

Die spektrophotometrische Bestimmung des Aethylalkohols in Spriten und Branntweinen

Autor(en): **Wanger, O.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **60 (1969)**

Heft 4

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982495>

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.

Die spektrophotometrische Bestimmung des Aethylalkohols in Spriten und Branntweinen

O. Wanger

(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung)

1. Einleitung

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes einer Mischung von Wasser und Alkohol ist Aufgabe der Alkoholometrie. Diese Bestimmung kann sowohl mit chemischen, als auch mit physikalischen Methoden durchgeführt werden.

Die hauptsächlich angewandte chemische Methode besteht in der Oxydation des Alkohols mit Chromsäure oder mit KMnO_4 (1), (2).

Diese Methoden eignen sich nur für sehr niedrigprozentige Alkohollösungen, so Alkohol im Blut, in Körperorganen usw. und sollen bei der Bestimmung einen Höchstfehler von 5 % ergeben.

Zur Bestimmung ganz kleiner Mengen (mindestens 0,05 g), wird der Aethylalkohol quantitativ abdestilliert und in Aethyljodid verwandelt, das dann in Silberjodid übergeführt wird. Der Fehler dieser Methode soll 0,5 bis 1,0 % betragen (3).

Beliebter sind zur Bestimmung wässriger alkoholischer Lösungen die physikalischen Bestimmungsverfahren, da sie in der Regel einfacher, weniger zeitraubend sind und trotzdem sehr genaue Resultate liefern.

Am häufigsten erfolgt die Bestimmung durch Ermittlung der Dichte.

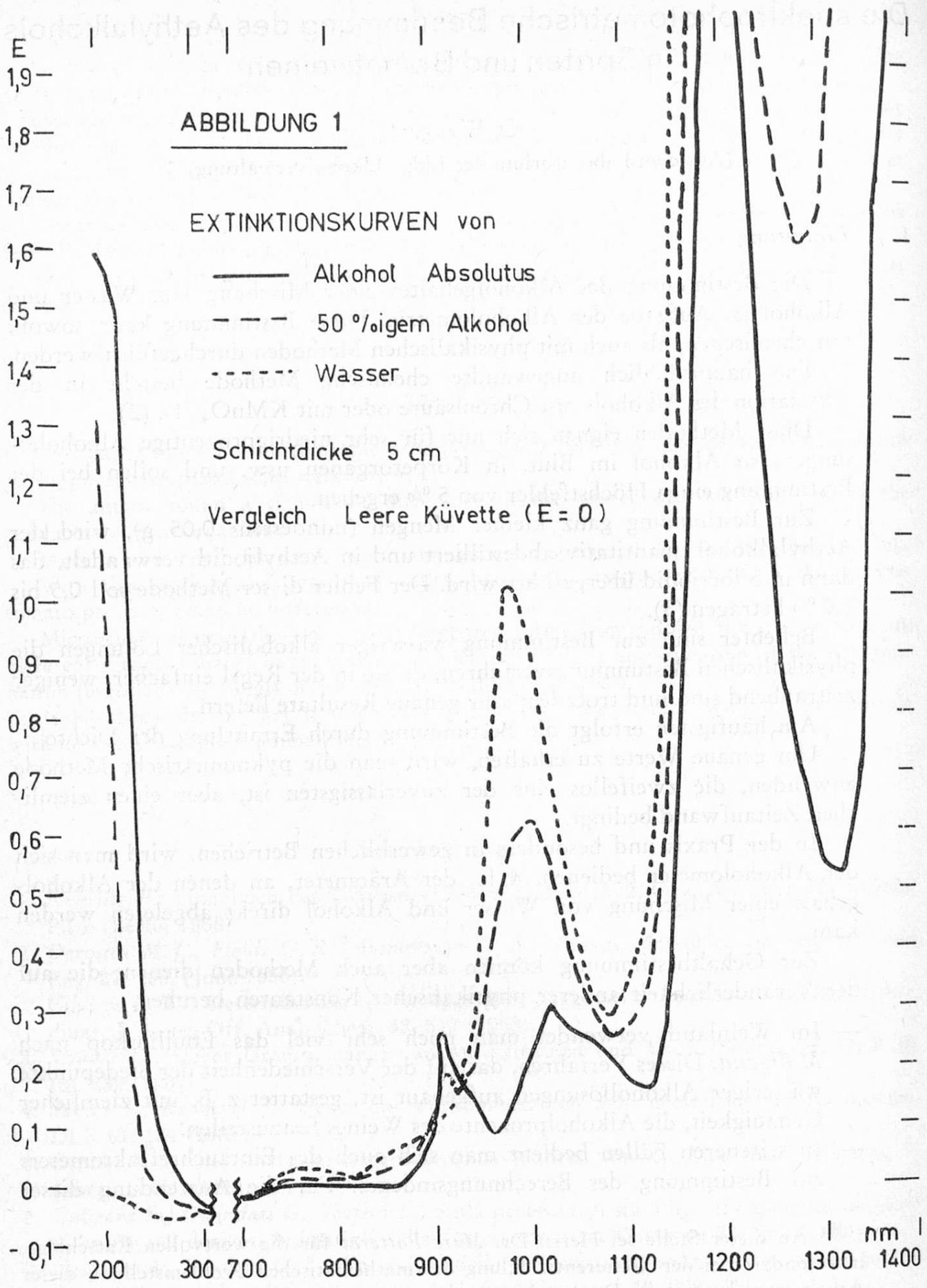
Um genaue Werte zu erhalten, wird man die pyknometrische Methode anwenden, die zweifellos eine der zuverlässigsten ist, aber einen ziemlichen Zeitaufwand bedingt.

In der Praxis und besonders in gewerblichen Betrieben, wird man sich der Alkoholometer bedienen, d. h., der Aräometer, an denen der Alkoholgehalt einer Mischung von Wasser und Alkohol direkt abgelesen werden kann.

Zur Gehaltbestimmung können aber auch Methoden dienen, die auf der Veränderlichkeit anderer physikalischer Konstanten beruhen.

