

stoff derselben wirkt oxydirend. Es lassen sich ferner aus Derivaten der schwefligen Säure die beiden isomeren Aether  $\text{SO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  erhalten und zwar ersterer aus Natriumalkoholat (oder Alkohol) und Thionylchlorür, letzterer aus schwefligsaurem Silber und Jodäthyl. Die entsprechenden Selenverbindungen geben in gleicher Weise behandelt, dagegen völlig identische Aether, die beide, mit Wasser zersetzt, selenige Säure liefern, also die Constitution  $\text{SeO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  besitzen. Die selenige Säure verhält sich also als eine wahre Dihydroxylsäure,  $\text{SeO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , und völlig verschieden von der schwefligen Säure.

Auch das Aethoxylchlorid,  $\text{SeO} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , haben wir dargestellt. Es entsteht leicht durch Einwirkung von Alkohol auf Selenylchlorid und lässt sich leicht rein erhalten, im Gegensatz zu dem von Wagner und dem Einen von uns erhaltenen Aethoxylthionylchlorür, dem es seiner Constitution nach völlig entspricht. Die Einzelheiten der Untersuchung, die bereits abgeschlossen ist, werden wir an einer anderen Stelle mittheilen.

Karlsruhe, im März 1880.

### 170. V. Wartha: Beiträge zur Untersuchung des Weines.

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### I. Ueber den Nachweis von Rosanilinverbindungen im Rothweine.

Es mag vielleicht überflüssig erscheinen, an dieser Stelle über die Ermittlung von Rosanilinverbindungen, die zur Weinfälschung verwendet werden, zu berichten, da doch bereits seit langer Zeit eine ganze Reihe von Methoden in Vorschlag gebracht worden sind, um selbst ganz geringe Mengen von Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen im Weine nachzuweisen. Nichtsdestoweniger halte ich die Sache für wichtig genug, nochmals darauf zurückzukommen, da es auch in neuester Zeit öfter vorgekommen ist, dass in streitigen Fällen gewisse Weine, als vollständig fuchsinfrei gefunden, von andern Experten aber als mit demselben gefärbt erklärt worden sind. Ich selbst habe ein Gutachten eines nicht ganz unbekanntem Chemikers in Händen gehabt, worin unter Angabe der angewendeten Methode eine grosse Sendung von Rothwein als durchaus mit Fuchsin gefärbt erklärt wurde. Der betreffende Chemiker hat, nach seiner eigenen Angabe, den zu untersuchenden Rothwein mit ganz ungenügenden Quantitäten von

Bleiessig gefällt, das rothgefärbte Filtrat mit Amylalkohol geschüttelt und aus der Rothfärbung desselben auf den Fuchsingehalt des Weines geschlossen. Auf Rekurs des betreffenden Weinhändlers wurde derselbe Wein aus denselben Fässern von einem andern Experten geprüft und fand derselbe, unter Anwendung der bekannten Aetherprobe, den fraglichen Wein vollkommen fuchsinfrei. Ich glaube, die Anführung dieses einen Falles genüge, um die Wichtigkeit einer genauen und gewissenhaften Untersuchung um so mehr zu rechtfertigen, da es nicht selten in gerichtlichen Fällen vorkommt, selbst Spuren jener Farbstoffe nachweisen zu müssen, die vielleicht durch Anwendung von unreinen Gebinden oder durch Verschnitt in den zu untersuchenden Wein hineingelangen. Für ebenso wichtig halte ich auch die Art und Weise der Probenahme, besonders in solchen Fällen, wo aus einer Reihe von Fässern vermittelt ein und desselben Hebers kleine, oft nur 200—300 ccm betragende Quantitäten zur Untersuchung entnommen werden. Es kann dann der Fall eintreten, dass durch den Heber selbst, vermittelt welchem man eine Probe stark fuchsinhaltigen Weines aufgesaugt hat, geringe Quantitäten von Fuchsin in der Weise in vollständig reinen Wein gelangen können, dass die Probe des reinen Weines mit dem ungespülten Heber aufgesaugt und in das Probefläschchen eingefüllt wurde. Direkte Versuche haben mich von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt.

