Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 8.

15. Oktober 1908.

16. Band.

Über die Untersuchung des Jamaika- und Kunst-Rums und zur Kenntnis des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums.

Von

Inspektor **Dr. Karl Micko.**

Mitteilung aus der Staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel
in Graz.

I. Über die Untersuchung des Jamaika- und Kunst-Rums.

Einer der wertvollsten und geschätztesten Branntweine des Welthandels ist der Jamaika-Rum. Was ihn so wertvoll macht, ist wohl sein besonderes, eigentümlich fruchtartiges, nicht nachahmbares Aroma. Da der Jamaika-Rum in den Tropen hergestellt wird, ist es leicht verständlich, daß er, abgesehen von seinem hohen Werte an Ort und Stelle, durch den Transport, die Zölle u. s. w. auf den mitteleuropäischen Märkten einen um so höheren Preis erreicht.

Der konzentrierte Rum, im Handel als „Original-Rum“ bezeichnet, ist dem Durchschnittskonsumenten so teuer, daß er vor seinem hohen Preise meistens zurückschreckt. Es ist daher im Kleinhandel allgemein üblich, daß der Jamaika-Rum gestreckt wird, wodurch sein Preis je nach der Stärke der Verdünnung derart herabsinkt, daß er von dem Konsumenten zu einem ihm annehmbaren Preise bezogen werden kann. In vielen soliden Geschäften ist es üblich, den Gehalt der gestreckten Ware an Original-Rum in Graden auszudrücken und der Streckung entsprechend den Preis zu bemessen. In der Regel werden in den Geschäften mit größerem Detailabsatz mehrere Streckungen geführt, um auch den weniger anspruchsvollen Konsumenten den Bezug des Jamaika-Rums zu ermöglichen. Für den Konsumenten ist es aber vorteilhafter, wenn er Original-Rum bezieht und die Streckung selbst vornimmt. Denn erstens übt er dadurch die Kontrolle über den wahren Gehalt der Streckung an Original-Rum selbst aus und zweitens fällt der Preisaufschlag, den der Händler für die Streckung selbst und für verschiedene Spesen eintreten läßt, fort.

Die Streckung mit Spirit ist insofern bei manchen ester- und aromareichen Rumsorten geradezu notwendig, weil sie in konzentriertem Zustande im Geschmack nicht zusagend sind. Es ist eine Eigentümlichkeit derartiger stark konzentrierter Rume, daß erst nach der Streckung mit Spirit das feine Rumaroma zur Geltung kommt. Ich will bezüglich dieses Punktes nur ein Beispiel aus der Praxis anführen. Es kam nämlich vor, daß unserer Anstalt ein Jamaika-Rum zur Untersuchung übergeben wurde, den der Käufer zu einem hohen Preis bezogen hatte, der aber angeblich wegen seines widerlichen Geschmackes als Zusatz zum Tee nicht zu gebrauchen war. Ich

konnte mich aber durch die Untersuchung bald überzeugen, daß ein stark konzentrierter Rum vorlag, dessen Geschmack tatsächlich nicht zusagte. Erst nach der Streckung mit 60 %-igem Spirit entwickelte sich das feine Aroma und der feine Geschmack des Jamaika-Rums.

Bei dem hohen Werte, den der Jamaika-Rum hat, ist es leicht erklärlich, daß man sich frühzeitig bemüht hat, dieses Erzeugnis der Tropen nachzumachen. Man hat versucht, auch in Europa aus der Zuckermelasse Rum herzustellen; es gibt zahlreiche Rezepte zur billigen Herstellung des Rums; man kennt eine Reihe der Ester, die im Jamaika-Rum vorkommen, so die Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure, welche in beliebiger Menge und beliebiger gegenseitiger Mischung zu haben sind. Aber alles Bemühen, den Jamaika-Rum in seinem charakteristischen Aroma nachzuahmen, ist bis auf den heutigen Tag gescheitert.

Wie wenig die Nachahmung des Jamaika-Rums von Erfolg bisher begleitet war, beweist der Umstand, daß Kenner des Jamaika-Rums die Nachahmungen leicht am Geruch und Geschmack mit Sicherheit erkennen. Wir kennen auf dem europäischen Markte manche Branntweine, deren Nachmachung mit weit größerem Erfolge gelungen ist, als die des Jamaika-Rums. Ich will nur den Kognak erwähnen, dessen Nachmachung mit einem derartigen Geschick ausgeführt wird, daß die durch die chemische Analyse ermittelten Zahlen heute für die Beurteilung meistens versagen. Jedenfalls kann ein Kognak auf die analytischen Werte des echten Kognaks vollkommen eingestellt werden und auch die praktischen Kognak-Sachverständigen sind in ihrem Urteil heute bei weitem nicht mehr so sicher wie ehemals. Der praktische Sachverständige für Rum dagegen hat es viel leichter mit seiner Aufgabe als der Kognak-Sachverständige. Der geruchsempfindliche Analytiker aber kann nicht nur den Jamaika-Rum von Kunst-Rum sicher unterscheiden, sondern er ist auch in der Lage, selbst geringe Mengen Jamaika-Rum, welche dem praktischen Sachverständigen bereits entgehen und die etwa dem Kunst-Rum beigemischt worden sind, unschwer nachzuweisen.

Die Frage, warum es bis heute trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, den Jamaika-Rum auch nur annähernd in seinem eigentümlichen feinen Geruch und Geschmack nachzuahmen, und warum es möglich ist, den Jamaika-Rum mit Hilfe der Sinnesorgane so leicht von Kunst-Rum zu unterscheiden, läßt sich dahin beantworten: Die tropische Heimat hat den Jamaika-Rum mit einem typischen Riechstoff gekennzeichnet, der sich weder in den europäischen Edelbranntweinen noch in den Kunstprodukten findet.

Jeder Rumhändler, der Original-Rum bezieht, kennt den typischen Geruch des Jamaika-Rums, und wo er diesen eigentümlichen, an Früchte erinnernden Geruch nicht wahrnimmt, bezeichnet er die Ware als nicht echt. Bei allen Edelbranntweinen setzen sich Geruch und Geschmack nicht bloß aus einem, sondern aus einer Reihe von Körpern zusammen, und dies ist auch beim Jamaika-Rum der Fall, aber die Basis des eigenartigen Aromas im Jamaika-Rum ist ein ihm typischer Riechstoff.

Der typische Riechstoff des Jamaika-Rums läßt sich unschwer selbst in geringer Menge durch fraktionierte Destillation erkennen. Wenn man den Jamaika-Rum der fraktionierten Destillation bei Anwendung eines einfachen Destillationsrohres unterwirft und das Destillat in 8 Fraktionen teilt, so bieten die ersten 4 Fraktionen nichts besonders Spezifisches für den Rum. Die ersten beiden Fraktionen riechen nach Ameisensäure- und Essigsäureäthylestern. Der typische Riechstoff pflegt erst in der

fünften oder sechsten Fraktion aufzutreten, also dort, wo bereits ein ziemlich wasserhaltiger Alkohol überzudestillieren anfängt. Gegen Ende der Destillation sinkt der Gehalt der Fraktionen an typischem Riechstoff immer mehr, sodaß er in der achten Fraktion entweder gar nicht oder nur noch in Spuren enthalten ist. Die Hauptmasse des typischen Riechstoffes findet sich in der Regel in der sechsten Fraktion. Im übrigen hängt dies von dem Gehalt der Probe an Alkohol, ferner von der Art der Destillation ab. Es ist selbstverständlich, daß man mit Hilfe eines zweckentsprechenden Destillationsaufsatzes den typischen Riechstoff besser auf eine bestimmte Fraktion konzentrieren kann, als dies bei Anwendung eines einfachen Destillationsrohres der Fall ist. Bei der gewöhnlichen Rumanalyse bediente ich mich derselben Destillationsvorrichtung, wie sie zur Alkoholbestimmung im Wein gebräuchlich ist.

Dem typischen Riechstoff geht bei der Destillation ein eigentümlich terpenartig riechender Körper unmittelbar voran, der den ersteren auch noch begleitet. Daß Terpene in Branntweinen vorkommen, hat bekanntlich K. Windisch in seinen umfangreichen und lehrreichen Arbeiten über Branntweine nachgewiesen und er hat bereits die Vermutung ausgesprochen, daß auch im Rum¹⁾ ein Terpen oder Terpenhydrat vorkommt, welches zu dem eigenartigen Geruch des Rums sehr wesentlich beiträgt. Ob der erwähnte terpenartig riechende Körper nur dem Jamaika-Rum eigen ist, will ich mit Sicherheit nicht behaupten, jedenfalls ist er nicht das Hauptkennzeichen des Jamaika-Rums. Soviel ist aber sicher, daß dieser terpenartig riechende Körper stets neben dem typischen Riechstoff, der im Sinne von Windisch auch ein Terpen oder Terpenhydrat sein kann, im Rum enthalten ist und sich somit auch in Gemischen von Jamaika-Rum mit Kunst-Rum nachweisen läßt. Denn im Kunst-Rum habe ich den terpenartig riechenden Stoff niemals beobachtet.

