sich in Ihrem Programm recht wenig von dem unterbringen lassen, was Ihnen zur Erholung dienen kann. Aber ich darf doch der Hoffnung Ausdruck geben, daß Sie auch einige vergnügte Stunden in Würzburg verleben möchten und daß der Ernst Ihrer Beratungen Ihnen die Augen nicht verschließen möchte vor der Maien-Schönheit unserer Frankenstadt. Wenn dieser mein Wunsch in Erfüllung gehen sollte, nehme ich auch die Hoffnung mit hinweg, daß Sie uns so rasch nicht vergessen, und daß Sie, wenn Ihr Weg Sie wieder durchs Frankenland führt, bei uns wieder vorsprechen, und ich verspreche Ihnen heute schon, daß Sie uns dann ebenso herzlich willkommen sein werden wie heute. Auch in diesem Sinne wünsche ich Ihrer Tagung recht guten Erfolg.

Der Vorsitzende: Ich sage Ihnen allen für die freundlichen Worte der Begrüßung unseren aufrichtigsten Dank.

Es ist folgendes Telegramm eingelaufen: „Der Schweizerische Verein analytischer Chemiker sendet Grüße und beste Wünsche schöner und erfolgreicher Tagung“.

Ich habe ferner die Mitteilung zu machen, daß unser Ehrenmitglied, Herr Senatspräsident von Hörmann, der zu seinem Bedauern nicht in der Lage ist, an unserer Tagung teilnehmen zu können, die besten Wünsche für unsere gedeihlichen Verhandlungen zum Ausdruck gebracht hat.

Wir treten nun in unsere Tagesordnung ein, und ich erteile zunächst das Wort Herrn Prof. Dr. Juckenack-Berlin zu seinem angekündigten Vortrag über die Berliner Methylalkoholvergiftungen.

Die Berliner Methylalkoholvergiftungen; die Praxis des Nahrungsmittelchemikers interessierende Beobachtungen und Erfahrungen.

Von

A. Juckenack, H. Prause, C. Griebel, C. Jacobsen und B. v. Gaza.

Berichterstatter: **A. Juckenack-Berlin.**

M. H! Methylalkohol! Nur selten ist in Deutschland ein Wort so schnell allen Bevölkerungsschichten geläufig geworden wie dieses, trotzdem man nur mit Hilfe chemischer Kenntnisse mit ihm einen klaren Begriff verbinden kann.

Der Aufregung, die in Berlin infolge der Massenerkrankungen und der zahlreichen Todesfälle in den letzten Tagen des Jahres 1911 herrschte, folgte zunächst eine allgemeine Entrüstung, als man die Ursache der Unglücksfälle erkannt hatte und sah, welches Unheil im Verkehr mit Lebensmitteln ein einziger gewissenloser Mensch aus frivoler Gewinnsucht anzurichten vermochte, und gleich darauf noch erfuhr, daß es auch noch andernorts Lebensmittelhändler in Deutschland gab, die aus denselben Motiven und durch Verwendung desselben Stoffes Blindheit und Tod von Menschen auf dem Gewissen hatten.

Der Leipziger Essenzenfabrikant ist bekanntlich zusammen mit seinen Gästen ein Opfer seines Tuns geworden, und an einem anderen Ort starb der Täter, ein Drogist, bevor strafrechtlich gegen ihn eingeschritten werden konnte.

In Berlin folgte der Tat sehr bald die strafende Gerechtigkeit. Wer fern vom Gerichtssaal den Verlauf des sechswöchigen Prozesses verfolgt hat, hat nur ein Zerrbild von der Verhandlung durch die Tagespresse erhalten. Die Angeklagten und deren Tun trat bald in den Hintergrund, trotzdem sich ein objektives und gewissenhaftes Richterkollegium bemühte, den Sachverhalt mit zahlreichen Sachverständigen und Zeugen zu klären. Denn durch das Verhalten einiger Verteidiger nahm der Prozeß einen bisher in der deutschen Rechtspflege nicht üblichen Verlauf, und jeder Unbefangene, der der Verhandlung beizuwohnen gezwungen war, bedauerte aufrichtig, daß die Strafprozeßordnung die Möglichkeit zu derartigen Vorkommnissen bietet, die allerdings auch die Rechtsanwaltschaft in ihrer Allgemeinheit durchaus nicht billigt.

