterschied fand nur in der Schnelligkeit des Entfärbens des Chlorbleis statt. Bei den jüngeren farbstoffreicheren Weinen war ein öfter wiederholtes Destilliren und Deplaciren vermittelst des Alkohols als bei den älteren und farbstoffärmeren Weinen nöthig. Bei dem dunkelfarbigen Most wollte es gar nicht ganz gelingen und da der Anfangs violettrothe Niederschlag schliesslich blaviolett blieb, lag die Vermuthung nahe, dass die zur Bildung von Chlorblei verwendete Salzsäure nicht ausgereicht hatte, die ganze Menge des Farbstoffes in den sauren einzig in Alkohol löslichen Zustand zu versetzen (der alkalische blaue Farbstoff ist ganz unlöslich in Alkohol). Ein auf den Niederschlag gegossener Tropfen Salzsäure bestätigte dies. Der Niederschlag wurde jetzt hochroth und gab den Farbstoff bei fortgesetztem Destilliren an den durchfliessenden Alkohol völlig ab. Ein ganz analoges Verhalten zeigten der 1876er und 1879er Heidelbeer- und Fliedersaft. Auch hier waren die Niederschläge der neuen Säfte dunkler und blauer als die der alten und gaben den löslichen Theil des Farbstoffes langsamer an den Alkohol ab. Durch den Versuch beim Moste belehrt, versuchte ich auch hier einen Zusatz von Salzsäure und mit demselben Erfolge. Durch Salzsäurehaltigen Alkohol liess sich der Farbstoff aus dem Chlorblei völlig ausziehen. Dies verräth eine grosse Aehnlichkeit zwischen den Farbstoffen in den blauen Trauben, den Heidelbeeren und den Fliederbeeren.

Die andern Farbstofflösungen und Gemenge derselben mit Wein verhielten sich den Angaben von Stierlein entsprechend in den

Farben der Chlorbleiniederschläge und den bekannten chemischen und spectroscopischen Merkmalen ihrer Lösungen.

II. Methode von Gautier (s. Wagner, Jahresber. ü. d. L. d. chem. Techn. Bd. XXII, Seite 812—829, 1876). Diese mir als zuverlässig empfohlene Methode kann ich als solche bestätigen, wenn dieselbe auch mit einfacheren Mitteln und weniger Zeitaufwand dasselbe Ziel erreichen könnte. Die erste Tabelle I. ist für flaschenreife Weine verwendbar. Sie zeigt in 14 Längsspalten ebenso viele chemische Reactionen auf je 25 verschiedene Flüssigkeiten, nämlich reinen Wein, 12 Extracte fremder Farbstoffe und Gemenge von diesen mit Wein. Die Extracte waren erhalten aus Fernambukholz, Campecheholz, Cochenille, Fuchsin, Kermesbeeren, schwarzen Malvenblüthen, rothen Rüben, zweien Fliederarten (*Sambucus niger* und *S. ebulus*), Rainweidenbeeren (*Ligustrum vulgare*), Heidelbeeren und Indigo. Von den genannten standen mir Kermesbeeren (*Phytolacca*) und *Sambucus ebulus* nicht zu Gebote. Die Tabelle II. ist nur für 3 bis 6 Monate alte Weine anwendbar, welche hier nicht vorlagen.

Die Untersuchung nach Tabelle I. erwies den fraglichen Wein als frei von fremden Farbstoffen, ebenso meine Weine und liess in allen Fällen die absichtlich zugesetzten Farbstoffe erkennen. Der gleichfalls dieser Prüfung unterzogene Most und Weinbeerschalen-auszug verhielten sich im Allgemeinen dem Weine ähnlich, gaben aber viel intensiver gefärbte Niederschläge und Flüssigkeiten. So weit dieselben roth waren, neigten sie stark in's Violet und näherten sich überhaupt allen Farbentönen, welche bei den Reactionen der Beerenfrüchte und Malvenblüthe erhalten worden waren. Namentlich galt dies wiederum beim Vergleiche der flaschenreifen Weine mit den älteren Säften und des Mostes und Weinbeerschalen-extractes mit den jüngern Säften. Die grösste Aehnlichkeit fand zwischen Most und Heidelbeersaft statt, was abgesehen von dem Farbstoffe sich aus der Aehnlichkeit der übrigen Bestandtheile derselben erklärt, in welcher keine andere Frucht den blauen Trauben so verwandt ist. Weiter unten werde ich zeigen, wie das spectroscopische Verhalten ganz dem entsprechende Aehnlichkeit und Verschiedenheiten zeigt. Als Belege für die chemischen Reactionen führe ich nur die hervorragendsten derselben an:

Tabelle I. nach Gautier.

