

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/331821215>

Verdunsten von Alkohol bei Whisky

Method · March 2019

CITATIONS

0

READS

1,924

1 author:



Peter Bützer

187 PUBLICATIONS 22 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Systemdynamic Simulations [View project](#)



Project Blue [View project](#)

Verdunsten von Alkohol bei Whisky

Peter Bützer

Inhalt

1	Eine Frage als Einstieg	1
2	Daten von Ethanol und Wasser	2
3	Abschätzung mit den Verdunstungszahlen	2
4	Lösung mit einem systemdynamischen Modell (Typ 1)	4
4.1	Vereinfachungen bei der Modellbildung	4
4.2	Modellannahmen	4
4.3	Messungen	5
4.4	Simulationsdiagramm	6
4.5	Dokumentation (Gleichungen, Parameter)	6
4.6	Verdunstungsgeschwindigkeit – eine Abschätzung	7
4.7	Zeitdiagramm	8
4.8	Folgerung	8
5	Vergleich von Messungen und Simulation	9
6	Interpretation	10
7	Experimentelle Überprüfung des Modells	10

1 Eine Frage als Einstieg¹

Was die Verdunstung von hochprozentigen, so genannten, Single-Cask-Whiskies² mit Fassstärke (bis über 60 %Vol Alkohol) angeht, scheiden sich aber die Geister der Fachwelt. Diese Frage ist deshalb so wesentlich, da die Geschmacksknospen der Zunge bei über 47%³ ein hohes Mass an Taubheit entwickeln und hochklassiger Whisky nicht als solcher wahrgenommen werden kann. Hier also meine Frage: Gibt es eine Formel mittels der zu errechnen ist wie viel Zeit der Alkohol eines Whisky's benötigt um in einem Glas bei Raumtemperatur von 60% auf 47% zu verdunsten?



Prof. Dr. Peter Bützer, Pädagogische Hochschule, St.Gallen

¹ Vielhaber Michael; Wien, Frage per e-Mail, 16.8.2006

² Ein Single Malt Whisky enthält ausschliesslich das Destillat von gemalzter Gerste und ist das Produkt einer einzigen Destillerie. Weil sich der Geschmack des Whiskys bei höheren Alkoholgehalten besser hält, werden Single Cask Whiskys für gewöhnlich direkt vom Fass mit ihrem natürlich hohen Alkoholgehalt von etwa 60 % abgefüllt (105 Proof: ca. 60 Vol.-%; Anfangsgehalt mit 63,5% bei nahezu allen Brennereien). Scotch hat im Handel mindestens 40 Vol.-% Alkohol. Der Fasswhisky direkt von Brennblasen, die ein Destillat mit 60—75 Vol.-% Alkohol erzeugen (in den patent stills bis zu 95 Vol.-%) werden meist mit Wasser auf ca. 40% verdünnt.

³ Lüning Theresia, Das elektronische Wiskey-Buch V2, <http://www.thewhiskystore.de>, 2006-08-19: Grenze bei 50-53 Vol%; S. 30

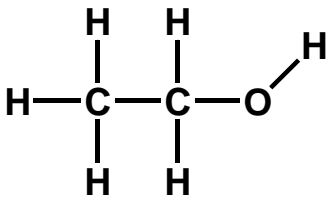
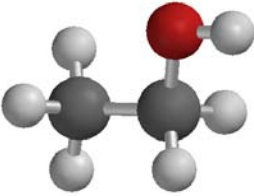
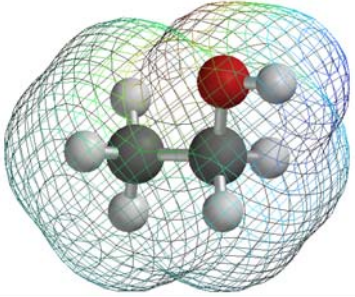
2 Daten von Ethanol und Wasser

Wasser

Summenformel	H ₂ O	Mr:	18,015 g/mol
Dampfdruck	23,37 hPa (20 °C)		
Dichte	1 (20°C)		
Verdunstungszahl	80		
Verdunstungsrate von Wasser: Mit einem 'Evaporimeter' gemessen ungefähr 40 g/m ² /Std. (20°C) → 0.96 kg/m ² /Tag. Nach Kummert und Stumm ⁴ 248 – 452 kg/m ² /Jahr → 0.69 – 1.26 kg/m ² /Tag.			

