

284 Nencki: Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine.

der Körper mit conc. Salpetersäure erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so wird er in Pikrinsäure verwandelt, welche durch die Schmelzpunktbestimmung und die Cyankaliumreaction identificirt wurde.

Durch die Zahlen der Analyse, sowie durch das ganze Verhalten ist also diese Substanz hinreichend als neutraler Phenoläther der Oxalsäure = $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{OC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} - \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ gekennzeichnet.

Bern, im März 1882.

Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine;

mitgetheilt

von

M. Nencki.

Durch eine Verordnung der Regierung des Kantons Bern, betreffend die Untersuchung geistiger Getränke vom 10. September 1879, wurde bestimmt, dass die Klärung mittelst Gyps (Platiren) dem Weine nur einen Gehalt von höchstens 2 Grm. schwefelsauren Kalis per Liter zuführen dürfe. Diese Vorschrift ist vielfach von Weinhändlern und anderen Interessenten als eine zu rigorose und den Weinhandel schädigende angefochten worden. Durch Grossrathsbeschluss wurde dann die Direction des Innern des Kantons aufgefordert zur Ausarbeitung eines Entwurfes zu einem Gesetze, betreffend Lebensmittelpolizei und öffentliche Gesundheitspflege.

Da dabei auch die Revision der oben erwähnten Verordnung in Betracht kam, so hat die Direction des Innern die Herren Dr. Lichtheim, Professor der inneren Medicin, Dr. Luchsinger, Professor der Pharmakologie und mich beauftragt, folgende Fragen zu beantworten:

1) Sind Weine, welche über 2 Grm. schwefelsaures Kali per Liter enthalten, bei längerem oder kürzerem Gebrauche als der Gesundheit nachtheilig zu betrachten?

2) Ist es überhaupt angezeigt, bei Aufstellung neuer gesetzlicher Vorschriften einen Maximalgehalt an schwefelsaurem Kali per Liter Wein festzusetzen und eventuell welchen?

3) Ist die Einwirkung des Genusses plattrirter Weissweine (Marsala, Palermo u. a.) auf den Organismus eine verschiedene, vielleicht intensivere, von derjenigen, welche plattrirte Rothweine verursachen?

Wir veröffentlichen hiermit unseren Bericht in der Voraussetzung, dass auch für andere Fachgenossen derselbe von Interesse sein könnte.

Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine.

Die von der Direction des Innern an uns gestellten Fragen sind in Frankreich nahezu seit 40 Jahren Gegenstand lebhafter Discussionen und einer Anzahl von Gutachten an die Behörden gewesen. Die Ansichten, ob das Gypsen der Weine irgendwie gesundheitsschädlich, resp. der Verkauf gegypster Weine von Staatswegen zu verbieten sei, sind bis auf den heutigen Tag auseinandergehend; wenn auch bei der Durchsicht der hierauf bezüglichen Literatur nicht zu verkennen ist, dass in der letzten Zeit die Meinungen eher dem Gypsen ungünstig sind.¹⁾

Die Weine Spaniens, Italiens und Südfrankreichs sind es, welche gegypst werden. Das Versetzen des Mostes, seltener fertigen Weines mit Gyps war in einzelnen Departements Südfrankreichs von jeher üblich und diese Praxis wurde viel allgemeiner, als im Jahre 1839 ein Herr Sévane sich als Inhaber eines Patentes einer neuen Methode der Weinbereitung ankündigte, welche nichts Anderes als Ver-

¹⁾ Vergl. namentlich hierüber: Chevalier, du plâtrage des vins, *Annales d'Hygiène publique* II. 10, 79 et 299 und rapport sur les vins plâtrés (août 1862) rapporteur Bussy: *Recueil des travaux du comité consultatif d'Hygiène publique de France* II. 1873.

setzen des Mostes mit Gyps war. Diese Methode sollte nach ihm folgende Vorzüge darbieten:

- 1) beträchtliche Vermehrung des Ernteertrages;
- 2) grössere Lebhaftigkeit der Weinfarbe;
- 3) höheren Alkoholgehalt und dadurch grössere Haltbarkeit;
- 4) Abscheidung der Hefe und vollkommene Klarheit des Weines, wodurch Krankheiten desselben, wie namentlich Nachgärungen verhütet werden.