Dem typischen Riechstoff folgen bei der Destillation noch andere, schwer flüchtige Bestandteile, darunter harzartige, aromatisch riechende Körper, die sich zum Teil in Natronlauge lösen und auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden werden können.

Wie in anderen Edelbranntweinen, so kommen auch im Jamaika-Rum Aldehyde, darunter Furfurol und flüchtige Säuren vor. Der Gehalt an diesen Körpern ist so großen Schwankungen unterworfen, daß der Fälscher hier ein weites Feld hat, um den Jamaika-Rum mit Kunst-Rum verschneiden zu können, ohne daß die durch die Analyse ermittelten Zahlen die unterste Grenze unterschreiten, ganz abgesehen davon, daß die genannten Körper auch dem Kunst-Rum in passendem Verhältnis zugesetzt werden können. Die Beimischung von Kunst-Rum zu Original-Rum dürfte indes seltener stattfinden, weil ja hierdurch der Original-Rum an Feinheit des Aromas einbüßt und somit sein Wert herabgesetzt wird. Dagegen kommt das Verschneiden des gestreckten Jamaika-Rums mit Kunst-Rum häufig vor. Denn während der Original-Rum mehr in den Händen der Importeure und Großhändler bleibt und diese bei dem hohen Preis des Original-Rums bestrebt sind, sich vor dem Einkauf stets von der Güte des Rums zu überzeugen, wird der vom Händler gestreckte Jamaika-Rum unmittelbar an das im Rumhandel meist unerfahrene und durch die Kunsterzeugnisse geschmacklich irreführte Publikum verabfolgt.

Von 11 Proben Kunst-Rum, welche ich auf Aldehyd und Furfurol geprüft habe, gaben sämtliche deutliche Reaktionen. Wie wir weiter unten sehen werden,

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1893, 8, 279.

kann auch Kunst-Rum ebensoviel flüchtige Säuren enthalten wie ein gestreckter Jamaika-Rum.

Die Schwierigkeit in der Erkennung des Jamaika-Rums auf Grund der gefundenen analytischen Zahlen wird vorwiegend durch den Umstand verursacht, daß derartige Zahlen gerade das Kennzeichen des Jamaika-Rums, nämlich das Vorhandensein seines typischen Riechstoffes, nicht auszudrücken vermögen. Ebenso wenig kennen wir sichere qualitative Reaktionen für den Jamaika-Rum. Was aber die analytischen Zahlen verschweigen, das kann unschwer durch einen geübten Geruchssinn gefunden werden. Damit ist auch die Richtung der Rumanalyse gekennzeichnet. Die Rumanalyse ist bis jetzt vorwiegend eine Geruchsanalyse. Die sonstigen analytischen Bestimmungen können aber die Beurteilung des Rums stützen, worauf ich weiter unten zu sprechen kommen werde, und es kann ihnen somit ihr Wert nicht völlig abgesprochen werden.

Von Rumproben, mit deren Untersuchung ich mich zu befassen hatte, kommen folgende in Betracht: Original-Jamaika-Rum, mit verdünntem Alkohol gestreckter Jamaika-Rum, Jamaika-Rum mit Kunst-Rum gemischt und Kunst-Rum.

Original-Jamaika-Rum kam selten zur Untersuchung, weil er meist nur auf ausdrückliches Verlangen seitens der Kunden verabfolgt wird und meist nur in Spezialgeschäften zu haben ist. Dagegen sind die unter der Bezeichnung „Jamaika-Rum“ untersuchten Proben in der Regel mit verdünntem Alkohol auf „Gebrauchsstärke“ gestreckter Rum, wie er in allen Geschäften, die Rum führen, an die Kunden verkauft wird; es kommt daher diese Ware bei der Nahrungsmittelkontrolle in erster Linie in Betracht.

Da der Jamaika-Rum der geschätzteste Rum des Handels ist, so ist es leicht erklärlich, daß die Fälscher ihr Erzeugnis mit Vorliebe als Jamaika-Rum bezeichnen und es gibt nicht wenige unter ihnen, die unter der Bezeichnung „Jamaika-Rum“ überhaupt keinen anderen Rum verschleißen als Kunst-Rum. Über die falsche Bezeichnung gibt die Tabelle auf S. 438 und 439 ein mehr als genügend anschauliches Bild.

Der Kunst-Rum hat eigentlich nur den Wert des verwendeten Alkohols. Denn zur Erzeugung des Kunst-Rums werden allgemein die in der Industrie hergestellten Rumessenzen verwendet, deren Preis verhältnismäßig niedrig ist, und es darf von diesen Essenzen auch nicht übermäßig viel zu dem verdünnten Sprit zugesetzt werden, weil der Geschmack des fertigen Kunstprodukts, wie sich K. Windisch treffend ausdrückt, „zudringlich“ wird und nicht gut mundet. Demgemäß ist der Estergehalt des Kunst-Rums in der Regel ein niedriger. Jedenfalls ist der Preis der auf 1 l verdünnten Sprit verbrauchten Rumessenz gering. Ebenso ist das Verschneiden des gestreckten Jamaika-Rums mit Kunst-Rum in Anbetracht des reichlichen Gewinnes recht verlockend, zumal ein derartiges Gemisch gleichzeitig den Geruch und Geschmack nach echtem Jamaika-Rum aufweist.

Zum Lobe des soliden Handels muß jedoch gesagt werden, daß er den Jamaika-Rum strenge von dem Kunst-Rum scheidet. Man bezeichnet im österreichischen Handel den Kunst-Rum als Kuba-Rum, Façon-Rum, Wirtschafts-Rum, Inländer-Rum. Die Bezeichnung Kuba-Rum für Kunst-Rum ist allerdings nicht gerechtfertigt. Aber sie hat sich im österreichischen Handel derart eingebürgert, daß sie kaum mehr zu verdrängen ist und der Kuba-Rum gilt stets als ein gegenüber dem Jamaika-Rum

minderwertiger Rum, weshalb auch der Preis des „Kuba-Rums“ bedeutend niedriger bemessen ist, als der des stärkstgestreckten Jamaika-Rums.

Die Untersuchungsergebnisse, die ich bei den untersuchten 38 Rumproben erhielt, sind in der Tabelle auf S. 438 und 439 zusammengestellt.

Untersuchungsverfahren.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden bei der Analyse das spezifische Gewicht, die freie Säure im Destillate von 100 ccm Rum und die Ester bestimmt und ferner wurde auf den typischen Riechstoff des Jamaika-Rums, auf fremde Riechstoffe und auf Teerfarbstoffe geprüft.

Der Alkoholgehalt ist aus dem spezifischen Gewicht des Rums berechnet. Da Rum auch etwas Extrakt enthält, ist diese Art der Alkoholbestimmung zwar nicht ganz genau, aber sie reicht aus, um annähernd festzustellen, ob die Probe genügend Alkohol enthält, um als Branntwein gelten zu können. Von einem Original-Rum wäre wohl zu fordern, daß er mindestens 70 Vol.-% Alkohol enthält. Besondere Vorschriften über den Alkoholgehalt des Rums bestehen in Österreich zurzeit noch nicht.

Bestimmung der freien Säure im Destillat. Zur Bestimmung der freien Säure verwendete ich 100 ccm Rum und 15 ccm Wasser, welche zur Ausspülung des Pyknometers dienten, und destillierte das Gemisch bis auf etwa 10 ccm ab. Ich habe die zur Neutralisation des Destillates verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge auf Essigsäure umgerechnet, jedoch ohne die Absicht, damit eine neue Norm zur Beurteilung des Rums aufstellen zu wollen. Denn es ist selbstverständlich, daß auf diese Art die gesamten flüchtigen Säuren nicht immer vollständig überdestillieren.

Jamaika-Rum enthält bekanntlich in der Regel mehr freie Gesamtsäure als Kunst-Rum. Auch bei der Bestimmung der freien Säure im Destillat zeigt sich dieselbe Erscheinung, indem die Zahlen bei konzentriertem Jamaika-Rum höher ausgefallen sind als beim Kunst-Rum. Die Säurezahl ist beim Kunst-Rum oft auffallend niedrig. Indes kommt es auch häufig vor, daß dessen Säurezahl ebenso hoch ist wie die eines Jamaika-Rums im gestreckten Zustande, weshalb die Säurezahl nicht als ein sicherer Anhaltspunkt zur Beurteilung des Rums angesehen werden kann. Bei stark mit verdünntem Alkohol gestrecktem Jamaika-Rum sinkt die Säurezahl selbstverständlich ebenfalls stark herab.

Zur Bestimmung der Ester bediente ich mich der kalten Verseifung, versetzte das vorher neutralisierte Destillat mit 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge und ließ im verschlossenen Kolben mindestens 24 Stunden stehen. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich, daß die Esterzahl nach 24 Stunden entweder gar nicht oder nur sehr unwesentlich zunimmt. Bei konzentriertem Rum verwendete ich wegen der größeren Estermenge $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge.

