

## 400. F. v. Lepel: Zur Weinverfälschung.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Im Anschluss an meine letzte Mittheilung (diese Ber. X, S. 1875) über die Benutzung des Saftes der *Beta vulgaris* zum Färben des Weines und die Anwendung von Kupfersulfat zu seiner Erkennung habe ich einige Nachträge zu machen. —

Nach Gauthier-Villars soll die *Beta vulgaris* (Dingler's polyt. Journ. 1876, Bd. 222, S. 476) als Weinfärbemittel nur zur Verdeckung des Fuchsins benutzt werden. Ich stellte mir daher die Aufgabe, beide Substanzen neben einander in ihren Reactionen zu studiren und benutze, nachdem ich die Untersuchung beendet zu haben glaube, jetzt auch das Kupfersulfat, wenn sich Fuchsin neben dem *Beta*-Saft findet. Denn die von mir beschriebene Kupfer-Reaction<sup>1)</sup> ist ganz unabhängig von der Anwesenheit des Fuchsins.

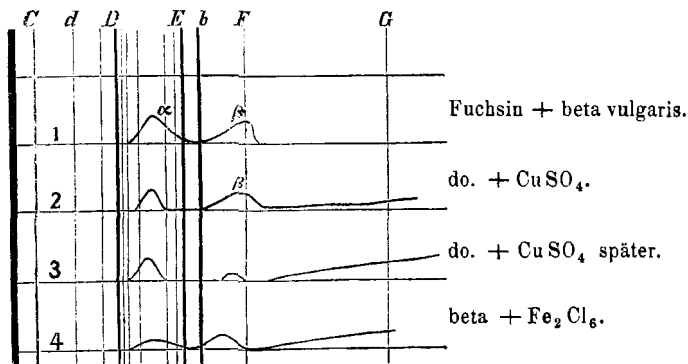
Man könnte es vielleicht vorziehen wollen, von der Eigenthümlichkeit des *Beta*-Saftes Gebrauch zu machen, nach welcher er an Amylalkohol seinen Farbstoff nicht abgibt, und man könnte dadurch aus dem Farbstoff-Gemenge das Fuchsin absondern und jede Flüssigkeitsschicht für sich untersuchen. Aber nach meinen bisherigen Erfahrungen sehe ich nicht ein, weshalb man durch das Ausschütteln und Abscheiden, womöglich mittelst Scheidetrichter, sich eine grössere Schwierigkeit in der Untersuchung bereiten soll. Jedenfalls ist die Erkennung der beiden Farbstoffe in demselben Reagirglase und ohne weitere Nebenoperationen schneller und ebenso sicher, die Reaction aber viel schöner. Während nämlich bei hinreichender Verdünnung der Probe das Fuchsin einen und die *Beta* zwei Streifen (vgl. diese Ber. X, S. 1876) zeigt, so lässt ein Gemisch beider — auch in Weinproben — zwei Streifen erkennen. Von diesen coincidiren der Fuchsinstreifen und  $\alpha$  von dem Pflanzenfarbstoff,  $\beta$  dagegen bleibt in seiner Lage unverändert (Fig. 1). Durch grösseren Zusatz von *Beta*-Saft — und darin liegt, glaube ich, ein Hauptmoment der Täuschung — hat der „Fabrikant“ es in seiner Gewalt, den Fuchsinfarbstoff zu verdecken, weil dann  $\beta$  so intensiv wird, dass eine Unterscheidung zweier

<sup>1)</sup> Am Schlusse meiner Publikation deutete ich auf comparative Versuche mit der Kupfer- und der nicht sehr unähnlichen Eisen-Reaction hin und wiederhole nun, dass nur neutrale Salzlösungen angewendet werden dürfen. Dadurch wird aber die Brauchbarkeit der Kupferreaction für einen andern, als den vorliegenden, Zweck in Frage gestellt, so dass ich auf weitere Untersuchungen nicht eingegangen bin. Dass in der That die Kupferreaction in diesem, bei Pflanzenfarbstoffen übrigens seltenen, Falle viel empfindlicher ist, als die des Eisens, beweist Folgendes: Von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (0.001 g im ccm) ist 1 ccm nöthig zum Hervorbringen der Eisenreaction, während die gleiche Menge Rübensaft von  $\text{CuSO}_4$  (0.001 g im ccm) nur  $\frac{2}{3}$  ccm erfordert. Der Unterschied zeigt sich denn schon in der Farbe und im Spectrum: die erstere ist schmutzig orange beim Eisen und  $\alpha$  bleibt selbstständig und wird nur schwächer (Fig. 4).