Es ist namentlich dieser letzte Punkt — das rasche Klären des Weines, wodurch er früher verkäuflich wird — was dem Gypsen grosse Verbreitung verschaffte. Es sind Rothweine und zwar geringere Sorten, welche gegypst werden. Das Verfahren ist folgendes: die Trauben werden gleichmässig oder schichtenweise mit Gyps vermischt. Beim Zerstampfen der Beeren kommt der Saft mit dem Gyps in direkte Berührung. Der übliche Zusatz beträgt 1—2 Kilo Gyps für 100 Kilo Trauben. Nach Girard¹⁾, zur Zeit Directeur du laboratoire municipal de chimie de la ville de Paris, wird gegenwärtig diese Menge bedeutend überschritten, so dass gewisse Producenten je 100 Gewichtstheile Trauben mit 9—10 Gewichtstheilen Gyps versetzen.

Seltener wird der bereits vergohrene Wein mit Gyps geschüttelt und nach dem Absetzen der klare Wein abgezogen.

Es ist klar, dass, um die Frage zu beantworten, ob gegypster Wein gesundheitsschädlich sei oder nicht, vor Allem festgestellt werden musste, welche Veränderungen der Wein durch diese Operation erleidet. Die umfassendsten und gründlichsten Untersuchungen hierüber wurden im Jahre 1857 von einer ad hoc von dem Kriegsministerium Frankreichs bestellten Commission, bestehend aus den Herren Thizeaux, Langlois, Tripier und Poggiale²⁾ ausgeführt. Indem wir hier die von dieser Commission gezogenen Schlussfolgerungen mittheilen, wollen wir noch her-

¹⁾ Annales d'Hygiène publique 1881, III. 6, 5.

²⁾ Annales d'Hygiène publique II. 10, 305.

vorheben, dass sowohl die früheren, als auch die späteren Untersuchungen über diese Frage im Wesentlichen das Gleiche ergeben haben.

Die Commission gelangte zu folgenden Resultaten:

1) Gegypste Weine lassen sich von ungegypsten durch den Geschmack im Allgemeinen nicht unterscheiden.

2) Das Gypsen vermindert die Intensität der Wein-
farbe.

3) Das saure, weinsaure Kali, ein für den Wein charakteristisches Salz, wird durch den Gyps zersetzt. Die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalks bildet mit dem Kali des Weinstein's schwefelsaures Kali, das im Wein gelöst bleibt, während die Weinsäure sich zum grössten Theile als weinsaurer Kalk absetzt. Es ist so begreiflich, dass durch die mehr oder weniger vollständige Entfernung der Weinsäure und Ersatz derselben durch Schwefelsäure die Asche gegypster Weine kein kohlensaures Kali enthält, wie dies bei der Asche nicht gegypster Weine der Fall ist. In Folge des Gypsens wird in der Asche das kohlensaure durch die entsprechende Menge schwefelsauren Kalis ersetzt.

4) Auch das phosphorsaure Kali, ein ebenfalls natürliches Salz des Weines, wird durch das Gypsen zersetzt. Es entsteht schwefelsaures Kali, während die Phosphorsäure als unlösliches Kalksalz zurückbleibt.

5) Dass die Menge der Kalksalze, welche in natürlichen Weinen gering ist, durch das Gypsen mehr oder weniger erhöht wird.

6) Dass also das Gypsen tief die Natur der Weine verändert; nicht allein dadurch, dass Kalksalze in den Wein in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen eingeführt und auch die Magnesiumsalze vermehrt werden, aber vor Allem dadurch, dass das saure, weinsaure Kali des Weines durch schwefelsaures Kali ersetzt wird.

Um die Veränderung in den Aschenbestandtheilen zu illustriren, theilen wir hier die Aschebestimmungen der nicht gegypsten und gegypsten Weine aus dem Berichte Poggiale's mit.

288 Nencki: Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine.

Es enthielten im Liter:

Vins de Montpellier.

	Nicht gegypst.	Gegypst.
Schwefelsaures Kali	0,395 Grm.	2,996 Grm.
Schwefelsaurer Kalk		0,235 „
Kohlensaures Kali	1,869 „	
Phosphorsaurer Kalk	0,525 „	0,995 „
Phosphorsaure Magnesia		
Thonerde		
Eisenoxyd		
Kieselsäure	0,035 „	0,055 „
Kalk	0,082 „	0,142 „
Magnesia	0,066 „	0,057 „
Phosphorsaures Kali	Merkliche Menge.	
Chloride	Spuren.	Merkl. Menge.
	2,972 Grm.	4,480 „

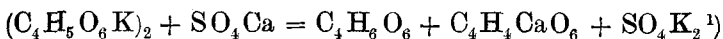
Vins des Pyrénées orientales.

