

Ueber den Jamaikarum und seine höhern Alkohole

Autor(en): **Fellenberg, Th. von**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **1 (1910)**

Heft 6

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983235>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Das parallelepipedische Gefäss kann in zwei Richtungen benützt werden, je nach der Stärke der zu untersuchenden Lösung. Wird seine breite Seite in der Richtung der Durchsicht eingesetzt, so benützt man die Skala *A*, welche von 0,5—2,5 eingeteilt ist; wird aber die schmale Seite in die Durchsichtsrichtung gebracht, so liest man Skala *B* ab, welche die Einteilung 1,0—5,0 zeigt. Sollte die Intensität weniger als 0,5 betragen, so bringt man die Typlösung in das parallelepipedische Gefäss, die zu prüfende Lösung in den Keil und berechnet den reciproken Wert der je nachdem an der einen oder andern Skala abgelesenen Zahl. Meistens wird man sich aber in diesem Falle so helfen, dass man die Typlösung entsprechend verdünnt.

Der Apparat wurde in erster Linie zur Bestimmung der höhern Alkohole nach der *Komarowsky'schen* Farbenreaktion ¹⁾ hergestellt, kann aber auch für beliebige andere Zwecke benützt werden. Die Zahlen der beiden Skalen beziehen sich auf die verwendete Typlösung. Wenn also ein Cognactyp von 2 ‰ höherer Alkohole benützt wird, so ist die abgelesene Zahl mit 2 zu multiplizieren.

Das Colorimeter wird durch die Firma *C. Desaga* in Heidelberg (Filiale in Bern) hergestellt.

Ueber den Jamaikarum und seine höhern Alkohole.

Von Dr. Th. von Fellenberg.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes.
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Ueber die höhern Alkohole des Rums liegen eingehende Arbeiten bis jetzt nicht vor. Die Methode von *Röse* gibt hier keine zuverlässigen Resultate. *K. Windisch* ²⁾ untersuchte 13 Proben Rum aus Kuba und Jamaika, welche an Ort und Stelle unter amtlicher Vermittlung in Flaschen gefüllt wurden. Bei 9 Proben wurden nach *Röse* keine höhern Alkohole gefunden, in 2 Fällen geringe positive und in 2 andern Fällen geringe negative Werte. *Windisch* schreibt die negativen Resultate der volumvermindernden Wirkung der ätherischen Oele des Rums zu und lässt die Frage offen, ob überhaupt höhere Alkohole im Rum vorhanden sind.

Kreis ³⁾ untersuchte verschiedene Rumsorten mittelst der *Komarowsky'schen* Farbenreaktion und fand, dass Jamaikarum nach diesem Verfahren Werte liefert, welche gegenüber der Bestimmung nach *Röse* zu niedrig ausfallen. Er schliesst daraus, dass der Jamaikarum im Gegensatz zu Rum anderer Herkunft besonders reich an Propylalkohol sei.

Es war nun durch mein Verfahren der Zerstörung der Aldehyde und

¹⁾ Siehe vorhergehende Arbeit, Dr. Th. von Fellenberg: Ueber Farbenreaktionen aromatischer Aldehyde und ihre Anwendbarkeit bei der Analyse von Spirituosen, diese Mitteilungen, 1910, 1, 311.

²⁾ Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, 1893, 8, 278.

³⁾ Chem. Ztg. 1910, 34, 470.

Terpene¹⁾ einerseits die Möglichkeit gegeben, die höheren Alkohole von ihren störenden Beimengungen zu befreien, vorausgesetzt, dass die ätherischen Oele des Rums sich in dieser Beziehung wie Terpene verhalten. Da andererseits der genaue Wirkungswert der einzelnen höhern Alkohole festgestellt worden war, konnte die Frage nach der Natur der höhern Alkohole des Rums auf neuer Grundlage in Angriff genommen werden.

Zu der Untersuchung wurde ein echter Jamaikarum verwendet, welcher aus zuverlässiger Quelle stammt. Sein überaus starkes Aroma und sein hoher Alkoholgehalt sprechen schon für ein unverschnittenes Produkt.

