

Allantoinensäure mit Gewissheit als Zersetzungsprodukt der Uroxansäure anzugeben.

Die Bildung von Harnstoff und Glyoxalylharnstoff (siehe Medicus Ber. IX 1162) schliesst jedoch jene von Allantoinensäure (oder von einer damit isomeren Säure) nicht aus.

Utrecht, 16. December 1876.

510. Hermann W. Vogel: Untersuchungen über Weinfälschungen.

(Eingegangen am 9. December.)

Die Weinverfälschungen grossen Stils, die neuerdings in Frankreich zu Tage gekommen sind, haben die Aufmerksamkeit der Regierung daselbst erregt und zu umfassenden Untersuchungen der verfälschten Weine geführt. Eine sehr eingehende Arbeit darüber publicirt Gautier (Bulletin de la Soc. chim. paris. N. S. 25, 435, 483).

Er giebt zahlreiche Reactionen zur Erkennung der Verfälschungen, vernachlässigt aber hierbei den Gebrauch des Spectroskopes gänzlich und ein Wunder ist es daher nicht, dass die von ihm gegebenen Niederschlagsreactionen unter Umständen nur dann sichere Resultate liefern, wenn, wie er selbst sagt, man gleichzeitig Gelegenheit hat, reine unverfälschte Weine derselben Herkunft und desselben Jahrgangs daneben zu untersuchen.

Dieser Bedingung dürfte jedoch selten entsprochen werden können, namentlich von Seiten des entfernter vom Produktionsorte wohnenden Käufers oder Consumenten. Dahingegen bedarf man bei der spectroscopischen Prüfung solcher vergleichenden Untersuchungen selten oder nicht. Ich bin weit entfernt mit dem Spectroskop Alles machen zu wollen, ich betrachte es aber namentlich für vorliegende Untersuchungen als ein ganz unschätzbares Hilfsmittel.

Ich habe bereits bei meiner früheren Publikation über Weinuntersuchungen auch andere als spectroscopische Reactionen mit benutzt und die Prüfung derselben an neueren mir von der bekannten Firma Schlumberger in Wien gelieferten reinen Vöslauer Rothweinen verschiedener Jahrgänge und an reinen Meissnern, den ich Herrn Bidtel in Meissen verdanke, fortgesetzt, ferner aber auch die neuerdings empfohlenen Kennzeichen für echte Weine, den alkoholischen Extrakt blauer Weinbeerenhäute und ein in der Meissner Gegend sehr beliebtes Färbungsmittel für Weine d. i. die dunkle Beere von *Ligustrum vulgare* einer Untersuchung unterzogen.

Man hat die Schädlichkeit der Weinfärbungsmittel vielfach unterschätzt. Erst neuerdings ist nachgewiesen worden, dass u. A. Rosanilin in der That nachtheilig auf den Körper wirkt, selbst wenn es arsenfrei (Ritter u. Felz); auch harmlose Farbstoffe wie Heidel-

beere, Kirsche, Malve wirken zwar nicht gesundheitsschädlich, wohl aber sehr nachtheilig auf die Haltbarkeit des Weins. Der Malvenfarbstoff ist so zersetzlich, dass eine Probe davon in alkoholischer Lösung nach Jahresfrist im Dunkeln sich freiwillig entfärbt. Weissweinmost damit aufgegohren, wurde bald sauer und kahrig, während eine reine unter völlig gleichen Umständen vergohrene und aufbewahrte Mostprobe nicht säuerte. Auch Heidelbeere zersetzt sich in alkoholischer Lösung bald, wenn auch langsamer wie Malve, noch länger hält sich Kirsche, am Besten aber der Extrakt der Beere von *Ligustrum vulgare* (in der Meissner Gegend Rheinweide genannt), von dem weiter unten noch die Rede sein soll.

Dann ist in Betracht zu ziehen, dass ein künstlich, selbst mit einem harmlosen Farbstoff roth gefärbter Weisswein sich chemisch sehr wesentlich von wirklichem Rothwein unterscheidet durch die fehlenden Extraktivstoffe der Beere, namentlich Tannin, durch das gegenwärtige Aroma u. s. w.

Ein höchst interessantes Reagens auf reine und mit Malven gefärbte Weine hat Boettger publicirt (Zeitschrift für anal. Chemie 15, 102). Man verdünnt eine Probe des Weins mit der neunfachen Menge Wasser und versetzt den verdünnten Wein mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens concentrirter Kupfervitriollösung.¹⁾ Dieses Reagens versuchte ich bei allen mir zur Disposition stehenden reinen Weinen und fand, dass diese ohne Ausnahme entfärbt werden, alte wie junge, so dass dieses Reagens in der That eins der wichtigsten zur Erkennung eines reinen Weines zu sein scheint.