Das Urteil ist gesprochen, Ruhe ist eingetreten und daher ist vielleicht jetzt der geeignete Moment gekommen, einen kurzen Rückblick zu werfen und die den Nahrungsmittelchemiker interessierenden Beobachtungen und Erfahrungen zusammenzutragen.

Ich will Sie nicht mit einer Geschichte des Verlaufes der Methylalkoholvergiftungen ermüden, da Sie hierüber sicher mehr als genug in der Tagespresse und in Veröffentlichungen verschiedenster Art gelesen haben, und werde mich daher auf die Behandlung der uns interessierenden Fragen beschränken.

Sie alle wissen, daß, als die Erkrankungen einsetzten, sehr bald die Botulismustheorie auftauchte, die zunächst vieles für sich hatte. Einen Nahrungsmittelchemiker hatte man anfangs nicht zugezogen, und zwar wohl deswegen nicht, weil man zunächst annahm, daß eine Infektionskrankheit vorliegen müsse. Als aber sehr bald Erscheinungen auftraten, die mit Botulismus nicht recht in Einklang zu bringen waren, als sich insbesondere herausstellte, daß keinesfalls etwa jeder Kranke mit verdorbenen Bückingen in Berührung gekommen war, daß sie aber alle Schnaps getrunken und zum Teil auch Speisen aus dem Asyl benachbarten Geschäften genossen hatten, wurde am 28. Dezember 1911 polizeilicherseits die Entnahme von Proben von Trinkbranntweinen und anderen Lebensmitteln in den vorwiegend in Betracht kommenden Geschäften verfügt. Als diese Proben abends bei uns eingingen, war guter Rat teuer. Fortgesetzt erkrankten und starben Menschen. War die Ursache hierfür in den Lebensmitteln zu suchen, von denen uns Proben vorlagen, so war die denkbar größte Eile geboten. Zahlreiche Proben umgehend auf alle bekannten Gifte zu untersuchen, ist bekanntlich technisch nicht möglich, ganz abgesehen davon, daß es sich um recht kleine Proben handelte. Deswegen aber etwa die Hände in den Schoß legen und erklären, der Auftrag ist nicht umgehend ausführbar, seine Erledigung beansprucht mindestens so und so viel Tage oder Wochen, war keinesfalls angängig. Infolgedessen überlegten wir uns, welches von bekannten Giften nach der Art der Erkrankungen und Todesfälle etwa in Betracht kommen könnte, falls Vergiftungen vorliegen sollten, um zunächst eventuell informatorisch auf dieses Gift fahnden zu können. Hierbei erkannten wir bald, daß Arsenik, Strychnin, Morphin, Metallsalze und ähnliche charakteristisch wirkende Stoffe außerhalb der Wahrscheinlichkeitsgrenzen lagen, und erinnerten uns der in anderen Staaten beobachteten Methylalkoholvergiftungen. Infolgedessen wurden zunächst sämtliche Schnapsproben auf die Anwesenheit von Methylalkohol geprüft, und hierbei konnte in einer aus einer bekannten Asylistenkneipe stammenden kleinen Schnapsprobe Methylalkohol festgestellt werden. Aber was bewies dieser Befund? (Die Untersuchungen der Fleischwaren gingen natürlich weiter.) War etwa denaturierter Alkohol verarbeitet worden? Es gibt bekanntlich neben Brennspritus auch einen nur mit Methylalkohol (5 %) denaturierten Branntwein. Lag also Methyl-