Die Analyse ergab:

Spezifisches Gewicht	0,8687
Alkohol	78,8 %
Extrakt	3,0 g im Liter
Gesamtsäure als Essigsäure berechnet	0,53 g im Liter
Esterzahl als Aethylacetat	2,39 g im Liter
Furfurol	starke Reaktion
Aldehyd	sehr starke Reaktion

Die Bestimmung der höhern Alkohole wurde vorerst auf die gewöhnliche Weise nach *Röse* vorgenommen. Um bei der ersten Destillation keine Einbusse an Aromastoffen zu erleiden, wurden 100 cm³ Rum in einem Fraktionierkolben einer raschen Destillation unterworfen, bis ca. 85 cm³ übergegangen waren. Der Rückstand wurde mit 120 cm³ Wasser versetzt und soweit abdestilliert, bis das Destillat 200 cm³ betrug. Der Destillationsrückstand war dann sozusagen geruchlos.²⁾ Das Destillat wurde mit 4 cm³ 30 %iger Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, destilliert und wie gewohnt weiter verarbeitet. Man erhielt 1,55 ‰ höhere Alkohole.

Nun wurde die Bestimmung nach der Zerstörung von Acetal, Aldehyd und Terpenen ausgeführt.

Das wie oben gewonnene Destillat wurde mit 2 cm³ Schwefelsäure 1:1 während 10 Minuten stehen gelassen, neutralisiert, mit 4 cm³ überschüssiger Kalilauge von 30 % und 7 cm³ $\frac{n}{1}$ -Silbernitratlösung (170 g im Liter³⁾ $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt und destilliert. Man fuhr fort, wie gewohnt, und erhielt 2,00 ‰ höhere Alkohole, bezogen auf absoluten Alkohol.

Dass nach der Behandlung mit Silberoxyd eine höhere Zahl erhalten

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1910, 1, 339.

²⁾ In gewissen Laboratorien ist es gebräuchlich, zur Vorbereitung für die *Röse*-methode 200 cm³ des Branntweins vorsichtig mit Wasserdampf zu destillieren, bis 200 cm³ übergegangen sind. Dieses Verfahren ist bei hohem Alkoholgehalt direkt fehlerhaft. Als unser Rum auf diese Weise behandelt worden war, roch der Destillationsrückstand noch erheblich. Nach dem Abdestillieren von weiteren 80 cm³ wiesen dieselben einen Alkoholgehalt von 3 % auf.

³⁾ Bei Rum empfiehlt es sich, nicht mit $\frac{n}{10}$ -, sondern mit $\frac{n}{1}$ -Silbernitratlösung zu arbeiten, da verhältnismässig grosse Mengen dieses Reagenses notwendig sind.

wird als vorher, erklärt sich daraus, dass die ätherischen Oele, welche die Steighöhe des Chloroforms vermindert hatten, nun zerstört sind. Die Zerstörung dieser Körper lässt sich auch durch den Geruch wahrnehmen. Während der Rum durch die gewöhnliche Verseifung nur einen Teil seines Aromas einbüsst, in erster Linie natürlich den Teil, welcher seinen Estern zukommt, so verschwindet sein Aroma durch die Silberoxydbehandlung nahezu vollständig; man könnte ihn nach dieser Behandlung beinahe für reinen Wein-geist halten.

Interessante Resultate wurden nun mittest der Farbenreaktion erhalten. Hier mussten sich die Verhältnisse gewissermassen entgegengesetzt gestalten, wie bei der Bestimmung nach *Röse*. Nach der Silberoxydbehandlung musste eine schwächere Reaktion entstehen als vorher. Wir geben die erhaltenen Zahlen hier, einerseits bezogen auf unsern Cognactyp, andererseits auf Amylalkohol.

	Bezogen auf	
	Kognactyp ‰	Amylalkohol ‰
I. Reaktion des unveränderten Destillates	0,27	0,40
II. Nach der Verseifung	0,24	0,35
III. Nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Silberoxyd	0,17	0,25

Aus den Arbeiten von *Sell*¹⁾ wissen wir, welche Chloroformvermehrung die verschiedenen höhern Alkohole bei der Bestimmung nach *Röse* bewirken. Da ich festgestellt habe, welche Intensitäten dieselben Alkohole bei der Farbenreaktion liefern, können wir berechnen, welche Farbenintensitäten die Zahlen nach *Röse* entsprechen. So liefern gleiche Volumina:

	Nach <i>Röse</i>	Nach der Farbenreaktion
Normalpropylalkohol	0,33	0,093
Isopropylalkohol	0,13	0,062
Normalbutylalkohol	0,57	0,068
Isobutylalkohol	0,50	2,965
Amylalkohol	1,0	1,000

Bei unserem Rum haben wir 2 ‰ höhere Alkohole nach *Röse* gefunden. Die wirklich vorhandene Menge ist nun verschieden, je nachdem der eine oder andere höhere Alkohol vorhanden ist. Wir berechnen diese wirklich vorhandene Menge für die verschiedenen höhern Alkohole und

¹⁾ Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, 1888, 4, 154.

setzen daneben die Menge, welche aus der für den Rum erhaltenen Farbenreaktion für die verschiedenen höhern Alkohole hervorgeht.