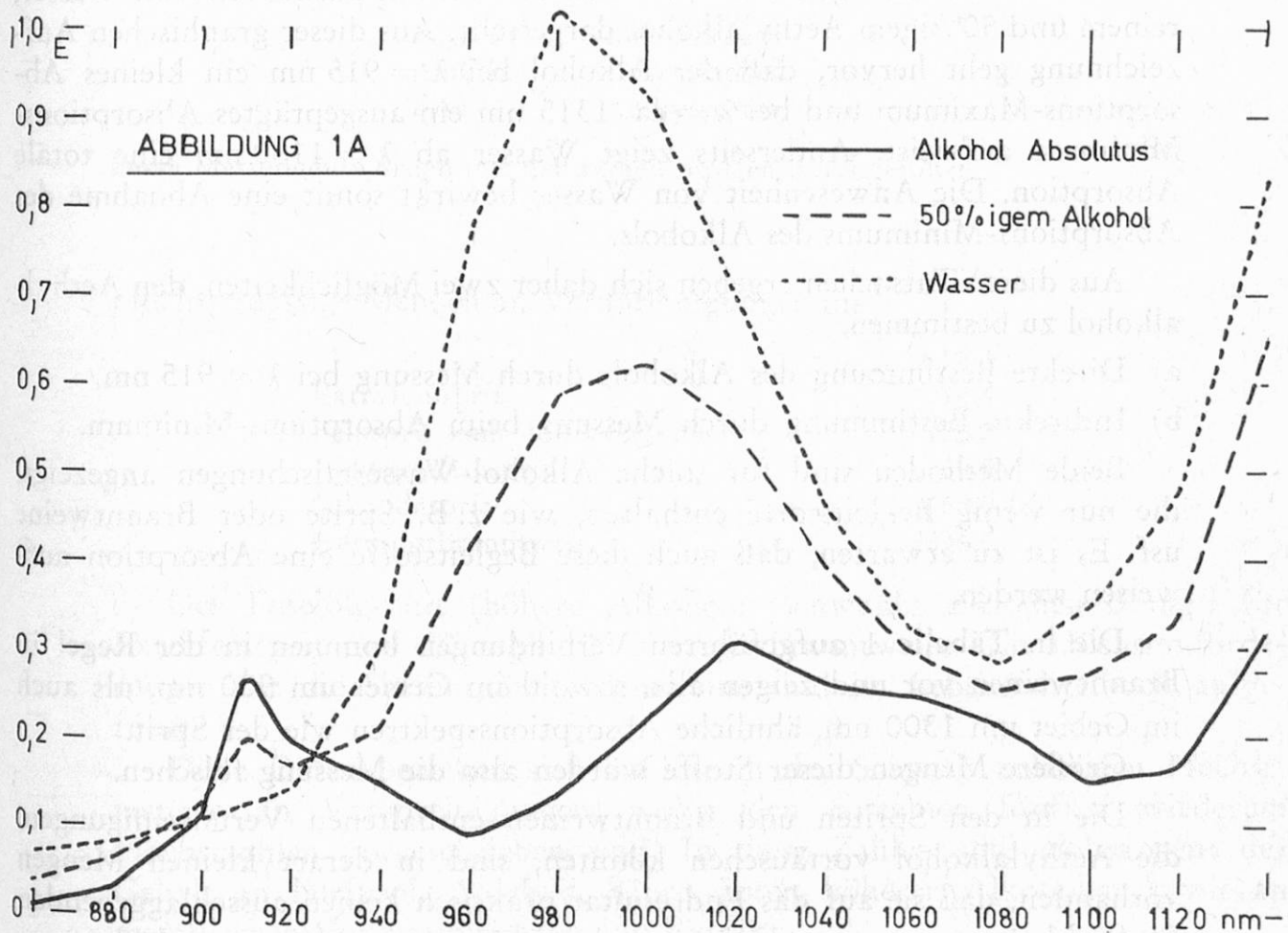
- Im Weinland verwendet man noch sehr viel das Ebullioskop nach *Maligand*. Dieses Verfahren, das auf der Verschiedenheit der Siedepunkte wässriger Alkohollösungen aufgebaut ist, gestattet z. B. mit ziemlicher Genauigkeit, die Alkoholprocente des Weines festzustellen.
- In selteneren Fällen bedient man sich auch des Eintauchrefraktometers zur Bestimmung des Berechnungsindex. Für die Anwendung dieser

* An dieser Stelle sei Herrn Dr. *Marc Potterat* für die wertvollen Ratschläge, insbesondere bei der Weiterentwicklung der mathematischen Problemstellung dieser Arbeit, ganz besonderer Dank ausgesprochen.



Methode aber spricht die große Genauigkeit des Verfahrens mit einer Fehlergrenze von 0,1 Vol.‰ (4).

- Die Dilatometrie ermittelt den Ausdehnungskoeffizienten, das Stalagnometer gibt die Kapillaritätskonstante gemessen durch die Tropfenzahl eines bekannten Volumens, ein Maß für die Stärke des Alkohols (5).
- Auch die Bestimmung der Steighöhe in einem Kapillarrohr hat Anwendung gefunden (Liquometer) (6).
- Die Gaschromatographie liefert ebenfalls gute Resultate, ganz besonders da, wo der Aethylalkohol in Mischung mit anderen Alkoholen oder Lösungsmitteln vorliegt und mit anderen Methoden eine genaue Bestimmung schwierig oder sogar praktisch unmöglich wird.
- Abgesehen von den lichtbrechenden Eigenschaften, die schon erwähnt worden sind, sind noch andere optische Eigenheiten des Alkohols geprüft worden, insbesondere das Verhalten gegenüber monochromatischem Licht, was die ziemlich umfangreiche Literatur bezeugt.
- *J. de Oliviera* (7) beschreibt eine photometrische Methode zur Bestimmung von Wasser im Aethylalkohol durch Messung im mittleren Wellenbereich. Er geht dabei von der Erscheinung aus, daß die Löslichkeit von Kaliumdichromat in Aethylalkohol-Wassermischungen mit dem Was-



sergehalt zunimmt. Da sich die gelöste Menge Kaliumdichromat leicht photometrisch ermitteln läßt, kann auch der Wassergehalt bequem erfaßt werden.

Die Extinktion der mit Essigsäure angesäuerten und filtrierten Lösung wird bei $\lambda = 520$ nm gemessen.

Es scheint aber, daß außer dieser Methode bis zur Zeit kein brauchbares Verfahren beschrieben worden ist, mit welchem der Alkoholgehalt wässriger Mischungen auf spektrophotometrischem Wege quantitativ erfaßt werden kann.

Zweck dieser Arbeit ist es, zu prüfen, wieweit eine spektrophotometrische quantitative und reproduzierbare Bestimmungsmethode von Alkohol-Wassermischung realisierbar und in welchem Rahmen sie evtl. verwendbar ist.

2. *Experimenteller Teil*

2.1 *Wahl der Wellenlänge*

Es hat sich gezeigt, daß das nahe Infrarot für solche Bestimmungen ganz besonders geeignet ist (8).

In den Abbildungen 1 und 1a sind die Extinktionskurven von Wasser, reinem und 50%igem Aethylalkohol dargestellt. Aus dieser graphischen Aufzeichnung geht hervor, daß der Alkohol bei $\lambda = 915$ nm ein kleines Absorptions-Maximum und bei $\lambda = \text{ca. } 1315$ nm ein ausgeprägtes Absorptions-Minimum aufweist. Andererseits zeigt Wasser ab $\lambda = 1160$ nm eine totale Absorption. Die Anwesenheit von Wasser bewirkt somit eine Abnahme des Absorptions-Minimums des Alkohols.

Aus diesen Tatsachen ergeben sich daher zwei Möglichkeiten, den Aethylalkohol zu bestimmen.

- a) Direkte Bestimmung des Alkohols durch Messung bei $\lambda = 915$ nm.
- b) Indirekte Bestimmung durch Messung beim Absorptions-Minimum.

Beide Methoden sind für solche Alkohol-Wassermischungen angezeigt, die nur wenig Begleitstoffe enthalten, wie z. B. Sprite oder Branntweine usf. Es ist zu erwarten, daß auch diese Begleitstoffe eine Absorption aufweisen werden.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen kommen in der Regel in Branntweinen vor und zeigen alle, sowohl im Gebiet um 900 nm, als auch im Gebiet um 1300 nm, ähnliche Absorptionsspektren wie der Sprit.

Größere Mengen dieser Stoffe würden also die Messung fälschen.

Die in den Spriten und Branntweinen enthaltenen Verunreinigungen, die Aethylalkohol vortäuschen könnten, sind in derart kleinen Mengen vorhanden, daß sie auf das Endresultat praktisch keinen ausschlaggebenden Einfluß haben.

