

Bezüglich des Principis der Methode erinnere ich noch an Bunsen's bekannten Vorlesungsversuch zur Electrolyse der Salzsäure, bei welchem das Chlor durch Messung des von ihm verdrängten Luftvolumens bestimmt wird, sowie Dumas' Mittheilung über Versuche von Dulong zur Bestimmung der Dampfdichte (compt. rend. 78, 536).

Zürich, October 1878.

491. Victor Meyer: Notiz über das Vorkommen von Furfurol im käuflichen Eisessig.

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich gelegentlich mitgetheilt (diese Berichte XI, 697), dass eine, aus bester Quelle als „99—100 procentiger Eisessig“ bezogene Essigsäure, ein anscheinend tadelloses Präparat, die Eigenthümlichkeit habe, sich mit Anilin prachtvoll roth zu färben, und dass diese Eigenheit durch Destillation des Eisessigs über Chromsäure aufgehoben werde. Von meinem Freunde Hrn. Dr. H. Caro darauf aufmerksam gemacht, dass eine derartige Färbung durch Furfurol hervorgebracht werde (Vgl. Stenhouse, J. B. 1870, S. 763), habe ich mich überzeugt, dass die Anwesenheit dieses Aldehyds in der That die Ursache des Phänomens ist, und dass man eine Färbung, die nicht nur bezüglich der Nüance, sondern auch des sehr charakteristischen Absorptionsspectrums mit der erwähnten absolut identisch ist, erhält, wenn man zu einer Mischung von Anilin und reinem Eisessig eine Spur Furfurol bringt.

Durch vergleichende colorimetrische Versuche wurde festgestellt, dass der betreffende Eisessig im Liter ca. 0.108 g Furfurol enthält.

Zürich, October 1878.

492. J. Erdmann: Ueber die Veränderlichkeit des Rothweinfarbstoffes.

(Eingegangen am 28. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist eine unbestreitbare Thatsache, dass wir auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen noch Manches zu lernen haben und noch viele Erfahrungen sammeln müssen, bevor wir in jeder Richtung mit der nöthigen Sicherheit und Ruhe als gerichtliche Experten auftreten können.

Die naheliegenden Gründe hierfür werden jedem chemischen Sachverständigen von vornherein einleuchten, dem es darum zu thun ist, die wirkliche Sachlage sich klar vor Augen zu führen und dem bei Abgabe eines Verdicts an die Behörde über die Echtheit einer Waare

die oft grosse Verantwortlichkeit seines Ausspruches stets als eine Mahnung zur Vorsicht und Gewissenhaftigkeit vorschwebt.

Zu der Kategorie der schwierigen Untersuchungen von Lebensmitteln gehört unstreitig auch die Entscheidung der Frage, ob und durch welches Mittel der Rothweinfarbstoff gefälscht worden ist.

Es sind allerdings in den letzten Jahren zahlreiche und zum Theil auch umfangreiche und sehr beachtenswerthe Arbeiten über diesen Gegenstand publicirt worden, jedoch scheint mir im Hinblick auf die Veränderlichkeit des echten Rothweinfarbstoffes und über das chemische Verhalten des jungen im Vergleich zum alten Farbstoff noch manche Lücke in unserem Wissen unausgefüllt; und ich sollte denken, dass es in erster Linie unser Bestreben sein müsste, uns mit dem eigenartigen Wesen des echten Farbstoffes eingehend zu beschäftigen, bevor wir mit einem leicht veränderlichen und noch nicht hinreichend charakterisirten Körper alle möglichen Mischungen vornehmen und die fremdartigen Zusätze analytisch nachzuweisen suchen.

Aus diesem Grunde richtete ich in der nachfolgenden Arbeit mein besonderes Augenmerk auf gewisse Umwandlungen, die der echte Farbstoff des Rothweins im Laufe der Jahre durchzumachen hat.

Da es etwa einen Zeitraum von 6—9 Jahren erfordern würde, um die bezüglichlichen Veränderungen des jüngsten Jahrganges irgend eines Rothweins im Laufe der Zeit hinreichend zu ergründen, so musste ich mir im Interesse der schnellen Förderung meiner Arbeit dadurch helfen, dass ich von einer Weinpflanzung eine Serie von verschiedenen Jahrgängen untersuchte.

Einem zuverlässigen Weinhaus in Bordeaux verdanke ich die Zusendung solcher Weinproben aus den letzten und früheren Jahren in unzweifelhaft echter Beschaffenheit.

Meine ersten Prüfungen beziehen sich auf eine Weinsorte mit der Bezeichnung: „Chat. Cantenac Brown“ und stellte ich die nothwendigen Fundamentalversuche mit dem Jahrgang 1877 an.