Berechnet als	A. 2 ‰ höhere Alkohole nach Röse ergeben	B. Die Farbenintensität des Rums ergibt	$C = \frac{A}{B}$
Normalpropylalkohol	6,06 ‰	2,74 ‰	2,21
Isopropylalkohol	15,38 ‰	4,12 ‰	3,74
Normalbutylalkohol	3,51 ‰	3,76 ‰	0,934
Isobutylalkohol	4,0 ‰	0,086 ‰	46,5
Amylalkohol	2,0 ‰	0,256 ‰	7,81

Die beiden Kolonnen A und B geben nur für Normalbutylalkohol übereinstimmende Zahlen; bei allen andern Alkoholen sind die nach der Farbenreaktion gefundenen Werte bedeutend geringer als die nach Röse berechneten. Am anschaulichsten wird uns dies durch die Kolonne C, welche die Quotienten der beiden andern Kolonnen anführt.

Es ergibt sich daraus mit Sicherheit, dass die höhern Alkohole des Jamaikarums in erster Linie aus Normalbutylalkohol bestehen. Die Anwesenheit eines jeden andern höhern Alkohols, ganz besonders Isobutyl- und Amylalkohol, würde sich durch eine Erhöhung dieses Quotienten zu erkennen geben.

Unser Rum wurde denn auch direkt mit einer Normalbutylalkohollösung¹⁾ verglichen und erst daraus wurden durch Umrechnung die Werte für die übrigen Alkohole erhalten. Es zeigte sich dabei, dass die Farbenreaktion des Rums in der Nuance ausserordentlich gut mit derjenigen des genannten Alkohols übereinstimmt. Immerhin gibt auch Propylalkohol dieselbe Färbung.

Dass unser Rum bei der Berechnung auf Normalbutylalkohol den Quotienten 0,934 statt 1,0 ergab, hat seinen Grund nicht etwa in einer Ungenauigkeit der Farbenreaktionsmethode, sondern in derjenigen der Rösemethode. Die 2 ‰ höheren Alkohole, welche nach diesem Verfahren erhalten wurden, sind das Mittel aus zwei Parallelversuchen. Berücksichtigen wir die beiden Versuche in der Weise, dass wir von dem niedrigeren Wert für Rum den höhern Wert für den Vergleichsalkohol subtrahieren und umgekehrt, so erhalten wir zwei Zahlen, welche die wahrscheinliche Fehlergrenze unseres Versuches ausmachen.

Relative Steighöhe des Rums	21,654	21,661
» » » Alkohols	21,569	21,564
Absolute Steighöhe des Rums	0,085	0,097
	entsprechend 1,879 ‰	2,145 ‰ höhere Alkohole.

Die wirklich vorhandene Menge Normalbutylalkohol liegt dann zwischen 3,32 ‰ und 3,76 ‰.

¹⁾ Das reine Produkt der Firma « Kahlbaum » wurde einer sorgfältigen Destillation unterworfen und die Hauptfraktion, welche innert einem halben Grad übergang, besonders aufgefangen.

Der obere Wert entspricht genau dem kolorimetrisch erhaltenen für reinen Normalbutylalkohol.

Da die wirkliche Fehlergrenze der *Röse*methode ja noch etwas weiter sein mag, als sie durch unsern Versuch bemessen wird, muss die Möglichkeit zugegeben werden, dass sich neben dem Normalbutylalkohol vielleicht noch eine sehr geringe Menge Propylalkohol in unserm Rum vorfindet; Isobutyl- und Amylalkohol hingegen sind sicherlich nicht in Mengen von auch nur 1% des Normalbutylalkohols vorhanden.

Vorläufig wissen wir noch nicht, ob sich aller echte Jamaikarum in bezug auf die höhern Alkohole so verhält, wie die von uns untersuchte Probe. Sollte es der Fall sein, so dürfte sein Identitätsnachweis durch die Kombination der *Röse*methode mit der Farbenreaktionsmethode mit grosser Sicherheit durchgeführt werden.¹⁾ Es müsste dann gefunden werden

$$b = \frac{a}{0,57}, \text{ wobei } a = \text{\%}_00 \text{ gefunden nach } R\ddot{o}se, \\ b = \text{\%}_00 \text{ gefunden durch die Farbenreaktion, bezogen auf Normalbutylalkohol.}$$

Wenden wir uns nun der Betrachtung der Aldehyde und Terpene zu.