Bei Kunst-Rum war der Geruch nach Estern am nächsten Tage völlig verschwunden. Bei Jamaika-Rum und zwar selbst bei gestrecktem, dessen Estergehalt nur niedrig war, konnte nach 24 Stunden und darüber der Geruch nach dem typischen Riechstoff, wenn auch abgeschwächt, dennoch deutlich wahrgenommen werden. Bei Anwendung einer stärkeren Lauge als $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge, also $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge, war nach 48 Stunden auch dieser Geruch verschwunden, um einem an die Terpene der Koniferen erinnernden Geruche Platz zu machen.

Ich habe aus der grösseren Widerstandsfähigkeit des typischen Riechstoffes gegen

[Fortsetzung S. 440.]

No.	Bezeichnung	Spezi- fisches Gewicht bei 15°	Alkohol Vol.-%	Im Desillat von 100 ccm Rum		Typischer Riech- stoff des Jamaika- Rums
				Freie Säure (als Essig- säure berech- net) g	Ester(als Essig- säure- äthyl- ester berech- net) g	
1	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9440	44,9	0,0036	0,070	Nicht vorhanden
2	Rhum vieux de la Jamaïque . . .	0,9287	53,1	0,0036	0,099	Spuren
3	Rhum de la Jamaïque . . .	0,9005	65,8	0,0036	0,123	deutlich aber wenig
4	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9448	44,5	0,0110	0,058	Spuren
5	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9202	57,1	0,0110	0,065	desgl.
6	Old Jamaika-Rum Kingston . . .	0,9100	61,7	0,0110	0,090	desgl.
7	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9452	44,2	0,0280	0,071	nicht vorhanden
8	Old Jamaika-Rum Kingston Façon . .	0,9212	56,6	0,0096	0,062	desgl.
9	Finest old Jamaika-Rum. Coupage . .	0,9361	49,3	0,0024	0,040	desgl.
10	Jamaika-Rum	0,9160	59,1	0,0144	0,151	desgl.
11	Jamaika-Rum	0,9273	53,7	0,0015	0,141	wenig
12	Rum Jamaika	0,9243	55,2	0,0200	0,198	deutlich vorhanden
13	Echter Jamaika-Rum	0,9337	50,5	0,0195	0,092	nicht vorhanden
14	Old Jamaika-Rum ,	0,9284	53,2	0,0180	0,077	wenig
15	Old Jamaika-Tea-Rum	0,9221	56,2	0,0054	0,162	Spuren
16	Superfeinster façonierter Jamaika-Rum	0,9018	65,3	0,0012	0,051	wenig
17	Black Head Rum Kingston Jamaica .	0,9347	50,0	0,0051	0,018	vorhanden
18	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9341	50,3	0,0063	0,019	desgl.
19	Echter Jamaika-Rum	0,9350	49,9	0,0054	0,019	desgl.
20	Black Head Rum Kingston Jamaica .	0,9526	39,7	0,0144	0,117	nicht vorhanden
21	Original-Jamaika-Rum	0,9083	62,5	0,0110	0,077	sehr deutlich
22	Finest old Jamaika-Rum. Coupage . .	0,9428	45,6	0,0010	0,021	nicht vorhanden
23	Fine old Jamaika-Rum. Superior . . .	0,9202	57,1	0,0060	0,120	Spuren
24	Jamaika-Rum	0,9037	64,5	0,0144	0,063	deutlich
25	Portorico-Rum	0,9089	64,4	0,0024	0,208	nicht vorhanden
26	Kuba-Rum	0,9117	61,0	0,0024	0,106	desgl.
27	Feinster Jamaika-Rum	0,8915	69,6	0,0096	0,227	sehr deutlich
28	Jamaika-Rum	0,9224	56,1	0,0024	0,042	deutlich
29	Feinster Jamaika-Rum	0,9225	56,1	0,0120	0,123	desgl.
30	Feinster Jamaika-Rum	0,9437	45,1	0,0144	0,109	nicht vorhanden
31	Old Jamaika-Rum	0,9261	54,3	0,0060	0,042	deutlich
32	Jamaika-Rum	0,9179	58,2	0,0336	0,173	sehr deutlich
33	Feinster Jamaika-Rum	0,9367	49,0	0,0180	0,113	desgl.
34	Rum vero Jamaica	0,9318	51,5	0,0036	0,014	vorhanden
35	Jamaika-Rum	0,8891	70,5	0,0370	0,378	stark
36	Jamaika-Rum, Original	0,8793	74,4	0,0390	0,378	desgl.
37	Jamaika-Rum, Original	0,8813	73,7	0,0430	0,799	desgl.
38	Jamaika-Rum, Original	0,8886	71,2	0,0642	0,396	desgl.

Dem Jamaika-Rum fremde Riechstoffe	Teerfarbstoffe	Geruch und Geschmack	Beurteilung ¹⁾
Vorhanden (Vanillin) desgl. vorhanden (Vanillin und Cassiaöl) vorhanden vorhanden (Vanillin) desgl. vorhanden (Cassiaöl) vorhanden (Vanillin) desgl. vorhanden (Vanillin, Cassiaöl)	Nicht vorhanden vorhanden desgl. nicht vorhanden desgl. desgl. desgl. vorhanden nicht vorhanden desgl.	Nach Kunst-Rum desgl. reinem Jamaika-Rum nicht entsprechend nach Kunst-Rum desgl. desgl. desgl. desgl. desgl. desgl.	Kunst-Rum Kunst-Rum mit geringen Mengen Jamaika-Rum Kunst-Rum mit Jamaika-Rum Kunst-Rum mit geringen Mengen Jamaika-Rum desgl. desgl. Kunst-Rum desgl. desgl. desgl.
vorhanden (Vanillin) desgl. desgl. desgl. desgl. desgl. desgl. desgl. desgl.	vorhanden desgl. nicht vorhanden vorhanden desgl. nicht vorhanden desgl. desgl. desgl. desgl.	dem Jamaika-Rum nicht entsprechend desgl. nach Kunst-Rum dem Jamaika-Rum nicht entsprechend nach Kunst-Rum dem Jamaika-Rum nicht entsprechend desgl. desgl. desgl. nach Kunst-Rum	Kunst-Rum mit etwas Jamaika-Rum Kunst-Rum mit Jamaika-Rum Kunst-Rum Kunst-Rum mit etwas Jamaika-Rum Kunst-Rum mit geringen Mengen Jamaika-Rum Kunst-Rum mit etwas Jamaika-Rum Kunst-Rum mit Jamaika-Rum desgl. desgl. Kunst-Rum
nicht vorhanden vorhanden (Vanillin) — nicht vorhanden vorhanden (Cassiaöl) — nicht vorhanden desgl. desgl. —	vorhanden nicht vorhanden desgl. desgl. vorhanden nicht vorhanden desgl. vorhanden nicht vorhanden vorhanden	nach gestrecktem Jamaika-Rum dem Jamaika-Rum nicht entsprechend nach Kunst-Rum nach gestrecktem Jamaika-Rum nach Kunst-Rum desgl. nach gestrecktem Jamaika-Rum nach stark gestrecktem Jamaika-Rum nach gestrecktem Jamaika-Rum nach Kunst-Rum	gestreckter Jamaika-Rum Kunst-Rum desgl. gestreckter Jamaika-Rum Kunst-Rum desgl. gestreckter Jamaika-Rum stark gestreckter Jamaika-Rum gestreckter Jamaika-Rum Kunst-Rum
nicht vorhanden desgl. vorhanden nicht vorhanden desgl. desgl. desgl.	nicht vorhanden desgl. vorhanden nicht vorhanden desgl. desgl. desgl.	nach stark gestrecktem Jamaika-Rum nach gestrecktem Jamaika-Rum desgl. nach stark gestrecktem Jamaika-Rum stark nach Jamaika-Rum desgl. desgl. desgl.	stark gestreckter Jamaika-Rum gestreckter Jamaika-Rum desgl. sehr stark gestreckter Jamaika-Rum Jamaika-Rum desgl. desgl. desgl.

¹⁾ Die Angabe „gestreckt“ bedeutet „Streckung mit verdünntem Alkohol“.

[Fortsetzung von S. 437.]

verdünnte Alkalien sowie aus dem Umstande, daß sich der Alkaliverbrauch bis zum völligen Verschwinden des typischen Geruchs kaum vermehrt, den Schluß gezogen, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums schwerlich zu den Estern zu zählen ist, wohl aber durch das Alkali verändert wird, worauf ich weiter unten näher eingehen werde.

Der Estergehalt des Kunst-Rums ist in der Regel nur gering und kann nicht gut erhöht werden, da das Produkt einen widerlichen Geschmack annehmen würde. Beim gestreckten Jamaika-Rum kann der Gehalt an Estern je nach der Streckung stark herabsinken. Wie weiter unten gezeigt wird, kann jedoch auch ein sehr stark gestreckter Jamaika-Rum noch als solcher erkannt werden.