Tabelle 1. E-Werte einiger Verbindungen, 900 und 1300 nm

| nm | MOH | 1-POH | 2-POH | 1-BuOH | 2-BuOH | 1-BuOH | Gär-AmOH | E Ac | EOH |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 900 | 0,108 | 0,055 | 0,068 | 0,046 | 0,082 | 0,054 | | 0,136 | 0,106 |
| 910 | — | — | — | — | — | — | 0,170 | 0,528 | 0,265 |
| 920 | 0,230 | 0,232 | 0,152 | 0,250 | 0,194 | 0,211 | 0,225 | 0,042 | 0,192 |
| 940 | 0,127 | 0,119 | 0,043 | 0,145 | 0,067 | 1,13 | 0,124 | | |
| 960 | | | | | | | | | |
| 1260 | 1,00 | | | | | | | 0,061 | |
| 1280 | 0,86 | | | | | | | 0,055 | |
| 1300 | 0,667 | 0,447 | 0,395 | 0,410 | 0,400 | 0,385 | 0,368 | 0,079 | 0,547 |
| 1320 | | 0,406 | 0,344 | 0,362 | 0,347 | 0,353 | 0,330 | | 0,529 |
| 1340 | | 0,500 | 0,410 | 0,436 | 0,436 | 0,435 | 0,405 | | 0,700 |

Es bedeuten:

| | |
|------|---------------|
| MOH | Methylalkohol |
| EOH | Aethylalkohol |
| POH | Propylalkohol |
| BuOH | Butylalkohol |
| AmOH | Amylalkohol |
| EAc | Aethylacetat |

Diese Messungen wurden mit den reinen Stoffen durchgeführt.

Höchstzulässige Mengen an Verunreinigungen im

| | g/100 l |
|------------------------------|---------|
| Extrafeinsprit | 14,4 |
| Feinsprit zum Trinkverbrauch | 32,0 |
| Industriefeinsprit | 69,8 |
| Sekundasprit | 655,0 |
| Kernobstbranntwein | 2036,0 |

Der Fuselölgehalt (höhere Alkohole) schwankt zwischen 0 mg/l für Extrafeinsprit und 20 mg/l für Kernobstbranntwein. Die Höchstanforderungen für die Spezialitätenbranntweine sind im Lebensmittelbuch aufgeführt.

Diese Daten beziehen sich auf die in der Schweiz zulässigen Höchstmengen an Verunreinigungen, wobei den einzelnen Stoffen wiederum Höchstzahlen vorgeschrieben sind. In diese Zahlen sind einbezogen: der Gehalt an Furfurol, Aldehyd, Säure, Ester, höheren Alkoholen, sowie an metallischen Verunreinigungen und Extrakt.

2.2 Direkte Bestimmung des Äthylalkohols

Diese erfolgt durch Messung der Extinktion von Alkohol-Wassermischungen bei λ 915 nm und 5 cm Schichtdicke, wobei als Referenz Wasser verwendet wird. Die Verwendung von Wasser als Referenz ist deshalb besonders geeignet, weil es in diesem Meßbereich ebenfalls eine bestimmte Absorption aufweist.

Zur Herstellung der Eichkurve wurden durch Wägung genau eingestellte Modell-Lösungen verwendet.

Die Beziehung zwischen Vol.% und Extinktion ist, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, linear. Die Gerade geht durch den Nullpunkt. Der Alkoholgehalt kann demnach wie folgt berechnet werden:

$$\text{Vol.}\% = \frac{E_{915}}{0,001337} = E_{915} \cdot 747,94$$

Tabelle 2

| Meßwerte | | | | | | Durchschnitte | | Effektiver Alkoholgehalt Vol.% |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|--------------------|-------|-----------------------------------|
| 1. Serie | | 2. Serie | | 3. Serie | | | | |
| E_{915} | Vol.% | E_{915} | Vol.% | E_{915} | Vol.% | E_{915} | Vol.% | |
| 0,132 | 98,7 | 0,135 | 101 | 0,134 | 100,2 | 0,1337 | 99,9 | 99,9 |
| 0,127 | 95,0 | 0,130 | 97,2 | 0,128 | 95,7 | 0,128 ₃ | 96,0 | 96,04 |
| 0,110 | 82,3 | 0,111 | 83,0 | 0,107 | 80,0 | 0,109 ₃ | 81,8 | 80,8 |
| 0,099 | 74,0 | 0,099 | 74,0 | 0,098 | 73,3 | 0,098 ₇ | 73,8 | 74,94 |
| 0,096 | 71,8 | 0,090 | 67,3 | 0,089 | 66,6 | 0,091 ₇ | 68,6 | 68,89 |
| 0,083 | 62,1 | 0,085 | 63,6 | 0,084 | 62,8 | 0,084 | 62,8 | 64,21 |
| 0,069 | 51,6 | 0,069 | 51,6 | 0,065 | 48,6 | 0,067 ₇ | 50,6 | 49,90 |
| 0,051 | 38,1 | 0,053 | 39,6 | 0,053 | 39,6 | 0,052 ₇ | 39,1 | 41,61 |
| 0,048 | 35,9 | 0,046 | 34,4 | 0,045 | 33,7 | 0,046 ₅ | 34,6 | 35,70 |
| 0,029 | 21,7 | 0,034 | 25,4 | 0,030 | 22,4 | 0,031 | 23,2 | 25,07 |
| 0,020 | 15,0 | 0,022 | 16,4 | 0,022 | 16,4 | 0,021 ₃ | 15,9 | 14,28 |
| 0,012 | 9,0 | 0,008 | 6,0 | 0,008 | 6,0 | 0,009 ₃ | 7,0 | 4,01 |

Für den gesamten Meßbereich von 0 bis 100 Vol.% stehen 0,134 Skalenteile zur Verfügung. Im besten Falle lassen sich noch 0,001 Skalenteile unterscheiden. Im günstigen Extinktionsbereich würde also eine Genauigkeit von ca. ± 1 Vol.% zu erwarten sein. Da aber die Messung in einem ungünstigen Bereich erfolgen muß, ist die Streuung viel größer und kann bis