Dasselbe Reagens versuchte ich auf Extrakt von Heidelbeere, Kirsche, Malve, Rheinweide und fuchsinhaltigen Wein. Heidelbeere blieb unverändert, Kirsche und Malve und Fuchsinhaltiger Wein färbten sich violett, Rheinweidebeere blau. Die spectroskopische Reaction des Fuchsins wird dadurch nicht vernichtet. (Die Malvenreaction fand bereits Boettger.)

Merkwürdig ist, dass der alkoholische Extrakt frischer blauer Weinbeerenhäute mit CuSO_4 eine intensive violette Färbung wie Malvenwein lieferte. Dies ist ein Beweis, dass der Weinfarbstoff durch Gährung in seinen Eigenschaften erheblich geändert wird. Die spectroskopische Reaction der violetten Flüssigkeiten, welche durch Wirkung von CuSO_4 auf Beerenextrakt und Malvenextrakt entstehen, ist in Curve 2, Fig. 2 angegeben. Eine schwache Färbung mit *Ligustrum vulgare* kann in dieser Weise nicht erkannt werden. Man hält wegen der Eigenfarbe des Kupfervitriols die Blaufärbung für Entfär-

¹⁾ Der erste, welcher Kupfervitriol zur Erkennung der Reinheit des Weins empfahl, war Dietrich (Archiv für Pharmacie 1874, Heft 11, S. 463).

bung, dagegen ist *Ligustrum vulgare* leicht spectroscopisch zu erkennen (s. u.).

Das Faurè'sche Reagens (Gelatin und Tannin siehe diese Ber. VIII, S. 1253) auf reine Weine bewährte sich für Untersuchung stark gefärbter reiner Vöslauer und Klosterneuburger nicht ganz. Selbst bei Zusatz des a. a. O. empfohlenen doppelten Quantums der Reagentien trat noch nicht vollständige Entfärbung ein. Auch der Extrakt blauer Weinbeerhäute entfärbte sich nicht damit.

Bleiessig habe ich sowohl mit den oben angeführten Farbstoffen in alkoholischer Lösung als auch in ihrer Mischung mit Rothwein und Weisswein nach allen Richtungen hin durchversucht und constatirt, dass dieses Reagens zur Erkennung der Reinheit der Weine wenig geeignet ist. Sowohl reine als künstlich gefärbter Rothwein entfärbten sich damit und gaben Niederschläge, deren Farbe kein genügendes Kriterium für die Reinheit des Weins oder die Erkennung der Natur des Zusatzes von Farbstoff gewährt.

Ich unterlasse es, die zahlreichen Experimente, die ich in dieser Hinsicht unternahm, hier anzuführen. Nur einige Reactionen mit Bleiessig dürften von Interesse sein:

Heidelbeersaft wurde durch Bleiessig (2 Tropfen per Cbcm.) vollständig entfärbt.

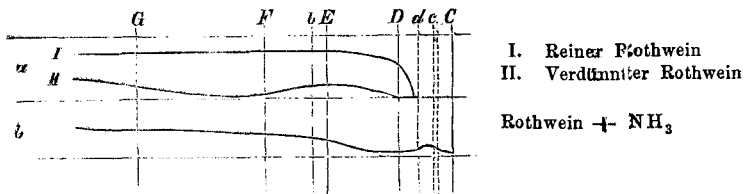
Kirschsafft wurde zum Theil dadurch gefällt, aber bei Gegenwart von Alkohol nicht entfärbt.

Somit kann Bleiessig zur Unterscheidung des Heidelbeer- und Kirschsafftfarbstoffs dienen.

Auch Weisswein mit Kirschsafft gefärbt, wurde durch Bleiessig nur theilweise entfärbt.

Weisswein mit Fuchsin gefärbt, wird durch Bleiessig nicht entfärbt. Fernambukabkochung wird durch Bleiessig gefällt. Somit

Fig. 1.



kann Bleiessig höchstens dienen, um Fuchsin oder Kirschsafft im Wein zu erkennen. Um die Entfärbung zu erkennen, wartet man bis der Niederschlag sich freiwillig abgesetzt hat.

Fuchsin erkennt man jedoch besser durch Schüttelein des fraglichen Weines mit Aether, der den fremden Farbstoff aufnimmt. Der

bekannte Absorptionsstreif zwischen *D* und *E* lässt ihn dann zweifellos erkennen¹⁾.