Die Bestimmung der Ester im Jamaika-Rum hat jedoch insofern einen höheren Wert wie bei manchen anderen Branntweinen, weil man dadurch einen Original-Rum, d. h. konzentrierten Rum, von verdünntem Rum unterscheiden kann. Der Estergehalt des Original-Jamaika-Rums ist allerdings auch größeren Schwankungen unterworfen, wir können aber sicherlich behaupten, daß z. B. die in der Tabelle (S. 438—439) mit Original-Jamaika-Rum bezeichnete Probe (No. 21), auch nach dem Estergehalt zu urteilen, kein Original-Rum ist, ganz abgesehen von anderen Mängeln, welche sie aufweist.

Die in den aus zuverlässiger Quelle stammenden und mit Original-Rum bezeichneten Proben No. 36, 37 und 38 der Tabelle ermittelten Esterzahlen bewegen sich zwischen 0,378 und 0,799. Dieser Befund entspricht im Durchschnitte den Zahlen für Original-Jamaika-Rum, wie sie in König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel angeführt sind.

Es fragt sich, ob der Gehalt an Estern einen Maßstab für die Güte und Feinheit des Jamaika-Rums bildet. Die Höhe des Estergehaltes kann allerdings einen Anhaltspunkt dafür geben, ob ein Rum konzentriert oder verdünnt ist. Der Feinheitsgrad dagegen läßt sich auf Grund der Esterbestimmung nicht bemessen, weil ja die Feinheit des Rums natürlich nicht von der Menge der Ester, sondern von ihrer Art und ihrem gegenseitigen Mengenverhältnis sowie auch von den übrigen vorhandenen riechenden Körpern abhängig ist. Die Stärke des spezifischen Geruchs nach Jamaika-Rum ist wohl an die Menge des typischen Riechstoffes gebunden, der aber zu den verseifbaren Estern nicht gehört und somit an der Bestimmung der Ester durch den Verbrauch an Alkali nicht teilnimmt.

Zu bemerken ist, daß bei der Esterbestimmung im Jamaika-Rum je nach der Stärke der Streckung durch die Wirkung der Natronlauge sich die Flüssigkeit mehr oder weniger gelb färbt, während beim Kunst-Rum die Flüssigkeit oft farblos bleibt oder nur sehr schwach gefärbt erscheint. Diese Gelbfärbung ist dem größerem Gehalt des Jamaika-Rums an Aldehyden, darunter an Furfurol, zuzuschreiben. Ich hatte aber auch Proben von Kunst-Rum unter der Hand, die sich bei der Esterbestimmung prächtig gelb färbten, wie dies in solchem Grade selbst beim Original-Jamaika-Rum nicht der Fall war. Mag sein, daß der betreffende Kunst-Rum-Fabrikant der „natürlichen Zusammensetzung des Jamaika-Rums“ allzuviel Rechnung getragen hat.

Fraktionierte Destillation.

Die fraktionierte Destillation ist für die Charakterisierung eines Rums die wichtigste Bestimmung, denn durch sie ist es möglich, die einzelnen Ester, ätherischen Öle und

sonstigen Riechstoffe auf bestimmte Fraktionen zu konzentrieren und diese am Geruch zu erkennen.

Es wurden 200 ccm Rum mit 30 ccm Wasser verdünnt und das Gemisch in acht Destillatfraktionen geteilt, von denen die ersten sieben Fraktionen 25 ccm betrugen, die achte Fraktion den Rest des Destillates ausmachte. Es wurde soviel Flüssigkeit abdestilliert, als nur möglich war, ohne daß ein Anbrennen des eingedickten Destillationsrückstandes stattfand.

Zur Ausführung der Riechproben verwendete ich Bechergläschen, die der Reihe nach mit je einer Fraktion ausgespült wurden. In dem Maße, als die an den Wandungen anhaftende Flüssigkeit verdunstet, treten die verschiedenen Gerüche nach Estern und sonstigen flüchtigen Bestandteilen auf. Die ersten zwei oder drei Fraktionen enthalten neben Alkohol die leichtest flüchtigen Ester, also die Ester der Ameisensäure und Essigsäure. Bei den nächstfolgenden Fraktionen machen sich oft Gerüche bemerkbar, die dem Kunst-Rum und nicht dem Jamaika-Rum eigen sind. Der typische Riechstoff des Jamaika-Rums findet sich in der Regel in der fünften, hauptsächlich aber in der sechsten Fraktion. Dies hängt im übrigen vom Alkoholgehalt der ursprünglichen Probe ab, sodaß der typische Riechstoff bei alkoholreicherem Rum später auftritt als bei alkoholärmeren Proben. Beim konzentrierten d. h. beim Original-Rum verteilt sich der typische Riechstoff auf zwei oder drei Fraktionen, während er bei stark gestrecktem Rum oft nur in einer Fraktion deutlich wahrzunehmen ist. Wie schon oben bemerkt wurde, ist der typische Riechstoff des Jamaika-Rums von einem terpenartig riechenden Körper begleitet, der ihm im übrigen auch noch kurz vorangeht. Beide Körper fehlen dem Kunst-Rum vollständig. Der letztere Körper ist aber weniger durch einen intensiven Geruch ausgeprägt und insofern für den Jamaika-Rum weniger kennzeichnend, als sich auch in anderen Edelbranntweinen ähnliche terpenartig riechende Stoffe finden.

Der Kunst-Rum weist sehr oft Gerüche auf, welche dem Jamaika-Rum so gut wie fremd sind, z. B. nach Erdbeeren, Cassia, Vanillin und anderen Stoffen. Dasselbe gilt von Gemischen von Kunst-Rum mit Jamaika-Rum.

Zu bemerken ist, daß die Riechproben stets der Kostprobe vorangehen müssen, weil sonst die Empfindlichkeit des Unterscheidungsvermögens der einzelnen Gerüche wesentlich gestört ist. Will man nach vorgenommener Kostprobe dennoch die Riechproben ausführen, dann muß der Mund mit Wasser gründlich gespült werden. Die Riechproben sind überdies in die Vormittagsstunden zu verlegen, weil um diese Zeit der Geruchssinn meist merklich empfindlicher ist als in den Nachmittagsstunden, was insbesondere bei Rauchern zu beachten ist.

Die letzte oder vorletzte Fraktion erscheint beim Jamaika-Rum, insofern er nicht allzustark verdünnt ist, trüb. Diese Trübung geht auf Zusatz von Natronlauge zurück, um nach dem Ansäuern wieder stärker hervorzutreten. Bestand die Probe aus Kunst-Rum, dann sind die letzten Fraktionen in der Regel klar. Die teilweise Löslichkeit der schwerer flüchtigen Bestandteile des Rums in Natronlauge ist aber durchaus kein Kennzeichen für den Jamaika-Rum, sondern trifft auch bei anderen Edelbranntweinen zu. So kommt es vor, daß Weingeläger-Branntweine mitunter verhältnismäßig beträchtliche Mengen von den schwerer flüchtigen, in Wasser unlöslichen Körpern enthalten, die aber nur zum geringen Teil aus den höheren Alkoholen, etwa dem Amylalkohol, bestehen. Ein Teil dieser Körper löst sich in Natronlauge auf und fällt auf Zusatz von Mineralsäuren wieder aus; ein anderer Teil löst sich erst beim Erwärmen

in Natronlauge und bleibt auch nach dem Abkühlen in Lösung, und erst nach dem Ansäuern tritt eine flockige oder ölige Trübung auf. Der Geruch der Probe ist nach vorheriger Behandlung mit heißer Natronlauge und nachherigem Ansäuern verändert. Es handelt sich hier offenbar um kompliziert zusammengesetzte Körper, die etwa mit ätherischen Ölen zu vergleichen wären und die beim Erhitzen mit Natronlauge gespalten oder auch sonst verändert werden.

Aus den letzten Fraktionen der Rumproben können die schwerer flüchtigen Körper mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Hierher gehört vor allem das Vanillin, welches oft den künstlichen Rumessenzen zugesetzt wird und somit in den gebrauchsfertigen Kunst-Rum übergeht. Wenn man den Rum, wie schon oben erwähnt wurde, bis auf einen möglichst geringen Destillationsrückstand abdestilliert, so gelangt das Vanillin, von den Wasserdämpfen mitgerissen, gleichfalls in das Destillat. Es ist meist in der achten Fraktion, bei stärker wasserhaltigem Rum auch schon in der siebenten Fraktion enthalten. Bei Rumproben, die über 70 Vol.-% Alkohol enthalten, empfiehlt es sich, dem bereits eingeeengten Destillationsrückstand noch ungefähr 20 bis 30 ccm Wasser beizumischen und die Destillation fortzusetzen.