alkohol nur als Verunreinigung bzw. Vergällungsmittel oder aber als Surrogat für Äthylalkohol vor? Wie groß war der Gehalt an Methylalkohol und an Äthylalkohol? Woher stammte der Methylalkohol? Wie war er in den Schnaps gekommen? Konnte er nach Lage der Verhältnisse die Ursache des Massensterbens sein? Jetzt hieß es nicht grübeln, sondern handeln! Wir nahmen sofort eine Durchsuchung der Kneipe vor, entnahmen mehrere große Proben von Branntweinen und stellten fest, daß für mehr als 300 Mk. relativ billiger Spirit vom Drogisten Scharmach bezogen war. Methylalkohol oder Holzgeist wollte der Schankwirt nicht kennen. Als wir auch in einigen der neuen Proben wieder starke Methylalkoholreaktionen erhalten hatten, veranlaßten wir eine Durchsuchung des Scharmach'schen Geschäftes und fanden hier schließlich große Mengen von Methylalkohol, der als solcher von einer großen chemischen Fabrik — ohne Angabe des Verwendungszweckes — bezogen worden war. Als wir hier auch noch den Umfang des Bezugs an Äthylalkohol festgestellt hatten, konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß Methylalkohol in großen Mengen als Äthylalkohol von hier aus in den Verkehr gelangt war, und unter dem Druck der Verhältnisse legte Scharmach schließlich ein teilweises Geständnis ab.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich im Laufe des Strafverfahrens gegen Scharmach und Gen. ergeben hat, daß damals mehr als 400 Liter Methylalkohol nach Verdünnung mit Äthylalkohol und Wasser in Form von Trinkbranntwein zum Ausschank gelangt sind und im ganzen mehr als 1000 Liter Methylalkohol beschlagnahmt werden konnten; daß 70 Tote und 95 Erkrankte gezählt worden sind und daß diese Zahlen noch keineswegs alle Fälle umfassen, weil offenbar aus verschiedenen Gründen viele Fälle nicht bekannt geworden sind.

Es ist nicht unsere Aufgabe, den Verlauf der Erkrankungen und Todesfälle zu schildern. Uns interessieren zudem andere Fragen.

Daß Methylalkohol als solcher und nicht infolge von Verunreinigungen giftig ist, hat auch das Gericht bedenkenfrei festgestellt. Auch nicht etwa giftige Essenzen haben den hier in Betracht kommenden Trinkbranntwein zu einem giftigen Genußmittel gemacht. Als unsinnig hat sich auch die Behauptung erwiesen, Methylalkohol werde an der Luft in Formaldehyd und Ameisensäure oxydiert und wirke daher giftig. Charakteristisch ist, daß der Methylalkohol nur außerordentlich langsam im Körper oxydiert wird, daß er sich infolgedessen bei fortgesetztem Genuß auch relativ geringer Mengen im Körper stark anhäuft, wodurch sich manche Fälle von Erblindung und tödlichem Ausgange leicht erklären, und daß hierauf der Umstand zurückzuführen ist, daß man im Körper von Personen, die erst tagelang nach dem letzten Methylalkoholgenuß gestorben sind, sowie in alten Leichen Methylalkohol chemisch nachweisen kann. Als Oxydationsprodukt des Methylalkohols findet man im Harn Ameisensäure. Formaldehyd war in Leichenteilen nicht nachweisbar.

Der Methylalkohol, der hier eine Rolle gespielt hat, war fast chemisch rein. Aceton war in ihm nach den üblichen Verfahren nicht nachweisbar. Nach Angabe der Fabrik, die ihn in dieser Reinheit nach einem besonderen Verfahren herstellt, ist der Acetongehalt so gering, daß er in 2 Litern des Alkohols etwa 2 Tropfen entspricht. Sein Siedepunkt ist konstant und sein Geruch ist nur schwach aromatisch. Um ihn möglichst spiritähnlich zu machen, hatte ihn Scharmach mit Äthylalkohol verdünnt und zwar etwa im Verhältnis 80% Methylalkohol und 20% Äthylalkohol. Die Firmen, die Methylalkohol unter Phantasienamen vertreiben, pflegen ihn nach unseren Beobachtungen leicht zu aromatisieren.

