

**315. H. W. Vogel: Ueber den Unterschied zwischen Heidelberg- und Weinfarbstoff und über spectroskopische Weinprüfungen.**

(Eingegangen am 16. Mai.)

Seit dem Erscheinen meiner ersten Publikation über spectroskopische Untersuchung von Weinen zur Ausmittlung von Verfälschungen (diese Berichte VIII, 1246; X, 1906) sind die von mir vorgeschlagenen Methoden Gegenstand vielfacher absprechender Kritiken gewesen, auf welche ich bis jetzt aus Mangel an Zeit nicht geantwortet habe.

So wird, um nur einige dieser Kritiken anzuführen, in dem Jahresbericht des Untersuchungsamts für Lebensmittel in Hannover 1878/79 in wegwerfendster Weise über die spectroskopischen Weinuntersuchungen gesprochen und mit dem Kraftwort geschlossen: »gerade lächerlich« sei es, zu solchen Untersuchungen ein Taschenspectroskop zu empfehlen. Autor dieser Ausfälle weiss nicht, dass zur Beobachtung von Absorptionsspectren die lichtstarken Instrumente kleinerer Dispersion zuverlässigere Resultate geben als die weniger handlichen, grossen und lichtschwächeren Instrumente. Ich erwähne ferner einen Aufsatz von Hrn. Apotheker Andree (Arch. f. Pharm. XIII (1879), 90), worin die Behauptung aufgestellt wurde, dass Heidelbeerfarbe und echte Weinfarbe identisch seien. Diese Behauptung wird von vielen Seiten als absolut richtig kolportirt, ohne dass Jemand den geführten Identitätsnachweis, der sich einzig und allein auf Aehnlichkeit in der Löslichkeit und in der Farbenveränderung beschränkt, welche beide Farbstoffe durch Ammoniak erleiden, auf seinen Werth geprüft hätte.

Diese angebliche Identität wurde dann als Argument benutzt, um den von mir gefundenen spectroskopischen Unterschied zwischen Wein- und Heidelbeerfarbstoff und damit den Werth meiner Untersuchungsmethode selbst in Zweifel zu ziehen. R. Kayser, Nürnberg, geht noch weiter und erklärt<sup>1)</sup>, dass fremde vegetabilische Farbstoffe im Rothwein mit Sicherheit nicht nachzuweisen seien. Auch in dem Buch von Gänge, Lehrbuch der angewandten Optik (Braunschweig bei Vieweg) pag. 328, wird an meinen Angaben Kritik geübt und hervorgehoben, wie ich selbst die Aehnlichkeit zwischen dem Spectrum des Malvenblüthe- und Weinfarbstoffs betont habe. Einen Einwand sehe ich freilich hierin nicht, denn ich glaube, dass es für vergleichende Proben sehr wichtig ist, nicht nur die Unterschiede von Reactionen zweier Körper, sondern auch die Aehnlichkeiten hervorzuheben<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Repertorium für analyt. Chem. I, 1881, 295.

<sup>2)</sup> Auch der Behauptung Gänger's (a. a. O.), dass dreijährige Farbstoffauszüge von Heidelbeeren, Hollunderbeeren und Malvenblüthen sich viel ähnlicher flaschenreifen Rothweinen verhalten als gleichnamige frische Farbstoff-

Auf weitere Einwände, namentlich jene, in welchem dem Spectroskop nicht nur für jetzt, sondern für »alle Zukunft« (verb. ips.) der Werth für die Lebensmitteluntersuchungen abgesprochen wird, gehe ich hier weiter nicht ein.

Wenn aus meinen Untersuchungen falsche Schlüsse gezogen worden sind, so liegt das vielfach an der mangelnden Uebung in spectroscopischen Proben. Die spectroscopischen Prüfungen auf Weinfarbstoff und dessen Surrogate erfordern ein für solche Prüfungen geschultes Auge; aber ausserdem noch eine vernunftmässige Handhabung der Reagentien. Ich habe seit zehn Jahren in meinem spectroscopischen Laboratorium den Praktikanten die Untersuchung von Farbstoffen, wie die der Heidelbeeren, des Weines, der Malvenblüthen u. s. w. in die Hand gegeben und dabei die Fehler beobachtet, welche Ungeübte machen; aber auch erkannt, dass geübte Hände und Augen genau die von mir angegebenen Resultate erhielten und dass somit von »subjectiver Auffassung« derselben die Rede nicht sein kann.