Wenn wir in unserer ersten Tabelle II von I subtrahieren, so erhalten wir für die Abnahme bei der gewöhnlichen Verseifung 0,05 ‰, bezogen auf Amylalkohol; die Abnahme bei der Silberoxydbehandlung (I—III) beträgt hingegen 0,15 ‰ oder 37% der gesamten Intensität. Die Komponente gibt die Summe der Aldehyde + Terpene an. Um uns Rechenschaft zu geben über die Menge der Aldehyde und Terpene, führen wir die früher erwähnte Natriumbisulfitdestillation²⁾ aus und vergleichen das Reaktionsprodukt mit dem des unveränderten Rumdestillates, welchem auf 10 cm³ 0,3 cm³ Natriumbisulfitlösung (40%) zugesetzt werden. Man erhält eine Intensitätsverminderung von 0,05 ‰ bezogen auf Amylalkohol; dies entspricht 0,01 ‰ Acetaldehyd.

Die Reaktionskomponente der Terpene beträgt dann 0,15 ‰, berechnet als Amylalkohol.

Die Brombehandlung des Rumdestillates³⁾ gibt eine Vermehrung der Intensität von 0,27 auf 0,41, also um 50%.

Ob die Zahl, welche wir als Terpene angeben, wirklich auf Terpene und nur auf diese Körperklasse zurückzuführen ist, lässt sich zurzeit nicht sagen. Ebenso wenig wissen wir mit Bestimmtheit, ob die Vermehrung der Farbstärke durch Brom genau denselben Körpern zuzuschreiben ist. Nach den Untersuchungen von *Micko*⁴⁾ enthält der Jamaikarum einen terpenartig

¹⁾ Als Typ für die Farbenreaktion würde man am besten eine Lösung von 0,9 cm³ Normalbutylalkohol in 1 l 30%igem Alkohol, entsprechend 3 Vol.‰, bezogen auf absolutem Alkohol, verwenden.

²⁾ Diese Mitteilungen, 1910, 1, 342.

³⁾ Diese Mitteilungen, 1910, 1, 343.

⁴⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm., 1908, 16, 433; 1910, 19, 305.

riechenden Stoff und einen das eigentliche Aroma dieser Rumsorte bedingenden Körper, welcher den Terpenen nahe zu stehen scheint.

Welche Rolle diesen Riechstoffen bei der Farbenreaktion zukommt, werden vielleicht spätere, auf breiterer Basis ruhende Untersuchungen lehren. Es wird sich dann auch herausstellen, welche der vorgenommenen Prüfungen, Silberoxydbehandlung, Bisulfitdestillation oder Bromierung, eventuell brauchbare Zahlen für die Rumbeurteilung liefert. Jedenfalls scheint der beschriebene Weg zum Ziele zu führen; denn es ist kaum denkbar, dass sich künstliche, bei der Rumfabrikation verwertbare Substanzen finden lassen, welche in bezug auf diese verschiedenen Proben dem Naturrum ähnliche Zahlen liefern. Welchen Schwankungen diese Zahlen bei echtem Rum unterworfen sind, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Studien über den Keimgehalt von Limonaden.

Von Dr. J. THÖNI.

(Arbeit aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Unter Limonaden versteht man nach der Definition, wie sie im schweiz. Lebensmittelbuch gegeben wird, «Mischungen von kohlensäurehaltigem Wasser mit natürlichen oder künstlichen Fruchtsirupen oder mit Essenzen aus Zitronen, Ingwer, Kola und dgl., welche in Flaschen in den Verkehr gelangen oder unmittelbar vor dem Konsum an den Ausschankstellen hergestellt werden.»

Auf Grund der verschiedenen in den Limonaden vorkommenden, anti-septisch wirkenden Substanzen, wie Säuren, Fruchtster etc. sollte man glauben annehmen zu dürfen, dass derartige Wässer im allgemeinen steril seien. Eine Notiz von *Kuylenstierna*¹⁾, in der gesagt wird, dass die untersuchten Limonaden bakterienarm, zuweilen sogar steril waren, scheint dies auch zu bestätigen.

Gelegentlich von mir und andern gemachte Beobachtungen bei getrübler oder mit Sediment behafteter Limonade, deren fehlerhafte Beschaffenheit nicht auf chemische Umsetzungen zurückzuführen waren, liessen es als wünschenswert erscheinen, weitere Untersuchungen über das Vorkommen von Organismen in Limonaden auszuführen.

Um diese Aufgabe möglichst eingehend zu lösen, suchte ich Aufschluss zu erlangen:

¹⁾ *Kuylenstierna, K. G.*, Bericht über die Wirksamkeit des Laboratoriums des Stockholmer Wasserwerkes im Jahre 1907. Ref. Centralblatt für Bakteriologie, II. Abteilung. 24. Bd. 1909. pag. 236.