	Nicht gegypst.	Gegypst.
Schwefelsaures Kali	0,367 Grm.	7,388 Grm.
Kohlensaures Kali	1,363 „	
Schwefelsaurer Kalk		0,365 „
Phosphorsaurer Kalk	0,595 „	
Phosphorsaure Magnesia		
Thonerde		
Kieselsäure und Eisenoxyd	0,065 „	0,085 „
Kalk	0,097 „	0,334 „
Magnesia	0,135 „	0,512 „
Chloride	Spuren.	Merkl. Spuren.
	2,622 Grm.	10,104 Grm.

Die Volumprocente an Alkohol betragen in nicht gegypstem Weine 13^o/_o, in gegypstem Weine 16^o/_o.

Während diese, sowie alle anderen über das Gypsen angestellten Untersuchungen das Verschwinden des sauren, weinsauen Kalis und dafür das Auftreten des schwefelsauren Kalis constatiren, sind die Ansichten, in welcher Form das Kaliumsulfat — ob als neutrales Salz = SO_4K_2 , oder als saures, SO_4HK — in den gegypsten Weinen enthalten sei, nicht übereinstimmend. So nahmen die Herren Rousse, Jannicot und Thirault an, welcher Ansicht

auch Professor Glénard in Lyon beistimmte, dass die Umsetzung der Salze beim Gypsen nach folgender Gleichung erfolge:



und noch vor wenigen Jahren sprach sich Gautier²⁾ in ähnlichem Sinne aus. Nach dem Gutachten von Béchamp, Prax und Garcin, sowie dem von Bussy und Buignet³⁾ dagegen ist das Salz als saures, schwefelsaures Kali = SO_4HK in den gegypsten Weinen enthalten. In einer im Jahre 1879 erschienenen längeren Abhandlung Pollacci's⁴⁾ über das Gypsen des Weines und Mostes kommt er zu folgenden Schlüssen:

„Das beim Gypsen sich bildende Kaliumsulfat ist das saure und nicht das neutrale. Die Menge desselben beträgt 1 Grm. im Liter, sofern das Gypsen beim fertigen Wein vorgenommen wurde; sie kann aber auf 5—6 Grm. steigen, wenn man den Gyps mit der Traube gähren lässt. Unabhängig von dem Gehalt an Kaliumdisulfat sind die gegypsten Weine sehr reich an schwefelsaurem und weinsaurem Calcium. Zuweilen tritt eine Reduction des Gypses unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Aethylmercaptan in wechselnden Verhältnissen ein, je nach der angewendeten Menge Gyps und Dauer der Gährung; dieses Mercaptan bildet sich auch in geschwefelten Weinen.“

Für die Beurtheilung der Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine ist die Kenntniss, in welcher Form das Kaliumsulfat darin enthalten sei — ob als neutrales oder saures Salz — von Wichtigkeit. Wir wollen daher diese Frage einer kurzen Betrachtung unterziehen.

Dass die obige Gleichung $(C_4H_5O_6K)_2 + SO_4Ca = C_4H_6O_6 + C_4H_4CaO_6 + SO_4K_2$, welche die Umsetzung zwischen Gyps und Weinstein der Trauben ausdrücken soll, nicht

¹⁾ Annales d'Hygiène II. 10, 325.

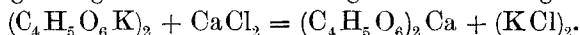
²⁾ Bulletin de la société chim. 27, 11.

³⁾ Recueil des travaux du comité consultatif d'Hygiène publique de France, 8, 345

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 9, 37 und Jahresber. d. Chem. 1879, S. 1139.

ganz correct sein kann, geht aus der Thatsache hervor, dass neutrales schwefelsaures Kali neben freier Weinsäure nicht existenzfähig ist, indem unter Abscheidung von Weinstein in der Lösung Kaliumdisulfat zurückbleibt. Wässrige verdünnte Lösung von SO_4K_2 mit der äquivalenten Menge Weinsäurelösung versetzt, gab beim Stehen einen krystallinischen Niederschlag, der auf ein Filter gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction im Filtrate ausgewaschen, sich als reines saures weinsaures Kalium erwies. Das bei 110° getrocknete Salz gab bei der Kaliumbestimmung 20,63% K. Die Verbindung: $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ enthält 20,79% K. Auch giebt Gypslösung weder mit Weinsäure, noch mit saurem, weinsaurem Kali eine Trübung, worin bekanntlich sich die Weinsäure von der Traubensäure unterscheidet. Die Lösung der letzteren Säure wird durch Gypswasser unter Abscheidung des traubensauren Kalks getrübt. Viel wahrscheinlicher ist die Annahme, dass der Gyps sich mit dem Weinstein der Trauben zu neutralem, schwefelsaurem Kali und saurem weinsaurem Kalk, gemäss der Gleichung $\text{SO}_4\text{Ca} + (\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K})_2 = \text{SO}_4\text{K}_2 + (\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ca}$ umsetzt.