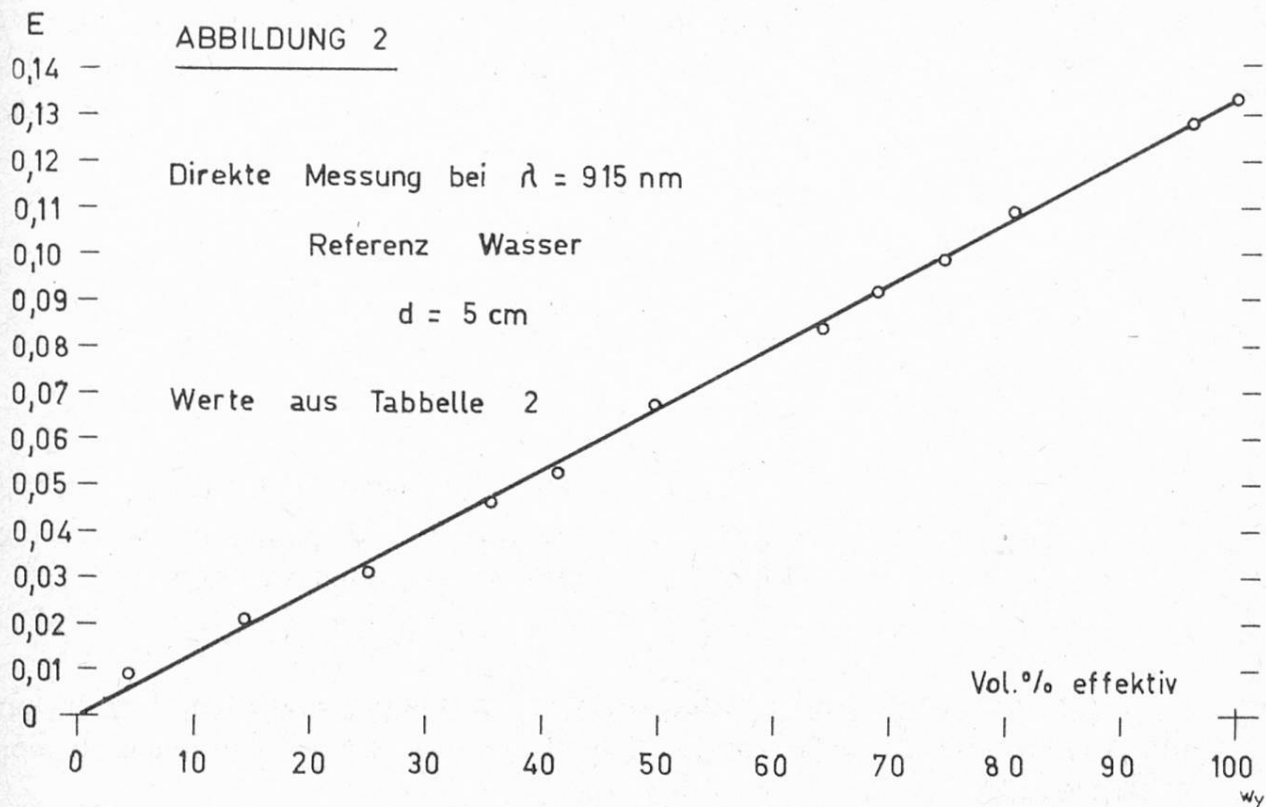


Abbildung 2 zeigt den Verlauf der Eichgeraden (Werte aus der Tabelle 2)

zu $\pm 3 \text{ Vol.}\%$ betragen. Diese Methode hat demnach nur orientierenden Charakter, was aber in gewissen Fällen auch wertvoll sein kann, ganz besonders für die später noch zu besprechende indirekte Bestimmungsmethode.

2.2.1 Ausführung

- Wellenlänge $\lambda = 915 \text{ nm}$ einstellen.
- Die mit destilliertem Wasser gefüllte Küvette in den Strahlengang bringen.
- Apparatur auf $E = \infty$ (Strahlengang unterbrechen) und $E = 0$ (Strahlengang offen) einstellen.
- Messung vornehmen.

2.2.2 Berechnung

$$\text{Vol.}\% = \frac{E_{915}}{0,001337} = E_{915} \cdot 747,94$$

2.3 Indirekte Alkoholbestimmung

Diese Art der Messung beruht auf der genauen Ermittlung des Wassergehaltes in Aethylalkohol-Wassermischungen, wobei dann auf den effektiven

Alkoholgehalt geschlossen werden kann. Es hat sich gezeigt, daß im Wellenlängengebiet von 1270 bis 1320 der Alkohol ein sehr deutliches Absorptions-Minimum aufweist, während das Wasser das Licht total absorbiert. Je mehr Wasser demnach im Meßgut vorhanden ist, umso mehr wird dieses absorbieren. Die Messung von Testlösungen ergibt die in Tabelle 3 aufgeführten Zahlen.

Tabelle 3

| Alkoholgehalt der Testlösung Vol.‰ | E |
|--|-------|
| 99,9 | 0 |
| 75,1 | 0,691 |
| 50,0 | 1,38 |
| 25 | > 2,0 |

Bedingungen

$$\lambda = 1310 \text{ nm}$$

$$d = 5 \text{ cm}$$

Der Test 99,9 Vol.‰ wird auf $E = 0$ eingestellt. Anschließend werden die anderen Lösungen gemessen.

Auch hier liegen die Extinktionswerte auf einer Geraden. Leider kann die Anwendung dieser Methode *tel quel* aus folgenden Gründen nicht empfohlen werden:

- a) Die Genauigkeit der Messung sinkt sehr rasch, sobald der Extinktionswert 1,0 überschritten hat.
- b) Das Absorptions-Minimum des Aethylalkohols wandert mit zunehmendem Wassergehalt von ca. $\lambda = 1315 \text{ nm}$ für reinen Alkohol nach ca. $\lambda = 1275 \text{ nm}$ für 25 vol.‰igen Alkohol.

Um eine hinreichende Genauigkeit der Resultate zu erzielen, muß demnach die Verschiebung des Absorptions-Minimums berücksichtigt werden und die gemessene Extinktion den Wert 1,0 nicht übersteigen. Dies kann wie folgt erreicht werden:

- a) Durch Unterteilung des gesamten Bereiches in mehrere Meßbereiche, so z. B. von ca. 100 bis ca. 75 Vol.‰, dann von ca. 75 bis ca. 50, ferner von ca. 50 bis ca. 25 und schließlich von ca. 25 bis 0 Vol.‰.
- b) Durch Verwendung als Typlösungen von genau eingestellten Alkohol-Wassermischungen.
- c) Durch Festlegung einer bestimmten Wellenlänge für jeden Meßbereich, wobei als solche diejenige des Absorptions-Minimums der stärksten Typlösung des jeweiligen Meßbereiches angenommen wird.
- d) Durch Einstellung für jeden Meßbereich der stärksten Typlösung auf $E = 0$ oder auf $E = 0,200$.

Nach diesem Prinzip wurden 12 durch genaue Wägung hergestellte Typlösungen verschiedenen Alkoholgehaltes durchgemessen. Die Resultate sind in Tabelle 4 aufgeführt und in Abbildung 3 dargestellt. Für jeden der 4 Meßbereiche liegen die Zahlen auf einer Geraden.

Tabelle 4

| Meßwerte | | | | | | Durchschnitte | | Effektiver Alkoholgehalt | $F_x = \frac{A_h - A_t}{E_t - E_h} =$ |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|--------------------|-------|--------------------------|---------------------------------------|
| 1. Serie | | 2. Serie | | 3. Serie | | | | | |
| E | Vol.‰ | E | Vol.‰ | E | Vol.‰ | E | Vol.‰ | Vol.‰ | |
| 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 99,9 | } 35,77 |
| 0,112 | 95,9 | 0,112 | 95,9 | 0,110 | 95,96 | 0,111 ₃ | 95,92 | 96,04 | |
| 0,541 | 80,56 | 0,538 | 80,66 | 0,536 | 80,72 | 0,538 ₃ | 80,64 | 80,84 | |
| 0,699 | 74,89 | 0,697 | 74,96 | 0,697 | 74,96 | 0,697 ₇ | 74,94 | 74,94 | |
| | | | | | | | | | |
| 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 74,94 | } 48,46 |
| 0,128 | 68,74 | 0,125 | 68,88 | 0,131 | 68,59 | 0,128 | 68,74 | 68,89 | |
| 0,221 | 64,23 | 0,221 | 64,23 | 0,220 | 64,28 | 0,220 ₇ | 64,25 | 64,21 | |
| 0,523 | 49,60 | 0,516 | 49,93 | 0,516 | 49,93 | 0,518 ₃ | 49,82 | 49,90 | |
| | | | | | | | | | |
| 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 49,90 | } 55,62 |
| 0,150 | 41,56 | 0,155 | 41,28 | 0,153 | 41,39 | 0,152 ₇ | 41,41 | 41,61 | |
| 0,258 | 35,55 | 0,266 | 35,11 | 0,266 | 35,11 | 0,263 ₃ | 35,26 | 35,20 | |
| 0,450 | 24,87 | 0,450 | 24,87 | 0,444 | 25,21 | 0,448 | 24,98 | 25,07 | |
| | | | | | | | | | |
| 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 25,07 | } 71,57 |
| 0,152 | 14,19 | 0,151 | 14,27 | 0,156 | 13,91 | 0,153 | 14,12 | 14,28 | |
| 0,292 | 4,07 | 0,284 | 4,74 | 0,291 | 4,24 | 0,289 | 4,39 | 4,01 | |
| 0,350 | 0,02 | 0,350 | 0,02 | 0,351 | 0 | 0,350 ₃ | 0 | 0 | |
| | | | | | | | | | |