Die drei letzten Fraktionen, die sechste, siebente und achte Fraktion wurden mit etwa 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Da die sechste Fraktion eines alkoholreichen Rums noch soviel Alkohol enthalten kann, dass eine Trennung der Flüssigkeiten nicht stattfindet, ist es in solchem Falle notwendig, der Fraktion noch soviel Wasser zuzusetzen, bis sich das Chloroform von der übrigen Flüssigkeit absondert. Das Chloroform wurde mit Hilfe eines Scheidetrichters in ein Bechergläschen fließen gelassen und auf ein mit Ringen bedecktes, angeheiztes Wasserbad mit der Vorsicht gestellt, daß das Chloroform nicht zum Sieden gelangte, sondern langsam verdunstete. Es ist zweckmäßig, die Verdunstung des Chloroforms durch häufiges Umschwenken des Gläschens zu beschleunigen und sobald die letzte Spur Chloroform verschwunden ist, das Bechergläschen sofort mit einem Uhrglase zu bedecken und beiseite zu stellen. Nach dem Abkühlen wird der Geruch des Rückstandes geprüft.

Die sechste Fraktion eines Kunst-Rums zeigt nicht selten den Geruch nach Cassiaöl oder nach anderen, dem Jamaika-Rum fremden Stoffen. Die siebente, insbesondere aber die achte Fraktion enthalten das Vanillin, sofern solches in der ursprünglichen Probe vorhanden war. Der Geruch nach Vanillin entwickelte sich meistens nicht sofort, sondern erst nach mehreren Stunden, ja selbst erst am dritten Tage.

Es ist daher notwendig, wenn sich der Geruch nach Vanillin nicht alsbald einstellt, die beiden letzten Proben, mit einem Uhrgläschen bedeckt, zwei bis drei Tage stehen zu lassen und den Geruch zeitweise zu prüfen. Es kann beim Vorhandensein von nur Spuren von Vanillin vorkommen, daß sein Geruch durch andere riechende Körper verdeckt ist, die sich aber nach und nach früher verflüchtigen oder auch durch Veränderung, etwa durch Oxydation, an Geruch einbüßen, während das noch schwerer flüchtige und beständigere Vanillin zurückbleibt und sich dann allmählich durch seinen kennzeichnenden Geruch bemerkbar macht.

Beim Jamaika-Rum geben die Chloroformlösungen aromatisch riechende, ölige oder harzige Rückstände; Vanillin konnte ich bisher im Jamaika-Rum mit Sicherheit nicht nachweisen.

Zum Nachweise von Vanillin in Rum bediente ich mich ursprünglich folgenden Verfahrens:

150 bis 200 ccm Rum wurden deutlich, aber nicht übermäßig stark alkalisch

gemacht, auf dem Wasserbade unter Erhaltung der alkalischen Reaktion bis zur Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, darauf mit Salzsäure angesäuert, mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Der geringe Abdampfrückstand war oft harzig und roch nach anderen Substanzen, die den Geruch des Vanillins verdeckten und ihn nicht immer gut hervortreten ließen, weshalb ich den Rückstand mit warmem Wasser behandelte, die Flüssigkeit von dem ungelösten Teil abfiltrierte und sie nochmals mit Chloroform ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Stehenlassen des bedeckten Rückstandes trat dann der Geruch des Vanillins, sofern solches vorhanden war, in der Regel sehr gut hervor.

Das Chloroform ist zur Aufnahme der geringen Mengen Vanillin dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen. Denn der letztere muß vor dem Gebrauche frisch destilliert werden, da er nach längerer Zeit leicht einen Geruch zurückläßt, der den des Vanillins ungünstig beeinflussen kann. Überdies gehört das Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff wegen der großen Feuergefährlichkeit nicht zu den Annehmlichkeiten.

Dieses Verfahren hat aber gegenüber dem Destillationsverfahren den Nachteil, daß beim Schütteln des entgeisteten Rums sich leicht eine Emulsion bildet, und es bedarf eines längeren Wartens, bis sich das Chloroform der Hauptsache nach von der wässerigen Flüssigkeit getrennt hat. Dieser Nachteil fällt beim Destillationsverfahren weg, indem sich nach dem Schütteln der wässerigen Destillatfraktionen mit Chloroform die beiden Flüssigkeiten rasch und scharf absondern. Ebenso wenig ist beim Destillationsverfahren das weitere Reinigen des Rückstandes der Chloroformlösung notwendig. Schließlich kann dabei die Prüfung auf Vanillin nach dem Destillationsverfahren mit der Prüfung auf andere Riechstoffe in einer Operation verbunden werden.

Teerfarbstoffe finden sich nicht selten in dem auf Gebrauchsstärke gebrachten Rum. Wenn es auch nicht angeht, die Güte eines Rums nach der Farbe beurteilen zu wollen, verrät dennoch das Vorhandensein eines Teerfarbstoffes irgend eine beabsichtigte Manipulation, und so finden sich die Teerfarbstoffe oft in dem mit Jamaika-Rum bezeichneten Kunst-Rum oder in Gemischen der beiden oder auch in gestrecktem Jamaika-Rum, der als Original-Jamaika-Rum feilgehalten wird.

Die Untersuchung des Rums auf Teerfarbstoff kann aber zur Identifizierung von Rumproben, wie diese bei gerichtlichen Fällen leicht erforderlich sein kann, einen Anhaltspunkt geben. Dies gilt im übrigen noch mehr von der Bestimmung der Ester und auch der flüchtigen Säuren im Destillat, während der Alkoholgehalt vom Händler mit Hilfe eines Aräometers leicht auf einen bestimmten Grad eingestellt werden kann. Als Beispiel für eine derartige Einstellung von Rumsorten mögen die Proben No. 17, 18, 19 der Tabelle S. 438 und 439 dienen, welche von einem und demselben Händler stammten, der sie offenbar nach einem und demselben Rezept hergestellt, aber mit Etiketten verschiedener Ausführung und mit verschiedenen Bezeichnungen versehen hatte. Der Zweck eines derartigen Vorgehens braucht nicht erst erläutert zu werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung von in den Verkaufsläden feilgehaltenen Rumproben, die bei von seiten der Untersuchungsanstalt vorgenommenen Revisionen eingebracht wurden, finden sich in der Tabelle Seite 438 und 439 unter No. 1—34 zusammengestellt. Ich halte es für überflüssig, eine noch größere Zahl der von mir

untersuchten Rumproben hier anzuführen, da sich die ermittelten Zahlen und der sonstige Befund in gleicher Weise wiederholen. Es geht aber aus diesen Ergebnissen genügend klar hervor, daß es keinen Schwierigkeiten unterliegt, den Kunst-Rum vom Jamaika-Rum zu unterscheiden. Man ist imstande, selbst bei sehr stark gestrecktem Jamaika-Rum und füglich auch bei niedrigem Gehalt an Estern, wie dies bei den Proben No. 28, 31, 34 zutrifft, den typischen Riechstoff des Jamaika-Rums sicher nachzuweisen. In manchen mit Jamaika-Rum bezeichneten Proben, die aus Kunst-Rum bestanden, fanden sich Spuren oder geringe Mengen des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums. Ich führte diesen Befund auf eine Beimischung von kleinen Mengen Jamaika-Rum zurück und um mich über die Richtigkeit dieser Ansicht zu vergewissern, hielt ich bei größeren Kaufleuten Umfrage und bekam die Antwort, dass sie ihrem „Wirtschafts-Rum“ oder „Kuba-Rum“, also dem Kunst-Rum, etwas Jamaika-Rum zusetzen, um ihm einen besser mündenden Geschmack zu verleihen. Es dürfte auch nicht ausgeschlossen sein, daß aus dem gleichen Grunde den künstlichen Rumessenzen etwas Jamaika-Rum zugesetzt wird, wodurch der hervorstechende Geschmack nach künstlichen Estern gemäßigt wird.

Auch Zusätze von Kunst-Rum zu Jamaika-Rum lassen sich an den dem Jamaika-Rum nicht angehörigen Riechstoffen nachweisen. Schwieriger wird die Frage, wenn es sich um kleinere Zusätze von Kunst-Rum zu Jamaika-Rum handelt, wobei die allzu geringen Mengen fremder Riechstoffe durch die Riechstoffe des Jamaika-Rums verdeckt werden. In derartigen Fällen ist es zweckmäßig, eine größere Menge von der Probe als 200 ccm fraktioniert zu destillieren und die verdächtigen Fraktionen wiederum durch fraktionierte Destillation zu zerlegen. Der Kunst-Rum macht sich weniger in den ersten Fraktionen kenntlich als in den späteren Fraktionen, da ja sowohl beim Jamaika-Rum als auch beim Kunst-Rum die flüchtigsten Bestandteile hauptsächlich aus den Estern der Ameisensäure und der Essigsäure und aus Alkohol bestehen. Die ersten Destillate des Kunst-Rums haben indes einen mehr zudringlichen Geruch, als dies beim Jamaika-Rum der Fall ist, und es kommt auch vor, daß der Geruch der ersten Destillate derart von denen des Jamaika-Rums abweicht, daß ein künstlicher Zusatz als erwiesen erscheint. Im übrigen gibt es unter den Kunst-Rumproben Unterschiede im Geruch und Geschmack. Mancher Kunst-Rum ist sofort kenntlich an dem hervorstechenden Geruch nach künstlichen Estern und nach Vanillin. Andere Proben haben wieder einen mehr abgerundeten Geruch und Geschmack, je nachdem der Hersteller eine größere Geschicklichkeit in der Darstellung des Kunst-Rums besitzt.

