mit Glasperlen, die mit Jodkalilösung getränkt waren, verbunden wurde. Diese kaum freies Jod enthaltende Lösung wurde dann nach dem Neutralisieren der Säure in die zu titrierende Flüssigkeit gespült. Durch ein vor diesem Waschgläschen angebrachtes, kleines Gefäß mit Stärkelösung überzeugten wir uns, daß kein Jod aus der Vorlage entwich. Mit Versuchen über die Anwendbarkeit des Verfahrens und die zweckmäßigste Art der Ausführung, namentlich bei nahrungsmittelchemischen Untersuchungen, sind wir noch beschäftigt.

Die bekannte Tatsache, daß ein Gemisch von Alkalijodid- und Alkalijodatlösung als ein ungemein scharfes Reagens auf Säure-Jonen zu gelten hat, führt leicht zu der Erwägung, daß eine solche Lösung sehr geeignet sein muß, um mit Hilfe von Normalsäure Natriumthiosulfatlösung einzustellen. Das Ergebnis der angestellten Versuche entsprach durchaus den gehegten Erwartungen. Eine Natriumthiosulfatlösung, die gegen Kaliumdichromatlösung eingestellt war, wurde auf die angegebene Weise untersucht. Die Ergebnisse waren in beiden Fällen völlig übereinstimmend. Dabei wurde zur Einstellung von Normallösung eine Lösung von 1 g Kaliumjodat und 3 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser verwendet, zur Einstellung von $\frac{1}{10}$ Normallösung eine solche von 0,1 g Kaliumjodat und 0,3 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser. Zu der gemischten Salzlösung wurden dann 20 ccm Normalsäure bzw. $\frac{1}{10}$ Normalsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure, gefügt; das ausgeschiedene Jod wurde sofort mit der einzustellenden Thiosulfatlösung titriert.

Umgekehrt war dann auch eine Einstellung der Säuren mittels Thiosulfatlösung möglich. Die erwähnte Salzlösung wurde mit 20 ccm Natriumthiosulfatlösung versetzt und dann mit der zu untersuchenden Säure unter Stärkezusatz auf Blaufärbung titriert. Auf diese Weise ist die Möglichkeit der Einstellung von Säuren gegen das so titerbeständige Kaliumdichromat gegeben.

Weiter läßt sich eine gemischte Lösung von Alkalijodat und Alkalijodid zur gelegentlichen schnellen Darstellung von volumetrischen Jodlösungen verwerten. Wenn man z. B. zu einer Lösung von 5 g Kaliumjodat und 25 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser genau 100 ccm N.-Schwefelsäure fügt, das ausgeschiedene Jod in dem überschüssigen Jodkalium sich lösen läßt und dann auf 1000 ccm mit destilliertem Wasser auffüllt, so erhält man eine $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung. Die Anwendung einer derart hergestellten Jodlösung erfährt allerdings insofern eine gewisse Einschränkung, als sie niemals bei Anwesenheit von Spuren irgend einer Säure erfolgen kann.

Beiträge zur Kenntnis des Natrongehaltes der Traubenweine.

Von

Dr. Otto Krug in Speyer.

Schon vor längerer Zeit wurde gelegentlich der Buchkontrolle im Vollzuge des Weingesetzes die Erfahrung gemacht, daß von größeren Drogengeschäften außer den bekannten Weinschmiermitteln wie Glycerin, Milchsäure u. s. w. auch große Mengen natronhaltige Chemikalien (Natrium bicarbonicum, Natrium phosphoricum u. s. w.) an gewisse Stellen geliefert worden waren, um zweifellos für die Zwecke der Herstellung von Kunstwein Verwendung zu finden. Es lag daher der Gedanke sehr nahe, bei

der Untersuchung verdächtiger Weine auf den Gehalt an Natron ein besonderes Augenmerk zu richten. In der Tat gelang es auch in einer Reihe von Fällen Weine mit Sicherheit wegen ihres abnormen Natrongehaltes zu beanstanden. Die Analyse mehrerer derartiger Weine ergab beispielsweise folgende Zahlen:

