

ungefähr $\frac{1}{5}$ des ganzen Volums ein, das andere Rohr war fast vollkommen ausgefüllt.) Es zeigt sich dabei, dass die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung vor sich geht, von dem über der Flüssigkeit befindlichen freien Raum abhängig ist. Die Umwandlung geht also hauptsächlich in dem Dampf vor.

In Folge dieser Versuche habe ich in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow ausgesprochen¹⁾, dass die Umwandlung des Isobutylbromids durch Zerfallen der Verbindung in Butylen und Bromwasserstoff und deren Wiederverbindung hervorgebracht wird und dass die Zersetzung, sowie auch die Wiedervereinigung während des Erhitzens vor sich geht. Es geht hierbei also ein Process der Dissociation und Association gleichzeitig vor und dasselbe findet wahrscheinlich auch bei den Gasen statt, d. h. die Dissociation geht gleichzeitig mit der Association vor, welche letztere aber deshalb nicht zu erkennen ist, weil sich bei derselben die anfängliche Verbindung wieder bildet.

Ich habe diese vorläufige Mittheilung machen wollen, um mir das Recht zu sichern, diese von mir entdeckte Reaction weiter zu verfolgen.

Charkow, Universitätslaboratorium 29./31. August 1875.

368. Herm. W. Vogel: Ueber die Absorbitionsspectra verschiedener Farbstoffe, sowie über Anwendung derselben zur Entdeckung von Verfälschungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Verschiedene neuere Publikationen über die Erkennung gewisser Verfälschungen von Getränken durch färbende Stoffe beschreiben mancherlei chemische Reactionen, durch welche man gewisse Farbstoffe und ihre Surrogate nachweisen kann. Diese chemischen Reactionen führen jedoch in solchen Fällen selten zum Ziel, wo man es nicht mit einem, sondern mit mehreren färbenden Stoffen zu thun hat.

Hier kommen Unsicherheiten vor, die den Werth mancher Reagentien illusorisch machen, namentlich gilt dieses in Bezug auf die künstlichen Färbungen des Weines²⁾. Demgegenüber dürfte es wohl nicht ungerechtfertigt sein, wiederum auf die Wichtigkeit des schon

¹⁾ Vergl. Verhandlungen d. naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow 1874.

²⁾ Beim Weinbauer-Congress in Colmar (September d. J.) wurde mehrfach behauptet, dass die Chemie bis jetzt kein Mittel biete, gefälschten Wein von echtem zu unterscheiden, wenn die Fälschung nicht gerade eine sehr plumpe sei. Ein Redner versicherte, es gebe 482 Stoffe, deren sich die Weinfälscher bedienen. Am meisten gefälschte Weine weist Norddeutschland auf.

mehrfach von Sorby, Phipson u. A. zu solchen Untersuchungen vorgeschlagenen Spectroskopes hinzuweisen, ein Instrument, das mit Hilfe weniger Reagentien unter Umständen so entschieden Resultate giebt, dass alle andern Erkennungsmittel dagegen zurückstehen müssen. Der Grund, dass die spectroscopische Prüfungsmethode nicht allgemeinen Anklang gefunden hat, mag darin liegen, dass durch Sorby's Publicationen der Irrthum entstanden sein mag, man bedürfe dazu eines Mikrospectroskops oder sonst eines kostspieligen complicirten Instruments. Solches ist in der That aber nicht nöthig. Zu den Untersuchungen reicht ein gewöhnliches Taschenspectroskop¹⁾ vollständig aus und genügen einige Reagensgläser oder Fläschchen und sehr einfache Reagentien. Selbstverständlich lässt sich dazu auch ein gewöhnlicher Spectralapparat benutzen.

Sieht man damit auf den blauen Himmel, so sieht man das Spectrum von Orange bei der Linie *C* bis Indigoblau, d. h. etwas über die Linie *G* hinaus. Das Absorbtionsspectrum einer Flüssigkeit erkennt man am bequemsten, wenn man dieselbe auf weisse flache, viereckige, etwa 1 Centm. dicke Fläschchen füllt und diese vor den Spalt setzt. Die kostspieligeren „Absorbtionskästen“ sind für diese Zwecke nicht nöthig und sogar weniger praktisch.