Saurer weinsaurer Kalk ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und thatsächlich setzt sich Weinstein mit Chlorcalcium in diesem Sinne um. Kalt gesättigte Lösung von $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ wurde im Ueberschusse mit 10% Chlorcalciumlösung versetzt. Nach kurzer Zeit setzte sich ein Niederschlag, aus schönen, durchsichtigen Krystallen bestehend, ab, der, abfiltrirt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet, bei der Kalkbestimmung folgende Zahlen ergab: 0,208 Grm. des Salzes gaben 0,0889 Grm. $\text{CO}_3\text{Ca} = 0,03556$ Grm. Ca oder 11,9%. Die Verbindung: $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ca}$ enthält 11,8% Ca. Die Umsetzung erfolgte also im Sinne folgender Gleichung:



Bedenkt man jedoch, dass in dem Most ausser der Phosphorsäure noch Bernsteinsäure, Aepfelsäure und flüchtige Fettsäuren vorkommen und dass ferner der zugesetzte Gyps stets wechselnde Mengen, zwischen 5–10% Kalkcarbonat enthält, so erscheint es gewagt, die durch das Gypsen

des gährenden Mostes stattfindenden chemischen Umsetzungen durch eine einfache Gleichung präcisiren zu wollen.

Die Frage, ob in dem fertigen gegypsten Weine neutrales oder saures schwefelsaures Kali enthalten ist, kann immerhin mit Sicherheit beantwortet werden und zwar auf Grund seiner Acidität.

Durch das Gypsen wird der Säuregrad der Weine nicht wesentlich verändert, eher vermindert.

Der amtliche Chemiker des Kantons Bern, Herr Dr. Schaffer, hat uns bezüglich des Säuregehaltes von ihm untersuchter gegypster Weine folgende Zahlen gefälligst mitgetheilt:

Bezeichnung des Weines.	SO ₄ K ₂ im Liter.	Säuregrad im Liter, auf Weinsäure bezogen.
Narbonne (1881er)	2,9	5,63
Alicante	3,6	4,13
Bordeaux	2,73	7,03
Ord. franz. Rothwein	3,0	6,98
Montagne	3,52	5,85 Weinstein 2,45%
Roussillon	4,31	5,25
Narbonne	3,66	3,7
Petit Bordeaux	2,5	4,2 petiotisirt.
Ord. franz. Rothwein	2,0	6,37 coupirt.

Es ergibt sich hieraus, dass der Säuregrad gegypster Weine mehr wie hinreichend ist, um das neutrale schwefelsaure Kali in saures überzuführen. Dass diese Umwandlung wirklich geschieht, ist oben, bezüglich der Weinsäure, nachgewiesen worden und es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass auch die Bernstein- und Aepfelsäure des Weines das neutrale in das saure Calciumsulfat verwandeln. Dass auch die Essigsäure in wässriger Lösung aus neutralem saures Calciumsulfat bildet, geht aus folgenden Versuchen hervor:

10 Grm. reines neutrales, schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst, wurden mit so viel Essigsäure versetzt, als der Theorie nach nöthig war, um das neutrale Salz in saures, schwefelsaures Kali und essigsäures Kali zu zerlegen. Die Lösung wurde bei gelinder Wärme verdunstet und der Kaligehalt von drei verschiedenen Fractionen der Krystalle bestimmt. No. I bezeichnet die zuerst erhaltenen Krystalle, die hier-

292 Nencki: Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine.

von abfiltrirte Lauge lieferte die Krystallisation No. II, und die Lauge dieser Krystalle, beinahe zum Trocknen eingedampft, die Krystallisation No. III.

Bestimmung des Kaliums.

Von No. I. 0,3831 Grm. der Substanz gaben 0,3650 Grm. K_2SO_4 oder 0,1643 Grm. K = 42,88 % K.

0,4400 Grm. der Substanz gaben 0,4190 Grm. K_2SO_4 oder 0,1881 Grm. K = 42,75 % K.

Von No. II. 0,3386 Grm. der Substanz gaben 0,3340 Grm. K_2SO_4 oder 0,1499 Grm. K = 44,27 % K.

Von No. III. 0,4130 Grm. der Substanz gaben 0,4104 Grm. K_2SO_4 oder 0,1842 Grm. K = 44,60 % K.