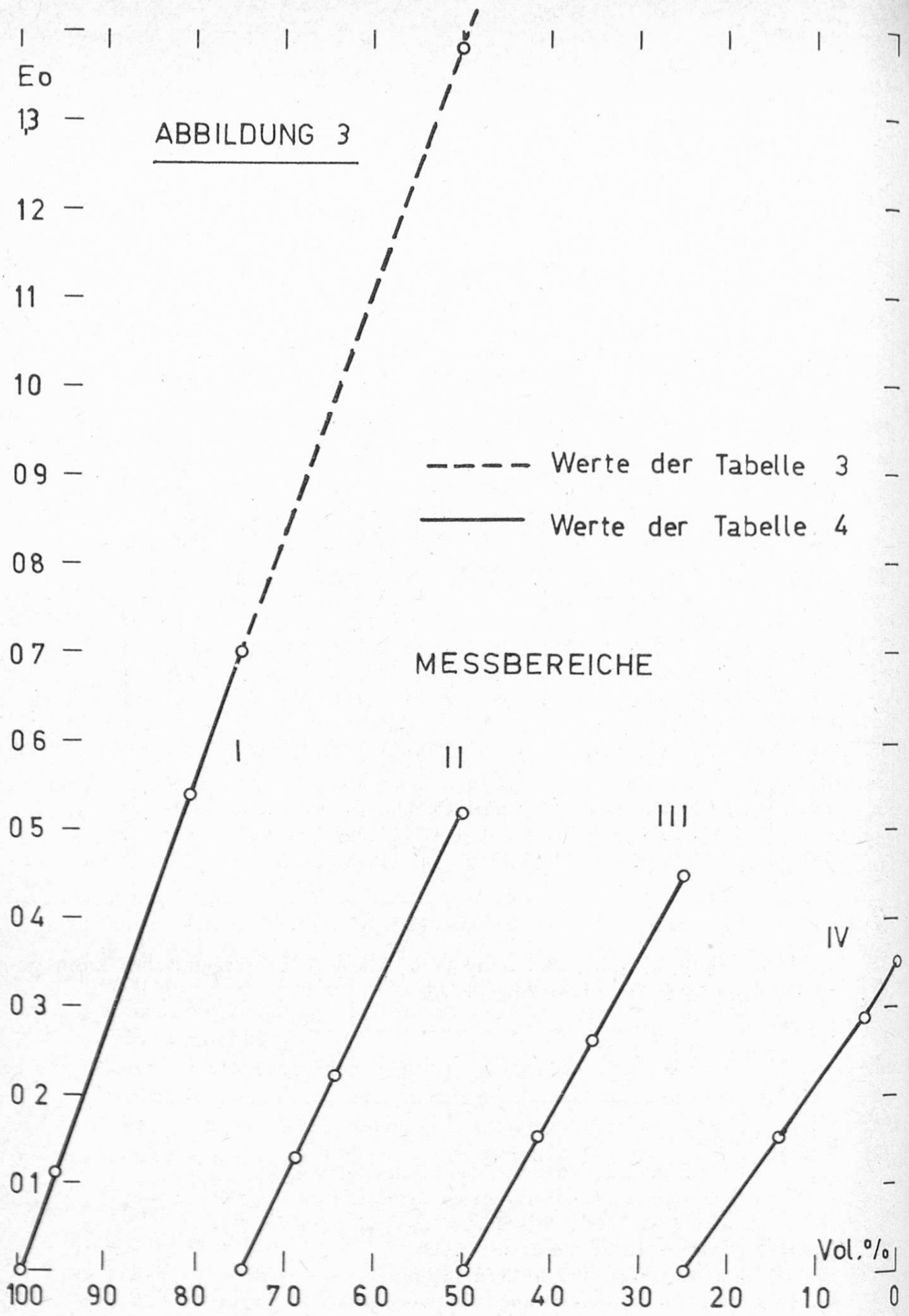
Der Alkoholgehalt eines beliebigen Alkohol-Wassergemisches kann gemäß folgender Formel berechnet werden:

1)

$$A_x = A_h - \left([E_x - E_h] \cdot \frac{A_h - A_t}{E_t - E_h} \right)$$

Dabei bedeuten

- A_x = Alkoholgehalt der zu messenden Lösung (in Vol.‰)
- A_h = Alkoholgehalt der höhergradigen Typlösung (in Vol.‰)
- A_t = Alkoholgehalt der tiefergradigen Typlösung (in Vol.‰)
- E_x = Extinktion der zu messenden Lösung
- E_h = Extinktion der höhergradigen Typlösung
- E_t = Extinktion der tiefergradigen Typlösung



Setzt man $E_h = 0$ durch Einstellung der höhergradigen Lösung, so erhält man folgende vereinfachte Gleichung:

1a)

$$A_x = A_h - \left(E_x \cdot \frac{A_h - A_t}{E_t} \right)$$

Berechnungsbeispiele

a) *Direkte Bestimmungsmethode*

$$E_{915} = 0,6425, \text{ Faktor} = 747,94$$

$$\text{Vol.}\% = \frac{E_{915}}{0,001337} = E_{915} \cdot 747,94$$

$$\text{Vol.}\% = 0,6425 \cdot 747,94 = 48,03 \text{ Vol.}\%$$

b) *Indirekte Bestimmungsmethode (nach Formel 1a, $E_h = 0$)*

$$E_x = 0,5383, A_h = 99,9 \text{ Vol.}\%, A_t = 74,94 \text{ Vol.}\%$$

$$A_x = A_h - \left(E_x \cdot \frac{A_h - A_t}{E_t} \right)$$

$$A_x = 99,9 - \left(0,5383 \cdot \frac{24,96}{0,6977} \right) = 80,64 \text{ Vol.}\%$$

(nach Formel 1)

$$A_h = 96,04 \text{ Vol.}\%, A_t = 74,94 \text{ Vol.}\%, E_x = 0,5383$$

$$A_x = A_h - \left([E_x - E_h] \cdot \frac{A_h - A_t}{E_t - E_h} \right)$$

$$A_x = 96,04 - \left(0,4270 \cdot \frac{21,10}{0,5864} \right) = 80,68 \text{ Vol.}\%$$

Die Zahlen E_h und E_t wurden der Tabelle 4 entnommen.

Aus den vorhergehenden Ausführungen und Berechnungsbeispielen geht hervor, daß Typlösungen von 100,0, 75,0, 50,0, und 25,0 Vol.% nicht unbedingt erforderlich sind, sondern daß es genügt, den Alkoholgehalt der Typlösungen sehr genau zu kennen.