In der Tabelle S. 438 und 439 findet sich eine als Portoriko-Rum bezeichnete Probe (No. 25), die mit großer Reklame in den Handel gebracht wurde. Sie enthielt in auffälliger Weise Cassiaöl und hatte auch sonst den Typus eines Kunst-Rums.

In der Spalte „Dem Jamaika-Rum fremde Riechstoffe“ der Tabelle finden sich unter den angegebenen Riechstoffen nur Vanillin und Cassiaöl. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß nur diese und keine anderen fremden Riechstoffe vorhanden waren. Ich habe diese beiden Riechstoffe nur deshalb angeführt, weil sie leichter am Geruch kenntlich sind und überdies, insbesondere das Vanillin, häufig im Kunst-Rum vorkommen, während die übrigen wahrgenommenen Riechstoffe, wenn sie auch dem Jamaika-Rum fremd sind, sich doch schwieriger identifizieren lassen.

Die Schwierigkeit der Nachahmung des Rumaromas liegt weniger in der richtigen Auswahl der Ester, als vielmehr in dem Umstand, daß der typische Geruch des

Jamaika-Rums Körpern zukommt, die entweder zu der Klasse der ätherischen Öle gehören oder mit diesen in naher Beziehung stehen und für welche es bis heute keinen passenden Ersatz gibt. K. Windisch¹⁾ spricht daher nicht mit Unrecht von einem „ätherischen Rumöl“, welches er aus den Chloroformausschüttelungen des Rums erhielt.

E. Sell²⁾ kommt auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über die Zusammensetzung des Rums zu folgenden Schlußfolgerungen:

„Die am Schlusse der Ausführungen über Kognak ausgesprochene Ansicht, daß es unmöglich ist, echte Ware von unechter auf chemischem Wege zu unterscheiden, hat nicht weniger bezüglich des Rums Geltung. Auch hier wird solchen Sachverständigen der Vorzug zu geben sein, welche ihr Urteil auf Grund der Geschmacks- und Geruchsprobe abgeben.“

Es ist wohl richtig, daß die durch die chemische Analyse ermittelten Zahlen nicht verläßlich sind und ihnen der Geruch und Geschmack vorauseilen, um Jamaika-Rum von Kunst-Rum zu unterscheiden. Mit Hilfe der Geruchsanalyse kann der geruchs- und geschmacksempfindliche Analytiker aber nicht nur den Jamaika-Rum vom Kunst-Rum unterscheiden, sondern auch Mischungen der beiden, wenn vielleicht nicht in jedem Fall, so doch in der Mehrzahl der Fälle erkennen. Vermöge der erweiterten Kenntnis der Stoffe und durch passende Untersuchungen im Laboratorium ist der Analytiker leichter in der Lage, die dem Jamaika-Rum fremden Riechstoffe nachzuweisen, als der praktische Sachverständige. Die Preis- und Qualitätsbewertung bleibt allerdings dem praktischen Sachverständigen vorbehalten.

Der Ausbau der Rumanalyse läßt sich sicherlich noch weiter führen; ich war hieran jedoch durch den Mangel an Zeit gehindert. Aus demselben Grunde mußte ich mich vorderhand auf die Untersuchung von Jamaika- und Kunst-Rum beschränken, hoffe aber, zur günstigeren Zeit auch die übrigen im Welthandel vorkommenden Rumsorten in den Bereich der Untersuchung ziehen zu können.

II. Zur Kenntnis des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums.

Behufs Reindarstellung und näherer Kennzeichnung des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums schlug ich folgenden Weg ein:

1900 ccm „Original-Jamaika-Rum“ (No. 38 der Tabelle S. 438 und 439) wurden unter Anwendung eines Destillationsaufsatzes fraktioniert destilliert und in 8 Destillatfraktionen (I—VIII) geteilt. Die Fraktionen I und II hatten einen sehr deutlichen Geruch nach Ameisensäure- und Essigsäureestern, die Fraktion IV roch nach Buttersäureester. Der den Jamaika-Rum kennzeichnende spezifische Geruch trat in der Fraktion V, jedoch nur schwach, auf; deutlicher war er in der Fraktion VI und am stärksten in der Fraktion VII wahrzunehmen. Die Fraktion VIII roch sauer und zugleich aromatisch; sie war trüb und auf ihrer Oberfläche schwammen Tröpfchen eines Öles.

Die Fraktionen V und VI wurden vereinigt und abermals fraktioniert destilliert, wobei sich 4 Fraktionen (No. 1—4) ergaben. Die beiden ersten Fraktionen enthielten kein typisches Rumaroma, in der Fraktion No. 3 trat dasselbe nur in Spuren auf. In der Fraktion No. 4 war es neben einem terpenartig riechenden Körper sehr deutlich vorhanden.

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1893, 8, 279.

²⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1891, 6, 210.

Diese Fraktion No. 4 sowie die das Rumaroma stark aufweisende Fraktion VII und die Fraktion VIII wurden miteinander zu einem Ganzen vereinigt und durch fraktionierte Destillation in 5 Fraktionen (A—F) geteilt.

Die Fraktion A hatte nur wenig Rumaroma; stärker war dieses bei der Fraktion B. Die Fraktion C enthielt die Hauptmenge des eigenartigen Riechstoffes. In diesen drei Fraktionen war gleichzeitig der schon erwähnte nach Terpen riechende, etwa an Wachholderöl erinnernde Körper enthalten. Beim stärkeren Verdünnen trübten sich diese Fraktionen.

Die Fraktion D war trüb und wässrig. Sie roch nach anderen aromatischen Substanzen als nach Rumaroma; sie wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche, aromatisch riechende harzige Substanz, die sich in Natronlauge zum größten Teil löste und auf Zusatz von Säuren wieder ausfiel. Es fragt sich, ob derartige harzähnliche Körper ursprüngliche Erzeugnisse der Gärung sind. Demgegenüber wäre zu bemerken, daß z. B. viele Aldehyde leicht zu Kondensationen neigen und harzartige, in Natronlauge lösliche und nach dem Ansäuern der Lösung sich ausscheidende Körper geben. Es ist daher nicht ausgeschlossen, vielmehr sehr wahrscheinlich, daß in den Branntweinen an der Bildung mancher aromatisch riechenden Körper die Aldehyde beteiligt sind.

Jedenfalls sind die Aldehyde in der Regel sehr reaktionsfähige Stoffe, die oft gegen Alkali empfindlich sind. Nach Grey¹⁾ kommt das spezifische Rumaroma durch Einwirkung von Kalk auf die zuckerhaltigen Lösungen zur Entwicklung. Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß hierbei auch die Aldehyde, deren Reaktionsfähigkeit durch den alkalisch reagierenden Kalk erhöht werden kann, an der Bildung des Rumaromas mitbeteiligt sind. Allerdings muß, wie aus den nachstehenden Versuchen hervorgeht, gesagt sein, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums bei der Einwirkung von Natronlauge einen anderen Geruch annimmt. Um aber die Bildung des Rumaromas genau verfolgen zu können, ist es nötig, die Flüssigkeiten der einzelnen Phasen der Rumfabrikation an der Hand der Vorgänge an Ort und Stelle zu untersuchen.

Die Fraktion E hatte nur noch einen schwachen Geruch; sie war trüb und wurde gleichfalls mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung ergab nach dem Verjagen des Chloroforms eine der aus der Fraktion D gewonnenen ganz ähnliche Substanz.

Die Fraktion F war fast geruchlos.

Die Fraktionen A, B und C gaben sämtlich die Reaktion auf Aldehyd nach Schiff und ebenso die Reaktion auf Furfurol mit Anilinacetat. Die Reaktion auf Aldehyd fiel bei der Fraktion A am stärksten und bei der Fraktion C am schwächsten aus. Dagegen verhielten sich die Fraktionen gegen das Furfurol-Reagens umgekehrt, indem die Fraktion C die stärkste Furfurol-Reaktion aufwies.

Mit den Destillaten B und C nahm ich nachstehende Versuche vor:

Versuch I.

Da alle Anzeichen dafür sprechen, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums nicht zu den Estern gehört, war noch zu prüfen, ob er nicht etwa eine Aldehyd-

¹⁾ Vierteljahresschrift über die Fortschritte in der Chemie der Nahr.- und Genußmittel 1896, 11, 559.

oder Ketongruppe im Molekül enthält. Zur Entscheidung dieser Frage benutzte ich direkt die Fraktionen B und C und versetzte je 5 ccm davon gesondert mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid. Die Fraktion B zog ich zu dieser Prüfung deshalb heran, weil sie meistens nicht so intensiv nach dem typischen Riechstoff roch und somit das Eintreten der Reaktion an dem veränderten oder verschwundenen aromatischen Geruch früher zu beobachten wäre, als bei der an Aroma reichen Fraktion C. Aber selbst nach einer Woche konnte ich bei allen Proben den typischen Riechstoff nachweisen, nur war er bei der mit Phenylhydrazin versetzten Probe durch den diesem zukommenden Geruch verdeckt, dennoch aber wenigstens bei der Probe C deutlich zu erkennen.