Es ist bekannt, dass die Absorbtionsspectra verschiedener, sonst sehr ähnlich gefärbter Körper oft sehr verschieden sind, dass aber auch im Gegentheil viele chemisch ganz verschiedenartige Körper ein sehr ähnliches Absorbtionsspectrum zeigen, z. B. Eisenchlorid und alkoholische Jodlösung. Diese Thatsachen sind aber kein Einwand gegen die Absorbtionsspectralanalyse. Es verhält sich hiermit ähnlich, wie mit der Polarisationsanalyse; diese ist keineswegs auf alle Körper anwendbar, sondern nur auf diejenigen, welche die Polarisations-ebene drehen, für diese aber ist sie ganz unschätzbar.

Die Absorbtionsspectralanalyse setzt selbstverständlich die Kenntniss der Absorbtionsspectren der verschiedenen Stoffe voraus. Eine ziemliche Zahl derselben ist durch die bisherigen Untersuchungen bekannt, dennoch bleiben noch genug zu bestimmen übrig. Ein Uebelstand, der der Verbreitung der Spectralkunde erheblich in den Weg tritt, ist die ungenügende Zeichnung und Beschreibung der Absorbtionsspectren. Auf gewöhnlichem Wege gefertigte Zeichnungen werden fast immer durch den Lithographen oder Holzschneider ungenau wiedergegeben und noch mehr durch den Farbendruck verunstaltet.

¹⁾ Ich bediene mich eines solchen von Schmidt & Haensch in Berlin (der Preis ist 12 Thlr.); dasselbe spanne ich in einen Retortenthaler, so dass es horizontal und der Spalt senkrecht steht, und richte es direct auf den Himmel oder reflectire Himmelslicht mit Hilfe eines Spiegels auf den Spalt; diesen stelle ich so eng, dass die Hauptlinien *C D E F G* und einige zwischen liegende Nebenlinien deutlich hervortreten, sie dienen zur Orientirung.

Selten trifft man daher eine richtige Zeichnung eines complicirten Absorbtiensspectrums¹⁾.

Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, bediene ich mich zur Darstellung der Spectren der graphischen Methode, welche ich bereits bei Darstellung meiner photographischen Spectren angewendet habe. (Diese Berichte, Jahrg. 7, S. 459). Auf einer Horizontallinie als Abcisse, die durch die Frauenhofer'schen Hauptlinien abgetheilt ist, wird die Absorbtiion, welche irgend ein Stoff giebt, durch eine Curve ausgedrückt, die um so höher steigt, je intensiver die Absorbtiion ist.

Figur 1.



So giebt Rosanilin bei geeigneter Verdünnung bekanntlich einen dunkeln Absorbtiensstreif im Grün, der nach *D* im Gelb hin plötzlich in Hell übergeht, nach der Linie *E* im Grün rasch, dann nach *F* hin allmählig abnimmt, solches ist approximativ durch die punktirte Curve in Fig. 1. deutlich ausgedrückt. Bei stärkerer Verdünnung sieht man nur einen schmalen Streif zwischen *E* und *D*, der in Fig. 1. durch eine kurz ausgezogene Curve angedeutet ist.

Die Sache ist so leicht verständlich, dass eine nähere Auseinandersetzung kaum nöthig ist, und so leicht ausführbar, dass auch der des Zeichnens Unkundige ein verständliches Absorbtienspectrum darstellen kann²⁾. Eine genauere Angabe der Lage der Absorbtiensstreifen ist für die Praxis insofern unnöthig, als schon eine geringe Concentrationsänderung oder eine Veränderung des Brechungsindex der Lösung ihre Grenzen verrückt.

Die Absorbtiensstreifen der wichtigsten Farbstoffe, welche für die Absorbtienspectralanalyse in Betracht kommen, liegen zwischen *C* und *F*, die jenseits *C* liegenden erfordern zu ihrer Erkennung Sonnenlicht, das nicht immer zur Disposition ist und daher hier, wo es sich um praktische Proben handelt, ausser Frage gelassen worden ist.