Es enthielten demnach Kalium:

No. I. = 42,81 % Mittel der beiden Analysen.

„ II. = 44,27 „

„ III. = 44,60 „

Das neutrale schwefelsaure Kali K_2SO_4 enthält = 44,80 %.

(Fasst man die Krystallisation No. I, welche 42,81 % K. enthält, als ein Gemenge von K_2SO_4 (enth. 44,80 K.) und $KHSO_4$ (28,89 %) auf, so müssten 100 Grm. der Mischung aus 83,2 Grm. K_2SO_4 und 16,8 Grm. $KHSO_4$ bestehen, damit das Gemenge die gefundene Procentzahl Kalium (42,81) enthält.) Es geht aus diesem Versuche hervor, dass in der wässerigen Lösung essigsaures und saures schwefelsaures Kali enthalten waren. Beim Eindampfen der Lösung wird die flüchtige Essigsäure durch die Schwefelsäure allmählich ausgetrieben, so dass die letzte Krystallisation aus reinem, neutralem Kaliumsulfat besteht.

Der dem Moste zugesetzte Gyps setzt sich nicht allein mit dem Weinstein des Saftes, sondern auch mit dem Weinstein des Fleisches und der Schaaalen der Trauben, wie Chancel zeigte, um. So erklärt es sich, dass Naturwein mit etwa 3,7 Grm. gelöstem Weinstein durch das Gypsen 7,388 Grm. Kaliumsulfat = SO_4K_2 enthielt, was auf Weinstein umgerechnet 16,14 Grm. $C_4H_5KO_6$ im Liter entsprechen würde.

Aus den Versuchen Poggiale's geht also hervor, dass die Umsetzung zwischen Gyps und Weinstein eine viel voll-

ständigere ist, wenn der Gyps zum Most und nicht zum bereits fertigen Weine zugesetzt wird. Im Allgemeinen wird durch das Gypsen fertiger Weine der Gehalt an Kaliumsulfat relativ kleiner und der Gyps bleibt in solchen Weinen einfach gelöst. Die von der französischen Commission selbst gegypsten Weine, wo der Gypszusatz zu bereits fertigem Weine geschah, enthielten durchschnittlich 3,55 Grm. SO_4Ca ; im Maximum 4,39 Grm., im Minimum 2,7 Grm. SO_4Ca im Liter.

Die wiederholt aufgetauchte Angabe war noch zu prüfen, ob in platrirtten Weinen freie Schwefelsäure enthalten sei. Die Anwesenheit dieser Säure im freien Zustande, abgesehen von absichtlichem grossen Zusatze, war a priori nicht anzunehmen.

Veranlassung zu der Annahme freier Schwefelsäure in Weinen könnte nur die Verwechslung derselben mit der Aetherschwefelsäure $\text{SO}_4\text{HC}_2\text{H}_5$ geben. Saures schwefelsaures Kalium, mit starkem Alkohol übergossen, wird bekanntlich in neutrales Salz verwandelt, während Schwefelsäure sich in Alkohol löst. Andererseits ist es bekannt, dass Schwefelsäure und Alkohol bei längerem Stehen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt zu Aethylschwefelsäure vereinigen. Um uns über diesen Punkt Aufklärung zu verschaffen, wurden je 10 Grm. reines saures schwefelsaures Kalium einerseits mit 90%, andererseits mit 10% Alkohol so lange ausgewaschen, bis von der mit 10% Alkohol gewaschenen Fraction nur noch etwa 1 Grm. auf dem Filter übrig blieb. Sodann wurden die Fractionen bei 110° getrocknet und darin der Gehalt an Kalium bestimmt. Das Salz SO_4HK enthielt vor dem Auswaschen 28,89% K. Nach dem Auswaschen mit 90% Alkohol 38,10% K., nach dem Auswaschen mit 10% Alkohol 43,98% K. Das neutrale, schwefelsaure Kalium enthält 44,80%.

Hieraus ergibt sich, dass schon 10% Alkohol das saure, schwefelsaure Kalium fast vollständig in das neutrale Salz und Schwefelsäure zerlegt und die Annahme erscheint uns gerechtfertigt, dass in platrirtten Weinen bei längerem Stehen derselben allmählich Aethylschwefelsäure entsteht.

Das Gypsen der Weine war schon im Alterthume be-

kannt und gegypster Wein ist also seit jeher in vielen Gegenden getrunken worden. Obgleich nun seit mehreren Jahrzehnten die Gesundheitsbehörden auf die mögliche Schädlichkeit gegypster Weine aufmerksam wurden, ist das thatsächliche Material, welches wir darüber in der Literatur auffinden konnten, sehr dürftig.