Ich komme nunmehr zu dem analytischen Teil unserer Tätigkeit.

Im Laufe der Ermittlungen gegen Scharmach und dessen Abnehmer sowie zur Aufklärung der einzelnen Todesfälle ergab sich sehr bald die Notwendigkeit, zahlreiche Trinkbranntweine, Essenzen zur Herstellung solcher, Vorräte von Alkohol, die zur Herstellung von Trinkbranntweinen verwendet worden waren, sowie auch Franzbranntwein und andere Heilmittel und kosmetische Mittel auf die Anwesenheit von Methylalkohol zu prüfen. Die von Windisch¹⁾ empfohlene schöne Methode, bei der der Methylalkohol in Dimethylanilin und weiter in Methylviolett übergeführt wird, mußte bei diesen Massenuntersuchungen zunächst ausscheiden, weil sie zu zeitraubend ist. Dagegen erwies sich für den qualitativen Nachweis das von Fendler und Mannich²⁾ ausgearbeitete und in dem preußischen Ministerialerlaß, betreffend den Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltenen Arzneimitteln, vom 20. Juni 1905 angegebene Verfahren, das sich hier auch schon bei früheren Untersuchungen bewährt hatte, als recht brauchbar. In Fällen, in denen die Flüssigkeiten aromatische Bestandteile (ätherische Öle, Ester und dergleichen) enthielten, wurde zunächst nach den im Rundschreiben des Herrn Reichskanzlers (Reichsschatzamts) vom 28. April 1911³⁾ gegebenen Anweisungen zur Untersuchung verfahren, indem diese Flüssigkeiten zwecks Abscheidung der ätherischen Öle und Ester mit Kochsalz gesättigt und zum Teil auch noch mit Petroläther ausgeschüttelt wurden. Der Nachweis des Holzgeistes beruht bei diesen Verfahren bekanntlich auf seiner Oxydation zu Formaldehyd und der Charakterisierung dieses Aldehyds mit Morphinschwefelsäure. Hinsichtlich der Empfindlichkeit des Verfahrens sei erwähnt, daß ein Branntwein, der 1% Methylalkohol enthält, bei genauer Innehaltung der Vorschrift im allgemeinen schon nach 2—3 Minuten eine deutliche Reaktion (Violettfärbung) liefert, und daß es daher nicht ratsam ist, Reaktionen, die erst nach längerer Zeit eintreten, noch zu berücksichtigen, wenn man auf die Verwendung von Methylalkohol als Surrogat für Sprit fahndet. Besondere Vorsicht ist bei der Beurteilung von Rum und einigen aus Früchten hergestellten Branntweinen geboten, weil diese Produkte anscheinend normal Spuren von Methylalkohol oder einer Methylalkoholverbindung enthalten können, worauf auch schon in dem bereits erwähnten Rundschreiben des Herrn Reichskanzlers hingewiesen ist. Ebenso verhält sich Rumessenz und aus ihr hergestellter Kunstrum. Zum Beispiel ergab eine Rumessenz, die von einer zuverlässigen Firma bezogen war, eine deutliche Reaktion auf Methylalkohol.

So einfach der qualitative Nachweis des Methylalkohols mit Hilfe der angegebenen Verfahren ist, so schwierig erwies sich die quantitative Bestimmung des Methylalkohols in den in Frage kommenden Trinkbranntweinen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß diese nicht lediglich aus verdünntem Methylalkohol, sondern aus einem mit Wasser verdünnten Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol hergestellt waren. Letzteres ergab sich sofort aus den starken Jodoformreaktionen der Flüssigkeiten, die unmöglich lediglich auf Aceton zurückzuführen sein konnten. Zudem wurde auch analytisch festgestellt, daß Aceton nicht nachweisbar war und daß die beschlagnahmten Vorräte des Methylalkohols, aus denen die Mischungen hergestellt worden waren, nach den üblichen Methoden auf Aceton nicht reagierten.

¹⁾ Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1893, 8, 286.