Angeregt durch Fachmänner, habe ich mich zunächst mit den Farbstoffen beschäftigt, welche zur Verfälschung des Weins dienen und von denen bisher nur einzelne spectroscopisch untersucht sind³⁾.

Hier kam es vorerst darauf an, die Spectralreaction des reinen

¹⁾ Auch die Flammenspectra in den meisten Tafeln der Lehrbücher über Chemie sind höchst ungenau, öfters geradezu falsch.

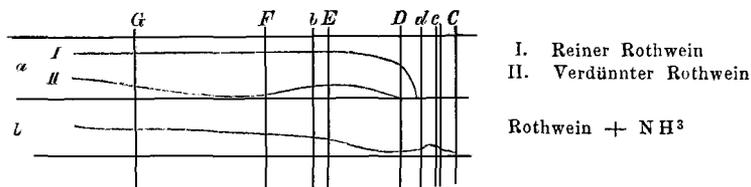
²⁾ Eine noch rationellere, aber für praktische Zwecke zu weit gehende Darstellungsweise verdanken wir J. Müller (Pogg. Ann. 72, p. 76).

³⁾ Sorby hat die Verfälschungen durch Campecheholz, Fernambuk, Rathana wurzel und Scharlachbeere geprüft (Chemical. News Bd. 20), Phipson die durch Malven, Romëi die mit Fuchsin. (Zeitschrift f. analyt. Ch. IX, 121.)

Rothweins zu untersuchen. Sorby hat zu dem Zweck den Farbstoff des Rothweins selbst und den Farbstoff frischer Beeren zu isoliren versucht. (Quaterl. J. of microsc. Sc. 1869, p. 358. Dingler 198, p. 243.) In der Praxis hat man es jedoch nicht mit dem isolirten Farbstoff, sondern mit der Mischung desselben mit Wasser, Weingeist, Weinsäure als Wein zu thun, und ich 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 ich einen völlig reinen Assmannshäuser, einen Burgunder Nuit, einen Cote d'or und einen Bordeaux. Obgleich alle drei in Intensität der Farbe und Alter sehr verschieden, zeigten sie doch übereinstimmend folgende Spectralreactionen:

Reiner concentrirter Wein löscht das ganze Spectrum aus bis auf Orange (Fig. 2 a I). Verdünnter Wein löscht Dunkelblau fast ganz aus, lässt Hellblau leicht durch, absorhirt aber Grün und Gelbgrün stärker. Die Absorbtion nimmt nach *D* hin wieder ab (Fig. 2 a II). Das Roth geht unverändert durch. Mit Weinsäure oder Essigsäure versetzt, dunkeln diese reinen Weine nur unbedeutend.

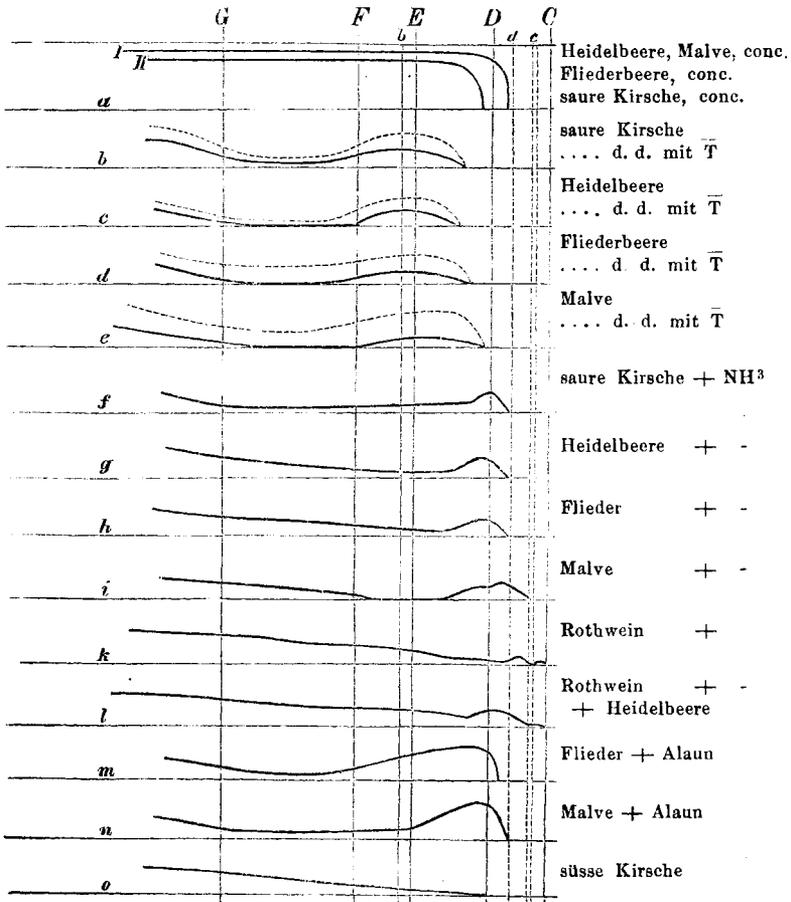
Figur 2.



