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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 56 (1965)

Heft: 2

Artikel: Kampfernachweis in Sprit

Autor: Wanger, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982191

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Kampfernachweis in Sprit

Von O. *Wanger*

Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung

1. Einleitung

Seit langem wird von der Alkoholverwaltung Kampfer als Zusatzstoff zu gewissen Spritqualitäten vorgeschrieben, wobei der Zusatz beim Spritbezüger stattfinden kann. Es hat sich mit der Zeit als notwendig erwiesen, eine Methode zu finden, die es erlaubt, den Kampfer in solchen Spriten schnell und mit einer genügenden Genauigkeit zu erfassen.

Die bis jetzt bekannten Methoden (vergleiche Literaturangaben 1 bis 9) vermochten unsern Belangen nicht ganz zu genügen. Es hat sich aber gezeigt daß der Kampfer spektrophotometrisch in reinen Spriten rasch und in verunreinigten mit ausreichender Genauigkeit quantitativ erfaßt werden kann.

2. Praktischer Teil

2.1 *Wahl der Wellenlänge*

Anhand einer 2 ‰igen Kampferspritlösung wurde die Absorptionskurve des Kampfers aufgenommen (Abbildung 1). Diese weist bei 206 und 289 nm zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima auf. Da viele Stoffe, die als Verunreinigungen in Sprit vorkommen können, zwischen 200 und 260 nm eine starke Absorption zeigen, wurde für die quantitative Kampferbestimmung die Wellenlänge 289 nm gewählt.

2.2 *Aufstellung der Eichkurve*

Zur Herstellung der Eichlösungen wurde der reinste uns zur Verfügung stehende Kampfer* und ein Extrafeinsprit, der bei 254,6 nm und d = 5 cm einen Lichtdurchlaßgrad von 96 % (E = 0,018) gegen Luft gemessen aufwies, (10) verwendet.

Die Messungen wurden gegen Luft ausgeführt (leere Küvette), da es schwierig ist, Sprite im Handel mit konstanter Absorption bei 289 nm zu finden.

Die Schichtdicken betragen jeweils 1 und 5 cm.

Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengetragen.

* Bezeichnung: Refined camphor naturale, Camphor Co Ltd. The Nippon.

Auch andere von uns untersuchte, im Handel vorkommende Kampfersorten, inkl. der synthetische Kampfer, ergaben, miteinander verglichen, annähernd gleiche Werte.

Tabelle 1

Kampfergehalt g/l	Meßwerte bei E_{289}	
	d = 1 cm	d = 5 cm
2,00	0,394	2,041
1,00	0,182	1,015
0,50	0,742	0,503
0,25	0,026	0,243
0,00	— 0,037	— 0,041

Die Eichkurven verlaufen geradlinig, so daß das Beer'sche Gesetz erfüllt ist. Es gelten daher folgende Geradengleichungen:

für d = 1 cm $$g/l = \frac{E_{289} + 0{,}025}{0{,}207} \quad (1)$$

und

für d = 5 cm $$g/l = E_{289} \quad (2)$$

2.3 *Einfluß der Spritverunreinigungen auf die Messungen*

Es ist bekannt, (10) daß schon geringe Mengen von Verunreinigungen den Lichtdurchlässigkeitsgrad beeinflussen können; dies ist auch bei 289 nm der Fall, wobei Kampfer vorgetäuscht werden kann. Diese Verunreinigungen müssen bei einer Wellenlänge erfaßt werden, bei welcher die Extinktion des Kampfers sehr gering oder sogar null ist. Eine solche Wellenlänge ist gemäß praktischer Erfahrung bei 321,5 nm gegeben. In Tabelle 2 wird die Extinktion des reinen Sprites und der Eichlösung zu 1 g/l sowohl bei 321,5 als auch bei 289 nm bei einer Schichtdicke von d = 1 und d = 5 cm wiedergegeben.