Reagentien.	A.	B.	C. u. D. (Farben gleich nach dem Zu- satze). C. Natriumbi- carbonat. D. Ammoniak.	G.	H.	N.
	Natriumcar- bonat.	dasselbe beim Kochen.		Borax.	Alaun und Natriumcar- bonat.	Aluminium- Acetat.
Wein aus Lübeck und meine Weine.	blaugrün.	entfärbt.	graugrün.	entfärbt.	bläulichgrün.	gelbroth.
1876er Heidelbeer-Saft.	blaugrün.	fast entfärbt.	graugrün.	fast entfärbt.	bläulichgrün.	gelbroth.
1876er Fliederbeer-Saft.	blaugrün.	fast entfärbt.	graugrün.	fast entfärbt.	bläulichgrün.	gelbroth.
1879er Most.	blauroth.	braun.	violettblau.	lilaroth.	blauviolett.	violettroth.
1879er Traubenschalen-Extract.	violettroth.	gelbbraun.	violett.	grauroth.	grauviolett.	violettroth.
1879er Heidelbeer-Saft.	violett.	eisenrostfarbig.	violett.	rosa.	grauviolett.	violettroth.
1879er Fliederbeer-Saft.	violett.	eisenrostfarbig.	violett.	stark rosa.	violett.	violettroth.
1879er Malvenblüthen-Extract.	violett.	eisenrostfarbig.	braunviolett.	röthlich.	violettgrau.	violettroth.

Gautier hat sich bemüht, die Farbensnancien seiner Reactionen möglichst genau zu bezeichnen. Diese sind aber theilweise schwer zu definirende Mischfarben, von denen viele überdies Dichroismus zeigen. Um nicht von dem durch die Begrenzungsflächen der Flüssigkeit zurückgeworfenen andersfarbigen Lichte gestört zu werden, muss man stets nur das durchfallende Licht beobachten und auch dieses stets nur unter den gleichen Bedingungen. Jede künstliche Beleuchtung ist untauglich, weil gewisse Farben ganz oder zum Theil in derselben fehlen. Am besten beobachtet man im zerstreuten Tageslichte gegen eine weisse Wand oder in weissen Porzellangefässen, welche beide so viel Licht reflectiren und durch die Flüssigkeit hindurchlassen, dass das von der dem Beobachter zugewendeten Fläche der Flüssigkeit zurückgestrahlte Licht dagegen verschwindet und unsichtbar wird. Die Gautier'sche Methode hat die mühevollc Arbeit ihres Autors insofern belohnt, als sie, wenn auch nicht aus jeder einzelnen Reaction, so doch durch den Vergleich der gesammten Erscheinungen den Charakter des reinen Weines, so wie denjenigen der anderen färbenden Substanzen erkennen lässt. Eine Gefahr ihrer Anwendung namentlich in den Händen Ungeübter liegt in der Feststellung der Quantität der verwendeten Reagentien. Gautier hat dies sicher nicht verkannt, er selber lässt z. B. Tabelle I. A. und G. je nach dem Säuregehalte der zu prüfenden Flüssigkeit dem Reagens einen Spielraum von 3 bis 5 ccm. Betrachtet man aber die von A. bis P. verwendeten Reagentien, so sieht man, dass dieselben in ihrer Wirkung fast sämmtlich Säure bindend sind und kommt daher viel darauf an, ob ihre Menge ausreicht, um die vorhandene Säure theilweise, vollständig oder überschüssig zu sättigen, da bekanntlich diese wie die meisten Pflanzenfarbstoffe im basischen, neutralen oder sauren Zustande ganz verschiedene Farben zeigen. Die Farbstoffe der blauen Weintrauben, der Beeren von Heidelbeere, Flieder, Rainweide und der Malvenblüthe (welche wahrscheinlich sämmtlich aus Chlorophyll hervorgegangen sind, da sie in den Anfangs grünen, dem Lichte zugewendeten, äusseren Pflanzentheilen entstehen) sind in saurer Lösung roth, in neutraler blau und in alkalischer grün mit abweichenden Nüancen je nach den betreffenden Stammpflanzen. Bei allen Reactionen müssen diese drei Stadien wohl berücksichtigt werden und lassen sich sowohl die Flüssigkeiten als die niedergeschlagenen Lacke (durch Blei, Thonerde etc.) durch