In allen Fällen, wo es sich um den gerichtlichen Nachweis der obgenannten Verbindungen im Weine handelt, sind folgende drei Proben der Reihe nach anzuwenden, und zwar:

a) die Magnesiaprobe. Man versetzt ungefähr 20 ccm Wein in einem geräumigen Probirrohre mit überschüssiger, gebrannter Magnesia und setzt, nach tüchtigem Durchschütteln, etwa 1 ccm einer Mischung von gleichen Theilen farblosen Amylalkohols und Aethers hinzu, schüttelt durcheinander und lässt das Gemenge einige Zeit ruhig stehen. Schon 1 mg Fuchsin in 1 l Wein giebt sich durch rosenrothe Färbung der obenaufschwimmenden Schicht zu erkennen. Bei stark gefärbten, südlichen Weinen werden schwache Reaktionen oft durch eine gelbliche bis hellbräunliche Farbe der oberen Schicht verdeckt. Unter allen Umständen geht man nun zur zweiten Probe über:

b) die Bleiessigprobe. 20 ccm Wein werden mit 10 ccm Bleiessig von officineller Concentration versetzt, und die Mischung nach tüchtigem Durchschütteln in ein vollkommen trockenes Probirrohr filtrirt. Sind auch nur einigermassen grössere Quantitäten von Fuchsin vorhanden, so verräth sich dasselbe durch die mehr oder weniger rosenrothe Färbung des Filtrats. Ist aber dasselbe auch scheinbar vollkommen farblos oder schwach gelblich gefärbt, so können dennoch kleine Quantitäten von Fuchsin oder Violett vorhanden sein, da deren

geringe Farbnuancen durch den oft vorherrschenden gelblichen Stich des Filtrats complementirt werden. In jedem Falle setzt man etwa 1 ccm der oberröhnten Amylalkoholäthermischung hinzu, schüttelt und lässt einige Zeit ruhig stehen. Gegen einen weissen Hintergrund gehalten, lassen sich in der obenaufschwimmenden Schicht ganz minimale Quantitäten von Fuchsin nachweisen. Man geht nun zur dritten und zwar

c) zur Aetherprobe über. Zeigte der zu untersuchende Wein mit Probe a. und b. schon starke Reaktionen, so hat man nicht nöthig, durch Verdampfen denselben zu concentriren. Waren die Reaktionen aber schwach, so verdampft man den zu untersuchenden Wein, etwa 150—200 ccm, in einer, vorsichtshalber schwach gegläubten Silberschale, auf  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  seines ursprünglichen Volumens ein, und zwar möglichst rasch über offener Flamme, füllt den Rest noch warm in einen mit Glasstöpsel versehenen Glaszylinder, den man vorher mit concentrirter Salpetersäure ausgewaschen und mit reinem Wasser gespült hat, versetzt mit reinem, überschüssigem Ammoniak, giesst 30—40 ccm reinen Aether darauf, verschliesst den Cylinder und schüttelt vorsichtig, um Emulsionbildung zu vermeiden. Die klare Aetherschicht wird nun durch ein reines trockenes Filter in ein vollständig reines, mit glasirtem Rande versehenes Porzellanschälchen filtrirt. Hierauf setzt man 1 bis 2 Fäden reiner, vorher gewaschener und nachher wieder getrockneter Stickwolle von ungefähr 3 bis 4 cm Länge hinzu, und lässt nun den vollständig farblosen Aether an einem warmen Orte verdampfen. Waren auch nur einigermaßen grössere Quantitäten von Rosanilin zugegen, so färbt sich die Wolle bald roth; ebenso merkt man in diesem Falle die Rothfärbung an den Rändern des Filters und der verdampfenden Flüssigkeit in der Schale. Sind ganz kleine Quantitäten bis zu Bruchtheilen eines mg in 1 l Wein enthalten, so färbt sich bloss die Wolle rosenroth bis schwach rosa. In jedem Falle wird der eine Faden zur späteren etwaigen Nachprüfung in einem Röhrchen oder Fläschchen aufbewahrt, der andere Faden aber in zwei Theile zerschnitten, wovon der eine mit starker Salzsäure und der andere mit starker Ammoniakflüssigkeit befeuchtet wird. In beiden Fällen muss die rothe Farbe verschwinden, um einer gelblichen Platz zu machen. War Anilinviolett vorhanden, so findet dieser Uebergang unter gleichzeitigem Auftreten einer grünen Farbe statt. Wird reiner Wein auf gleiche Weise behandelt und möge derselbe noch so tief gefärbt sein, so bleiben die Wollfäden vollständig weiss und nur der geringe Verdampfungsrückstand zeigt eine schwach gelbliche Färbung und schwachen, caramelartigen Geruch.