Ethanol (im Alltagsgebrauch Alkohol genannt):

Summenformel	C ₂ H ₆ O	Mr:	46,07 g/mol
Dampfdruck	58,7 hPa (20 °C)		
Dichte	0,7893 (20°C)		
Verdunstungszahl	8.3 ⁵		

		
Abbildung 1: Konstitutionsformel von Ethanol	Abbildung 2: Stick and Ball Modell (das Modell vom „Alkohol-Hündchen“ ist falsch!!)	Abbildung 3: Elektronenoberfläche Rot: hohe Dichte Blau: kleine Dichte

3 Abschätzung mit den Verdunstungszahlen

Die Verdunstungsrate des Alkohols von Whisky wird oft diskutiert und mit ihrer besonderen Problematik dargestellt⁶: „Auch die Berechnung einer durchschnittlichen Verdunstungsrate ist nur für relativ kurze Lagerzeiträume zulässig. Sinkt der Alkoholgehalt deutlich ab, so stellt sich durch den kleineren Alkoholgehalt auch eine geringere Verdunstungsrate gegenüber der Umgebung ein.“ Diese Besonderheit kann mit einer Simulation relativ leicht erfasst werden, wenn die Verdunstungsrate in Funktion des Alkoholgehaltes abgeschätzt wird.

Unter der **Verdunstungszahl** versteht man den Quotienten aus der *Verdunstungszeit* der zu prüfenden Flüssigkeit und derjenigen von Diethylether als Vergleichsflüssigkeit⁷; Die Prüftemperatur ist 20 ± 2 °C, die relative Luftfeuchtigkeit soll bei der Messung 65% ± 5% betragen. (Diethylether: Verdunstungszahl = 1). Bekannt sind die folgenden Verdunstungszahlen: Ethanol 8,3; Wasser ~80.

⁴ Kummert Robert, Stumm Werner, Gewässer als Ökosysteme, VdF-Verlag, Zürich, B.G. Teubner, Stuttgart, 1992, S.59

⁵ RÖMPP Online, Chemielexikon, Verdunstungszahl, <http://www.roempp.com/prod/index1.html>, 2006-12-08

⁶ Lünig Theresia, Das elektronische Wiskey-Buch V2, <http://www.thewhiskystore.de>, 2006-08-19: Grenze bei 50-53 Vol%; S. 78

⁷ Verdunstungsrate; <http://www.feyscolor.com/docs/lackkundeV.pdf>, 2006-12-08

Die Verdunstung ist proportional den Stoffmengenanteilen im Gemisch in Mol (Gesetz von Henry für den Dampfdruck):

Der Stoffmengenanteil x_i der Stoffportion (Komponente) i einer Mischung ist definiert als der Quotient aus der Stoffmenge ("Molzahl") n_i dieser Komponente u. der Gesamtstoffmenge (Summe der Molzahlen aller Komponenten) der Mischung: $x_i = n_i / (n_1 + n_2)$. Die Summe der Molzahlen aller Komponenten einer Mischung ist 1.

% Vol ist die Abkürzung für Volumenprozent und stellt die übliche Konzentrationsangabe für den Alkoholgehalt in Spirituosen (auch bei Wein und Bier) dar. Sie ist in dieser Form nach EG-Kennzeichnungsrecht für Wein verbindlich festgelegt. Die Angabe 1% Vol entspricht einem Alkoholgehalt von 1 Milliliter Ethanol in 100 Milliliter Spirituose.

Zur Umrechnung in Gramm pro Liter bzw. Gewichtsprozent wird als Faustformel mit dem Faktor 8 multipliziert. Einem Alkoholgehalt von beispielsweise 40% vol, d.h. 40 Milliliter Ethanol pro 100 Milliliter Erzeugnis entsprechen 320 g Ethanol in 1 Liter (Bild: Schweizer Hochland-Whisky mit 40% Alkoholgehalt)⁸.