I. Fundamental-Versuch.

Mischt man den dunkelviolettrothen Wein mit Wasser und neutralisirt denselben genau mit Ammoniak, so erhält man die bekannte bouteillengrüne Färbung. Setzt man dagegen vor der Neutralisation einige Tropfen concentrirter Salzsäure zu, so tritt durch Zusatz von Ammoniak eine prachtvoll grünlich dunkelblaue Farbe auf. Welche Erscheinung darauf hindeutet, dass durch die Salzsäure eine Spaltung des Weinfarbstoffes eingetreten ist, und zwar in der Art, dass wir jetzt zwei Farbstoffe in Lösung haben, von denen der eine mit Ammoniak blau und der andere mit demselben Reagens grün wird.

II. Fundamental-Versuch.

Es musste nun meine Aufgabe sein, diese Farbstoffe von einander zu trennen, um die oben bezeichnete Reaction mit den einzelnen Farbstoffen vornehmen zu können. Dieses geschah wie folgt: 10 ccm Wein¹⁾ wurden mit 40 ccm Wasser vermischt und dann mit 8 Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert, wodurch die Flüssigkeit neben dem Violettroth einen gelbrothen Ton annahm. Schüttelt man nun diese Mischung mit 16 ccm Amylalkohol tüchtig durch, so scheidet sich nach einiger Zeit der letztere mit prächtig dunkel violettrother Farbe ab, während die darunter stehende Flüssigkeit einen mehr gelbrothen Farbenton zeigt mit einem Stich in's Violettrothe, welche Nüance ich als „kirschroth“ bezeichnen will.

a) Hebt man mit einer Kautschukpipette einen kleinen Theil des Amylalkohols ab, und versetzt denselben, ohne zu schütteln, in einem weiten Probircylinder etwa mit einem gleichen Volumen Wasser und fügt unter mässigem Schütteln ein oder zwei Tropfen concentrirter Ammoniakflüssigkeit hinzu, so entfärbt sich der Amylalkohol und die darunter befindliche Mischung wird zunächst hellgrün und dann bräunlich grün. Zum Gelingen dieses Versuches ist es erforderlich, die wässerige Flüssigkeit sehr schwach alkalisch zu machen, was in den meisten Fällen, wenn nur wenige Cubikcentimeter des Amylalkohols zur Verwendung gelangten, mit der oben angeführten Menge von Ammoniak gelingt.

b) Bringt man eine Probe der unter dem Amylalkohol befindlichen salzsauren Flüssigkeit in ein weites Probirgläschen und neutralisirt sehr vorsichtig mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, so erzeugt der erste Tropfen des Neutralisationsmittels, der im Ueberschuss zugesetzt worden ist, eine schöne indigoblaue Färbung. Ist die Neutralisation mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt, so hält sich die Farbe etwa 6—10 Minuten und geht dann in grünlichblau über und später in blaugrün, grün und braungrün. Ein erheblicher Ueberschuss von Ammoniak veranlasst eine schnelle Umwandlung der indigoblaunen Färbung in die vorerwähnten Nüancen.

Aus dem Versuche a) geht hervor, dass durch den Amylalkohol dasjenige Spaltungsprodukt des Rothweinfarbstoffs ausgezogen worden ist, das mit Ammoniak eine grüne Reaction giebt, und aus dem Versuche b) ersehen wir, dass in der wässerigen Flüssigkeit ein Farbstoff verbleibt, der mit Ammoniak indigoblau gefärbt wird.

Entfernt man nun den ersten Amylalkoholauszug und schüttelt noch mehrmals mit gleichen Portionen dieses Lösungsmittels, so erhält man schwach violettroth gefärbte Lösungen des Farbstoffes, die mit

¹⁾ Bei den stark gefärbten Originalweinen ist diese Menge ausreichend; von verdünnten Weinen ist entsprechend mehr zu nehmen.

Ammoniak nur schwach grüne Reactionen geben. Mithin wird die Hauptmasse des fraglichen Farbstoffs beim ersten Ausschütteln gewonnen, und die zurückbleibenden geringen Antheile desselben stören das Eintreten der indigoblauen Reaction in der wässerigen Flüssigkeit in keiner Weise. Einen geringen violettrothen Schein behält der Amylalkohol auch noch beim dritten und vierten Auszuge, in Folge des starken Färbungsvermögens des Pigments. Schüttelt man nun in gleicher Weise verdünnten Rothwein ohne Zusatz von Salzsäure mit Amylalkohol, so nimmt der letztere nur eine schwach violettrothe Farbe an, und die darunter stehende Lösung zeigt die ursprüngliche Färbung des verdünnten Weins.