Ueberhaupt kann man bei Ausführung dieser Probe nicht vorsichtig genug sein, da, wie schon Gautier darauf aufmerksam machte, sich leicht Spuren der erwähnten Farbstoffe der Untersuchung ent-

ziehen, besonders wenn man den eingedampften Wein erst nach dem Erkalten mit Ammoniak und Aether behandelt. Ebenso wichtig ist es, von Zeit zu Zeit Controlproben zu machen und besonders das zu verwendende Ammoniak gründlich zu prüfen, da demselben manchmal Spuren von organischen Farbstoffen beigemischt sind, besonders, wenn dasselbe aus Gaswasser bereitet wurde.

Was schliesslich die quantitative Bestimmung der hier angeführten Farbstoffe betrifft, so habe ich mich zunächst bemüht, die Grenzen festzustellen, innerhalb welchen minimale Quantitäten von Fuchsin und Grenadin, welches letztere häufig seiner Löslichkeit und seiner eigenthümlichen Weinfarbe wegen zur Fälschung benutzt wird, noch mit Bestimmtheit aufgefunden werden können. Ich stellte mir Lösungen dar, die von 0.001 g salzsaurem Rosanilin bis 0.00001 g desselben Salzes in 1 l enthielten. Wurden von diesen Lösungen je 200 ccm in einer Silberschaale, so wie ich dies bei der Aetherprobe angegeben, bis auf  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{4}$  des Volumens rasch verdampft, die Lösung noch warm mit Ammoniak und Aether behandelt, hierauf zu dem letztern ein etwa 4 cm langer Wollfaden hinzugefügt, so wurde derselbe während des Verdampfens des Aethers schwach, aber noch entschieden rosenroth gefärbt. Es folgt aus diesem Versuche, dass in einem Rothwein, der in 1 l nur  $\frac{1}{100}$  mg Fuchsin enthält, dasselbe in 200 ccm des Weines mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden kann. Selbstverständlich kann man noch kleinere Mengen dieser Rosanilinverbindung nachweisen, indem man einen ganzen Liter dieses Weines bis auf ein kleines Volumen verdampft, und den Rest der Aetherprobe unterwirft.

Was das Färbevermögen und die Nachweisbarkeit des Grenadins betrifft, so habe ich mich überzeugt, dass dieselben ungefähr zehnfach geringer sind, als die des Fuchsins.

## II. Ueber den Nachweis und Bestimmung der schwefligen Säure im Weine.

Es wird wohl mit keinem Conservierungsmittel in so grossartigem Masse Missbrauch getrieben, als dies mit der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft der Fall ist. Trotzdem man eigentlich diese Verbindung nur zur Reinigung der im Innern vom Schimmel befallenen Weinfässer benützen sollte, und nach Anwendung dieses Mittels durch sorgfältiges, wiederholtes Spülen mit reinem Wasser die schweflige Säure wieder vollständig zu entfernen wäre, so benützt man nichtsdestoweniger dieselbe Verbindung nicht nur zum Schwefeln jener halbvollen Fässer, die den zum Auffüllen des übrigen Kellervorrathes nöthigen Wein enthalten, sondern man zieht auch den Jungwein direkt in derartig vorgerichtete Fässer ab, in deren Innern vorher einige Stangen Schwefel zu schwefliger Säure verbrannt wurden; ja, man

versteigt sich manchenorts so weit, dass man die schweflige Säure zum vollständigen Bleichen der sogenannten Schillerweine benützt. Auch wenn der Wein auf Flaschen gezogen wird, pflegt man häufig Flasche für Flasche mit einem in das Innere derselben versenkten brennenden Schwefelhölzchen zu schwefeln. Es ist nun klar, dass durch die Anwendung dieses Mittels die falsche Flaschenreife viel früher erreicht werden kann, als die wirkliche, welche letztere nur nach langer Zeit, nach vollständig durchgeführter regelrechter Gärung eintritt. Ebenso selbstverständlich ist es, dass der Genuss eines solchen Getränkes, abgesehen vom Verluste des Aroma's und feinen Geschmacks, hartnäckige Kopfschmerzen und bei einigermassen schwächlichen Personen selbst asthmatische Erscheinungen verursachen kann, da die schweflige Säure, selbst in verdünntem Zustande, rasch vom Blute aufgenommen wird und die erwähnten Symptome verursacht.