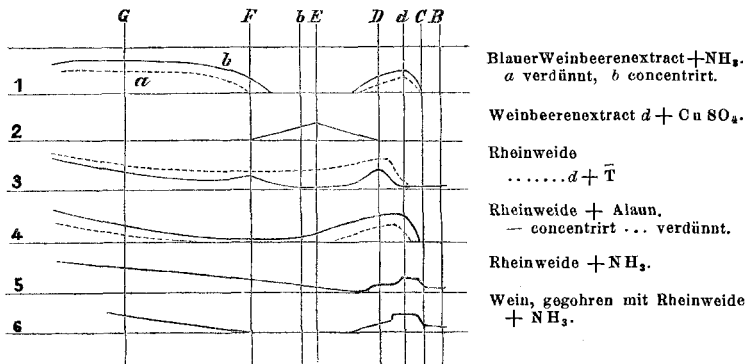
Alkoholischer Extrakt blauer Weinbeerenhäute gab folgende Reactionen: dreifach mit Wasser verdünnt, zeigte er ein Spectrum ganz ähnlich dem des jungen verdünnten Weines (Fig. 1, Curve aII.²⁾

Mit Alaun wurde dieselbe bedeutend intensiver in Farbe und gleichzeitig wurde auch die Absorption stärker. Neue Streifen zeigten sich jedoch nicht.

Mit NH_3 wurde der verdünnte Extrakt schön grün, zeigte rothe Fluorescenz, eine dunkle Farbe und eine erhebliche Aenderung des Absorptionsspectrums (siehe Figur 2, Curve 1), [*a* zeigt die Reaction des verdünnten, *b* die des concentrirten Extractes]. Characteristisch ist ein starker Absorptionsstreif, der vor *D* anfängt und bis *C* reicht und die starke Auslöschung in Blau.³⁾ Mit Weinsäure wurde die Farbe des verdünnten Extractes bedeutend intensiver und er absorbirte dann mehr Blau.

Mit Bleiessig färbte der Extrakt sich grasgrün, mit CuSO_4 , nach Böttger behandelt schön violett. Abgoghrener reiner Rothwein entfärbte sich mit CuSO_4 (s. o.), ein Beweis der Aenderung, welche der Farbstoff bei der Gährung erleidet.

Fig. 2.



Ligustrum vulgare (Rheinweidenbeere) ist sicher von allen künstlichen Färbungsmitteln das am wenigsten schädliche. Die Farbe,

¹⁾ Fuchsin soll sich mit der Zeit freiwillig ausscheiden und ganz in den Niederschlag übergehen, der sich bei Rothweinen bildet. In solchem findet man das Fuchsin durch Extraction mit Aether.

²⁾ In Bezug auf die aus Jahrgang 1875 übernommene Figur sei bemerkt, dass darin zwei Sonnenlinien falsch bezeichnet sind. Die mit *c* bezeichnete Linie ist *C*; die mit *C* bezeichnete ist *B*.

³⁾ Bei einem abgoghrenen reinen Rothweine finden sich von diesen Absorptionsstreifen nur noch schwache Anzeigen (siehe Fig. 1, Curve *b*).

welche es ertheilt, ist höchst intensiv und haltbarer als andere. Sie ist spectroscopisch leicht zu erkennen.

Die Farbe ist im alkoholischen Extrakt etwas mehr violett als die Weinfarbe. Der Spectrum des reinen verdünnten Saftes ist aber sehr bestimmt von dem des Weines verschieden, durch den Absorptionsstreif auf *D* und einen zweiten schwächeren auf *F*, der jedoch schwerer sichtbar ist. (Fig. 2, Curve 3).

Weinsäure erhöht die Farbe und giebt höchst intensive Absorption, von *d* bis über Blau hinaus (siehe die punktirte Curve 3, Figur 1). Alaun färbt den Extrakt prächtig blau und verbreitert den Absorptionsstreif auf *D*, während sich in Grün und Blau die Absorption vermindert (siehe Curve 4). Weinsäure vernichtet diese blaue Farbe und stellt eine vollkommen weinähnliche her, die auch ein Weinspectrum liefert. Ganz vorsichtiges Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak stellt die blaue Farbe und den Absorptionsstreif auf *D* wieder her.

Ammoniak färbt den verdünnten Saft schön grün, dann grau und liefert einen Absorptionsstreif ähnlich dem des mit NH_3 versetzten Weines (siehe Curve 5, Fig. 2 und Curve *b*, Fig. 1). Gelatin und Tannin entfärbt Rheinweidenextract nur sehr unvollständig.

Weisswein mit Rheinweidenbeeren gefärbt, unterscheidet sich von reinem Rothwein bereits durch die starke Absorption auf *D*, die sich durch Alaun noch erhöht (siehe die punktirte Linie, Curve 3, Fig. 2). Ist jedoch viel Weinsäure zugegen, so ist das Spectrum weinähnlicher, jedoch sieht man, dass die Absorption unähnlich dem reinem Wein nach *D* hin wächst. Neutralisirt man aber den alaunhaltigen Wein vorsichtig mit NH_3 , so entsteht die oben beschriebene, prächtig blaue Färbung und der dick bei *C* einsetzende und bis über *D* hinausgehende Absorptionsstreif (Curve 4); hat man zuviel Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag, der aufgerührt ebenfalls den Absorptionsstreif zwischen *C* und *D* giebt.