Eine kleine Probe des sich hierbei abscheidenden Amylalkohols, mit Wasser und Ammoniak in der oben erwähnten Weise behandelt, giebt dieselbe Reaction wie der mit Salzsäure behandelte Wein, aber bedeutend schwächer, woraus hervorzugehen scheint, dass neben der Farbstoffverbindung, die durch Salzsäure gespalten wird, noch geringe Antheile des im Amylalkohol löslichen Spaltungsprodukts frei im Wein vorhanden sind.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass der unter dem Amylalkohol befindliche verdünnte, salzsäurefreie Wein mit Ammoniak die gewöhnliche bouteillengrüne Färbung zeigt.

Es war nun die Frage zu entscheiden, wie verhalten sich die älteren Jahrgänge desselben Weins gegen den von 1877, bei genauer Anwendung derselben Untersuchungsmethode, die unter dem zweiten Fundamentalversuch angegeben worden ist.

Der Uebersichtlichkeit wegen stelle ich die Reactionen sämtlicher Jahrgänge in der folgenden Tabelle zusammen und werde dann die Resultate der Prüfungen weiter unten einer Beleuchtung unterziehen.

Bevor ich auf die Besprechung der Untersuchungsergebnisse eingehe, schicke ich voraus, dass es unmöglich ist, in eine Tabelle alle die zarten Farbenübergänge aufzunehmen, wie sich dieselben in der That den beobachtenden Augen darstellen, und dass man genöthigt ist, nur die vorwiegenden Nüancen anzugeben. Auch hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass die Eindrücke, die gemischte Farben in den Augen verschiedener Individuen hervorrufen, nicht immer dieselben sind.

Wir sehen aus den gegebenen Thatsachen der Tabelle, dass der Cantenac von 1877 noch beide Reactionen eines jungen Weins zeigt. Im Jahrgang 1876 dagegen nimmt die Veränderung des Farbstoffs ihren Anfang. Der im Amylalkohol lösliche Farbstoff zeigt hier schon eine entschieden andere Reaction, nämlich: „gelbgrün bis bräunlich gelb“ anstatt „grün bis braungrün.“

Die indigoblau Reaction des andern Farbstoffs erscheint allerdings noch, aber sie ist einerseits nicht mehr so rein von Farbe, an-

Jahrgang.	Ursprüngliche Wein- farbe.	Färbung des Amylalkoholauszuges.	Färbung der salzsäure- haltigen Flüssigkeit.	Amylalkoholauszug mit Wasser und Ammoniak behandelt [Färbung der Ammoniakflüssigkeit].	Salzsäurehaltige Flüssig- keit mit Ammoniak neu- tralisirt.
1877	violettroth	prächtig violettroth	kirschroth	hellgrün, dann braungrün	indigoblau [Reaction hält sich 6—10 Minuten]
1876	heller violettroth als der Jahrg. 1877	violettroth [nicht so in- tensiv als der Jg. 1877]	hell kirschroth	gelbgrün, dann bräunlich gelb	indigoblau, mit einem schwach grünen Schein [Reaction sehr veränderlich , schon in wenigen Minuten grünlich blau u. s. w.]
1875	heller violettroth als der Jahrg. 1876	schwächer violettroth	hell kirschroth	wie Jahrg. 1876	wie Jahrg. 1876
1874	heller violettroth als der Jahrg. 1875	schwach violettroth	hell kirschroth	gelbgrün, dann bräunlich gelb	grünlich blau, bald grün u. s. w.
1871	gelbroth	schwach gelbroth	gelbroth mit schwachem violettrothen Schein	momentan grünlich gelb, dann gleich röthlich gelb	momentan braungrün, dann sofort bräunlich
1870	gelbroth [dieser Jahr- gang zeigt eine beson- ders intensive Färbung]	schwach gelbroth	gelbroth	wie Jahrg. 1871	wie Jahrg. 1871
1869	gelbroth [heller als der Jahrg. 1870]	schwach gelbroth	gelbroth	wie Jahrg. 1870	wie Jahrg. 1870
1868	gelbroth [heller als der Jahrg. 1869]	sehr schwach gelbroth	gelbroth	wie Jahrg. 1869	wie Jahrg. 1869

dererseits besitzt dieselbe eine starke Neigung zum Uebergang in's Grünlichblaue u. s. w.

Der Jahrgang 1875 bietet nichts besonderes Neues in der Zersetzung des Farbstoffs dar. Der Cantenac von 1874 zeichnete sich dadurch aus, dass er selbst bei der sorgfältigsten Neutralisation mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht mehr gelang, die indigoblaue Farbe erscheinen zu lassen, sondern es entstand sofort eine grünlichblaue.

Die Jahrgänge 1873 und 1872 fehlten in der Serie und der Wein von 1871 zeigte in seinem Verhalten wieder wesentliche Verschiedenheiten von den jüngeren Sorten.