Der am meisten vorkommende Fehler ist die Anwendung eines Uebermaasses von Reagentien. Man vergisst, dass in einer Probe von 2—3 ccm Wein vielleicht nur ein paar Milligramm Farbstoff vorhanden sind, dass gegenüber dieser minimalen Quantität ein Tropfen Ammoniak, wie ich ihn zur Prüfung vorschlage, schon ein Uebermaass zu nennen ist, selbst wenn neutralisirende Säuren gegenwärtig sind. Gewöhnlich setzen aber Anfänger bei solchen Prüfungen, um die »Ammoniakreaction« zu machen, ganze Cubikcentimeter Ammon zu, der dann in rapider Weise zur Zerstörung des Farbstoffs, den man finden will, führt. So ist's auch mit anderen Reagentien. Wer spectroscopirt, muss mit homöopathischen Quantitäten arbeiten lernen.

Ein anderer noch häufigerer Fehler ist die Anwendung unrichtiger Concentrationen. Obgleich ich a. a. O. darauf aufmerksam gemacht habe, dass der zu untersuchende Rothwein zuerst zu verdünnen ist, bis er die Absorption, welche ich durch Curve 3, Fig. 1, dargestellt habe, deutlich zeigt, und dass nur mit solchen richtig verdünnten Weinen die Reactionen mit Ammoniak, Alaun u. s. w. deutlich gesehen werden können, habe ich Fälle erlebt, wo vereidigte Gerichtschemiker mit unverdünntem, stark farbigen Rothwein operirten und dann natürlich übermässig breite Absorptionsbänder erhielten, in welchen die allein charakteristischen Lagen der Maxima der Absorption gar nicht mehr zu erkennen waren, und dass sie dann zwischen natürlichen und künstlichen Weinfarben keinen Unterschied finden konnten.

---

auszüge, kann ich mit der Thatsache entgentreten, dass ich in dreijährigen, mit Malve resp. Ligustrumbeeren gefärbten Weinen die Farbstoffe mittelst der Alaunreaction noch deutlich nachgewiesen habe.

Mir sind in dem zwischenliegenden Jahrzehnt zahlreiche Rothweine, ungarische, russische (Krim), französische, Tyroler, Rheinweine ältere und jüngere Jahrgänge zur Disposition gestellt worden. Ich habe ferner selbst natürlichen und mit Surrogaten gefärbten Wein durch Abgähung über die farbstoffhaltigen vegetabilischen Stoffe dargestellt, diese in Altersstufen von 1 Monat bis 3 Jahr untersucht und bin dadurch zu der Ueberzeugung gekommen, dass selbst in dreijährigen Weinen der spectroscopische Nachweis fremder Farbstoffe in vielen Fällen noch zu ermöglichen ist.

Sind dieselben freilich durch das Alter zerstört, so wird kein Verständiger mehr ihren Nachweis fordern. In solchem Falle lassen eben alle Methoden im Stich, auch die nicht spectroscopischen. Man kann doch nicht dasjenige auffinden, was überhaupt nicht mehr da ist.

Nun zu dem gerühmten Identitätsnachweis zwischen Heidelbeer- und Weinfarbstoff von Hrn. Andree.

Wie ist derselbe geführt worden?

Hr. Andree hat weissen Bolus mit Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstofflösungen betupft und gefunden, dass beide den weissen Bolus ähnlich färben. Er hat dann einen Stab mit Ammoniak in die Nähe des Bolus gebracht und beobachtet, dass dadurch der lilafarbene Fleck blau und später grün wurde. Ferner fand er, dass beide Farbstoffe sich nicht in reinem, wohl aber in saurem, alkoholischem und gerbstoffhaltigem Wasser lösen.

Das ist der ganze Identitätsnachweis.