Für die Praxis haben sich Meßbereiche von ungefähr 25 Vol.% als geeignet erwiesen. Für den ganzen Bereich (0—100 Vol.%) beträgt die Standardabweichung $s = \pm 0,18 \text{ Vol.}\%$ und für den Vertrauensbereich $\Delta \bar{x} = \pm 0,23 \text{ Vol.}\%$. In Tabelle 5 sind weitere Resultate aus Messungen von durch Wägung genau hergestellten Modell-Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 5

| Nr. | Alkohol zu 99,8 Gew.‰ g | Wasser g | Alkohol- gehalt des Gemisches Vol.‰ | Meß- bereich | E_x | Alkohol- gehalt gemessen Vol.‰ | Differenz Vol.‰ |
|-----|-------------------------------|-------------|--|-----------------|-------|---|--------------------|
| 1 | 94,1000 | 5,9000 | 96,04 | I | 0,107 | 96,07 | + 0,03 |
| 2 | 20,6219 | 7,2456 | 80,28 | I | 0,548 | 80,29 | + 0,01 |
| 3 | 22,3969 | 14,3536 | 68,47 | II | 0,135 | 68,40 | - 0,07 |
| 4 | 20,8739 | 16,1840 | 64,04 | II | 0,226 | 63,99 | - 0,05 |
| 5 | 19,4086 | 36,6916 | 41,30 | III | 0,157 | 41,17 | - 0,13 |
| 6 | 10,9181 | 26,7556 | 34,93 | III | 0,268 | 34,99 | + 0,06 |
| 7 | 4,2248 | 33,2265 | 13,93 | IV | 0,156 | 13,91 | - 0,02 |
| 8 | 1,3667 | 29,3744 | 5,54 | IV | 0,275 | 5,39 | - 0,15 |

Es hat sich gezeigt, daß die Genauigkeit der Meßwerte da, wo die gewünschten Resultate in engen Fehlergrenzen gehalten werden müssen, noch gesteigert werden kann. Dieses Ziel kann durch Verkleinerung des Meßbereiches erreicht werden.

Ganz besonders geeignet ist die Anwendung dieses Verfahrens für genaue Bestimmungen beim absoluten Alkohol, wo ein Meßbereich von nur 1 Vol.‰ eingesetzt wird.

In Tabelle 6 sind die durch Messung von genau eingestellten Lösungen erhaltenen Resultate aufgeführt. Zur Berechnung wurde Formel 1 herangezogen. Als Typlösungen dienten die Lösungen 1 und 6.

Tabelle 6

| Nr. | Eingestellter Alkoholgehalt Vol.‰ | E_x | Alkoholgehalt gemessen Vol.‰ | Differenz Vol.‰ |
|-----|---|-------|------------------------------------|--------------------|
| 1 | 99,87 | 0,015 | — | — |
| 2 | 99,75 | 0,020 | 99,77 | + 0,02 |
| 3 | 99,71 | 0,024 | 99,69 | - 0,02 |
| 4 | 99,60 | 0,028 | 99,61 | + 0,01 |
| 5 | 99,50 | 0,032 | 99,52 | + 0,02 |
| 6 | 99,38 | 0,039 | — | — |

Einfluß der Temperatur

Bei der spektrophotometrischen Messung hat die Temperatur bei weitem nicht den Einfluß, den sie bei anderen Meßverfahren hat (Aräometrie und

Pyknometrie usf.). Immerhin ist darauf zu achten, daß Vergleichslösungen und Meßgut annähernd die gleiche Temperatur aufweisen.

2.3.1 Ausführung

Reagenzien: Typlösungen von ungefähr 100, 99, 75, 50 und 25 Vol.%, deren Aethylalkoholgehalt genau bekannt ist. Je nach Problemstellung können andere Meßbereiche festgelegt werden. Der Alkoholgehalt kann aber auch anhand der entsprechenden Tabelle in Gew.% ausgedrückt werden.

Apparatur: Spektrophotometer,
Glasküvetten, Schichtdicke 5 cm

Meßvorgang

- Küvette 1 mit der hochgrädigen Typlösung füllen.
- Küvette 2 mit der niedergrädigen Typlösung füllen.
- Küvetten 3 und 4 mit der zu messenden Lösung füllen.
- Folgende Wellenlängen einstellen:

| | |
|------------|--------------------------------|
| Meßbereich | I: ca. 1315 nm (100—75 Vol.%) |
| | II: ca. 1300 nm (75—50 Vol.%) |
| | III: ca. 1290 nm (50—25 Vol.%) |
| | IV: ca. 1280 nm (25— 0 Vol.%) |

- Küvette 1 in Strahlengang bringen
- E_h auf ca. 0 bringen
- Extinktions-Minimum durch geringes Verändern der Wellenlängeneinstellung suchen und einstellen
- E_h genau auf 0 oder 0,200 einstellen unter Kontrolle des 0-Punktes (Dunkelheit, $E = \infty$)
- Küvetten 2, 3 und 4 dreimal durchmessen; der Durchschnitt davon ist der eigentliche Meßwert.

Berechnung

Gemäß Formel 1 oder 1a.

3. Anwendungen

3.1 Alkoholbestimmung in Branntweinen

Bis auf einige wenige Ausnahmen enthalten Branntweine außer Wasser mehr oder weniger große Mengen von Nebenstoffen, die vielfach für die Art des Branntweins charakteristisch sind. Sobald diese in größeren Mengen vorhanden sind, können sie die Alkoholbestimmung stören, ganz besonders dann, wenn sie in den gleichen Wellenlängen absorbieren, in denen die

Tabelle 7

| Nr. | Alkohol-Gehalt (Aräometrisch bestimmt) Vol.‰ | Ohne C-Behandlung | | | | Mit C-Behandlung | | | |
|-----|--|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | | Direkte Messung | | Indirekte Messung | | Direkte Messung | | Indirekte Messung | |
| | | Vol.‰ | Differenz Vol.‰ | Vol.‰ | Differenz Vol.‰ | Vol.‰ | Differenz Vol.‰ | Vol.‰ | Differenz Vol.‰ |
| 1 | 72,4 | 78,7 | + 6,3 | 72,5 | + 0,1 | 66,9 | - 5,5 | 71,9 | - 0,5 |
| 2 | 72,4 | 68,5 | - 3,9 | 72,5 | + 0,1 | 71,4 | - 1,0 | 72,6 | + 0,2 |
| 3 | 72,4 | 72,5 | + 0,1 | 72,4 | 0 | 70,4 | - 2,0 | 72,7 | + 0,3 |
| 4 | 72,4 | 72,3 | - 0,1 | 72,6 | + 0,1 | 65,5 | - 6,9 | 72,7 | + 0,3 |
| 5 | 72,4 | 69,4 | - 3,0 | 72,4 | 0 | 64,7 | - 7,7 | 72,5 | + 0,1 |
| 6 | 72,4 | 77,5 | + 5,1 | 72,3 | - 0,1 | 65,8 | - 6,6 | 72,4 | 0 |
| 7 | 72,4 | 75,1 | + 2,7 | 72,5 | + 0,1 | 68,8 | - 3,6 | 72,6 | + 0,2 |
| 8 | 72,4 | 69,1 | - 3,3 | 72,1 | - 0,3 | 76,4 | + 4,0 | 72,3 | - 0,1 |
| 9 | 72,4 | 67,1 | - 5,3 | 72,6 | + 0,2 | 67,8 | - 4,6 | 72,7 | + 0,3 |
| 10 | 72,5 | 64,7 | - 7,8 | 72,4 | - 0,1 | 65,3 | - 7,2 | 72,7 | + 0,2 |
| 11 | 72,6 | 73,6 | + 1,0 | 72,6 | 0 | 68,0 | - 4,6 | 72,5 | - 0,1 |
| 12 | 53,8 | 52,1 | - 1,7 | 54,0 | + 0,2 | 49,4 | - 4,4 | 53,7 | - 0,1 |
| 13 | 70,5 | 81,2 | +10,7 | 70,4 | - 0,1 | 64,1 | - 6,4 | 70,4 | - 0,1 |
| 14 | 64,4 | 66,3 | + 1,9 | 63,3 | - 1,1 | 54,3 | -10,1 | 62,8 | - 1,6 |
| 15 | 64,4 | 78,5 | +14,1 | 64,4 | 0 | 57,7 | - 6,7 | 64,6 | + 0,2 |
| 16 | 62,0 | 60,9 | - 1,1 | 62,1 | + 0,1 | 56,9 | - 5,1 | 62,2 | + 0,2 |
| 17 | 73,9 | 77,8 | + 3,9 | 74,2 | + 0,3 | 71,0 | - 2,9 | 74,5 | + 0,6 |
| 18 | 66,1 | 64,3 | - 1,8 | 66,0 | - 0,1 | 61,5 | - 4,6 | 66,2 | + 0,1 |
| 19 | 69,7 | 74,1 | + 4,4 | 69,8 | + 0,1 | 64,8 | - 4,9 | 70,0 | + 0,3 |
| 20 | 58,7 | 90,4 | +31,7 | 58,7 | 0 | 62,2 | + 3,5 | 58,9 | + 0,2 |

Messung vorgenommen wird. Zudem sind viele Branntweine gefärbt und können sogar eine leichte Trübung aufweisen.