Molare Stoffmengenanteile in 1 Liter:

60% vol Ethanol = 600 ml Ethanol in 1 l Spirituosen → 473.58 g/l → 10.28 mol/

40% vol Wasser = 400 ml Wasser in 1 l Spirituosen → 400 g/l → 22.20 mol/l

$$x_{\text{Ethanol}} = 10.28 / (10.28 + 22.20) = 0.3165$$

$$x_{\text{Wasser}} = 22.20 / (10.28 + 22.20) = 0.6835$$



Abbildung 4: Ein Schweizer Whisky

⁸ Lünig Theresia, Das elektronische Whiskey-Buch V2, <http://www.thewhiskystore.de>, 2006-08-19: Grenze bei 50-53 Vol%; S. 31: Bevor analytische Messungen des Alkoholgehalts gemacht werden konnten, gab ein Test Aufschluss über die Alkoholkonzentration. „Der Käufer behalf sich mit einem Trick. Er vermischte Whisky mit Schiesspulver und zündete es an. Verpuffte es mit blauer Flamme, so war der Whisky „Proof“ d.h. geprüft. Der Alkoholgehalt stimmte.“ Später stellte man fest, dass dieser Zündpunkt von 100 britische Proof bei 57% Vol. liegt.

4 Lösung mit einem systemdynamischen Modell⁹ (Typ 1)¹⁰

4.1 Vereinfachungen bei der Modellbildung

- Glas mit wenig Flüssigkeit im Vergleich zur Oberfläche und vollständigem Austausch der Schichten
- Sehr kleine und konstante Luftströmung
- Konstante Temperatur (ist bei einer Messung im unklimatisierten Labor nur einigermassen gegeben)
- Kein Einfluss von Strahlung (Licht, Wärmestrahlen)
- Die Abkühlung durch das Verdunsten ist nicht berücksichtigt (ist am Anfang sicher nicht der Fall, da eine Abkühlung durch Verdunstung eintritt und sich erst mit der Zeit ein Gleichgewicht einstellt)
- Die Luftfeuchtigkeit ist nicht berücksichtigt
- Alle Stoffe ausser Wasser und Ethanol sind nicht berücksichtigt (bei Whisky die anderen Alkohole, die Öle und teilweise sogar die Fette)

4.2 Modellannahmen

- Die Verdunstung ist entsprechend den Stoffmengenanteilen von Ethanol und Wasser, welche sich mit der Zeit laufend verändern.
- Die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser wird der Literatur entnommen (Streubreite) und über die reziproken Verdunstungszahlen für Ethanol angepasst.

⁹ Software: Programm Vensim[®] PLE, Ventana Systems, Inc.

¹⁰ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S. 37ff

4.3 Messungen

Temperatur beim Verdunsten von Single-Malt Whisky mit 40% Ethanol¹¹
(Messung mit 20 ml Whisky in einem Glas, anfängliche Luft-, Glas- und Whiskytemperatur 25.3°C)

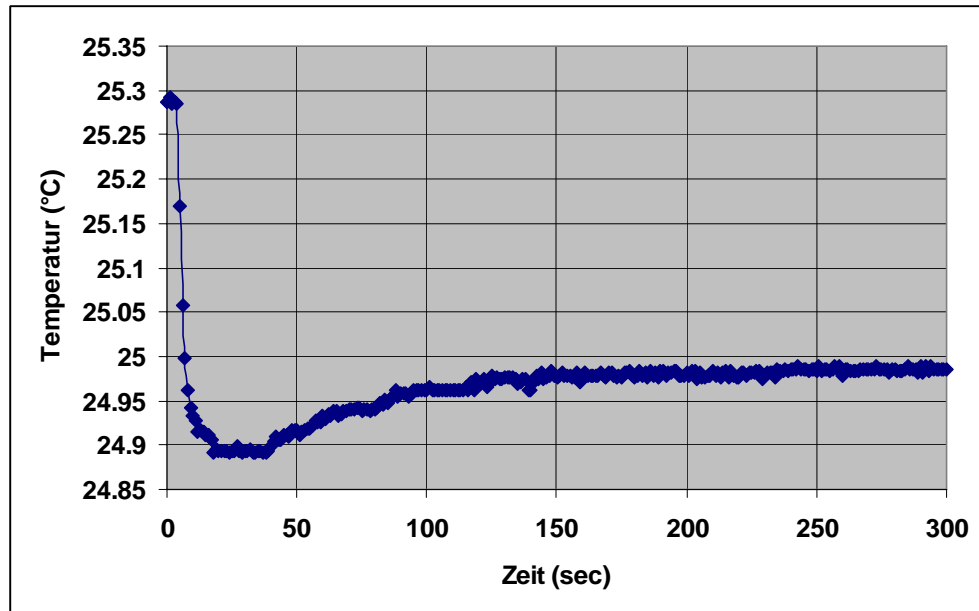


Abbildung 5: Temperaturverlauf beim Verdunsten von Whisky

Die Temperatur sinkt kurzfristig um ca. 0.4 °C ab und pegelt sich dann bei einer Temperatur ca. 0.3°C unterhalb der Umgebungstemperatur ein.