²⁾ Apoth.-Ztg. 1905, 20, 569.

³⁾ Rundschreiben des Reichskanzlers, betr. Verfälschung der zur Ausfuhr gegen Steuervergütung bestimmten Branntweinerzeugnisse durch Methylalkohol, vom 28. April 1911; Beilage zu dieser Zeitschrift 1911, 3, 361.

Da in der Literatur Methoden für eine quantitative Bestimmung von Methylalkohol neben Äthylalkohol nicht ermittelt werden konnten, mußten zunächst orientierende Versuche mit Gemischen von bekannter Zusammensetzung angestellt werden. Hierbei kam in Betracht:

1. Die Eigentümlichkeit des Äthylalkohols, mit Jod bei Gegenwart von Alkali Jodoform zu bilden;
2. die erhebliche Differenz im Kohlenstoffgehalt beider Alkohole (Methylalkohol = 37,5 %, Äthylalkohol = 52,18 % Kohlenstoff), die eine quantitative Bestimmung mit Hilfe der Elementaranalyse möglich erscheinen ließ.

Zugleich mußte natürlich eine Bestimmung der Gesamtalkoholmenge stattfinden. Wie wir noch ausführen werden, läßt sich der Gesamtalkoholgehalt ohne allzu großen Fehler aus dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeiten ermitteln. Am schnellsten hätte daher die Bestimmung des Äthylalkohols als Jodoform zum Ziele führen können, weil die Differenz zwischen Gesamtalkoholgehalt und Äthylalkoholgehalt ohne weiteres den Gehalt an Methylalkohol hätte ergeben müssen. Dieser Weg wäre eventuell gerade im vorliegenden Fall deswegen zweckmäßig gewesen, weil, wie schon erwähnt, aller zu Trinkbranntweinen verarbeitete Methylalkohol als acetonfrei befunden wurde und infolgedessen keine Jodoformreaktion gab. Die von uns in der gebotenen Eile nach dieser Richtung angestellten, allerdings nicht sehr zahlreichen Versuche lieferten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse und ließen somit keinen befriedigenden Erfolg erwarten. Obwohl wir es aber dennoch für möglich hielten, auf dieser Basis eine brauchbare Methode aufbauen zu können, entschlossen wir uns, mit Rücksicht auf die Dringlichkeit der Sache von weiteren Versuchen vorläufig Abstand zu nehmen und auf die Elementaranalyse zurückzugreifen.

Wie schon angedeutet, konnte hierbei für die Ermittlung des Gesamtalkoholgehaltes das spezifische Gewicht der Destillate der in Betracht kommenden Flüssigkeiten dienen. Vergleicht man nämlich die bekannte Alkoholtabelle von K. Windisch mit der auf 15,56° bezogenen Methylalkoholtabelle von W. Dittmar und C. A. Fawsitt¹⁾, so sieht man, daß bei höherer Konzentration (etwa bei 90 %) bei gleichem spezifischem Gewicht ein erheblicher Unterschied im Alkoholgehalt der Flüssigkeiten nicht besteht. So entspricht — um ein Beispiel anzuführen — einem spezifischen Gewicht von 0,8212 bei 15° ein Äthylalkoholgehalt von 90,69 Gewichtsprozenten. Demselben spezifischen Gewicht entspricht bei 15,56° ein Methylalkoholgehalt von 91 Gewichtsprozenten. Unter Berücksichtigung der etwas verschiedenen Temperaturen, die diesen Tabellen zugrunde liegen, ergibt sich eine Differenz von rund 0,5 %, immer eine Alkoholkonzentration von etwa 90 % vorausgesetzt. Bei der Berechnung des Gesamtalkoholgehaltes aus dem spezifischen Gewicht, die aus praktischen Gründen stets nach der Tabelle von Windisch erfolgte, würde also im ungünstigsten Falle, nämlich wenn aller vorhandener Alkohol aus Methylalkohol bestehen sollte, ein um 0,5 % zu niedriger Wert gefunden werden. Da aber diese Verhältnisse, wie schon erwähnt, nur auf Alkohole höherer Konzentrationen zutreffen, so mußten sämtliche Proben mit niedrigem Alkoholgehalt durch Entwässern für die Elementaranalyse vorbereitet werden. Trinkbranntweine wurden zu dem Zweck zunächst mehrmals destilliert, bis reine Wasserdämpfe übergingen (Kontrolle durch das Thermometer). Zur Sicherheit wurde außerdem der Rückstand noch mit Hilfe der Lieben'schen Jodoformreaktion auf den schwerer flüchtigen Äthylalkohol geprüft. Die weitere Entwässerung