Da sowohl die Färbung, als auch die Trübung mit Aktivkohle entfernt werden kann, wurde zur genaueren Abklärung des Einflusses der Aktivkohlen-Behandlung auf das Meßresultat eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei welchen die zu untersuchenden Branntweine vor und nach der Behandlung mit Aktivkohle gemessen wurden. Die Resultate sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Die direkte Aethylalkohol-Bestimmungsmethode, die lediglich zur Ermittlung des Meßbereiches angewandt wurde, zeigt sowohl vor, als auch

nach der Kohlenbehandlung eine große Streuung. Diese wird durch die im Branntwein enthaltenen Verunreinigungen ziemlich stark beeinflusst.

Der Vertrauensbereich beträgt vor der Kohlenbehandlung $\pm 3,4$ Vol.‰ und nach derselben $\pm 2,7$ Vol.‰. Dagegen werden bei der indirekten Bestimmung gute Resultate erzielt. Vor der Kohlenbehandlung beträgt der Vertrauensbereich $\pm 0,12$ Vol.‰, und nach derselben $\pm 0,21$ Vol.‰ (auf die Branntweine 1—10 berechnet). Diese Werte stimmen mit denjenigen, die bei reinen Spriten erhalten wurden, gut überein.

Die Kohlenbehandlung bringt in der Regel keine Verbesserung, sofern der Branntwein blank und farblos ist. Ist er aber trüb, so muß er auf jeden Fall filtriert werden, wobei die Kohlenbehandlung ihren Nutzen zeigt.

Es empfiehlt sich, Branntweine mit einem hohen Gehalt an Nebenprodukten oder Verunreinigungen vor der Alkoholbestimmung quantitativ zu destillieren.

3.2 *Alkoholbestimmung in pharmazeutischen, kosmetischen und technischen Produkten*

Solche Produkte enthalten meist nebst Alkohol und Wasser so viele andere Stoffe, daß eine vorangehende Destillation unumgänglich ist. Das gleiche gilt auch für viele alkoholhaltige Lebensmittel, wie gewisse Liköre, Schokoladen, Likörpralinés usw.

Bei leichtflüssigen Produkten wird die Destillation so vorgenommen, wie beim Branntwein.

Man mißt genau 100,0 ml Flüssigkeit in einen 200 ml fassenden Rundkolben und gibt Siedesteine, evtl. einige Tropfen Antischaummittel und ca. 20 ml Wasser hinzu. Man destilliert langsam (2-Kugelaufsatz ist empfohlen), bis 80—90 ml des Destillates in den vorgelegten Meßkolben hinübergetrieben worden sind. Dann füllt man mit destilliertem Wasser auf 100,0 ml auf.

Bei dickflüssigen oder festen Produkten geht man in der Regel von 100,0 g Substanz aus und füllt das Destillat auf 100,0 g mit destilliertem Wasser auf. Dabei ist es klar, daß der Alkoholgehalt in Gew.‰ ausgedrückt werden muß. In gewissen Fällen (kleine Muster usw.) muß entweder von kleineren Mengen ausgegangen oder das Muster entsprechend genau verdünnt werden. In manchen Fällen ist das Destillat trübe (z. B. bei Wasserdampfdestillation von gewissen aetherischen Oelen usf.). Hier empfiehlt es sich, das Destillat, am besten mit Aktivkohle, zu klären. Auf dieser Basis wurden mehrere Produkte auf ihren Alkoholgehalt geprüft, und zwar nach der herkömmlichen, wie nach der neuen Methode. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

| Nr. | Alkohol- gehalt (aräo- me- trische Bestim- mung) Vol.‰ | Ohne C-Behandlung | | | | Mit C-Behandlung | | | |
|-----|---|--------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| | | Direkte Messung | | Indirekte Messung | | Direkte Messung | | Indirekte Messung | |
| | | Vol.‰ | Dif- ferenz Vol.‰ | Vol.‰ | Dif- ferenz Vol.‰ | Vol.‰ | Dif- ferenz Vol.‰ | Vol.‰ | Dif- ferenz Vol.‰ |
| 1 | 2,0 | trübe | — | 2,0 | 0 | 2,98 | +0,98 | 2,0 | 0 |
| 2 | 2,4 | 3,7 | + 1,3 | 2,6 | + 0,2 | 3,3 | +0,9 | 2,6 | + 0,2 |
| 3 | 2,9 | 2,9 | 0 | 3,2 | + 0,3 | 4,8 | +1,9 | 3,0 | + 0,1 |
| 4 | 3,1 | 5,0 | + 1,9 | 3,2 | + 0,1 | 5,3 | +2,2 | 3,2 | + 0,1 |
| 5 | 3,3 | 2,7 | — 0,6 | 3,3 | 0 | 6,9 | +3,6 | 3,1 | — 0,2 |
| 6 | 4,3 | 5,3 | + 1,0 | 4,5 | + 0,2 | 6,1 | +1,8 | 4,4 | + 0,1 |
| 7 | 6,2 | — | — | 6,3 | + 0,1 | — | — | — | — |
| 8 | 6,9 | 10,1 | + 3,2 | 7,2 | + 0,3 | 7,3 | +0,4 | 7,0 | + 0,1 |
| 9 | 9,0 | — | — | 9,1 | + 0,1 | — | — | — | — |
| 10 | 10,2 | — | — | 10,1 | — 0,1 | — | — | — | — |
| 11 | 14,5 | trübe | — | trübe | — | 14,4 | — 0,1 | 14,2 | — 0,3 |
| 12 | 17,3 | — | — | 17,4 | + 0,1 | 18,0 | +0,7 | 16,6 | — 0,7 |

Es zeigt sich auch hier, daß die Resultate in annehmbaren Grenzen schwanken, was für die Anwendung der Methode unter diesen besonderen Umständen (kleine Muster usw.) spricht. Die Behandlung mit Aktivkohle bringt, abgesehen von der Klärung, keine wesentliche Verbesserung der Resultate. Es darf andererseits aber auch nicht vergessen werden, daß die aräometrische Alkoholbestimmung, mit welcher hier die spektrophotometrische Methode verglichen wird, ebenfalls gewissen Meßfehlern unterliegt.

In diesem Zusammenhang sei ein weiterer Versuch angeführt, der zeigen soll, daß sich nicht immer alle Stoffe auf die Meßresultate ungünstig auswirken.

Dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung werden jeweils viele kampferhaltige Proben zur Bestimmung und Kontrolle des Kampfer- und Aethylalkohol-Gehaltes (1 g/l zu 96,1 Vol.‰) zugesandt. Der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen wegen muß der Alkoholgehalt nach der soeben beschriebenen Methode ohne vorherige Destillation gemessen werden (Tabelle 9).