Die ersten Klagen über gegypste Weine stammen von der französischen Armee in Afrika, speciell in Oran, wo mehrere Rechtsstreitigkeiten entstanden und wo nach den Berichten der Militärsanitätsbeamten, welche hierbei als Experten functionirten, gegypste Weine die Ursache von Erkrankungen waren.¹⁾ Servoisier²⁾, Oberapotheker des Militärspitals in Oran, berichtet über mehrere Fälle, welche die Schädlichkeit gegypster Weine darthun, er beruft sich hierbei auf das Zeugniß des Herrn Scrive, welcher, obgleich selbst von kräftiger Constitution, nicht ohne Schaden für seine Gesundheit gegypste Weine trinken konnte.

Viel sicherer sind die Angaben, welche über eine Reihe von Erkrankungen vorliegen, welche im Jahre 1856 in St. Martin d'Estreaux (Loire) beobachtet worden sind und in sicheren Zusammenhang mit dem Genuss gegypsten Weines gebracht werden konnten. Das Hospital des Ortes reichte nicht aus, um die Erkrankten zu bergen. — Der Weinhandler wurde auf Grund mehrerer Gutachten von dem Tribunal zu Roanne und dem Appellhof zu Lyon verurtheilt. Allein auch in diesem Falle ergaben die Gutachten, dass der Wein ausser Gyps auch Alaun enthielt, so dass die schädlichen Wirkungen dieses Weines nicht allein dem Gyps zugeschrieben werden konnten.

Sehen wir hiervon ab, so beschränkt das ganze von uns aufgefundene Material sich auf wenige Einzelerkrankungen, wie sie auch unter Umständen nach dem Genusse nicht gegypsten Weines beobachtet werden.

Der französische Justizminister hat einer im Jahre 1879

¹⁾ Chevalier. Des vins plâtrés. Annales d'Hygiène publique 10, 311.

²⁾ Journ. d. Pharm. 1855, S. 355.

zur Beurtheilung der Frage niedergesetzten Commission das ganze, auf dieselbe bezügliche gerichtliche Material vorgelegt, und der Bericht dieser Commission betont, dass ihr nur ganz leichte Erkrankungen zur Kenntniss gebracht wurden, bei denen die Erkrankten nicht einmal die Herbeiziehung ärztlicher Hülfe für nöthig erachtet hatten.¹⁾

Die Krankheitserscheinungen bestanden in rasch vorübergehenden Koliken und Erbrechen. In einzelnen Fällen wiederholte sich die Erkrankung jedesmal, sobald der angeschuldigte Wein als Getränk benutzt wurde, so dass die Erkrankung als Folge des Genusses dieses Weines angesehen werden musste. Der in diesen Fällen untersuchte Wein ergab einen Gehalt an schwefelsaurem Kali von 3—5⁰/₁₀₀. In einem Falle, in welchem der Zusammenhang zweifelhaft erscheinen kann, wurde sogar nur ein Gehalt von 2⁰/₁₀₀ gefunden.

Wir halten es für nöthig besonders hervorzuheben, dass nach dem vorliegenden Material die acute toxische Wirkung gegypster Weine nur eine vorübergehende ist und ähnlich der, wie man sie nach übermässigem Genuss von Naturweinen beobachten kann. Nur selten gelangen solche Fälle in ärztliche Behandlung und in den allerseltensten Fällen dürfte es bis zu gerichtlicher Anzeige kommen.

Die wesentliche Veränderung, welche Naturwein durch das Gypsen erleidet, ist der Ersatz des sauren weinsauren Kalis durch das saure schwefelsaure Kali. Selbst in stark gegypsten Weinen, mit 4—6⁰/₁₀₀ Kaliumsulfat ist die Menge des Kalium's noch geringer oder nur ebenso gross, als in den gebräuchlichsten Nahrungsmitteln, wie z. B. der Milch, die im Liter etwa 4 Grm. phosphorsaures Kali enthält. Die bekannte schädliche Wirkung grosser Dosen Kalisalze auf den Organismus kommt hier also ausser Betracht und es wäre nur die Wirkung der beiden schwefelsauren Kalisalze als solche in Erwägung zu ziehen.