Tabelle 2

nm	Extrafeinsprit		Eichlösung zu 1 g/l	
	d = 1 cm	d = 5 cm	d = 1 cm	d = 5 cm
321,5	— 0,035	— 0,037	— 0,033	0
289,0	— 0,037	— 0,041	— 0,182	1,015

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei reinem Sprit die Extinktion nahezu keine Änderung zwischen beiden Wellenlängen oder zwischen beiden Schichtdicken erfährt. Bei der Kampferlösung ist nur eine leichte Erhöhung der Absorption zwischen d = 1 cm und d = 5 cm zu verzeichnen. Bei 1 cm Schichtdicke sind die Extinktionen der Kampferlösung und diejenige des Sprites bei 321,5 nm nahe-

zu gleich. Demnach kann eine Erhöhung der Extinktion bei 321,5 nm den Verunreinigungen zugeschrieben werden. Eine solche Zunahme muß also in der Berechnung des Kampfers mit einbezogen werden.

Zur Abklärung wurden weitere Eichlösungen mit 94 gewichtsprozentigen Spriten verschiedener Qualitäten und Reinheitsgrade hergestellt. Der reinste Sprit (Nr. 6) mit einer $E_{254,6}/5$ cm = 0 ist ein Extrafeinsprit. Nr. 5 hingegen ist ein mit Vor- und Nachläufen verunreinigter Sekundasprit.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Nr.	d cm	Sprit			Entsprechende Lösung zu 1,00 g/l		Gefunden g/l
		$E_{254,6}$	E_{289}	$E_{321,5}$	E_{289}	$E_{321,5}$	
1	5	0,025	— 0,040	— 0,042	1,011	0,004	1,007
2	5	0,034	— 0,026	— 0,041	1,011	0,004	1,007
3	5	0,089	— 0,011	— 0,045	1,020	0,010	1,01
4	5	0,122	0,039	— 0,015	1,070	0,020	1,05
5	5	0,483	0,204	0,034	1,222	0,068	1,15
6	5	0	— 0,041	— 0,041	—	—	—
1	1	—	— 0,033	— 0,033	0,182	— 0,025	1,00
2	1	—	— 0,033	— 0,033	0,179	— 0,024	0,98
3	1	—	— 0,018	— 0,029	0,192	— 0,019	1,02
4	1	—	— 0,026	— 0,030	0,181	— 0,022	0,98
5	1	0,062	0,009	— 0,025	0,233	— 0,007	1,16

Aus der Tabelle geht hervor, daß man den Einfluß der Verunreinigungen auf die Messung weitgehend dadurch eliminieren kann, daß man $E_{321,5}$ von E_{289} abzieht. Bis auf Nr. 5 erhält man Resultate, die für unsere Belange genügend genau sind. Da es vorgesehen ist, diese Methode vorwiegend für Sprite der Qualitäten Nr. 1—3 anzuwenden, fallen die Abweichungen bei Nr. 4 und 5 nicht schwer ins Gewicht.

Somit ergeben sich für die Berechnung folgende praktische Formeln:

Für d = 1 cm:

$$g/l = \frac{E_{289} + 0{,}025) - (E_{321,5} + 0{,}025)}{0{,}207} = \boxed{\frac{E_{289} - E_{321,5}}{0{,}207} = g/l} \qquad (3)$$

und für d = 5 cm:

$$\boxed{E_{289} - E_{321,5} = g/l} \qquad (4)$$

Diese Formeln gelten nur für die Messung von Spriten, die eine Gradstärke von mehr als 90 Gew. % aufweisen. Für die Messung von verdünnten Spriten müssen andere Eichkurven aufgestellt werden.

Ferner kann aus der Größe von $E_{321,5}/5$ cm die Reinheit des Sprites geschätzt werden, was für Kontrollzwecke nicht ohne Bedeutung ist.

Es ist zu erwarten, daß die Messung mit einer Schichtdicke von 1 cm mit den bei 5 cm Schichtdicke erhaltenen Werten übereinstimmen muß. Um dies zu untermauern, werden 5 Muster bei d = 1 cm und d = 5 cm gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Probe Nr.	Meßresultate in g/kg	
	d = 1 cm	d = 5 cm
1	1,21	1,24
2	0,63	0,67
3	0,96	1,01
4	0,64	0,66
5	0,91	0,94

Berechnungsbeispiel (Nr. 3 aus Tabelle 4)

Gemessene Werte mit d = 5 cm; $E_{298,0} = 0{,}818$
$E_{321,5} = -0{,}001$

$$g/l = E_{289} - E_{321,5} = 0{,}818 + 0{,}001 = 0{,}819 \text{ g/l}$$

$$\text{Gew. ‰} = \frac{0{,}819}{\text{Spez. Gew. d. Sprites}} = \frac{0{,}819}{0{,}812} = \textit{1,01 Gew. ‰}$$