¹⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4. Auflage, III. Band S. 693.

erfolgte mit Hilfe von wasserfreiem Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgender Destillation. Von den so erhaltenen Flüssigkeiten wurde mit Hilfe eines Pyknometers das spezifische Gewicht bestimmt, und alsdann wurde die Elementaranalyse ausgeführt, wobei jedoch lediglich der Kohlenstoffgehalt Beachtung fand.

Für die Berechnung des Alkoholverhältnisses aus dem spezifischen Gewicht und dem Kohlenstoffgehalt war folgende Überlegung maßgebend:

Kohlenstoff-Gehalt des Äthylalkohols = 52,18 %

„ „ „ Methylalkohols = 37,50 %

Differenz = 14,68 %.

Ein Alkohol, der zu 100 % aus Äthylalkohol besteht, ergibt also im Kohlenstoffgehalt eine Differenz von + 14,68 % gegenüber einem Alkohol, der zu 100 % aus Methylalkohol besteht. Mithin entspricht jedem Prozent Äthylalkohol eine Plusdifferenz von 0,1468 % gegenüber dem Kohlenstoffgehalt des Methylalkohols. Da-

$$\frac{G \cdot 100}{P} - 37,5$$

her ergibt sich folgende Gleichung $x = \frac{G \cdot 100}{0,1468 P} - 37,5$, in der x den gesuchten Prozentgehalt des in der Flüssigkeit enthaltenen Gesamtalkohols an Äthylalkohol, G den gefundenen Kohlenstoffgehalt der analysierten Flüssigkeit und P den aus dem spezifischen Gewicht der analysierten Flüssigkeit berechneten Gesamtalkoholgehalt in Gewichtsprozenten bedeutet.

Beispiel:

Gefundener Kohlenstoffgehalt = 37,95 %,

Spezifisches Gewicht der entwässerten Flüssigkeit bei 15° = 0,8224.

Mithin Alkoholgehalt nach Windisch = 90,24 Gew.-%.

$$\frac{37,95 \cdot 100}{90,24} - 37,5$$

Folglich: $x = \frac{37,95 \cdot 100}{0,1468 \cdot 90,24} - 37,5 = 31,06 \text{ Gew.-% Äthylalkohol.}$

Mithin wurde gefunden, daß der Gesamt-Alkohol zu 31,06 % aus Äthylalkohol und zu 68,94 % aus Methylalkohol bestand. Tatsächlich lag in diesem Falle ein aus 10 % Äthylalkohol, 20 % Methylalkohol und 70 % Wasser hergestelltes Gemisch vor, in dem also der vorhandene Alkohol zu 33 1/3 % aus Äthylalkohol und zu 66 2/3 % aus Methylalkohol bestand.

Aus den wie angegeben ermittelten Werten läßt sich nun leicht der Methyl- und Äthylalkoholgehalt der ursprünglichen Brantweine berechnen.

