gegangen oder zeigten sie Krankheitserscheinungen. Diese traten aber ein unter sonst aussergewöhnlichen Verhältnissen, d. h. in einem Wasser, welches durch die eigenen gasförmigen wie festen Ausscheidungen der Fische nachtheilig verändert war und wobei auch die überstehende Luft nur noch eine geringe Menge (etwa $\frac{1}{4}$ der regelrechten Menge) Sauerstoff enthielt. Unter natürlichen Verhältnissen, d. h. in einem fliessenden Wasser wird daher die zum Leben der Fische nothwendige Menge Sauerstoff noch niedriger liegen.

Und wenn man weiter berücksichtigt, dass die Gase eines Wassers sich verhältnissmässig schnell unter Diffusion mit denen der überstehenden Luft austauschen, so werden Fische in einem an der freien Luft fliessenden oder stehenden Wasser wohl kaum oder nur selten in Folge Sauerstoffmangels zu Grunde gehen; wenn sie in einem fauligen Wasser an die Oberfläche kommen und gleichsam nach Luft schnappen, so liegt dieses wohl weniger an dem Sauerstoffmangel als an sonstigen schädlichen Bestandtheilen des Wassers, welche denselben den Aufenthalt verleiden. Denn anderweitige fischschädliche Bestandtheile, wie Salze, Farb- und Geruchstoffe bedingen auch bei genügendem Sauerstoffgehalt des Wassers ähnliche Erscheinungen im Verhalten der Fische.

Zwei weitere mit Herrn Dr. Pasternack bei Goldfischen unter denselben Bedingungen angestellte Versuche lieferten mit den vorstehenden völlig übereinstimmende Ergebnisse; insbesondere waren am Schluss der Versuche, nachdem der eine oder andere Goldfisch nach 12-tägigem Aufenthalt im Wasser eingegangen war, nur mehr Spuren von Sauerstoff wie Salpetersäure vorhanden, ohne dass salpetrige Säure qualitativ nachgewiesen werden konnte.

Ueber das Vorkommen von Methylalkohol in den vergohrenen Säften verschiedener Früchte und in einigen natürlichen Branntweinen¹⁾.

Von

J. Wolff in Paris.

Maquenne hat bekanntlich in den Auszügen einiger grünen Pflanzen Methylalkohol nachgewiesen und Trillat²⁾ hat den letzteren auch in gewissen Tresterbranntweinen aufgefunden. Bisher glaubte man meist, dass der Methylalkohol schon vor der Gährung in den Säften vorhanden sei. Dies trifft in gewissen Fällen zu, indess haben unsere Versuche erwiesen, dass der Methylalkohol bei einer grossen Zahl von Fruchtsäften vorwiegend während der Gährung gebildet wird.

¹⁾ Im Auszuge mitgetheilt in Compt. rend. 1900, **131**, 1323—1324.

²⁾ Compt. rend. 1899, **128**, 428—440; diese Zeitschrift 1899, **2**, 950.

Einige Autoren haben ferner angenommen, die Gegenwart des Methylalkohols in gewissen Branntweinen sei auf die Zersetzung gewisser holziger Bestandtheile (Trester, Kerne, Schalen u. s. w.) durch Hitze bei zuweit fortgeführter Destillation zurückzuführen. Demgegenüber habe ich bei zahlreichen mit unvergohrenen Fruchtsäften, in denen sich Kerne, Schalen u. s. w. noch befanden, bis fast auf den letzten Rest durchgeführten Destillationen weder in den ersten noch in den letzten Fraktionen des Destillates Methylalkohol nachweisen können. Diese Versuche wurden angestellt mit schwarzen Johannisbeeren (Aalbeeren), Pflaumen, Mirabellen, Zwetschen, Kirschen, Äpfeln und weissen und blauen Trauben.

Beim Saft der schwarzen Johannisbeeren fanden sich schon vor der Vergärung geringe Mengen von Methylalkohol in dem Saft-Destillate, welches durch einen Kolonnen-Apparat mit 12 Kugeln gewonnen war. Nach der Vergärung dagegen zeigte sich im Destillate des in genau derselben Weise, wie vorher, destillirten Saftes eine weit grössere Menge Methylalkohol.

In den Säften der übrigen untersuchten Früchte dagegen konnte vor der Vergärung Methylalkohol nicht nachgewiesen werden, während die Destillate der vergohrenen Säfte die Gegenwart von Methylalkohol deutlich erkennen liessen.