Streifen unmöglich. Setzt er allerdings zuviel *Beta*-Saft als „Deckfarbe“ hinzu, so entsteht eine unverkennbare Fluorescenz nach Ziegelroth, so dass ihm also von selbst die Grenzen gezogen werden.

In meiner Notiz vom October v. J. habe ich das Wesen der Kupferreaction gegen *Beta*-Saft dahin präcisirt, dass beim Erwärmen, auch wenn Weinsäure gegenwärtig ist, der Streifen  $\alpha$  sehr schnell unter Aenderung der Farbe von Roth nach Orange verschwindet und dass sich nach einiger Zeit auch der noch übrig gebliebene Streifen  $\beta$  verliert, wobei die Probe gelblichgrün wird. Weil nun das Fuchsin weder vom  $\text{CuSO}_4$  noch von der Weinsäure, noch von beiden zusammen integrirt wird, so gilt genau dasselbe, wie vorhin, wenn *Beta*-Saft mit ins Spiel kommt.

Man hat also bei der Wein-Untersuchung Folgendes zu beachten. Sofort nach dem Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  zu einer mit Fuchsin und *Beta*-Saft gefärbten Probe<sup>1)</sup> wird der Streifen  $\alpha$  viel schwächer und verschwindet nach einiger Zeit ganz (Fig. 2). Dann wird auch  $\beta$  gleichfalls bedeutend schwächer und es bleibt nur der unverkennbare<sup>2)</sup> Fuchsinstreifen. Die Farbe der anfangs hinreichend verdünnten Probe ist jetzt matt violett und der Fuchsinstreifen ist noch nach 24 Stunden deutlich zu erkennen. Will man das allmähliche Verschwinden von  $\beta$  noch beschleunigen, so setzt man etwas mehr  $\text{CuSO}_4$  (2—3 Tropfen auf 3 ccm) zu der Probe (Fig. 3).



In ähnlicher Weise lässt sich auch eine andere Deckfarbe des Fuchsin, der von den Blüten des Klatschmohns (*Papaver Rhoeas*)

<sup>1)</sup> Es wurde zu den Versuchen Raenthaler gewählt.

<sup>2)</sup> Bei derartigen Weinuntersuchungen glaube ich die weitere Prüfung, ob der fragliche Absorptionsstreifen von Fuchsin, oder von einem anderen Farbstoff herrührt, unterlassen zu dürfen. Hrn. Vogel's neueste Untersuchungen (d. Ber. XI, S. 1368) über die Wandlungen der Spectra ermahnen freilich eindringlich genug zur Vorsicht beim Urtheil über das Wesen eines Farbstoffs. Aber wir kennen unter den künstlichen und natürlichen Weinfärbemitteln kein einziges, welches mit dem Fuchsin zu verwechseln ist, und werden es, wie mich meine jetzigen Versuche mit Pflanzenfarbstoffen lehren, im Pflanzenreich wohl auch schwerlich finden.

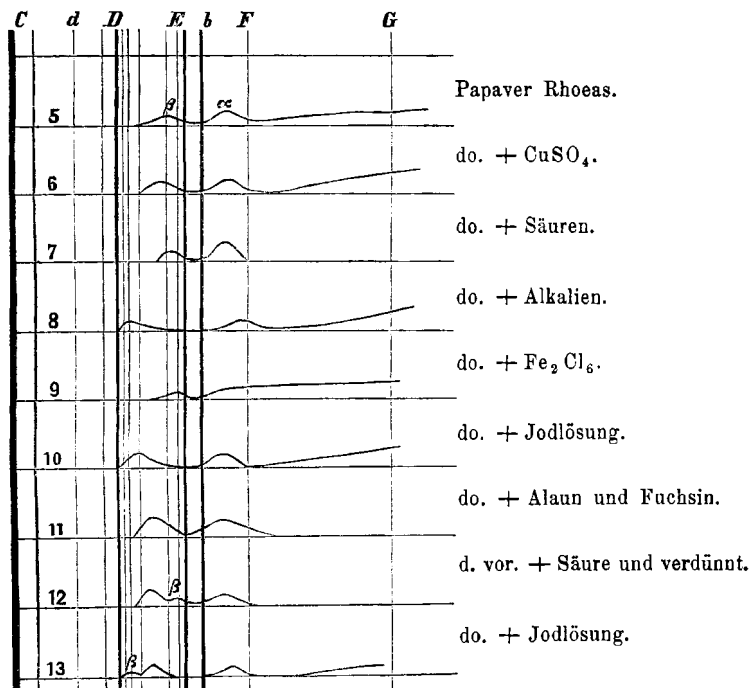
stammende Saft, sehr bequem mit dem Spectroskop neben dem Fuchsin nachweisen. Ich hatte schon im vorigen Sommer Blütenblätter gesammelt, den Farbstoff aber erst im Winter untersucht und war unsicher, ob er durch Monate langes Liegen eine Veränderung erfahre oder nicht. Nachdem in diesem Frühling die Frage mit frischem Material entschieden ist, kann ich meine Versuche mittheilen.