Mit Ammoniak versetzt, ändert sich die Farbe der Weine in Dunkelgraugrün, und werden sie zugleich erheblich undurchsichtiger, man muss daher stärker verdünnen, um das Absorbtionsspectrum deutlicher zu beobachten. Dieses ist jetzt ein total anderes: Indigo- und Blau werden stark verschluckt, gegen Grün sinkt die Absorbtion und ist im Gelb und Orange am Geringsten (Fig. 2 b). Im Orange zeigt sich zwischen den leicht erkennbaren Linien, die ich zur Orientirung mit kleinen Buchstaben *c* u. *d* bezeichnen will, ein schwacher Absorbtionsstreif. Im Lampenlicht treten diese Erscheinungen viel weniger charakteristisch hervor, daher bediene ich mich bei meinen Reactionen stets des Tageslichtes. Der Absorbtionsstreif des alkalischen Weins ist bei Lampenlicht kaum wahrnehmbar. Anders sind nun die Spectralreactionen der Farbstoffe, welche zum Färben der Weine dienen. In erster Linie verwendet man hierzu Kirschsaft, Heidelbeersaft, zuweilen Fliedersaft, und in Frankreich den Extract der braunen Malvenblüthen.

Die Färbung, welche diese, zwar der Gesundheit aber nicht dem Geschmack der Weine unschädlichen Stoffe erzeugen, sind in der That äusserst weinähnlich, und das blosser Auge dürfte nur schwer einen charakteristischen Unterschied wahrnehmen. Auch die Spectralreaction der reinen Säfte giebt keinen sehr erheblichen Unterschied. Ich untersuchte Kirschsafft und Heidelbeersafft nach dem Ausdrücken mit Wasser und Filtriren, Fliederbeeren und Malvenblüthen in alkoholischem Extract nach der Verdünnung mit Wasser. Alle diese Säfte lassen in concentrirter Form in Schichten von 1 Centm. Dicke nur das weniger brechbare Orange des Spectrums durch (Fig. 3 a I). Durch Verdünnen wird die Absorbtion schwächer, es erscheint die D-Linie, das Gelb (Fig. 3 a II), dann das Hellblau und bei weiterem

Figur 3.



Verdünnen erkennt man nur eine allmählig nach *G* im Indigo und *E* im Grün hinansteigende und nach *D* roth abnehmende Verdunkelung (siehe die ausgezogenen Linien Fig. 3 b — e). Verdünnt man Kirschsafft, Heidelbeer- und Fliedersafft, 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 Fliedersafft und Malve. Ihre Spectra stimmen aber sehr nahe überein, wie die ausgezogenen Linien Fig. 3 b — e ergeben und Fig. 2a. II.

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 Weinsäure 1 : 10 versetzt.

Fliederbeersafft wird dadurch intensiv rotgelb und sein Absorbtionsvermögen wird enorm gesteigert (siehe die punktirte Linie in Fig. 3 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 Flieder) und absorbirt dann bei hinreichender Concentration das ganze Spectrum bis nahe *D* (siehe die punktirte Linie in Fig. 3 e). Von zwei Proben verdünnten Fliedersafft und Malvenblüthe, beide von gleicher Intensität, dunkelt bei Zusatz je eines Tropfens Weinsäure Malvenblüthe bei weitem intensiver als Flieder, und die Absorption erstreckt sich bei Malve weiter nach *D*.