Beim Nachweis von Methylalkohol in Leichenteilen handelt es sich zunächst um die Abscheidung des etwa vorhandenen Alkohols zusammen mit etwaigen Oxydationsprodukten (Formaldehyd und Ameisensäure). Es hat sich hierbei als zweckmäßig erwiesen, die mit 15—20 % Kochsalz vermengten und mit Phosphorsäure angesäuerten zerkleinerten Leichenteile aus dem Ölbade, dessen Temperatur langsam bis auf etwa 150° gesteigert wird, abzudestillieren. Bei dieser Arbeitsweise wird leicht das z. B. bei Dampfdestillationen sehr lästige starke Schäumen sowie eine Überhitzung des Materiales, die unkontrollierbare Zersetzungen zur Folge haben könnte, vermieden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat etwa die Hälfte des Gewichtes der angewendeten Leichenteile beträgt. Das so erhaltene Destillat wird nach der in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschauengesetz angegebenen Methode mit Milch und Eisenchloridsalzsäure auf Formaldehyd geprüft. Bei negativem Ausfall der Reaktion wird es sodann durch Filtrieren von den unlös-

lichen Fettsäuren befreit, mit Lauge genau neutralisiert, mit 20% Kochsalz versetzt und zu etwa $\frac{1}{3}$ abdestilliert. Auf etwaigen Alkoholgehalt weist dabei schon die Schlierenbildung im Destillate hin. Der Destillationsrückstand wird zur Prüfung auf Ameisensäure zurückgestellt. (Auf eine empfehlenswerte Methode des Nachweises von Ameisensäure werden wir am Schlusse unserer Ausführungen noch zurückkommen.) Das zweite Destillat wird mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydiert. Da im allgemeinen Destillate vorliegen werden, die nur sehr wenig Alkohol in wässriger Lösung enthalten, muß das von Fendler und Mannich ausgearbeitete Verfahren etwas abgeändert werden. In einem Reagierglase werden zu dem Zweck 2 bis 3 ccm des zu prüfenden Destillates mit gleichen Teilen verdünnter Schwefelsäure und einer kleinen Menge von zerriebenem Kaliumpermanganat versetzt und, falls eine Reaktion nicht alsbald eintritt, in Wasser von 50° gestellt. Ist die violette Farbe des Permanganats verschwunden, so wird von neuem ein kleiner Zusatz gemacht und dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 50° erhalten. Nachdem etwa 5 Minuten lang stets ein kleiner Überschuß von Permanganat vorhanden war, wird der Überschuß durch weiteres Stehenlassen bei 50° zersetzt, oder, falls Entfärbung nicht eintreten sollte, durch Zusatz einiger Tropfen sehr stark verdünnten und vorher auf Methylalkohol geprüften Äthylalkohols weggenommen. Ein Teil des farblosen Filtrates wird mit Milch und Eisenchloridsalzsäure, ein anderer Teil mit Morphinschwefelsäure auf Formaldehyd geprüft. Die erstere Reaktion ist schärfer als die zweite, sie wird aber beeinträchtigt, wenn gleichzeitig erhebliche Mengen von Acetaldehyd zugegen sind. Wendet man daher diese Probe bei der Untersuchung der Branntweine an, so ist nur eine geringe Menge des oxydierten Destillates zur Reaktion zu verwenden. Größere Mengen von Formaldehyd würden übrigens ebenfalls stören.

Nach dieser Methode konnte in einer größeren Anzahl verschiedener Teile mehrerer Leichen, die anlässlich der Methylalkoholvergiftungen eingeliefert worden waren, Methylalkohol nachgewiesen werden, während der Befund negativ ausfiel bei faulendem tierischem Fleisch, menschlichen Fäzes, frischer und gefaulter Leber eines durch Unfall verstorbenen Menschen, sowie in 2 anderen fauligen Menschenlebern, die zur Kontrolle geprüft wurden. Es sei hierbei darauf hingewiesen, daß sich beim Faulen der Leber durch Gärung des durch die Blutfermente gespaltenen Glykogens bisweilen nicht unerhebliche Mengen von Äthylalkohol bilden.

Falls nach der angegebenen Methode eine kräftige Reaktion erhalten wird, kann weiter der Methylalkohol auch in dem auf ein kleines Volumen herabfraktionierten Destillate mittels der von Windisch empfohlenen Methode als Methylviolett nachgewiesen werden. Natürlich sind hierbei die Mengen der anzuwendenden Reagenzien den vorhandenen geringen Mengen Alkohol anzupassen.