Der durch Amylalkohol ausgezogene Farbstoff wurde durch Ammoniak nur noch momentan gelbgrün und dann gleich röthlich gelb und der in der wässrigen salzsäurehaltigen Flüssigkeit nur einen Augenblick braungrün und dann gleich bräunlich.

Mit diesem Verhalten stimmen genau die älteren Jahrgänge von 1870, 1869 und 1868 überein und scheint demnach in der Zersetzung der Farbstoffs ein Stillstand eingetreten zu sein. Es entzieht sich vorläufig, da mir keine Proben früherer Jahrgänge zu Gebote stehen, meiner Beurtheilung, ob die Veränderung überhaupt ihr Ende erreicht hat, oder ob ältere Weine wiederum andere Reactionserscheinungen darbieten.

Ferner untersuchte ich noch eine kleine Serie von 3 Proben Wein, der mir als „Palus“ eingesandt worden war.

Der Jahrgang 1876 dieses Weins zeigte noch beide Reactionen eines jungen Weins, während der Cantenac von 1876 schon den Anfang der Zersetzung des Farbstoffs deutlich erkennen liess. Mitbin ist hierdurch bewiesen, dass unter gewissen Bedingungen der ursprüngliche Weinfarbstoff sich noch ein Jahr länger unverändert halten kann. Die Jahrgänge 1874 und 1875 des „Palus“ entsprechen etwa den Reactionen des Cantenac von 1875 und 1876, die ja den Beginn der Veränderung beider Farbstoffe deutlich ergaben.

Leider ist es mir in Folge der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit der Spaltungsprodukte des Rothweinfarbstoffs bis jetzt nicht gelungen, die beiden Farbstoffe völlig rein und unverändert darzustellen, jedoch beweisen die vorstehenden Untersuchungen zur Genüge, welch' grosser Unterschied zwischen den Reactionen von jungen und alten Weinen nach der zur Verwendung gekommenen Prüfungsart vorhanden, und welch' grossen Täuschungen der Gerichtschemiker ausgesetzt ist, wenn er etwa die Reinheit des Farbstoffs eines älteren abgelagerten Rothweins nach den für junge oder wenige Jahre alte Rothweine ausgemittelten Reactionen, wie sie vorzugsweise in der heutigen chemischen Literatur coursiren, bemessen wollte.

Im Anschluss an die vorliegende Arbeit habe ich nach dem beschriebenen Verfahren auch Spaltungsversuche mit anderen Pflanzenfarbstoffen ausgeführt und zwar mit dem Resultat, dass manche derselben sich ebenfalls in zwei Körper spalten lassen, deren Verhalten in einigen Fällen dem der Rothweinfarbstoffe ähnlich, jedoch in den meisten Fällen sehr unähnlich ist.

Wenngleich ich mir in keiner Weise verhehle, dass die vorstehenden Mittheilungen nur als ein bescheidener Beitrag zur Lösung der Frage betreffs der Veränderlichkeit des Rothweinpigments zu betrachten sind, so hoffe ich doch meinen geehrten Fachgenossen dadurch die Anregung gegeben zu haben, durch eingehendere Untersuchungen in der von mir angedeuteten Richtung auf einem Gebiete mehr Licht zu verbreiten, das Jahre hindurch in der Fachliteratur und der Tagespresse ein vielbesprochenes, wichtiges Thema bildete und auf welchem sowohl im Interesse der Verkäufer und Consumenten, als auch in demjenigen der Gerichtschemiker eine sehr genaue Kenntniss sich als unabweisbares Bedürfniss herausgestellt hat.

Ottensen, im September 1878.

493. H. Burger: Spectroscopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Veranlassung zu der hier angedeuteten Arbeit über die Constitution von Lösungen, von der ich vorerst nur die Beobachtungsmethode mittheilen möchte, gaben die spectroscopischen Versuche des Hrn. Melde: Ueber Absorption des Lichts durch Gemische von farbigen Flüssigkeiten ¹⁾).

Melde ist meines Wissens bis jetzt der Einzige gewesen, der in dieser Richtung ausgedehntere Beobachtungen angestellt hat. Er stellte sich dabei hauptsächlich folgende Fragen:

1) Bleiben Absorptionstreifen, welche eine farbige Flüssigkeit für sich an gewissen Stellen erzeugt, und welche bei allen Verdünnungen mit dem ursprünglichen Lösungsmittel diese Lage von ihrem ersten Auftreten bis zum Verschwinden beibehalten, auch dann an ihren ursprünglichen Stellen, wenn man die Flüssigkeit mit einer oder mehreren anderen farbigen Flüssigkeiten mischt, ohne dass also hierbei von eigentlich chemischen Umänderungen die Rede sein kann?

2) Kann die veränderte Temperatur allein bei einer Flüssigkeit, welche Absorptionstreifen zeigt, eine Verschiebung bewirken?

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 91 und Bd. CXXVI, S. 264.