Bei den Destillationsversuchen wurde dieselbe Menge (500 oder 1000 g) der betreffenden Früchte vor und nach der Vergärung in Arbeit genommen und die Destillation in der gleichen Weise ausgeführt. Zuerst wurde der Saft in einem einfachen Apparate destillirt und darauf das so erhaltene Destillat in einem Kolonnen-Apparat mit 12 Kugeln abermals der Destillation unterworfen. Die ersten 10–15 ccm des nun erhaltenen Destillates wurden nach dem Verfahren von Trillat auf Methylalkohol geprüft. Obwohl nun in den untersuchten unvergohrenen Fruchtsäften Methylalkohol nicht nachgewiesen werden konnte, so liegt doch die Möglichkeit vor, dass, wenn man 20 oder 50 kg der verschiedenen Früchte in Arbeit nehmen würde, man geringe Mengen Methylalkohol finden könnte; allein das Vorhandensein desselben würde, in diesen Fällen höchstwahrscheinlich auf den Beginn einer Gärung zurückzuführen sein, wie sie bei den meisten untersuchten Säften durch die Gegenwart von Aethylalkohol nachgewiesen werden konnte.

Der Gehalt von Methylalkohol in den Destillaten der verschiedenen vergohrenen Säfte war folgender:

100 Volumen Alkohol von 90° enthielten:

		Methylalkohol über 2 Volumen
bei schwarzen Johannisbeeren	} mit oder ohne Kerne vergohren	etwa 1 "
„ Pflaumen		„ 1 "
„ Zwetschen		„ 1 "
„ Mirabellen		0,5–1,0 "
„ süssen oder sauren Kirschen		0,2–0,3 "
„ Äpfeln		
„ weissen und blauen Trauben	{ Saft ohne Kämme vergohren, geringe Spuren	bis 0,03 "
		„ mit " " 0,15–0,4 "
		Trester " 0,15–0,6 "

Der durch Vergähren von weissem Krystallzucker mit Weinhefe gewonnene Alkohol war frei von Methylalkohol.

Aus den zahlreich ausgeführten Analysen ergibt sich, dass der Gehalt an Methylalkohol in den aus Pflaumen, Mirabellen, Kirschen und Äpfeln gewonnenen Destillaten nur innerhalb enger Grenzen schwankt, während derselbe in vergohrenen Traubensäften grossen Schwankungen unterworfen ist. Bei diesen ist der Methylalkoholgehalt beträchtlicher, wenn die Vergähung mit den Kämmen stattgehabt hat. So enthalten die feineren Branntweine (Cognac, fin bois u. s. w.), welche aus ohne Kämme vergohrenen Mosten gewonnen werden, nur undeutliche Spuren von Methylalkohol. Dagegen ist es erklärlich, dass in den Tresterbranntweinen der Gehalt an Methylalkohol viel beträchtlicher ist. Im Uebrigen findet man ja auch allgemein viel mehr Verunreinigungen in den Tresterbranntweinen als in dem Cognac¹⁾.

Vielleicht sind es die Oxydasen, deren Gegenwart Bourquelot und Ch. Cornu²⁾ in verschiedenen Theilen der Rebe nachgewiesen haben, welche die Entstehung gewisser Nebenerzeugnisse der Gähung in den Trestern selbst begünstigen.

Zahlreiche Analysen von zweifellos echten Branntweinen (Cognac, Kirschen, Zwetschen, Mirabellen u. s. w.) haben die obigen Ergebnisse unserer Versuche bestätigt. Rum³⁾, Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein und Industriebranntweine aller Art und ebenso die aromatisierten Alkohole des Handels enthielten dagegen keinen Methylalkohol. Gewisse Fantasie-Branntweine wiederum, welche vielfach unter Verwendung von allerlei Früchten hergestellt werden, enthalten häufig Methylalkohol.