Mit demselben Recht könnte man Naphtalinroth und spritlösliches Phloxin (Dichlortetrabromfluoresceïnäthylkalium) als identisch erklären, denn beide lösen sich nicht in Wasser, auch nicht in Aether, wohl aber in Alkohol, beide Lösungen zeigen genau dieselbe Farbe und fluoresciren beide rothgelb und löschen beide im Absorptionsspectrum bei gewisser Concentration das Grün aus. Trotz alledem sind beide Farbstoffe nicht im mindesten identisch.

Ferner lieferte Hr. Andree den »sicheren Beweis«, dass das Alter die Farbstoffe der Weine und der Heidelbeeren nicht verändert, indem er den Extract getrockneter Heidelbeeren (Alter nicht angegeben) mit Bleiessig fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte, mit Essigsäure auszog und abdampfte und dabei denselben blauen Farbstoff erhielt als aus frischem Heidelbeersaft, d. h. einen Farbstoff mit denselben Reactionen wie oben. Er fügt hinzu:

»Es ist somit auf das Klarste (v. i.) bewiesen, dass der Farbstoff des Weines und der Heidelbeeren durch Alter keine Veränderung erleidet«, als wenn nicht bei der Veränderung durch Alter ein Theil des Farbstoffs der Zersetzung entgehen könnte.

Allerdings scheint der Andree'sche »sichere Beweis« von der Unveränderlichkeit des Weinfarbstoffs oder Heidelbeerfarbstoffs durch das Alter, den zahlreichen Thatsachen gegenüber, die jedermann an lagernden Rothwein beobachten kann, auch anderwärts Bedenken erregt zu haben, denn man findet ihn nur selten citirt, während die Behauptung an der angeblichen Identität beider Farbstoffe durch alle Fachblätter gegangen ist (vergl. auch diese Berichte 1880 XIII, 532), vielfach als absolut erwiesen angenommen wird und meinen Angaben über die spectroscopisch leicht erkennbaren Unterschiede zwischen Heidelbeer- und Weinfarbstoff wiederholt entgegen gehalten worden ist.

Spectroskopische Proben hat aber Hr. Apotheker Andree garnicht gemacht!

Wer solche unterlässt und sich auf die stark trügerischen Farbenreactionen allein verlässt, der ist eben so übel daran, als derjenige, welcher aus der grünen Färbung einer Flamme auf die Anwesenheit von Baryt schliessen will, während bekanntlich noch verschiedene andere Stoffe die Flamme grün färben.

In Vorbereitung der zweiten Auflage meiner praktischen Spectralanalyse habe ich im Vorjahre wiederum Gelegenheit genommen, die Reactionen des Weinfarbstoffs und Heidelbeerfarbstoffs sowohl im gegohrenen als ungegohrenen Zustande spectroscopisch durchzuprüfen.

Zunächst wurde der Spritextract frischer rother Weinbeerhäute und der verdünnte Saft frischer Heidelbeeren untersucht. Während der Saft rother Trauben bekanntlich weiss erscheint, ist bei den Heidelbeeren nicht bloß die Haut, sondern auch der Saft intensiv blau-roth gefärbt.

Es haben sich bei der chemisch spectroscopischen Parallel-Prüfung folgende Reactionen herausgestellt.

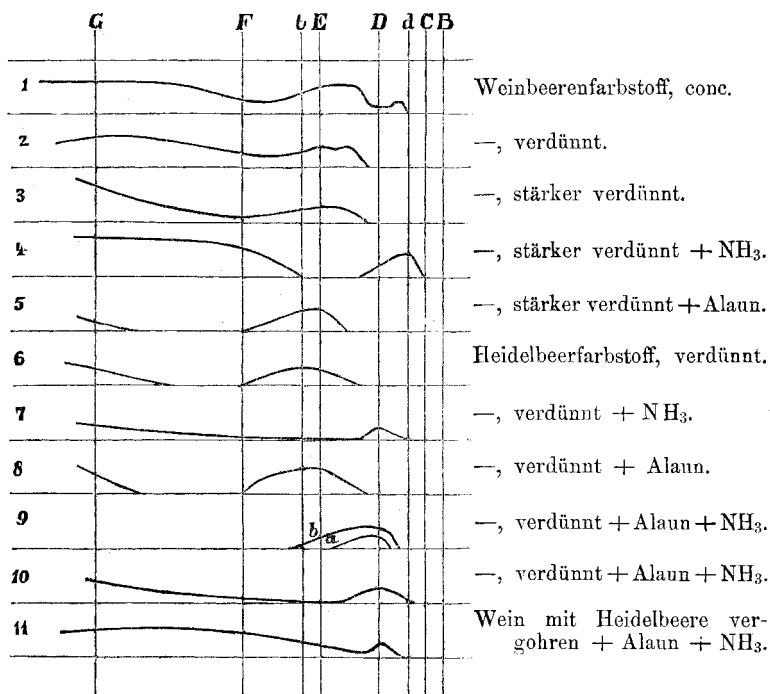
Frischer Weinfarbstoff wie frischer Heidelbeerfarbstoff liefern bei hinreichender Verdünnung ein ziemlich ähnliches Absorptionsspectrum, wie solches bereits in der ersten Auflage meiner praktischen Spectralanalyse, p. 290, 292, beschrieben worden ist.