Heidelbeersafft und saurer Kirschsafft verdunkeln mit *T* ihre Farbe nur mässig, ohne deren Nuance zu ändern, die Absorption in Grün und Dunkelblau wird dadurch stärker, aber bei weitem nicht in dem Grade, als beim Fliedersafft und Malve. Die punktirten Linien in Fig. 3 a — e drücken das Absorbitionsspectrum der mit Weinsäure versetzten Säfte aus. Färbt man einen Weisswein mit den gedachten Säften und setzt dann *T* hinzu, so ist die Verdunkelung nicht so intensiv als bei reinen Säften, weil im Wein schon \bar{T} enthalten ist.

Reine Weine dunkeln ihre Farbe durch Zusatz von Weinsäure nur ganz unbedeutend. Ich fand solche leise Verdunkelung allein beim Assmannshäuser, dagegen nicht beim Macon und Nuit. Ein Wein, dessen Farbe durch Zusatz von \bar{T} 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. Kirschsafft wird dadurch graugrün wie Wein, Heidelbeersafft anfangs rein blau, spätergrau, Fliederbeersafft olivengrün und Malventinctur schön grün wie Grass oder Chlorophylllösung 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 sämmtlichen hier genannten Säfte mit Ammoniak einen Absorbtiionsstreif auf der *D*-Linie geben, der nach beiden Seiten sanft verläuft, während Wein nur eine sehr schwache Absorbtiion in der Mitte zwischen *D* und *C* zeigt (s. Fig. 3 *d—k*)¹⁾.

Weisswein mit den genannten Farbstoffen versetzt, zeigt dieselben Farbenänderungen mit Ammoniak; bei Gegenwart von viel Weinsäure sind die Farben auf Zusatz von NH_3 mehr bläulich.

Die Lage der Absorbtiionsstreifen von Heidelbeere, Kirsche und Flieder unterscheiden sich nicht erheblich, während der Absorbtiionsstreif der Malve etwas weiter ins Roth hineingeht, er erstreckt sich bis zur Linie *c*, während die anderen bei der Linie *d* aufhören (siehe Fig. 3 *i*) vorausgesetzt, dass man zur Vergleichung Flüssigkeiten von gleicher Helligkeit angewendet hat. Der schwache Absorbtiionsstreif des Weins mit NH_3 fällt mit der weniger brechbaren Seite des Streifen von Malve mit NH_3 zusammen, letztere aber erstreckt sich weit über *D* hin und unterscheidet sich dadurch von Wein ganz zweifellos.

Selbst wenn der Wein zum Theil Naturfarbe hat und nur künstlich dunkler gemacht worden ist, lässt sich leicht der Zusatz an fremden Farbstoff entdecken, so zeigt Fig. 3 Curve *l* die Reaction eines solchen Weins, der mit Heidelbeeren theilweise gefärbt wurde.

Aehnliche Reactionen zeigt von anderen Farbstoffen nur Lackmus, der aber durch seine Reaction gegen Salpetersäure zu erkennen ist. Ein Tropfen Salpetersäure zu 2 Cubctm. des 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 Absorbtiionsstreif mit NH_3 nicht mehr so deutlich²⁾. Aehnliches bemerkt man bei gefärbten verdorbenen Weinen. Diese lassen sich aber sehr gut mit Gelatine prüfen (s. u.).

Um die Art des Farbstoffs festzustellen, giebt es noch folgende sichere Reactionen:

¹⁾ Fig. 3 *k* ist zwischen *D* und *C* durch den Holzschnitt etwas verzeichnet. Man vergleiche damit Fig. 2 *b*.

²⁾ Es ist deshalb noch festzustellen, inwieweit der Farbstoff sich beim Altern der Weine verändert. Die ältesten von mir geprüften Weine waren fünfjährig.