	Weißwein No. 1	No. 2	No. 3
Spezif. Gewicht bei 15°	0,9928	0,9926	0,9936
100 ccm Wein enthielten g:			
Alkohol	8,39	8,51	8,17
„ Vol.-%	10,57	10,72	10,30
Extrakt	1,77	1,83	1,89
Mineralstoffe	0,202	0,209	0,240
Freie Säure (Gesamtsäure)	0,58	0,60	0,50
Flüchtige Säure (auf Essigsäure berechnet)	0,049	0,075	0,09
Nichtflüchtige Säuren	0,52	0,51	0,40
Glycerin	0,68	0,70	0,65
Zucker	0,05	0,06	0,05
Polarisation (200 mm-Rohr)	-0,04	±0	±0
Alkalität der Asche (ccm N.-Alkali)	1,40	1,85	2,10
Gesamtweinsäure	0,253	0,255	0,165
Freie Weinsäure	0,043	0	0
Weinstein	0,263	0,319	0,206
Extraktrest	1,19	1,23	1,39
Säurerest	0,37	0,38	0,31
Chlor	0,0024	0,0027	0,0031
Kali (K ₂ O)	0,0702	0,0607	0,1048
Natron (Na ₂ O)	0,0322	0,0418	0,0165
Verhalten gegen	Alkohol	normal	normal
	Chlorbaryum	„	„
	Diphenylamin-Schwefelsäure	„	„

Sieht man von dem abnormen Gehalt an Natron ganz ab, so würden die Weine, zahlenmäßig betrachtet, den Anforderungen der Bundesrats-Bekanntmachung vom 2. Juli 1901 noch vollkommen gerecht werden, und es wäre kein ausreichender Grund vorhanden, die Weine als Produkte im Sinne des § 3 des Weingesetzes anzusprechen. Nach den erhaltenen Zahlen ist in den vorstehend angeführten Beispielen der Gehalt an Natron ein außerordentlich verschiedener und es war daher für die Beurteilung dieser Proben die Frage zu prüfen, wie hoch die Natrongehalte in Naturweinen steigen können.

Die in der Literatur über den Natrongehalt der Naturweine enthaltenen Angaben sind sehr spärlich. In seinem Buche über die chemische Untersuchung des Weines gibt K. Windisch bezüglich des Natrons an: „Im Gegensatz zum Kali ist der Natrongehalt der Weine stets gering; er beträgt etwa 0,002—0,015 g in 100 ccm.

In dem bekannten Spezialwerke von Babo und Mach heißt es bezüglich des Natrongehaltes: „Natron findet sich in der Regel nur in sehr kleinen Mengen im Weine, außer derselbe hat einen Kochsalzzusatz erhalten“. Letzterer Fall konnte, wie an dieser Stelle gleich bemerkt sein möge, hier gar nicht in Betracht kommen, da der Chlorgehalt in sämtlichen Proben sich als völlig normal erwies. Da ferner auch das Verhalten der Proben gegen Chlorbaryum sich als durchaus normal erwies, so war die

Möglichkeit, daß der festgestellte Natrongehalt etwa auf die Verwendung von stark verunreinigtem Brunnenwasser bei der Zuckering zurückzuführen sei, völlig ausgeschlossen. Auch in der Weinstatistik finden sich nur vereinzelte Untersuchungen vor, die eine völlige Aschenanalyse, insbesondere auch eine Bestimmung des Natrongehaltes enthalten. Nach Untersuchungen von Schmitt über die Zusammensetzung der Weine des herzoglich-nassauischen Kabinettskellers¹⁾ bewegten sich die Natrongehalte von 52 Proben zwischen 0,002 und 0,009 g in 100 ccm. Da diese Untersuchungen sich jedoch nur auf sehr alte Weine erstrecken, die außerdem noch aus sehr wenigen ganz hervorragenden Lagen stammen, so konnten diese Zahlen nicht als ausreichend erachtet werden, um als Unterlage für eine gerichtliche Beurteilung dienen zu können. Es war daher notwendig noch eine größere Anzahl notorischer Naturweine aus den verschiedensten Lagen und Gemarkungen des Weinbaugebietes der Rheinpfalz nach dieser Richtung zu untersuchen. Die nachstehende Tabelle enthält das Ergebnis dieser Untersuchung:

No.	Gemarkung und Lage	100 ccm Wein enthalten		Natrongehalt in ‰ der Gesamtasche
		Mineralstoffe g	Natron(Na ₂ O) g	
1	Dielkirchen (Beusweide)	0,218	0,0011	0,50
2	Neustadt (Gimmeldingerstraße)	0,257	0,0019	0,74
3	Mußbach (Glockenzehn)	0,234	0,0015	0,64
4	Ruppertsberg	0,245	0,0011	0,45
5	Knörnigen (geringe Lage)	0,164	0,0005	0,30
6	" (bessere Lage)	0,182	0,0056	3,08
7	Freinsheim (gute Lage)	0,236	0,0004	0,12
8	" (mittlere Lage)	0,280	0,0048	1,71
9	" (geringe Lage)	0,208	0,0006	0,29
10	" (" ")	0,268	0,0009	0,34
11	Frankweiler (Steinacker)	0,152	0,0015	0,99
12	" (Käs)	0,188	0,0044	2,34
13	" (Rostern)	0,188	0,0024	1,28
14	Leinsweiler (Sonnenberg)	0,154	0,0009	0,58
15	" (Ziegelofen)	0,142	0,0004	0,28
16 ²⁾	Gimmeldingen (Portugieser)	0,380	0,0012	0,32
17	" (Kieselberg)	0,250	0,0021	0,84
18	Königsbach (Elster)	0,225	0,0019	0,84
19 ²⁾	Meckenheim (Portugieser)	0,281	0,0006	0,21
20	Wachenheim (Taubhaus)	0,322	0,0033	0,99
21	" (Schenkenböhl)	0,361	0,0024	0,66
22	Edenkoben	0,160	0,0036	2,25
23	"	0,195	0,0012	0,61
24	Rhodt	0,202	0,0006	0,30
25	"	0,173	0,0006	0,35
26	Zell	0,236	0,0009	0,38
27	Hambach	0,194	0,0019	0,98
28	" (bessere Lage)	0,221	0,0009	0,41

¹⁾ Vergl. J. König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1903, I, 1244.

²⁾ Rotwein (Portugieser).

No.	Gemarkung und Lage	100 ccm Wein enthalten		Natrongehalt in % der Gesamtasche
		Mineralstoffe g	Natron(Na_2O) g	
29	Hambach (mittlere Lage)	0,265	0,0020	0,76
30	„ (Langäcker)	0,246	0,0005	0,20
31	„ Henne (geringste Lage)	0,265	0,0015	0,55
32 ¹⁾	„	0,361	0,0010	0,28
33	Essingen	0,166	0,0019	1,14
34	Alsterweiler	0,224	0,0062	2,77
35	„	0,202	0,0014	0,69
36	Albersweiler (Katzenstein)	0,161	0,0016	0,99
37	„ (Klemmental)	0,205	0,0022	1,07
38	Bergzabern (im Speyerer)	0,168	0,0034	2,02
39	„ (in der Krott)	0,196	0,0017	0,87
40	St. Martin (Berg)	0,201	0,0020	0,99
41	„ (Steinwegel)	0,177	0,0015	0,84
42	„ (Stöckelfeld)	0,180	0,0013	0,72
43 ¹⁾	„ (Portugieser)	0,314	0,0008	0,26
44	Ungstein (Spielberg)	0,306	0,0010	0,33
45	Wachenheim (Neustück)	0,334	0,0012	0,36
46	„	0,302	0,0010	0,33
47	Ruppertsberg (Kaft) (Jahrgang 1900)	0,334	0,0060	1,79
48	Deidesheim (Kieselberg)	0,229	0,0017	0,74

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, schwanken die Natrongehalte der untersuchten Proben zwischen 0,4—6 mg und in den weitaus meisten Fällen (etwa 80 %) beträgt der Natrongehalt kaum 1 % der Gesamtasche. Zwischen den Rotweinen und den Weißweinen besteht hinsichtlich des Natrongehaltes keinerlei nennenswerter Unterschied; soweit die wenigen Untersuchungen hierüber überhaupt einen Schluß zulassen, scheinen die Rotweine noch ärmer an Natron zu sein als die Weißweine. Ferner läßt sich auf Grund der ausgeführten Untersuchungen wohl zur Genüge der Schluß rechtfertigen, daß die von K. Windisch als oberste Grenze für den Natrongehalt angegebene Menge von 0,015 g für unsere deutschen Weine viel zu hoch gegriffen ist. Man wird daher Weine, die über 10 mg Natron enthalten mit Sicherheit als gesetzwidrig hergestellte Produkte bezeichnen können, vorausgesetzt, daß der Chlor- bzw. Kochsalzgehalt ein durchaus normaler ist und auch die äußere Beschaffenheit den Verdacht einer Fälschung nahe legt.