Die feuerrothen Blumenkronen-Blätter geben beim Zerreiben an kaltes Wasser einen rothen Farbstoff ab, der beim Kochen unverändert bleibt. In concentrirten Lösungen ist die Farbe blutroth, in verdünnteren rosa. Die Absorption reicht im ersten Falle bis  $D$ , im letzten beobachtet man zwei verwaschene Streifen, bei  $E$  und  $\frac{bF}{2}$ . Beide

hängen zusammen und der schwächere,  $\beta$ , erstreckt sich fast bis  $D$ , der stärkere,  $\alpha$ , schliesst sich an eine allmählig zunehmende Endabsorption bei  $G$  (Fig. 5). Amylalkohol nimmt aus dieser concentrirten Lösung einen Theil des Farbstoffes nach langem Schütteln auf; es bleiben aber die untere Saft-Schicht und der gefärbte Amylalkohol emulsionsartig trübe. Wenn daher *Papaver Rhoeas* neben dem Fuchsin vermuthet wird, so empfiehlt sich die Trennung beider durch Ausschütteln nicht. — Das bei Gegenwart von *Beta vulgaris* so sehr empfindliche  $\text{CuSO}_4$  reagirt aber gegen *Papaver* wie folgt. Der Schatten  $\beta$  wird stärker und bestimmter und sondert sich als solcher von  $\alpha$  selbstständig ab, während zugleich bei  $G$  die Absorption zunimmt und die Farbe mehr gelblich wird (Fig. 6). Es entsteht dabei eine geringe Trübung und nach einiger Zeit eine Ausscheidung eines röthlichen Farbstoffes (charakteristisch). Es mag noch zur Charakteristik des Saftes erwähnt werden, dass durch Säuren  $\alpha$  verstärkt und  $\beta$  schärfer begrenzt, die Absorption im Blau und Violett dagegen aufgehoben wird (Fig. 7), dass Alkalien die Streifen bez. nach  $D$  und  $F$  verlegen und eine allgemeine Verdunkelung zwischen diesen Linien und bei  $G$  veranlassen (Fig. 8), dass endlich Eisenchlorid den Schatten  $\beta$  erkennen lässt, dagegen  $\alpha$  in die starke Endabsorption des Blau und Violett aufnimmt (Fig. 9). Durch Säuren wird die Farbe intensiv rosa, durch Alkalien anfangs blau, dann blaugrau-grünlich und zuletzt gelbgrün, während Eisenchlorid eine intensiv gelbe Farbe veranlasst. Es bleibe auch nicht unbeachtet, dass Alaun Farbe und Spectrum nicht ändert, sondern nur intensiver macht, dass aber Jodlösung eine eigenthümliche Erscheinung zu Wege bringt.

Setzt man nämlich einen Tropfen Jodlösung (0.01 g im ccm) zu einer rosa gefärbten Saftprobe, so entsteht eine starke rosa-violette Farbe. Der Schatten  $\beta$  rückt mit seinem Maximum auf  $\frac{D}{2}E$  und ist so scharf von  $\alpha$  getrennt, dass auf  $Eb$  keine Absorption zu bemerken ist (Unterschied von der Kupferreaction). Dabei ist die Lage von  $\alpha$

unverändert, aber die Endabsorption ist stärker (Fig. 10). Wendet man mehr von dem Reagens an, oder erwärmt man, so verliert sich die rosa-violette Farbe und verwandelt sich mehr und mehr in eine gelbe. Der Streifen  $\beta$  verschwindet dabei und  $\alpha$  geht in die Endabsorption über. Bei Gegenwart schwacher Säuren oder von Alaun gilt diese Reaction gleichfalls. Ich benutzte nun mit Erfolg das Jod, um Fuchsin und *Papaver Rhoeas* neben einander zu erkennen.