Die Wirkung des neutralen schwefelsauren Kalis ist

¹⁾ Rapport sur les vins plâtrés par Legouest. Recueil des travaux du comité consultatif d'Hygiène publique en France 8, 340.

gut bekannt. Dasselbe ist ein bei Erwachsenen in einer Gabe von 12—15 Grm. wirkendes Abführmittel. Es ist früher in ausgedehntem Maassstabe in Frankreich als populäres Mittel zur Vertreibung der Milch bei Wöchnerinnen verwendet worden. Gerade aber hierbei sind mitunter als Folge der Anwendung und unter relativ kleinen Gaben höchst alarmirende Folgen beobachtet worden; in einem Falle erfolgte unter choleraähnlichen Erscheinungen der Tod.¹⁾ Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Falle, wie es in vielen andern nachgewiesen worden, Verunreinigungen des Salzes mit giftigem Material vorgelegen haben; immerhin haben diese Erscheinungen zur Folge gehabt, dass das Salz vollkommen aus dem Arzneischatze verbannt worden ist.

Nun haben wir aber nach den oben gegebenen Auseinandersetzungen anzunehmen, dass der gegypste Wein den grössten Theil des schwefelsauren Kali's nicht als neutrales, sondern als saures Salz enthält.

Ueber die Wirkung des sauren schwefelsauren Kalis fehlen in der Medizin alle Beobachtungen. Dasselbe ist als Arzneimittel völlig ungebräuchlich. Die Kommission hat sich nicht für berechtigt gehalten zur Aufklärung dieser Frage Versuche an Menschen, die allein ein entscheidendes Resultat ergeben würden, anzustellen. Immerhin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusetzen, dass das saure Salz eine viel ungünstigere Materie ist, als das neutrale und dass die Bedenken, welche das Aufgeben des neutralen Kaliumsulfates veranlassten, in viel höherem Grade bei dem sauren Salze gelten müssen.

Bei der Beurtheilung der Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine muss nicht allein die augenblickliche toxische Wirkung berücksichtigt werden, sondern auch der lang fortgesetzte Genuss kleiner Dosen des Kaliumbisulfates.

Saures schwefelsaures Kalium verhält sich in mancher Hinsicht wie freie Schwefelsäure. Es giebt mit Methylviolett,

¹⁾ Chevallier. Annales d'Hygiène publique l. c. S. 140.

sowie mit Rhodansalzen und essigsaurem Eisenoxyd die Reaction auf freie Mineralsäure.¹⁾

Wir wissen, namentlich durch die Versuche Salkowski's, sowie die späteren von Lassar, Schmiedeberg und Gaethgens²⁾, dass bei Thieren durch Zufuhr von verdünnter Schwefelsäure in kleinen Dosen aus dem Blute und den Geweben Alkali entzogen wird, indem die zugeführte Schwefelsäure als neutrales Alkalisulfat zur Ausscheidung kommt. Diese fortgesetzte Alkalientziehung ist namentlich für den Organismus des Pflanzenfressers tödtlich.

Bei den Fleischfressern und wahrscheinlich auch bei den Menschen wird durch Säureeinfuhr darum keine den Lebensprozess bedrohende Alkalientziehung erzeugt, weil sich unter dem Einfluss der Säure, allerdings bis zu gewisser Grenze, mehr Ammoniak entwickelt, durch welches diese gebunden, also unschädlich gemacht wird.

Wir haben uns durch einen besonders angestellten Versuch überzeugt, dass auch das Kaliumdisulfat im Organismus des Fleischfressers alkalientziehend wirkt.

Einem Hunde wurde durch Aderlass Blut entzogen und darin der Alkaligehalt mittelst Normalsäure³⁾ bestimmt.

15 Ccm. Blut erforderten bis zur neutralen Reaction

¹⁾ Der Gedanke lag nahe dieses Verhalten des Kaliumbisulfates zum directen Nachweise desselben in gegypsten Weinen zu benutzen. Ein Rothweinstmuster (Narbonne) mit 4,8 ‰ Kaliumsulfat als neutrales Salz berechnet, wurde mehrere Male bis zur völligen Entfärbung durch reine, mittelst Säure gereinigte Thierkohle filtrirt. Beide Reactionen, sowohl die mit essigsaurem Eisenoxyd als auch die mit Methylviolett, fielen negativ aus. Durch directen Versuch überzeugten wir uns, dass noch eine 2 ‰ Lösung von Kaliumdisulfat diese Reaction gab. Diese 2 ‰ Lösung wurde nunmehr durch die gleiche Thierkohle filtrirt. Die angestellte Probe fiel jetzt sowohl mit essigsaurem Eisenoxyd und Rhodanammonium, sowie mit Methylviolett negativ aus. Thierkohle hält also die Säure zurück.

²⁾ Vergl. hierüber: Maly's Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, 2, 200; 3, 138. 4, 107. 397; 6, 155 u. 210; 7, 124; 10, 259.