Das Auge des geübten Spectroskopikers erkennt zwischen beiden zwar Unterschiede, doch darauf lege ich kein Gewicht. Die beigegebenen Figuren 1, 2, 3 und 5, in denen die Absorption in bekannter Weise (a. a. O., 214) durch Curven dargestellt ist, deren Abscissen die Stärke der Absorption ausdrücken, geben davon ein Bild.

Viel charakteristischer für die Unterscheidung ist die Reaction mit Ammoniak, wie ich bereits a. a. O., 292 erwähnt habe. Hr. Andree fand keinen Farbenunterschied, wenn er Ammoniak auf Weinfarbstoff oder Heidelbeerfarbstoff wirken liess. Desto deutlicher offenbart sich aber solcher Unterschied durch das Spectroscop. Frischer Weinfarbstoff giebt damit einen deutlichen Absorptionsstreif, dessen Maximum auf der *d*-Linie liegt (s. Fig. 1, Curve 4), während der Streif

den Ammoniak in frischen Heidelbeersaft erzeugt sein Maximum auf der *D*-Linie hat (Curve 7). Zur Anstellung dieser Reaction gehört freilich einige Vorsicht. Man hat den qu. Saft durch Wasser zu verdünnen, bis er die Absorption Curve 3 oder 6 zeigt, dann tropfenweise mit sechsfach verdünntem officiellen Ammoniak zu versetzen, bis die Farbe

Fig. 1.



in Grün umschlägt, dann erkennt man den Absorptionstreif. Erscheint derselbe zu breit, so deckt er beide Linien *D* und *d*<sup>1)</sup>. Beim ganz allmählichen Verdünnen verengt er sich aber und dann erkennt man leicht die Lage des Maximums auf *D* (Curve 7). Zu viel Ammon führt rasch Oxydation und Zerstörung des Farbstoffs herbei.

Diesen Unterschied der Ammoniakreaction zwischen frischem Weinbeer- und Heidelbeerfarbstoff habe ich bereits in diesen Berichten a. a. O. betont.

Noch bestimmter aber offenbart sich aber, wie ich neuerdings erkannte, der Unterschied zwischen frischem Heidelbeer- und Weinfarbstoff durch die Alaunreaction.

<sup>1)</sup> Die *d* genannte Linie ist mit  $\alpha$ , Angström, identisch ( $\lambda$  628), selbige liegt zwischen *C* und *D*.

Nach Hrn. Andree soll dieselbe bei beiden Farbstoffen gleich sein. Diese Behauptung gründet sich nur auf die trügerische Farbenbeobachtung, die bei beiden bei Alaunzusatz ähnlich ist.

Desto deutlichere Unterschiede ergibt bei richtiger Handhabung das Spectroskop, sobald man die mit Alaun versetzten Lösungen neutralisirt. Man nimmt zunächst wie oben eine Probe der Lösung des Weinfarbstoffs, resp. Heidelbeerfarbstoffs, verdünnt sie mit Wasser bis sie das Spectrum 3 deutlich zeigt, dann setzt man einen Tropfen Alaunlösung 1 : 10 per Cubikcentimeter zu. Es zeigt sich dadurch zunächst nur eine intensivere Absorption im Grün und grössere Helligkeit im Blau (vergl. Curve 5 u. 8).