abwechselnde Anwendung von Essigsäure und Ammoniak in allen drei Zuständen herstellen. Farbstoffe dieser Art, welche mit einander verglichen werden sollen, müssen sich in Lösungen von einem und demselben dieser drei Sättigungszustände befinden. Wo dies nicht der Fall ist, sind Irrthümer unvermeidlich. Ebenso steht die verschiedene Menge des vorhandenen Farbstoffes, wo es sich um chemische Einwirkung der Reagentien auf denselben handelt, der Feststellung der letzteren auf eine bestimmte Menge entgegen, sondern muss dieselbe durch vorsichtiges Versuchen in jedem einzelnen Falle erprobt werden. Most und junger Wein enthalten mehr Farbstoff als flaschenreife oder gar alte abgelagerte Weine. Für andere Farbstofflösungen gilt dasselbe. Ich machte in der That die zwiefache Erfahrung, dass einerseits mit der vorgeschriebenen Menge des Reagens nicht immer die angegebenen Erscheinungen eintraten, sondern eine grössere Menge desselben dazu nöthig war, andererseits, dass die vorgeschriebene Menge mehr erreichte, als sie sollte, statt einer Farbenveränderung eine völlige Entfärbung, z. B. wurde der fragliche Wein durch die vorgeschriebene Menge Borax (Tabelle I. G.) sogleich entfärbt, während ein geringerer Zusatz denselben rosa färbte, wie Gautier angiebt.

III. Erdmann's Versuch. Erdmann in Ottensen glaubte auf Grund seiner Versuche (s. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. Berlin 1878, Bd. XI, S. 1870) den Weinfarbstoff durch Chlorwasserstoff in zwei verschiedene Farbstoffe gespalten zu haben, einen in Amylalkohol löslichen, violetten, durch Ammoniak grün werdenden und einen in Wasser löslichen, gelbrothen, durch Ammoniak blau werdenden Farbstoff. Er fordert andere Chemiker auf, diesen Versuch auf andere Farbstoffe auszudehnen. Die Nachweisbarkeit des blau werdenden Farbstoffes hörte mit zunehmendem Alter auf, während der in Amylalkohol lösliche, grün werdende Farbstoff in den älteren Weinen nachbleibt.

Meine Versuche mit Most und Wein bestätigten dieses Verhalten. Ebenso erhielt ich mit den Farbstoffen der Beerenfrüchte und Blüten analoge Erscheinungen und auch hier wieder Belege für das ähnliche Verhalten der flaschenreifen Weine und der alten Fruchtsäfte einerseits und das des Mostes und der jungen Säfte andererseits. Im Uebrigen gewann ich durch diese Methode keine neuen charakteristischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Wein und anderen Stoffen.

Spectroskopische Untersuchung.

Die zum Färben des Weines üblichen Stoffe kann man in zwei Classen eintheilen: 1) in untrüglich chemisch und spectrokopisch nachweisbare, welche entweder selbst in altem Weine aufgelöst bleiben oder in dem Flaschenabsatze nach dem Ablagern zu finden sind. Diese Stoffe sind: Fuchsin, Cochenille, Carmin, Sandel-, Fernambuk- und Campeche-Holz, Alkanna- und Ratanha-Wurzeln, Indigo. Die bekannten Eigenschaften derselben übergehe ich. 2) Die Farbstoffe der Beerenfrüchte und Blüthen. Dieselben lassen sich stets nachweisen, sobald sie in frischem Zustande als Auffärbungsmittel flaschenreifer Weine benutzt worden sind. Dagegen schon bei der Gährung zugesetzt, werden diese Stoffe mit zunehmender Entwicklung und Ablagerung des Weines immer schwieriger, schliesslich in altem Weine spectrokopisch wenigstens gar nicht mehr nachweisbar, da die Farbstoffe derselben demjenigen des Mostes zu ähnlich sind und denselben Veränderungen unterliegen, wie dieser. Vogel behauptet dies auch gar nicht. In seinem Lehrbuche über Spectralanalyse sagt er ausdrücklich: Seite 290, § 203. Reiner vergohrener Rothwein unterscheidet sich in seinen Reactionen nicht unwesentlich von reinen unvergohrenen Farbstoffen der Beeren. Seite 294: Junge Rothweine geben mit Ammoniak einen ähnlichen Absorptionsstreifen als jene. Seite 293, Fig. 111, i und Seite 296, Fig. 112, 1 zeigen für Malvenblüthen und Weinbeerenextract fast das gleiche Spectrum.