Gemessene Werte mit d = 1 cm; $E_{289,0}$ nm = 0,136
$E_{321,5}$ nm = — 0,025

$$g/l = \frac{E_{289} - E_{321,5}}{0{,}207} = \frac{0{,}136 + 0{,}025}{0{,}207} = 0{,}78 \text{ g/l}$$

$$= \frac{0{,}78}{\text{Spez. Gew. d. Sprites}} = \frac{0{,}78}{0{,}812} = \textit{0,96 Gew. ‰}$$

2.4 *Arbeitsvorschrift*

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

Verwendete Apparatur: Spektrophotometer PMQ II, Zeiss.

Einstellung der Wellenlängen: Zur Messung des Kampfer-Bruttogehaltes wird vorerst 289 nm, dann zur Bestimmung der Verunreinigungen 321,5 nm eingestellt.

Die geeichten 1 bzw. 5 cm *Quarzküvetten* werden im Küvettenhalter so eingeordnet, daß vorerst die Küvette mit der Vergleichssubstanz (Luft = 100 %) und anschließend 2 Küvetten mit dem Meßgut eingereiht werden. (Doppelmessung).

Nach erfolgter Messung, die 3mal zu wiederholen ist, wird aus den erhaltenen Resultaten das Mittel errechnet und daraus der Kampfer bestimmt.

2.5 *Anwendungen*

Viele Bewilligungsinhaber beziehen von ihrem Lieferanten reinen Sprit, wovon sie einen Teil mit Kampfer (1 ‰) versetzen lassen. Von der Mischung hat der Kontrollbeamte ein Muster an die AV zu schicken. Von den vielen Hundert Mustern wurden 32 wahllos herausgegriffen und gemessen. Das Resultat dieser Untersuchung steht in Tabelle 5.

Tabelle 5

Nr.	d cm	E_{289}	$E_{321,5}$	g/l	‰ (Gew.)
31	1	0,125	— 0,020	0,69	0,85
9	1	0,128	— 0,023	0,73	0,90
17	1	0,143	— 0,025	0,80	0,99
8	1	0,145	— 0,029	0,81	1,00
16	1	0,177	— 0,020	0,94	1,15
28	1	0,205	— 0,002	1,00	1,23
32	1	0,247	— 0,007	1,23	1,52
10	1	0,249	— 0,018	1,29	1,59
11	1	0,252	— 0,020	1,31	1,62
30	1	0,308	0,016	1,41	1,73
23	1	0,302	— 0,019	1,54	1,90
6	5	0,699	0,013	0,69	0,85
1	5	0,735	0,039	0,70	0,86
5	5	0,759	0,032	0,73	0,90
14	5	0,796	0,030	0,77	0,95
19	5	0,883	0,076	0,81	1,00
22	5	0,886	0,059	0,83	1,02
2	5	0,886	0,035	0,85	1,05
3	5	0,860	0,013	0,85	1,05
21	5	0,895	0,029	0,87	1,07
24	5	0,907	0,040	0,87	1,07
4	5	0,921	0,004	0,92	1,13
13	5	0,988	0,018	0,97	1,19
18	5	1,131	0,013	1,09	1,34
20	5	1,366	0,029	1,34	1,65
15	5	1,886	0,067	1,82	2,24
25	5	1,009	0,265	0,74	0,91
12	5	1,301	0,337	0,96	1,18
27	5	1,297	0,305	0,99	1,22
7	5	1,440	0,410	1,03	1,27
26	5	2,523	0,116	2,41	2,97
23	5	3,000	2,30	—	—

Zur Kontrolle obiger Resultate wurden einige Muster mit Extrafeinsprit 5mal verdünnt und gemessen. Die erhaltenen Werte, mit 5 multipliziert, sind in Tabelle 6 zusammengetragen.