Bei dem negativen Ausfall der Reaktionen ist es nicht wahrscheinlich, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums zu den Aldehyden oder Ketonen gehört.

Versuch II.

Die Hauptmenge der Fraktion B wurde zuerst mit gesättigter wässriger Natriumbisulfit-Lösung und das Gemisch mit Äther geschüttelt, wobei der typische Riechstoff in die ätherische Lösung überging. Diese Behandlung bezweckte die Beseitigung des Aldehyds. Die abgetrennte und mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Bisulfit-Lösung entwickelte kein Rumaroma. Die ätherische Lösung schüttelte ich zur Bindung der schwefeligen Säure mit etwas Natriumcarbonat. Der typische Riechstoff blieb hierbei erhalten. Bei der darauf folgenden Destillation aus dem Wasserbade ging zuerst die Hauptmenge des Äthers, der fast geruchlos war, über; dann folgte der Alkohol mit dem eigentümlich fruchtartig riechenden, typischen Rumaroma. Der Geruch war indes nicht rein und auch nicht sehr stark. Jedenfalls enthielt die Fraktion B nur einen kleinen Teil des gesamten typischen Riechstoffes.

Es wurde nur ein Teil des Alkohols abdestilliert. Der alkoholische Destillationsrückstand wies keinen deutlichen Geruch nach dem typischen Riechstoff des Rums auf; er reagierte deutlich alkalisch. Da die vor der Destillation mit Natriumcarbonat geschüttelte alkoholhaltige ätherische Flüssigkeit nicht getrocknet wurde, war ein wenig Natriumcarbonat in Lösung geblieben, und dieses verursachte die alkalische Reaktion des Destillationsrückstandes. Der letztere wurde mit einem Überschuß von Äther vermengt, die ätherische Flüssigkeit am nächsten Tage von den wässrigen, alkalisch reagierenden Tröpfchen durch Filtration getrennt und der Äther auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Die im Destillationskolben zurückbleibenden wenigen ccm alkoholischer Flüssigkeit hatten einen ausgesprochenen terpenartigen, etwa an Wachholderbeeröl erinnernden Geruch, wie ich ihn stets neben dem typischen Riechstoff im Jamaika-Rum beobachtet habe. Die neutral reagierende Flüssigkeit gab eine nur schwache Furfurolreaktion, dagegen zwar keine starke aber doch eine deutliche Reaktion mit Schiff'schem Reagens. Sie enthielt neben dem terpenartigen Körper noch kleine Mengen Aldehyd. Der weitaus größere Teil des ursprünglich vorhandenen Aldehyds war jedenfalls beseitigt. Nach dem Vermischen des alkoholischen Destillationsrückstandes mit 10 ccm wässriger $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge trübte sich die Flüssigkeit, bewahrte selbst nach mehreren Tagen den Geruch nach Terpen, nahm aber eine gelbliche Färbung an. Nach der Titration mit Säure betrug der Verbrauch an $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge nur 0,1 ccm.

Die titrierte Flüssigkeit wurde wiederum alkalisch gemacht und mit Äther

geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbliches, aromatisch und terpenartig riechendes Öl.

Die von der ätherischen Schicht abgetrennte alkoholisch-wässrige Flüssigkeit trübte sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure; Äther nahm die ausgeschiedene Substanz auf und nach vorsichtiger Verdunstung desselben verblieb nur eine geringfügige Menge eines braungelb. gefärbten Öles, dessen Geruch aber nicht aromatisch war.

Aus diesem Versuche geht hervor, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums keine Verbindung mit Natriumbisulfit eingeht und nicht nach Art der Aldehyde eine Oxysulfonsäure liefert. Der den typischen Riechstoff begleitende aromatisch terpenartig riechende Körper ist in verdünnter Natronlauge nicht löslich und büßt auch durch die mehrtägige Einwirkung der letzteren den ursprünglichen Geruch nicht oder nicht wesentlich ein. Dieser Körper gehört daher jedenfalls weder zu den Estern noch zu den Aldehyden.

Versuch III.

Dieser Versuch betraf die Fraktion C, welche die Hauptmenge des aus dem ursprünglichen Rum konzentrierten typischen Riechstoffes enthielt. Sie wurde einer Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, bis nur noch wenig Flüssigkeit bezw. Alkohol überging. Der Destillationsrückstand ist mit a, das Destillat mit b bezeichnet. Beide Teile zeigten stark das typische Rumaroma, doch war der Geruch bei dem Destillate b viel reiner als bei dem Destillationsrückstande a, welcher gleichzeitig nach dem schon früher erwähnten terpenartigen Stoff und auch nach anderen Körpern aromatisch roch.

Der Destillationsrückstand a war trüb und auf seiner Oberfläche schwammen ölige Tröpfchen. Er wurde nach vorheriger genauer Neutralisation mit Barythydrat mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit vorsichtig der Destillation unterworfen, so daß nahezu die Gesamtmenge des Äthers und nur Spuren des typischen Riechstoffes überdestillierten.

Die im Destillationskolben rückständige einige ccm betragende und wenig Äther enthaltende alkoholische Flüssigkeit reagierte sehr schwach sauer und hatte einen starken aber nicht reinen Geruch nach dem typischen Riechstoff. Die geringfügige Menge Säure neutralisierte ich mit sehr stark verdünnter Natronlauge und fügte zu der Flüssigkeit 30 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge hinzu. Die alkalische Flüssigkeit mit den aufschwimmenden öligen Tröpfchen färbte sich nach und nach stark gelb. Nach etwa vier Tagen war der Geruch nach dem typischen Riechstoff verschwunden und hatte einem eigenartig aromatischen Geruch Platz gemacht. Der terpenartige Geruch war hierbei sehr deutlich. Der durch Titration mit Säure ermittelte Verbrauch an $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge betrug 0,9 ccm.

Die mit $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure neutralisierte Flüssigkeit wurde wiederum alkalisch gemacht und sowohl in diesem als nachträglich in angesäuertem Zustande in derselben Weise wie bei dem Versuch II mit Äther ausgeschüttelt. Die nach der Verdunstung des Äthers der beiden ätherischen Ausschüttelungen hinterbliebenen Öle hatten einen ähnlichen Geruch, wie bei dem Versuche II.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässrige schwefelsaure Flüssigkeit unterwarf ich einer Destillation im Wasserdampfströme, um mich zu überzeugen, ob dieselbe noch

flüchtige Säuren enthielt. Bei der starken Verdünnung der Flüssigkeit war anzunehmen, daß die möglicherweise vorhandenen, in Wasser löslichen niederen Fettsäuren in der wässrigen Lösung verblieben oder höchstens zum geringen Teil in den Äther übergegangen waren, da ich die zum Ausschütteln verwendete Äthermenge möglichst beschränkt hatte.

Das etwa 400 ccm betragende Destillat war schwach trübe und reagierte fast neutral. Offenbar enthielt es flüchtige Säuren höchstens in nur sehr geringer Menge. Es wurde mit Barythydrat alkalisch gemacht, völlig eingedampft, der Rückstand mit heißem Wasser behandelt, die Flüssigkeit filtriert und bis zur Trockene eingedampft.

Der Abdampfrückstand war sehr gering und sein Geruch erinnerte nach Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure an Buttersäure. Die Menge des Abdampfrückstandes war so gering, daß sie jedenfalls den bei der Verseifung der ursprünglichen Flüssigkeit verbrauchten 0,9 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge nicht entsprach.

Der in heißem Wasser unlösliche Teil des barythaltigen Abdampfrückstandes löste sich nicht vollständig in Salzsäure auf. Die weisse Trübung der salzsauren Lösung war durch eine feinflockige Substanz verursacht, die sich nicht in Äther, wohl aber nach dem Abfiltrieren in Alkohol löste. Die Menge dieser Substanz war so gering, daß sie zu irgend einer näheren Prüfung nicht ausreichte.

Das Destillat b der Fraktion C war durch eine besondere Feinheit des Geruchs nach dem typischen Riechstoff ausgezeichnet und es war offenbar, daß sich derselbe von allen Fraktionen in diesem Destillate in reinster Form, d. h. am wenigsten durch andere aromatisch und terpenartig riechende Körper verunreinigt vorfindet, was sich auch durch die Untersuchung bestätigt hat.