Neutralisirt man aber die Lösungen vorsichtig, indem man einen Glasstab mit ganz verdünntem Ammon (officineller Ammon mit 10 V. Wasser verdünnt) eintaucht, so zeigt sich bei dem Weinfarbstoff, sobald der Neutralisationspunkt erreicht ist, plötzlich der oben erwähnte Streif mit Maximum auf *d* Curve 4 unter Grünfärbung.

Dieser Streif ist nicht von Dauer, namentlich wenn Ammon im Ueberschuss vorhanden ist. Der Farbstoff bleicht dann unter Oxydation aus. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass Weinfarbstoff und Alaun keinen Lack bilden; denn Lacke zeichnen sich durch grössere Dauerhaftigkeit gegen Luft und Licht aus.

Ganz anders verhält sich der frische Heidelbeerfarbstoff. Hier tritt nach Versetzen mit Alaun beim Zusatz einer minimalen Menge Ammoniak zunächst ein schönes Violett auf und ein auffälliger Absorptionsstreif zwischen *E* und *D*, den man bei Wein niemals unter gleichen Umständen erhält (Curve 9, a) verdünnte, b) concentrirte Lösung). Bei weiterem vorsichtigen Zusatz minimaler Mengen Ammoniak wird dann die Flüssigkeit graublau und zeigt dann einen dauernden Streif mit Maximum auf *D* (Curve 10).

Diese Farben- und Streifenveränderung offenbart sich in umgekehrter Reihenfolge auch beim Neutralisiren der alkalischen (alaunhaltigen) Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure (Eisessig 1 : 10). Man tauche einen Glasstab in Essig, dann in die Probe, und wiederhole dieses unter Beobachtung der Farbe und der Absorption.

Dann geht die blaue Farbe in die Violette, der Streif Curve 10 in den Curve 9 zurück und bei weiterem leichten Ansäuern entsteht wieder die Farbe des ursprünglichen Heidelbeerfarbstoffs unter Reaction Curve 8.

Wein-Farbstoff, der vorher in gleicher Weise mit Alaun und Ammoniak behandelt wurde, geht beim Neutralisiren mit Eisessig sofort aus der grünen Farbe in die rothe ursprüngliche zurück.

Hat man die Heidelbeerfarbstoffprobe nach dem Versetzen mit Alaun und Ammoniak einige Zeit sich selbst überlassen, so gewinnt

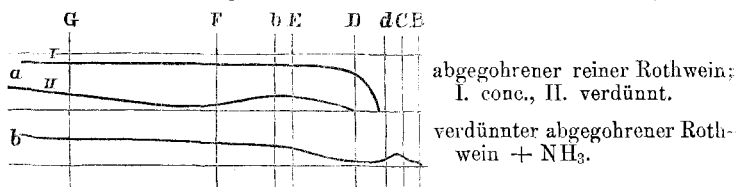
der Alaunstreif grosse Beständigkeit, so dass er beim Versetzen mit Essigsäure selbst dann noch stehen bleibt, wenn die blaue Farbe bereits verschwunden und die saure Reaction eingetreten ist.

Dass sich bei Ammoniakzusatz zu Heidelbeerfarbstoff und Alaun erst die Streifenreaction Curve 9 unter Violettfärbung und dann bei weiterem Ammoniakzusatz die andere Streifenreaction Curve 10 zeigt, ist auf die Bildung neutraler und basischer Lacke zurückzuführen.

Diese Reactionen gelten für frische Farbstoffe.

Bei dem Spritextract getrockneter Heidelbeeren habe ich dieselbe Reaction wie oben bemerkt und zwar um so besser, je frischer sie sind. Bei älteren getrockneten Beeren ergab sich die Violettfärbung bei Neutralisirung einer alauhaltigen Lösung des Farbstoffs nur unendlich. Dagegen stellte sich beim weiteren Neutralisiren die Graublaufarbe und der Streif auf *D* deutlich ein und blieb dann dauerhaft!

Fig. 2.