Tabelle 6

Nr.	d cm	E_{289}	$E_{321,5}$	Resultat x 5 Gew. ‰	Direkte Messung (Tab. 5) ‰
14	5	0,128	— 0,033	0,99	0,95
19	5	0,143	— 0,021	1,05	1,00
21	5	0,146	— 0,032	1,10	1,07
20	5	0,247	— 0,029	1,70	1,65
15	5	0,386	0	2,34	2,24
12	5	0,297	0,092	1,27	1,18
7	5	0,297	0,67	1,42	1,27
23	5	1,167	0,418	4,6	—

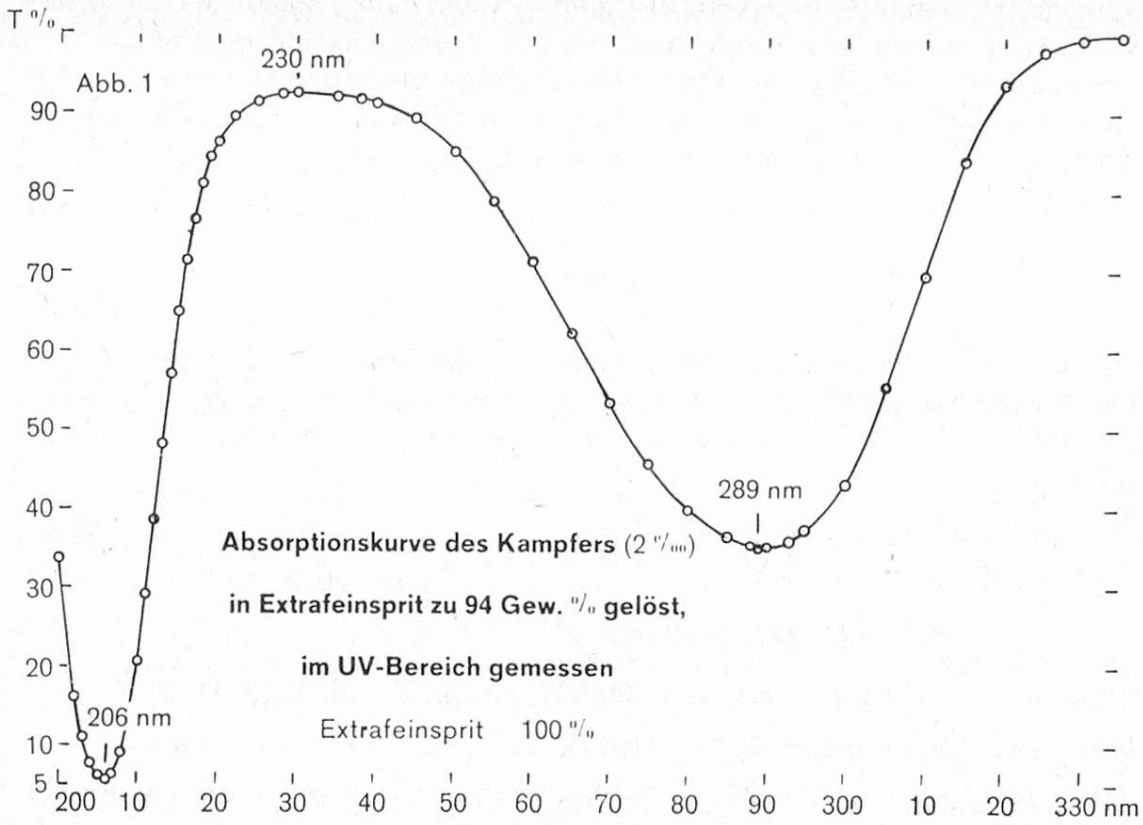
Aus den Tabellen 5 und 6 lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

Die Methode genügt unseren Anforderungen vollauf. Gegenüber der gaschromatographischen Methode hat sie den Vorteil, sehr rasch zu sein. Hingegen können gewisse absorbierende, meist unbekannte Spritverunreinigungen das Resultat fälschen. Dieser Nachteil wird durch die angebrachte Korrektur zum größten Teil aufgehoben. Die Verdünnung des Meßgutes mit Extrafeinsprit ergibt eine Erhöhung des Kampferwertes. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Extinktionswerte zwischen 0,1 und 0,8 zu liegen kommen, in einem Gebiet, wo der relative Fehler in der Bestimmung der Extinktion am kleinsten ist.

Bei größerem Kampfergehalt und da, wo das Lösungsmittel stark verunreinigt ist, empfiehlt es sich, das Meßgut vorgängig mit Extrafeinsprit zu verdünnen.