Zur weiteren Reinigung und Isolierung des Riechstoffes wurde das Destillat b zunächst mit Wasser stark verdünnt, dann mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit mehrmals mit Wasser geschüttelt. Der typische Riechstoff blieb stets in der ätherischen Lösung, welche einer vorsichtigen Destillation aus dem Wasserbade bei 50° nicht übersteigender Temperatur unterworfen wurde, sodaß hauptsächlich Äther und fast kein Riechstoff überdestillierte. Den etwa 50 ccm betragenden alkoholhaltigen Destillationsrückstand verdünnte ich behufs möglicher Entfernung des Alkohols mit Wasser, setzte noch Äther hinzu und wusch die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser. Die von der wässrigen Flüssigkeit getrennte ätherische Lösung betrug ungefähr 30 ccm.

5 ccm dieser Lösung, in ein Glasschälchen gebracht, hinterließen nach der Verdunstung des Äthers bei Zimmertemperatur farblose Tropfen einer Flüssigkeit von überaus intensivem Geruch nach dem typischen Riechstoffe des Jamaika-Rums, die sich nach ungefähr einer Stunde unter Verbreitung eines sehr feinen, für den Jamaika-Rum charakteristischen Geruches im ganzen Laboratoriumsraum vollständig verflüchtigten. Dieses Aroma ist indes im verdünnten Zustande charakteristischer als im konzentrierten. Wenn auch der Siedepunkt des typischen Riechstoffes sicher höher liegt als der des Alkohols, so verdunstet dieser eigenartige Körper dennoch verhältnismäßig leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Zwar haftet im Gegensatze hierzu beim Verreiben von Rum auf der Handfläche der charakterische Geruch des Jamaika-Rums ziemlich lange der Hand an, allein dies rührt offenbar daher, daß der Jamaika-Rum noch schwerer flüchtige Stoffe als den typischen Riechstoff enthält, welche diesen in Lösung halten und an rascherer Verflüchtigung hindern. Wenn man aber den Rum durch Destillation in mehrere Fraktionen zerlegt und somit den typischen Riechstoff auf eine oder zwei

Fraktionen konzentriert, kann man die Wahrnehmung machen, dass diese Fraktionen zwar das Rumaroma viel stärker besitzen als der ursprüngliche Rum, daß es sich aber auf der Handfläche schneller verflüchtigt als dies beim Rum selbst der Fall ist.

Weitere 5 ccm derselben ätherischen Lösung wurden mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge einige Minuten geschüttelt und nach der Abtrennung der alkalischen wässrigen Schicht die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, bis das letztere keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Der typische Riechstoff blieb unverändert im Äther gelöst und ist somit in Natronlauge nicht löslich. Die auf diese Weise vorbereitete ätherische Lösung versetzte ich mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge und ließ die Probe in einem wohl verschlossenen Kölbchen unter zeitweisem Umschütteln vier Tage stehen. Der Geruch war nach dieser Zeit entschieden verändert, zwar aromatisch aber nicht mehr dem typischen Riechstoff des Jamaika-Rums entsprechend. Der durch Titration mit Säure gefundene Verbrauch an $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge betrug nur 0,15 ccm.

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt, nur mit dem Unterschiede, daß die Verseifung durch halbstündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade unter Benutzung eines Rückflußkühlers stattfand. Hierbei wurde nur 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge verbraucht. Der Geruch der Probe war in derselben Weise verändert, wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Ich zog zur Verseifung mit wässriger Natronlauge absichtlich die ätherische Lösung heran, weil sich der Äther durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade verjagen und die wässrige Flüssigkeit direkt mit Säure prüfen läßt. Zu diesem Zwecke wurde die titrierte Flüssigkeit wiederum alkalisch gemacht, darauf mit Äther ausgezogen, nach der Abtrennung der ätherischen Schicht der Rest des Äthers aus der wässrigen Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade vertrieben und nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Bei beiden Versuchen entstand eine sehr geringe, kaum wahrnehmbare Trübung; irgend ein Geruch trat hierbei nicht auf.

Beim dritten Versuche fügte ich zu 5 ccm der durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge gereinigten ätherischen Lösung des Riechstoffes 10 ccm eines vorher über Natriumhydroxyd destillierten Alkohols und 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge hinzu, wobei eine Scheidung des Äthers von der übrigen Flüssigkeit nicht eintrat. Nach mehr als halbstündigem Erhitzen im Wasserbade unter Verwendung eines Rückflußkühlers blieb der Titer der Flüssigkeit fast derselbe. Der Geruch war in derselben Weise verändert wie bei den ersten beiden Proben.

Bei allen diesen Versuchen mit der aus der Fraktion b gewonnenen und gereinigten ätherischen Lösung des Riechstoffes blieb die alkalische Flüssigkeit im Gegensatz zu den Versuchen mit der Fraktion a farblos. Die Gelbfärbung der alkalischen Lösungen dürfte wohl in erster Linie den Aldehyden und somit auch dem Furfurol zuzuschreiben sein, welches sich in der besagten Fraktion tatsächlich vorfand. Auch der Verbrauch an Alkali dürfte wenigstens zum Teil den Aldehyden zuzuschreiben sein. Denn läßt man eine alkalische Furfurollösung stehen, so färbt sie sich anfänglich gelb, und wird nach und nach dunkel gefärbt. Beim Ansäuern einer derartigen dunkel gefärbten alkalischen Furfurollösung fällt ein rotbrauner flockiger Niederschlag aus.

Wie die Versuche mit der Fraktion b beweisen, ist der typische Riechstoff an dem Alkaliverbrauch so gut wie nicht beteiligt. Auch das Ausbleiben der Gelbfärbung weist darauf hin, daß dieser Körper kaum zu den Aldehyden zu zählen ist, wenn auch dieser Umstand nicht für alle Aldehyde Geltung zu haben braucht. Wir haben

aber bereits aus den früheren Versuchen erfahren, dass der typische Riechstoff sich gegen Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin indifferent verhält. Ebenso wenig geht er mit Natriumbisulfit irgend eine Verbindung ein. Dagegen wirkt die Natronlauge auf den Geruch des typischen Riechstoffes in der Kälte langsam, schneller in der Wärme verändernd ein, ohne daß hierbei eine Verseifung stattfindet.

Zur weiteren Prüfung reichte die noch vorhandene geringe Menge des Riechstoffes nicht mehr aus.

Aus der Untersuchung der Fraktion b geht hervor, dass der typische Riechstoff nicht zu den Estern zu zählen ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus den vorstehenden Untersuchungen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Der Jamaika-Rum enthält einen ihm typischen Riechstoff, welcher die Basis seines Aromas bildet und weder in den europäischen Edelbranntweinen, noch in den Kunstprodukten vorkommt.

2. Der typische Riechstoff des Jamaika-Rums ist ein flüssiger, farbloser, sich an der Luft nicht schwer verflüchtigender Körper von einem eigenartigen, feinen, aromatischen Geruch. Der Siedepunkt dieses Körpers liegt höher als der des Äthylalkohols.

3. Der typische Riechstoff gehört weder den Estern, noch den Aldehyden oder Ketonen an. Er hat den allgemeinen Charakter eines ätherischen Öles und es ist nicht ausgeschlossen, daß er zu den Terpenen in naher Beziehung steht.

4. In verdünnter Natronlauge löst sich der typische Riechstoff nicht. Er zeigt gegen die erstere eine gewisse Widerstandsfähigkeit, doch nimmt er bei längerer Berührung mit derselben einen anderen aromatischen, aber mehr harzigen Geruch an. Irgend eine Abspaltung eines sauren, in der Natronlauge löslichen Körpers findet hierbei nicht statt.

5. Im Jamaika-Rum ist, ähnlich wie in anderen Edelbranntweinen, ein terpenartig riechender Körper enthalten, der ebensowenig wie der typische Riechstoff in den Kunstprodukten vorkommt. Indes ist er wegen des nicht stark hervortretenden Geruchs für die Echtheit des Jamaika-Rums viel weniger charakteristisch als der typische Riechstoff.

6. Im Jamaika-Rum kommen in den letzten Destillatfraktionen aromatisch riechende, zur Verharzung neigende Stoffe vor, die sich in Natronlauge zum größeren Teil lösen und auf Zusatz von Säure ausfallen. Es ist fraglich, ob derartige Körper primäre Gärungsprodukte sind. Denn sie können, wie auch andere aromatisch riechende Stoffe, aus den Aldehyden und sonstigen leicht in Reaktion tretenden Körpern entstehen.

7. Der geruchs- und geschmacksempfindliche Analytiker kann den Jamaika-Rum vom Kunst-Rum unschwer unterscheiden. Er ist auch in der Lage, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, Gemische von Jamaika-Rum mit Kunst-Rum zu erkennen.

8. Wenn auch die Werte der chemischen Analyse für sich allein keinen Schluß auf die Echtheit des Jamaika-Rums gestatten, so können sie dennoch eine Stütze für die Gesamtbeurteilung der untersuchten Probe bieten. Insbesondere ist die Esterzahl geeignet, zu entscheiden, ob ein konzentrierter oder gestreckter Rum vorliegt.