In allen Fällen wurde zum Nachweise des Methylalkohols das Verfahren von Trillat angewendet und zwar mit den von mir bereits früher⁴⁾ beschriebenen Abänderungen. Da eine einfache Farben-Reaktion, wie die von Trillat, mir nicht hinreichend erschien, um die Gegenwart von Methylalkohol mit Sicherheit zu beweisen, so wurde bei einigen Analysen der Methylalkohol auch noch in anderer Weise nachgewiesen. Der bei der Gähung gebildete Alkohol wurde in einem Kolonnen-Apparate der wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen und so wurde ein Alkohol erhalten, der bis zu 5% Methylalkohol enthielt. Dieser Gehalt hätte noch leicht gesteigert werden können, denn es standen uns nur zwei bis drei Liter 50%-igen Alkohols, welche aus 20 kg Pflaumen gewonnen waren, zur Verfügung. Unter diesen Umständen ist es leicht, die Gegenwart von Methylalkohol nachzuweisen und selbst den Gehalt an Methylalkohol in dem Gemische zu bestimmen. Es genügt in solchen Fällen, die Dichte der betreffenden Jodide festzustellen. Dieses Verfahren ist sehr genau. Weiterhin

¹⁾ Ed. Mohler: Annales de Chimie et de Physique 1891, [6], 23, Mai-Heft.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], 10, 342—343; diese Zeitschrift 1900, 3, 707.

³⁾ Möglicher Weise rührt der Ameisensäure-Gehalt mancher Rum-Sorten von einer Oxydation ursprünglich vorhanden gewesenen Methylalkohols her.

Redaktion.

⁴⁾ Ann. chim. analyt. 1899, 4, 183—184; diese Zeitschrift 1899, 2, 951 und 1900, 3, 304.

wurden auch nach dem Verfahren von Bardy¹⁾ so starke Färbungen erhalten, dass Zweifel an dem Vorhandensein von Methylalkohol in unseren Destillaten nicht aufkommen können.

Obgleich man nach dem Trillat'schen Verfahren sehr kleine Mengen von Methylalkohol bestimmt nachweisen kann, so fragt es sich doch, ob diese Farbenreaktion einzig und allein auf der Einwirkung der Oxydationsprodukte des Methylalkohols auf das Dimethylanilin beruht.

Findet sich nun unter den verschiedensten Verbindungen, welche während der Gährung der Früchte entstehen, ausser dem Methylalkohol keine andere, welche im Stande ist, durch Oxydation Polymere²⁾ des Formaldehyds zu bilden, die mit Dimethylanilin kondensiert die Base liefern, welche in essigsaurer Lösung durch Oxydation einen blauen Farbstoff erzeugt?

In dieser Hinsicht wurde eine grosse Anzahl von Verbindungen geprüft, welche für gewöhnlich in natürlichen Alkoholen vorhanden sind, nämlich: Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, Aethylaldehyd, Acetal, Furfurol, Ameisensäure u. s. w.

Keine dieser Verbindungen liefert bei der Oxydation in Gegenwart von Aethylalkohol die fraglichen Polymeren. Methylacetat dagegen zersetzt sich allmählich in Essigsäure und Methylalkohol, worauf hier besonders hingewiesen sei. Ferner habe ich beobachtet, dass Invertzucker, insbesondere die Lävulose, unter den gewöhnlichen Verhältnissen, unter denen die Oxydation vorgenommen wird, die Bildung der Polymeren verursacht. Man muss daher alle Brantweine, welche reducierende Stoffe enthalten, der Destillation unterwerfen, bevor man sie der Einwirkung der Chromsäure-Mischung aussetzt.

Endlich seien hier noch einige Punkte bezüglich der Ausführung des Trillat'schen Verfahrens mitgeteilt:

1. Bei dem Nachweise des Methylalkohols in den Brantweinen wurde mit einer Flüssigkeitsmenge gearbeitet, deren Alkoholgehalt einem solchen von 10 ccm 90—95%igem reinen Alkohol entsprach.
2. Damit immer vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden, wurde gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Brantweine angesetzt:
 - a) Ein blinder Versuch mit 10 ccm reinem 90—95%igem Alkohol;
 - b) Ein Versuch mit 10 ccm 90—95%igem Alkohol, dem 0,02 ccm Methylalkohol zugesetzt waren;
 - c) Desgl. mit 0,05 ccm Methylalkohol.
3. Da im Allgemeinen die Brantweine einen um die Hälfte geringeren Alkoholgehalt besitzen, wie die Vergleichsflüssigkeiten, so genügt es, um annähernd den Methylalkoholgehalt der Brantweine festzustellen, wenn man die durch den Vergleich mit den Farbentypen erhaltenen Ergebnisse durch zwei dividirt.

¹⁾ Compt. rend. 1875, 80, 1076.

²⁾ Wahrscheinlich bildet sich durch Oxydation des Methylalkohols Trioxymethylen.