Gestützt auf diese Unterlagen wurde auch der Weißwein No. 3 in obigen Beispielen mit 16,5 mg Natron als ein Kunstprodukt im Sinné des § 3 Abs. 6 bezeichnet und daher beanstandet. In der gerichtlichen Verhandlung wurde von einem Sachverständigen, der von seiten der Verteidigung geladen war, geltend gemacht, daß die Trauben dadurch einen abnorm hohen Natrongehalt aufweisen könnten, daß sie aus Reblagen stammten, die wiederholt stark mit Chilisalpeter gedüngt wurden. Für diese Anschauung konnten indessen tatsächliche Beweise von keiner Seite beigebracht werden.

Nach Versuchen, die Professor Dr. Kulisch in Colmar angestellt hat, der

¹⁾ Rotwein (Portugieser).

gleichfalls als Sachverständiger über diese Frage vernommen wurde, war ein irgend erheblicher Einfluß der Chilisalpeterdüngung auf den Natrongehalt der Moste bzw. Weine nicht festzustellen. Trotz der Verwendung von reichlichen Düngergaben während einer Reihe von Jahren konnte eine Anreicherung der Weine an Natron nicht nachgewiesen werden, in einzelnen Fällen war der Natrongehalt der Chilisalpeterparzellen sogar geringer als der Gehalt der ungedüngten Parzellen. Hierzu kommt noch, daß in der Pfalz nur verhältnismäßig geringe Mengen von Chilisalpeter als Weinbergsdünger Verwendung finden. Trotz eifriger Bemühungen gelang es mir beispielsweise nicht, einen Wein zu erhalten, der von Stöcken geherbstet war, die nur mit Chilisalpeter gedüngt waren. Die Proben 7, 8, 22 und 23 der vorstehenden Tabelle stammen von Parzellen, die außer Stalldünger auch eine kleine Gabe von Chilisalpeter erhalten hatten. Wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, bewegen sich die Natrongehalte auch in diesen Proben in durchaus normalen Grenzen.

Das Gericht versagte daher den von seiten der Verteidigung gemachten Einwänden den Glauben und gelangte bis jetzt in zwei Fällen zu einer Verurteilung. Hierbei wurde neben einer empfindlichen Freiheits- bzw. Geldstrafe auch auf die Einziehung bzw. Vernichtung des beanstandeten Weines (im ganzen 118 Fuder) erkannt. In weiteren ähnlichen Fällen ist das Verfahren noch anhängig.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntniss der Fermentwirkungen. I. Über die Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse durch kolloidale Platinlösungen. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 119—154.) — Die Versuchsergebnisse (vergl. Z. 1904, 8, 697) sind, kurz zusammengefaßt, folgende: 1. Kolloidale Platinlösungen enthalten aktiven Sauerstoff. 2. Der aktive Sauerstoff kann sowohl durch Erhitzen als auch durch gewisse Gase, wie Wasserstoff und Stickstoff wenigstens teilweise entfernt oder unwirksam gemacht werden; Wasserstoff schädigt intensiver und bewirkt eine eigentümliche Veränderung der kolloidalen Platinlösungen, kenntlich an der veränderten Farbe. 3. Durch Erhitzen in ihrer Aktivität gegen Wasserstoffsuperoxyd geschädigte kolloidale Platinlösungen erhalten diese Aktivität in Berührung mit Luft oder Sauerstoff rascher zurück als in Berührung mit indifferenten Gasen (Stickstoff und Wasserstoff) oder bei Luft- bzw. Sauerstoffabschluß, woraus der Schluß gezogen wird, daß der Sauerstoff bei der Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse eine wichtige Rolle spielt und zwar so, daß die kolloidalen Platinlösungen die Fähigkeit haben, molekularen Sauerstoff zu aktivieren. Es dürften sich auch hier lockere Platin-Sauerstoffverbindungen bilden, wie solche von Lothar Wöhler (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1903, **36**, 3475) bei Platinmohr und Platinschwamm gefunden wurden. 4. Es werden Gründe angeführt, die dafür sprechen, daß die erste Platin-Sauerstoffphase vorzüglich auf diese Weise, durch Aktivierung des molekularen Sauerstoffs, entsteht und wahrscheinlich nicht durch direkt oxydierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds, und daß es diese erste so entstandene Platin-Sauerstoffverbindung ist, die die Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse einleitet. 5. Beim kolloidalen Platin ist unter Einwirkung von Sauerstoff eine sogenannte „nasse Autooxydation“ durch Wasserzersetzung unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nicht wahrscheinlich, zum mindesten aber nicht erwiesen. 6. Zahlreiche Versuche zeigen, daß der Gang der Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse von vielen