Tabelle 9

| Probe Nr. | Kampfergehalt des Alkohols in g/Vol.‰ | Meßresultate für den Alkoholgehalt in Vol.‰ | | | |
|--------------|---|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | Sprit zu 96,1 Vol.‰ | | Sprit zu 70 Vol.‰ | |
| | | Alkoholometer | Spektrophotometer | Alkoholometer | Spektrophotometer |
| 1 | 2,0 | 96,04 | 96,02 | 70,05 | 69,94 |
| 2 | 1,0 | 96,11 | 96,02 | 70,05 | 69,96 |
| 3 | 0,5 | 96,04 | 95,99 | 70,14 | 69,94 |

Obige Resultate liegen im Rahmen der Zulässigkeit und sind brauchbar.

Zusammenfassung

Es wird über eine spektrophotometrische Arbeitsmethode berichtet, die es erlaubt, mittels einer direkten oder indirekten Bestimmungsmethode in kleinen Substanzmengen ohne Substanzverlust durch Vergleich mit genau eingestellten Lösungen den Aethylalkoholgehalt im nahen Infrarot quantitativ zu ermitteln. Diese Bestimmung kann mit Spriten, Branntweinen oder technischen Produkten durchgeführt werden. Während die direkte Bestimmung bei λ 915 nm ($d = 5$ cm) nur approximative Werte ergibt, die als Richtwerte dienen können, erhält man durch indirekte Bestimmung, d. h. durch Bestimmung des Wassergehaltes im nah-infraroten Wellenbereich bei λ 1280—1315 nm ($d = 5$ cm in 4 Meßbereichen) gute Resultate. Sprite und deren Verdünnungen, sowie gewisse Branntweine, können in der Regel ohne vorherige Behandlung gemessen werden. Verunreinigte Branntweine, sowie technische, pharmazeutische und kosmetische Produkte müssen durch Destillation einer vorangehenden Reinigung unterzogen werden. Mittels Formeln errechnet man den Alkoholgehalt des Meßgutes.

Résumé

Dans le cadre de cette étude on décrit la mise au point d'une méthode de travail spectrophotométrique dans le proche infrarouge. Elle permet de mesurer soit directement, par détermination de l'alcool, soit indirectement, par détermination de l'eau, la teneur en alcool éthylique dans de petites quantités de substance quantitativement. En ce qui concerne la détermination directe de cet alcool on a choisi la longueur d'onde λ 915 nm. La méthode en question ne donne que des valeurs approximatives qui ne sont utilisées qu'à titre d'orientation.

La détermination indirecte de l'alcool éthylique, c'est-à-dire de l'eau contenue dans le mélange est exécutée à une longueur d'onde allant de λ 1315 et 1280 nm. Les 100 % sont subdivisés en 4 différents domaines de mesures. Elle donne des résultats satisfaisants.

Les alcools fins et leurs dilutions ainsi que la plupart des eaux-de-vie peuvent être dosés sans purification préliminaire. Quant aux produits techniques, pharmaceutiques et cosmétiques ils doivent être soumis à une distillation préalable.

Pour la détermination directe ou indirecte on utilise comme tests de comparaison des solutions d'une teneur alcoolique connue exactement.

D'après les valeurs d'extinctions obtenues on peut calculer, au moyen de formules la teneur correspondante en alcool éthylique.

Summary

This paper describes a spectrophotometric method for the determination of ethanol in the near IR; the method permits the determination of the ethanol content in small samples without loss of substance, directly or indirectly, by comparison with standard solutions. It may be applied to spirits, brandies, or technical products. Whereas direct determination at λ 915 nm ($d = 5$ cm) yields only approximate values of informative character, the indirect procedure, that is determination of the water content using the interval of 1280—1315 nm ($d = 5$ cm), yields good results.

The entire concentration range is divided into 4 or more sections of 25 vol.% alcohol each or less. (Diluted) spirits and certain brandies can generally be measured without any pretreatment. Contaminated brandies as well as technical, pharmaceutical or cosmetic products must be distilled beforehand. The alcohol content of the sample is calculated from the measured extinctions of sample and corresponding standard solution, by means given formulae.

Literatur

1. *Bourcart*: Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius) 29.609, — *Kuvilow*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 30.771, — *Nicloux*, Bandner BL (3) 17.424.
2. *Bärendrecht*: Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius) 52.107, — und andere.
3. *Stritar*: Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seyler) 50.22; (vergleiche *Reach*, Biochemische Zeitschrift 3.328).
4. *Wagner, Schultze*: Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius) 46.508, Tabellen für Aethylalkohol Beckel, Neudruck 1932 zu B. Wagners Tabellen zum Eintauchrefraktometer, 2. Auflage 1928.
5. *Trauber J.*: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 20 2646, 2824, 2829, 2831.
6. *Liquometer Valson Musenlus*: Jahresbericht über Fortschritte der Chemie, 1867 14.
— *Beilstein, Prager, Jakobson*: Organ. Chemie, Band 1, System Nr. 1—151, 5.307 (1918).
— *Brügel Werner*: Einführung in die Ultraspektroskopie: Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954.
— *Errera E.*: Helv. chim. Acta 1937 20 1977.
— *Goulden J. D. S.*: Die Möglichkeiten der J-R-Spektroskopie in wässrigen Lösungen. Spektrochim. Acta (London) 1959, 657, 671.
— *Groenewegen M. P. und van Vucht H. A.*: Mikrochimie Acta (Wien) 1955, 471—480 (Anal. Chim. 149, 113).
— *Hecht GJJA* Edinborgh n. VN Smith JSA, Jahresbericht über Fortschritte der Chemie 7 (1960) S. 40—44.
— *Hengstenberg J., Sturm B., Winkler O.*: Messen und Regeln in der chem. Technik, 2. Auflage Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964.

- *Lecomte J.*: Nachweis- und Bestimmungsmethoden durch Ultrarotspektroskopie, *chim. analytique* **36** 118—122 (1954).
- *de Oliviera J.*: *Meditisch Chimist-Analyst* **45** (49—50) 1956.
- *Römpp*: *Chemie-Lexikon* (1958), Frank'sche Verlagsbuchhandlung W. Keller & Co., Stuttgart.
- *Wanger O.*: Spektrophotometrische Messungen der Lichtdurchlässigkeit bei reinen und verunreinigten Spriten im UV-Wellenbereich. *Diese Mitt.* **54**, 496 (1963).

Korrektur

Hiermit berichtigen wir einen Druckfehler im Heft 3/1969. Auf Seite 187 soll die richtige Formel lauten:

$$\frac{E_A \cdot D \cdot 3125 \cdot 1000}{E_{St} \cdot B \cdot C} = \text{IEA/Liter Milch}$$

Inhaltsverzeichnis Arbeit Bäumler:

«Phosphorsäureesterbestimmungen . . .»
(statt Phosphorsäurebestimmungen)

gleiche Korrektur im Titel der Arbeit auf Seite 171.

Die Redaktion

Buchbesprechungen

Principles of Drug Action

Avram Goldstein, Lewis Aronow und Sumner M. Kalman

Hoeber Medical Division, Harper & Row, Publishers, New York, Evanston, London 1969.
XII, 884 Seiten mit 476 Abbildungen. 173/.—.

Die biologische Wirkung in Drogen aber auch in Lebensmitteln vorhandener chemisch aktiver Stoffe wird in diesem Werk systematisch, nach den wichtigsten Wirkungsmechanismen und -prinzipien geordnet, dargelegt. Ausgehend von den Rezeptoren und ihren Bindungs- und Reaktionsmöglichkeiten wird die Absorption, Verteilung und Eliminierung sowie der Metabolismus der Wirkstoffe behandelt. Der Kinetik der Drogenwirkung ist ein besonderer Abschnitt eingeräumt. Weitere Kapitel haben die Nebenerscheinungen der Drogenwirkungen — Toxizi-