Ganz anders verhalten sich abgegohrene Rothweine; diese geben wie ich schon früher zeigte mit Ammoniak eine starke Trübung des Spectrums, indem der gegenwärtige Gerbstoff sich durch Ammoniak bräunt; dennoch lässt sich in dem Spectrum ein Absorptionsstreif zwischen *C* und *d* deutlich erkennen; derselbe liegt also noch weiter nach Roth hin als der Ammoniakstreif des frischen Weinfarbstoffs. Dieser Umstand dürfte sich durch Kunt's Erfahrungssatz, dass die Absorptionsstreifen bei Gegenwart stärker brechbarer Substanzen nach Roth hintrücken, erklären lassen. (Siehe Fig. 2, Curve b.)

Der Streif ist in abgegohrenem Wein merklich schwächer, als in frischem Beerenextract und je älter der Wein wird, desto mehr schwächt er sich ab. In 3—4 Jahr alten Weinen ist er kaum noch zu erkennen, ein Beweis für die (von Andree geleugnete) Aenderung, die der Weinfarbstoff durch Alter erleidet und die keineswegs nur in Ausscheidung besteht.

Alaunzusatz zu Wein unter oben erwähnten Bedingungen ruft keine andere Streifenbildung hervor als Ammoniak allein und zeigt, dass unter obwaltenden Umständen eine Lackbildung des Weinfarbstoffs nicht eintritt.

Durch genaue Prüfung mit Ammoniak, resp. mit Alaun und Ammoniak unter den oben gegebenen Bedingungen ist es mir wiederholt schon gelungen mit Heidelbeere gefärbten Wein als solchen zu

erkennen, und vom echten Wein zu unterscheiden. Selbst in Mischungen von gleichen Theilen echten Rothweines und mit Heidelbeere gefärbten Weines konnte ich den Heidelbeerfarbstoff noch nachweisen. Sichere Resultate giebt hierbei die Alaunprobe. Man verfährt zur Anstellung derselben genau wie oben angegeben, neutralisirt vorsichtig nach Zusatz des Alauns mit verdünntem Ammoniak und beobachtet die Farbenveränderung und Absorption. Ist der im Wein enthaltene Heidelbeerfarbstoff nicht zu alt, so offenbart sich Violett-färbung unter Absorption 9 (Fig. 1) später unter Graublau-färbung Absorption 10. Diese Reactionen zeigen sich, ehe der Punkt völliger Neutralität erreicht ist. Wird dieser überschritten, so zeigt sich auch der Weinstreif zwischen  $d$  und  $D$ , der dann mit dem Heidelbeeralaunstreif zusammenfließt.

Dennoch kann man beide getrennt beobachten, wenn man die alkalische Alaunprobe nach Minuten langen Stehen (s. o.) mit dem in der Regel freie Säure enthaltenden zu untersuchenden Wein vorsichtig rückwärts neutralisirt, bis sich die röthliche Farbe wieder zeigt. Dann verschwindet der alkalische Weinstreif, der Heidelbeeralaunstreif auf  $D$  bleibt dagegen stehen.

Als Resultat dieser Versuche er giebt sich Folgendes:

1. Frischer Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff sind zwar ähnlich aber nicht identisch.
2. Beide unterscheiden sich bestimmt durch spectroscopische Reactionen a) bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak wodurch bei gewisser Verdünnung bei Wein ein Streif mit Maximum auf  $d$ , bei Heidelbeere ein solcher mit Maximum auf  $D$  erzeugt wird. b) durch Versetzen mit einem Minimum Alaun und Neutralisation mit Ammoniak; hierbei bildet Heidelbeerfarbstoff einen dauernden Absorptionsstreif auf  $D$ , unter Lackbildung, während Weinfarbstoff unter gedachten Bedingungen nur dieselbe Reaction liefert als mit Ammoniak allein. Bei nicht zu alten vergohrenen Lösungen gedachter Farbstoffe sind diese Unterschiede noch merkbar. Weinfarbstoff zeigt dann neutralisirt einen Streif zwischen  $C$  und  $d$ , Heidelbeere einen mit Maximum auf  $D$ .
3. Das Alter und die Gährung ändern beide Farbstoffe in merklicher Weise, den Weinfarbstoff aber noch auffallender als den Heidelbeerfarbstoff. Beide unter 2) erwähnte spectroscopische Reactionen werden alsdann schwächer und treten schliesslich gar nicht mehr auf.

Berlin, im Mai 1888.