Zum Nachweis etwa vorhandener Ameisensäure dient der neutrale Destillationsrückstand vom 2. Destillate, von dem nach starkem Ansäuern mit Phosphorsäure etwa $\frac{1}{3}$ abdestilliert wird. Es erscheint nicht angängig, von einer Reduktion, die dieses Destillat etwa mit Quecksilberchlorid geben sollte, schon ohne weiteres auf die Gegenwart von Ameisensäure zu schließen, weil dieses Destillat Stoffe enthalten könnte, die eine ähnliche Reduktionswirkung äußern wie die Ameisensäure.

Folgender Nachweis der Ameisensäure, der sich auf die Beobachtungen von Fenton stützt, daß Ameisensäure in wässriger Lösung durch Magnesium zu Formaldehyd reduziert wird, scheint uns hier sehr am Platze zu sein. Die Angabe der

Methode verdanken wir einer Mitteilung aus dem United States Departement of Agriculture Bureau of Chemistry, dessen Direktor H. W. Wiley uns vor einiger Zeit einen Sonderabdruck über eine von R. F. Bacon im dortigen Institut ausgeführte Studie über die Auffindung und Bestimmung kleiner Mengen von Äthyl- und Methylalkohol und Ameisensäure übersandte.

Hier sei nur über den qualitativen Nachweis der Ameisensäure berichtet:

Das Destillat wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und in der Flüssigkeit durch ständigen Zusatz geringer Mengen von Magnesiumfeilspänen eine nicht zu heftige, aber immerhin lebhaft Wasserstoffentwicklung im Gange gehalten. Bei geringen Mengen von Ameisensäure (etwa 0,1 %) muß die Wirkung etwa 1 Stunde anhalten, während bei größeren Mengen eine Einwirkung von 2—5 Minuten genügt. Das Filtrat wird sodann mit Milch und Eisenchloridsalzsäure auf Formaldehyd geprüft.

In dem Harn einer Leiche, deren Leber und Darminhalt Methylalkohol enthielten, konnte auf diese Weise Ameisensäure nachgewiesen werden.

M. H.! Wir wollen hoffen und wünschen, daß mit dem Berliner Massensterben die Methylalkoholvergiftungen, also die Verfälschungen von alkoholischen Genußmitteln durch Methylalkohol, zum Abschluß gekommen sind.

Die Vorkommnisse in Berlin sind ein neuer und charakteristischer Beweis dafür, daß der Nahrungsmittelchemiker fortgesetzt mit neuen Fälschungen und Nachmachungen rechnen muß und stets plötzlich vor neue schwierige Aufgaben gestellt werden kann.

Die Behörden und das Publikum können aber versichert sein, daß die deutschen Nahrungsmittelchemiker stets bestrebt sein werden, den ihrer unter den heutigen schwierigen Verhältnissen, wo fortgesetzt eine „Erfindung“ die andere überholt, harrenden Aufgaben gerecht zu werden.

Der Vorsitzende: Ehe wir in die Diskussion über den Vortrag des Herrn Prof. Juckenack eintreten, möchte ich Herrn Prof. Wirthle bitten, uns seinen Vortrag über den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols zu halten.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols.

Von

F. Wirthle.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt Würzburg.

Wird ein neues Fälschungsmittel für Nahrungs- bzw. Genußmittel, das außerdem gesundheitsschädlich wirken kann, beobachtet, so erregt dies begreiflicherweise nicht nur unter den Laien, sondern vor allem in den Kreisen der Nahrungsmittelchemiker großes Interesse. So war es auch, als Ende des vorigen Jahres die Nachricht über die Berliner Methylalkoholvergiftungen in die Öffentlichkeit drang. Überaus zahlreich waren die Vorschläge, welche besonders in der pharmazeutischen Tagesliteratur zum Nachweise des Methylalkohols erschienen, recht spärlich dagegen Mitteilungen über eine Schätzung des etwa gefundenen Methylalkohols.