Mit Rücksicht darauf, dass ein Weinfarbstoff bei der Gährung erhebliche Aenderungen erleidet, versuchte ich auch die Veränderungen anderer zur Weinfärbung dienender Farbstoffe durch Gährung zu erforschen.

Ich liess getrocknete Malvenblätter, wie sie im Handel zu haben sind und Rheinweidenbeeren mit Most aus Weissweitrauben abgähren. Die so erhaltenen Weine, die völlig wie Weisswein schmeckten, wurden näher untersucht. Der mit Rheinweidenbeeren vergohrene Wein zeigte dreifach mit H_2O verdünnt, dieselbe Reaction wie der Rheinweidenbeerenextract¹⁾ (siehe die ausgezogene Curve 3). Anders wirkte jedoch zehnpromcentige Alaunlösung, 3 Tropfen desselben zu

¹⁾ Nur der schwache Streif auf *F* war schwer kennbar.

1 Cbc. Wein färbten denselben nicht intensiver, sondern blässer ohne Aenderung der spectroscopischen Reaction. Die Ursache dieses vom Extrakt verschiedenen Verhaltens ist in dem Gehalt an Säure im Wein zu suchen. — Mit Ammoniak färbte sich der Wein schön blau, dann intensiv grün und gab dann einen intensiven Absorptionsstreif zwischen *C* und *d*, noch etwas über *d* hinausgehend (Curve 6). Die Reaction ist der des unvergohrenen Farbstoffes (Curve 5) ähnlich. Der mit NH_3 versetzte Wein nahm mit Essigsäure seine ursprüngliche Farbe wieder an, erschien jedoch erheblich blässer, zeigte aber den Streif auf *D* (Curve 3). Mit CuSO_4 nach Böttger behandelt, wurde der Wein blau, ohne jedoch das Gelb im erheblichen Grade auszulöschen. Demnach bleiben die Hauptreactionen der Rheinweidenbeerenfarbe auch nach der Vergäherung kennbar.

Most mit Malvenblättern vergohren, gab einen fuchsin-ähnlich gefärbten Wein, dessen Reactionen von denen des Malvenblätter-extrakts oder damit gefärbten Weines nicht wesentlich verschieden waren, (siehe diese Berichte VIII, S. 1250 bis 53). Beim Versetzen mit vierfach verdünnten Ammoniak (1 Tropfen per Cbcm. genügt) und nachherigem vorsichtigen Neutralisiren mit Essigsäure bekommt der Wein seine ursprüngliche Farbe wieder, jedoch sehr geschwächt. Die für Malve charakteristische Alaunreaction (a. a. O.) kommt aber auch bei diesem Weine deutlich zum Vorschein. Mit dem Fauré'schen Reagens (s. o.) wurden die beiden hier besprochenen Weine nicht entfärbt.

Aus dem Angeführten dürfte zur Genüge hervorgehen, dass die beiden genannten, zum Färben des Weines benutzten Stoffe durch die Abgäherung mit weissem Most keine wesentlichen Veränderungen erfahren haben.

Ist ein Wein ganz und gar durch Malve oder Rheinweide gefärbt, so ist deren Erkennung leicht. Enthält er aber zu $\frac{3}{4}$ echten Wein-farbstoff, und zu $\frac{1}{4}$ Malven- oder Rheinweidenbeerfarbstoff, so macht die Erkennung des fremden Farbstoffes Schwierigkeiten. Böttgers Reagens ergibt dann bei Rheinweide eine nicht sehr charakteristische Farbenänderung, die man nur sicher erkennt, wenn man reinen Wein daneben prüft. Man kann jedoch den beigemengten Farbstoff sicher erkennen, wenn man den Wein-farbstoff nach Fauré durch Tannin und Gelatin niederschlägt, (siehe d. Ber. VIII, S. 1253), die Flüssigkeit, welche fast ausschliesslich den fremdem Farbstoff enthält, abklären lässt, mit einem Tropfen vierfach verdünnten Ammoniak neutralisirt, mit 1 Tropfen Essigsäure wieder ansäuert und dann mit Alaun versetzt; es kommen dann die Absorptionsstreifen der fremden Farbstoffe auf *D* zum Vorschein. Die Farbenänderung mit Ammoniak giebt zugleich ein Kennzeichen über die Natur derselben.

Berlin, im December 1876.