Schon Eingangs wurde erwähnt, dass der fragliche Wein, nach Vogel's Methode geprüft, sich rein erwies. Das charakteristische Spectrum desselben in der richtigen Verdünnung mit Ammoniak versetzt ist in Fig. 1 ersichtlich. Fig 2 zeigt das wenig von dem des Weines unterschiedene Spectrum des 1876er Heidelbeersaftes und Fliedersaftes, Fig. 3 dagegen den Typus der viel stärker absorbirenden, nicht sehr unter einander abweichenden Spectra des Mostes, Traubenschalenauszeuges und der Extracte aus Heidelbeeren, Fliederbeeren und Malvenblüthe vom selbigen Jahrgange 1879. Die Unterschiede sind bedingt durch die Menge des vorhandenen Farbstoffes, durch das Verhältniss desselben zur Säuremenge und durch die Anwesenheit anderer gelöster Stoffe, von denen namentlich die an der Luft in alkalischer Lösung braun werdende Gerbsäure in Betracht kommt. Selbst die farblosen gelösten Stoffe: Zucker, Salze, Säuren,

beeinflussen den Brechungsexponenten der Flüssigkeit und bewirken eine geringe Verschiebung der Absorptionsstreifen. Da diese Verhältnisse in keinem der Objecte qualitativ und quantitativ dieselben sind als in den übrigen, so ist nicht zu controlliren, wie grossen Antheil dieselben an der Absorption nehmen und wie viel auf Rech-

nung des reinen Farbstoffes kommt. Ueber das Letztere ist erst dann ein Urtheil über die Gleichheit oder Verschiedenheit mancher Pflanzenfarbstoffe zu erwarten, wenn es gelungen sein wird, dieselben rein abzuscheiden und unter gleichen Verhältnissen zu prüfen. Bei meinen spectroscopischen Prüfungen der bei den Gautier'schen Reactionen erhaltenen Flüssigkeiten habe ich keine neuen charakteristischen Absorptionsstreifen für Wein und andere Stoffe gefunden. Fig. 4 und 5 zeigt die Absorption nach Tabelle I. C., wo durch Sättigen vermittelt Natriumbicarbonats möglichste Neutralisation erreicht war. Fig. 6 und 7 nach G. nach Zusatz von Boraxlösung das Spectrum. Aluminium-Acetat nach N. verhielt sich ähnlich wie diese, nur war das von 50 bis 60 der Scala reichende Absorptionsband, welches in Fig. 6 ganz fehlt, hier für den Wein und die älteren Säfte in schwachem Grade vorhanden, in dem Moste und den jüngeren Säften je nach der Intensität ihrer Farbe stärker ausgeprägt, Fig. 7 ähnlicher. Fig. 8 und 9 zeigt die Wirkung von Alaun mit alkalischer Aluminiumlösung nach O. Bei allen genannten Spectralbeobachtungen sind die Aehnlichkeit der verglichenen Stoffe ebenso in die Augen fallend als die Unterschiede, welche die Veränderung durch das Alter bewirkt.

Nachtrag.

Am Schlusse meiner Arbeit mit der Zusammenstellung der Resultate beschäftigt, wurde ich auf eine werthvolle Arbeit im Archiv der Pharmacie, 216. Bd., Heft 2, von Ad. Andrée aufmerksam. Dieselbe liefert „Studien über die Farbstoffe der Wein- und Heidelbeeren, so wie über die künstliche Färbung der Rothweine.“ Mehrjährige Erfahrungen über Weinuntersuchungen für ein grosses Bremer Bordeauxweinimporthaus hatten ihm die Unzulänglichkeit der bisher empfohlenen Methoden bewiesen. Mit scharfem kritischen Blicke macht er in seiner Schrift auf die fehlerhaft angestellten und überflüssigen Reactionen aufmerksam, behält die brauchbaren bei, verbessert und vereinfacht dieselben und kommt zu dem Resultate, dass die Farbstoffe der blauen Trauben und der Heidelbeeren nicht nur ähnlich, sondern ein und derselbe sind. Ich hatte weder Veranlassung noch Zeit, Andrée's Versuche practisch zu wiederholen. Meine eigenen Erfahrungen berechtigen mich aber,