³⁾ Die Lösung enthielt 7,5 Grm. Weinsäure im Liter. 1 Ccm. der Normalsäure entspricht 4 Mgrm. Natriumhydroxyd.

298 Nencki: Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine.

9,5 Ccm. von der Normalsäure = 63,3 Ccm. Säure für 100 Ccm. Blut.

Es wurden hierauf dem Thiere, unter Beibehaltung seiner gewöhnlichen Nahrung, aus Pferdefleisch bestehend, während 8 Tagen täglich 2—2½ Grm. saures schwefelsaures Kali in verdünnter Lösung durch die Schlundsonde applicirt, dabei erbrach sich der Hund häufig und seine Fresslust war vermindert. Nach acht Tagen wurde von Neuem der Grad der Alkalescenz im Blute bestimmt.

20 Ccm. Blut erforderten 9,8 Ccm. Normalsäure = 49 Ccm. Säure für 100 Ccm. Blut. Unter dem Einflusse also des sauren schwefelsauren Kali's hat die Alkalescenz des Blutes im Laufe von 8 Tagen um 22% abgenommen. Pflanzensaure Alkalien, auch als saure Salze eingeführt, verbrennen im Thierkörper zu kohlensauren Alkalien. Die Gefahr der Alkalientziehung wäre daher nur bei solchen hochgegypsten Weinen vorhanden, welche beim Veraschen keine alkalisch reagirende Asche mehr hinterlassen, in denen also alles Alkali an Schwefelsäure gebunden ist.

In Erwägung des oben Gesagten gelangen wir bei Beantwortung der gestellten Fragen zu folgendem Ergebniss:

1) Die Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine, welche auch mehr als 2 Grm. im Liter enthalten, ist bis jetzt durch zweifellose Thatsachen nicht erwiesen; andererseits steht es fest, dass bei Genuss stark gegypsten Weines einzelne Inconvenienzen beobachtet sind, und dass, wie aus den oben angeführten theoretischen Raisonnements ersichtlich ist, bei fortgesetztem Gebrauche stark gegypster Weine ein Schaden für die Gesundheit entstehen kann.

2) Aus diesen Gründen halten wir es für ungerechtfertigt, den Verkauf gegypster Weine ohne jede Beschränkung zuzulassen. Das absolute Maass der Zulässigkeit wird bei jedem Mangel an positiven Erfahrungen einigermassen willkürlich gegriffen werden müssen; wir halten dafür, dass die in der Verordnung betreffend die Untersuchung geistiger Getränke vom 10. Herbstmonat 1879, Paragraph 23 gegebenen Vorschriften, in der Hauptsache zutreffend sind. Sie

bieten einerseits dem Publikum genügende Sicherheit gegen Erkrankungen in Folge Genusses gegypster Weine; andererseits belästigen sie die Producenten und Händler nicht mehr, als wie dies in Frankreich geschieht, also demjenigen Staate, welcher an der Zulassung gegypster Weine ein weit höheres Interesse haben muss, als der Kanton Bern.

Die Beantwortung der Frage, ob die Einwirkung gegypster Weissweine (Marsala, Palermo u. A.) auf den Organismus eine verschiedene, vielleicht intensivere von derjenigen ist, welche gegypste Rothweine verursachen, muss von uns wegen Mangels an thatsächlichem Material abgelehnt werden.

Naturweine enthalten schon als solche geringe Mengen von schwefelsauren Salzen. Nach den Analysen des Oberapothekers in Val-de-Grâce, Prof. Marty (siehe Monit. scient. 1878 S. 1059) enthalten Naturweine im Liter höchstens 0,583 Grm. Sulfate, als neutrales Kaliumsulfat = $\text{SO}_4 \text{K}_2$ berechnet (Maximum aus 38 Analysen). Die Kommission schlägt daher vor bei der Abfassung gesetzlicher Bestimmungen über die Zulässigkeit gegypster Weine, dieselben folgendermassen zu formuliren:

Die Klärung mittelst Gyps (Platirenen) darf dem Weine pro Liter im Maximum nur einen Gehalt an schwefelsauren Salzen zuführen, der 2 Grammen schwefelsauren Kaliums als neutrales Salz = $\text{SO}_4 \text{K}_2$ berechnet, entspricht.

Doch ist Jedermann, der Naturwein gekauft oder bestellt hat, befugt denselben zurückzuweisen, wenn er mehr als 0,6 Grm. neutrales schwefelsaures Kali im Liter enthält.

Bern, den 20. Februar 1882.