Man hat der schwefligen Säure bis jetzt, auch vom gesundheitspolizeilichen Standpunkte aus, viel zu wenig Gewicht beigelegt, und ich glaube aus zwei Gründen: Erstens dachte man sich diese Verbindung viel zu wenig stabil und glaubte, dass dieselbe durch Aufnahme von Sauerstoff rasch in die bei solcher Verdünnung ungefährlie Schwefelsäure verwandelt würde und zweitens ahnte man gar nicht, welcher Verbreitung sich dieses beliebte Conservierungsmittel erfreut. Was die geringe Stabilität der schwefligen Säure betrifft, so ist dies eigentlich gar nicht der Fall, denn ich habe Weissweine untersucht, die schon 1852 auf Flaschen gezogen waren und jetzt noch immer bedenkliche Quantitäten von freier schwefliger Säure enthielten. In Fässern aufbewahrt, mag der geschwefelte Wein früher seinen Gehalt an schwefliger Säure verlieren, aber nach den bisherigen Erfahrungen bin ich geneigt zu glauben, dass auch dies seine geraume Zeit benöthigen wird. Ich habe Weissweine aus den renommirtesten Kellereien und aus den verschiedensten Jahrgängen auf schweflige Säure untersucht und diese Verbindung von Spuren an bis zu 50 ccm in 1 l des betreffenden Weines gefunden. Bei einer Cognac-Destillationsprobe von ungefähr 20 l Wein waren die zuerst übergegangenen Antheile des Destillates so reich an schwefliger Säure, dass sie den erstickenden Geruch dieser Verbindung in ganz hohem Grade zeigten. Man sollte meinen, dass die schweflige Säure, ihrer bleichenden Eigenschaften wegen, zum Schwefeln von Rothwein nicht verwendet wird, und trotzdem ist dies ziemlich häufig der Fall. So versicherte mich ein renommirter Weingrossbändler, dass man in Frankreich die Bordeauxweine in stark geschwefelte Fässer abzieht, wodurch die Weine rasch spiegelrein werden; die eigenthümliche, bräunlichrothe Farbe der Bordeauxweine mag vielleicht diesem Umstande zuzuschreiben sein. Am sichersten und schnellsten überzeugt man sich von der Gegenwart und ungefähren Menge der schwefligen Säure im Weine

auf folgende Weise: etwa 50 ccm des zu untersuchenden Weines werden in einem Destillirkölbchen, dessen seitlich angeschmolzenes Abflussröhrchen in ein mit feuchtem Filtrirpapier gekühltes Probirrohr hineinragt, so lange vorsichtig im gelinden Sieden erhalten, bis etwa 2 ccm Destillat übergegangen sind. Man nimmt hierauf das Probirrohr ab und setzt zum Destillate einige Tropfen neutrale salpetersaure Silberlösung hinzu. Waren auch nur Spuren von schwefliger Säure vorhanden, so opalisirt die Flüssigkeit, oder es entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von schwefligsaurem Silber, im Falle bedeutendere Quantitäten dieser Säure vorhanden waren. Den Niederschlag vom Chlorsilber zu unterscheiden, hat man nur nöthig etwas Wasser und einige Tropfen Salpetersäure hinzuzusetzen, worauf derselbe sich vollständig löst. Das Destillat reducirt ferner mit Leichtigkeit salpetersaures Quecksilberoxydul und entfärbt Jodstärke und verdünnte Chamäleonlösng. Zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure verfährt man am besten so, dass man dieselbe aus einem bestimmten Quantum Wein in eine bekannte Jodlösung hineindestillirt und den Rest jodometrisch bestimmt.

#### 171. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Vanillin in Rohzuckern<sup>1)</sup>.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Es ist eine schon seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass manche Sorten Rohzucker einen ausgesprochenen Geruch und Geschmack nach Vanille besitzen; häufig zeigt sich auch dasselbe Aroma in ganz unverkennbarer Weise schon an gut filtrirten Dicksäften. Da einige Vorversuche über die Natur des diesbezüglichen aromatischen Principes darauf deuteten, dass dasselbe mit dem der natürlichen Vanille identisch, oder doch nahe verwandt sei, wurde, von dieser Ansicht ausgehend, versucht, eine grössere Menge des Körpers darzustellen. Als Rohmaterial diente ein sehr heller, grobkörniger Zucker, der aus einer böhmischen Fabrik stammte und dem Geschmack und Geruch nach Vanille in so auffallendem Grade zeigte, dass dieses selbst die Aufmerksamkeit der bei der Schmelze der Raffinerie beschäftigten Arbeiter erregte.

Mengen dieses Zuckers von etwa 2 kg wurden in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Flasche in möglichst wenig Was-

<sup>1)</sup> Diese Arbeit erschien im Februarheft der „Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie“ und befand sich seit drei Wochen in den Händen der Redaktion dieser Zeitschrift, als Hr. Dr. Scheibler seine Arbeit über denselben Gegenstand zuerst in seiner „Neuen Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie“ publicirte.