Der scharfe Fuchsinstreifen bleibt in seiner vollen Intensität stehen, wenn beide Farbstoffe zusammen kommen. Setzt man Alaun zu dem Gemenge, so wird der Fuchsinstreifen verdeckt (Fig. 11) und es entsteht eine schöne Weinfarbe. Oder enthält die Probe statt des Alauns eine Säure, so reicht  $\beta$ , sehr bestimmt begrenzt, über *E* hinaus und verdeckt gleichfalls einen eventuellen Fuchsinstreifen. Der nach *D* zu gelegene Theil von  $\beta$  hat aber, wie man auch das Mischungsverhältniss wählen mag, eine vom Fuchsin herrührende Verstärkung (Fig. 12). Setzt man daher zu einer genügend verdünnten Probe von *Papaver*-Saft, Weinsäure und Fuchsin, oder Saft, Alaun, Weinsäure, Fuchsin etwas Jodlösung, so wandert der Streifen  $\beta$  allmählig von *E* nach *D* und zeigt nun an der nach *E* zu gelegenen, also

entgegengesetzten Seite, eine Anschwellung. Dabei wird es auf *E b* hell und erst auf  $\frac{bF}{2}$  sieht man die Absorption  $\alpha$  (Fig. 13). Man beobachtet also den Fuchsinstreifen stets als äusserste Grenzverstärkung des Schattens  $\beta$  und zwar ohne Jod nach *D*, mit Jod nach *E* hin gelegen. In einigen, künstlich mit Fuchsin und *Papaver Rhoëas* gefärbten Weissweinen konnte ich auf diese Weise leicht die beiden Farbstoffe nachweisen. —

Die Schärfe und Intensität des Fuchsinstreifens, welche die der *Papaver*-Streifen bedeutend übertrifft, lässt übrigens eine sehr starke Verdünnung zu, und so kann man leicht diese letzteren einige Minuten nach dem Jodzusatz durch  $H_2O$  ganz entfernen<sup>1)</sup>. So überraschend schön nun auch dies Wandern von  $\beta$  zu beobachten ist, weil die Reaction nicht plötzlich eintritt, so bleibt es doch selbstverständlich, wegen der möglichen Einwirkung auf das Fuchsin nur ein Minimum Jod anzuwenden und nicht zu erwärmen.

Dann aber wird man mit Erfolg die Probe anstellen.

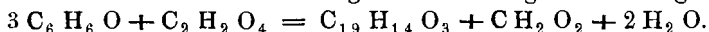
Wieck bei Gützkow, den 21. Juli 1878.

#### 401. R. S. Dale und C. Schorlemmer: Ueber das Aurin.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Nachdem wir nachgewiesen hatten, dass diesem Farbstoff die Formel  $C_{19}H_{14}O_3$  zukommt und daher die uns früher gegebene Gleichung seine Bildung nicht erklärt, so haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Reaction, bei welcher er entsteht, aufzuklären.

Zunächst erhitzen wir Oxalsäure mit reiner Phenolsulfosäure und erhielten so neben Aurin, das aber nicht rein zu sein scheint, etwas Ameisensäure und ziemlich viel freie Schwefelsäure. Um die Wirkung der letzteren auszuschliessen, wurde statt der freien Phenolsulfosäure ihr Bariumsalz angewandt und so mehr Ameisensäure erhalten; dasselbe erreicht man, wenn ein Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol erhitzt wird und man allmählich Oxalsäure zugiebt. Dabei entwickelt sich nur wenig Gas, welches aus gleichen Raumtheilen Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd besteht. Die Bildung des Aurins scheint daher nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:



<sup>1)</sup> Man gelangt auch zum Ziel, wenn man wenige Minuten nach dem Jodzusatz die Probe schnell mit Amylalkohol ausschüttelt, wobei der veränderte *Papaver*-Farbstoff dem Fuchsin in das neue Medium nicht folgt.