Die untersuchten Muster weisen ziemlich stark schwankende Kampfergehalte auf. Dies läßt u. a. auf ein ungenügendes Mischen der Kampfer-Sprit-Lösungen vor der Musterentnahme schließen. Die Muster, die zu wenig Kampfer aufweisen, bilden eine Minderheit.

Ebenso sind die Muster, die mit verunreinigtem Sprit hergestellt wurden, in der Minderheit. Sie fallen auf durch ihre starke Extinktion bei 321,5 nm. In diesen Fällen kann der gefundene Kampfergehalt bis zu 20 % zu hoch ausfallen. Diese Resultate behalten immerhin einen für unsere Belange noch genügenden Aussagewert.



Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wird eine spektrophotometrische Arbeitsmethode beschrieben, mit welcher es möglich ist, kleine Mengen Kampfer, gelöst in Spriten verschiedener Reinheitsgrade, zu bestimmen.

Für die Konzentrationsbestimmung des Kampfers in alkoholischer Lösung im UV-Wellenbereich wird eine Wellenlänge von 289 nm gewählt. Als Vergleichstyp wird an Stelle des reinen Alkohols Luft = 100 % eingesetzt. Der Kampfergehalt des Meßgutes wird gemäß der angegebenen Formel errechnet.

Die im Kampfer oder im Sprit enthaltenen absorbierenden und Kampfer vortäuschenden Verunreinigungen können bei 321,5 nm, wo 1 ‰ Kampfer kaum mehr absorbiert, gemessen werden. Sie werden in der Berechnung des Kampfers berücksichtigt.

Résumé

Le présent travail a pour objet la mise au point d'une méthode spectrophotométrique permettant de mesurer les petites quantités de camphre contenues dans des alcools de différents degrés de pureté.

Pour la détermination de la concentration du camphre en solution alcoolique dans l'UV, on a choisi la longueur d'onde de 289 nm comparée à l'air = 100 %. On a établi deux courbes d'étalonnage qui permettent de déterminer les quantités de camphre dans des couches de 1 ou 5 cm.

Les impuretés contenues soit dans le camphre, soit dans l'alcool, qui absorbent également la lumière à 289 nm, seront déterminées à une longeur d'onde où le camphre en petites quantités (1 ‰) n'absorbe pratiquement plus. Cette dernière sera de 321,5 nm.

La teneur effective en camphre est obtenue en déduisant la quantité d'impuretés en valeur camphre, de la quantité de camphre obtenue à 289 nm.

Summary

Description of a spectrophotometric method (wavelength = 289 nm) for the determination of camphor dissolved in alcohol of various grades of purity. This method permits the rapid control of the camphor content of alcohol to which 1 ‰ camphor has been added.

Literatur

1. *Deussen:* Arch. Pharmaz. **247**, 307 (1909).
2. *Jumeau:* Bull. d. Sciences pharmacol. **20**, 607; Chem. Ztrlbl. 1913, II. 2174.
3. *Füller:* Journ. Engin. Chem. **3**, 791, (1912).
4. *Lauren* und *Idman* (siehe auch *Gori)*: Ann. Chim. analyt. Appl. **15**, 283 Chem. Ztrlbl. 1925, I, 2329.
5. *Ulmann:* Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage, Bd. 3, 60.
   Deutsches Arzneibuch 6. Auflage 1926.
   Ph. H. V.
   Löwe Fritz: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners; 3. Auflage 1939.
6. *Wratschko F. Z.:* Allg. Oesterr. Apothekerverein 1941 und 1930 sowie Z. angew. Chem. 41, 1122 (1928).
   G. Wetselaar, Dissertation (Amsterdam 1927).
7. *Weber E.:* Refraktometrische Bestimmung des Spiritus camphoratus. Apoth.-Ztg. 1925 Nr. 36.
8. *Rosenthaler L.:* Pharm. Acta Helvetiae 32, 433—441 (1957).
9. *Newburger S. H., Hall M. A.* und *Jones J. H.:* Campher-Bestimmung in Nagellacken. Zeitschrift für analytische Chemie 167. 452 (1959).
10. *Wanger O.:* Spektrophotometrische Messung des Lichtdurchlässigkeitsgrades bei reinen und verunreinigten Spriten im ultravioletten Wellenbereich. Diese Mitt., 54, 496—514 (1963).
11. *Kortum Gustav:* Kolorimetrie und Spektralphotometrie und deren Anwendung. Springer Verlag Berlin 1948.