Phipson erkannte, dass Malvenfarbstoff mit Alaun einen Absorbtionsstreif bei der *D*-Linie giebt. Ich beobachtete dasselbe beim Flieder. Verdünnt man beide Farbstoffe so weit mit Wasser, bis sie ziemlich gleich durchsichtig sind und ungefähr das Absorbitionsspectrum Fig. 3 *d* geben, und setzt alsdann zu je 2 CC. einen Tropfen gesättigte Alaunlösung, so färbt sich Flieder damit langsam höchst intensiv violett, und seine Absorbition setzt dann zwischen *d* und *D* plötzlich ein, rasch steigend und nach Blau hin ganz allmählig abnehmend (Fig. 3 *m*.)

Malve wird mit Alau bläulich und trübe, zeigt eine plötzlich auftretende Absorbition bei *d*, die aber nach Grün fällt, so dass *E*, *C* und *F* deutlich hervortreten (Fig. 3 *n*). Diese Blaufärbung neben Trübung und grössere Durchsichtigkeit für Grün ist für Malve charakteristisch.

Bei Verdünnung der Farbstofflösungen rückt der Anfang der Absorbition mehr nach *D*. Dieselben Farbstoffe geben jedoch mit Alaun bei Gegenwart der Weinsäure andere Reactionen; Flieder färbt sich dann gelbroth, Malve weinroth und der charakterische Absorbitionsstreif auf *D* erscheint dann nicht. Da nun im Wein stets Weinsäure enthalten ist, so ist mit Alaun ohne Weiteres der Farbstoff nicht zu erkennen¹⁾. Man kann jedoch die Reaction wieder herstellen, wenn man den Wein vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, bis die Farbenänderung eintritt und dann ein paar Tropfen Essigsäure hinzusetzt, bis die rothe Farbe wieder erscheint. Jetzt lässt sich die Flieder- und Malvenreaction mit Alaun sehr gut erkennen, da Essigsäure das Entstehen der Absorbitionsstreif auf *D* nicht verhindert.

Malve zeigt hierbei nicht die intensive Reaction von Flieder, da sie durch NH_3 z. Th. zersetzt zu werden scheint, doch erkennt man sehr gut mit Alaun die bläuliche Farbe und den Absorbitionsstreif.

Reiner Wein wird durch Alaun nicht verändert. Kirsche dunkelt mit Alaun viel weniger als Flieder und Malve und zeigt dann nur eine etwas intensivere Absorption als Fig. 3 *b*. Heidelbeere dunkelt durch Alaun noch weniger als Kirsche mit unwesentlicher Aenderung der Absorbition. Beide zeigen damit keinen Absorbitionsstreif auf *D*.

Faure erkannte, dass reiner Weinfarbstoff durch Zusatz von Tannin und Gelatine vollständig ausgefällt wird; Malve dagegen nicht. Diese Reaction kann ich bestätigen, indem ich hinzufüge, dass auch Fliederfarbstoff 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 Cubctm. eines Rothweins mit 10 Tropfen Tannin-

¹⁾ Phipson hat vermuthlich nur die Reaction des Malvenextracts, nicht aber die des damit gefärbten Weins untersucht.

lösung von 2 pCt. und 6 Tropfen Gelatine von 2 pCt. und lässt den Niederschlag absetzen, 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 NH_3 versagt. Macht man daneben einen Controllversuch mit reinem Wein, so ist eine Täuschung kaum möglich. Fliederfarbstoff und Malve bilden somit eine Gruppe für sich, ebenso wie Kirsche ¹⁾ und Heidelbeere, die Glieder derselben Gruppe zeigen unter sich grosse Aehnlichkeiten, die Gruppen unter einander aber sehr bestimmte Unterschiede.

Kirsche und Heidebeerfarbstoff sicher zu unterscheiden, ist schwierig.

Ueber Verfälschungen mit anderen Farbstoffen, die viel leichter zu erkennen sind, werde ich später berichten.

Berlin, im September 1875.

¹⁾ 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 allmählig abnimmt. Mit NH_3 giebt er keinen Absorptionsstreif bei *D* (s. Fig. 30).

A. Pinner: Notiz über den Kohlenwasserstoff C_3H_2 ,
erscheint im nächsten Heft.

Nächste Sitzung: Montag, 25. October