Die Simulation ist ohne diesen Temperatureinfluss in den ersten 2 Minuten über lange Zeit trotzdem einigermaßen korrekt, weil sich einigermaßen ein Gleichgewicht einstellt.

¹¹ Sántis Malt, Singel Malt, 40% vol, Locher Brauerei, Appenzell

4.4 Simulationsdiagramm

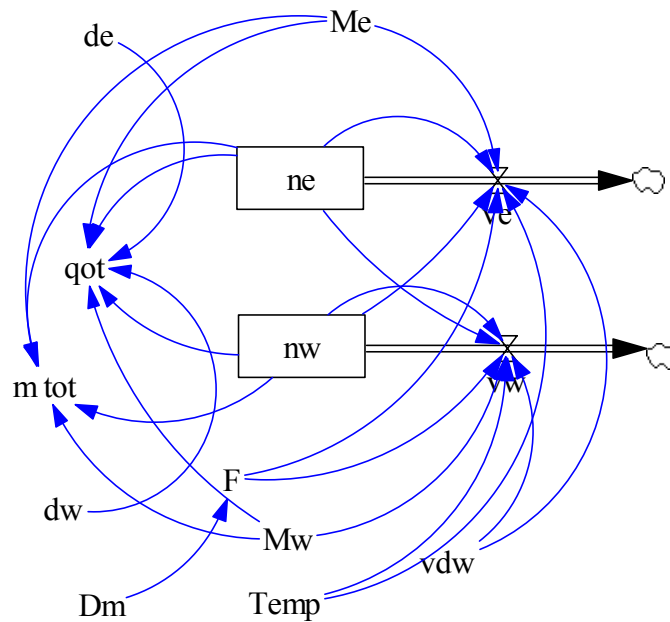


Abbildung 6: Simulationsdiagramm. Die Verdunstung von Wasser und Ethanol wird parallel dargestellt.

Erklärungen der einzelnen Parameter bei den entsprechenden Angaben der Gleichungen.

4.5 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) $de = 0.789/1$
Units: kg/l [0,?]
Dichte von Ethanol
- (02) $Dm = 0.067$
Units: m [0.04,0.07,0.001]
Durchmesser des Glases in m
- (03) $dw = 1/1$
Units: kg/l [1,1]
Dichte von Wasser
- (04) $F = (Dm)^2 * 3.14159 / 4$
Units: m*m [0,?]
Oberfläche der Flüssigkeit (hier ein Glas mit 5 cm Durchmesser)
- (05) $FINAL TIME = 60$
Units: Day
The final time for the simulation.
- (06) $INITIAL TIME = 0$
Units: Day
The initial time for the simulation.
- (07) $m\ tot = nw * Mw + ne * Me$
Units: kg [0,?]
Totale Masse der Flüssigkeit zur Kontrolle der Simulation mit dem Experiment der Verdunstung auf der Waage (60 ml Ethanol, 40 ml Wasser in einem Becherglas mit 5 cm Durchmesser).
- (08) $Me = 0.04607/1$
Units: kg/mol

- Molmasse von Ethanol
- (09) $M_w = 0.018015/1$
Units: kg/mol
Molmasse von Wasser
- (10) $n_e = \text{INTEG}(-ve, 10.28)$
Units: mol
Anzahl Mole Ethanol mit 60 Vol% Ethanol
- (11) $n_w = \text{INTEG}(-vw, 22.2)$
Units: mol
Anzahl Mole Wasser mit 40 Vol% Wasser
- (12) $q_{ot} = (n_e * M_e / d_e) / (n_w * M_w / d_w) / 1.5088 * 60$
Units: Dmnl [0,?]
Prozentualer (Vol%) Anteil an Ethanol
- (13) $\text{SAVEPER} = 1$
Units: Day [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (14) $\text{Temp} = 296$
Units: Dmnl [273,313,1]
Temperatur der Umgebung
- (15) $\text{TIME STEP} = 0.1$
Units: Day [0,?]
The time step for the simulation.
- (16) $v_{dw} = 1.7$
Units: kg/(m*m*Day) [0.69,1.26]
Verdunstungsgeschwindigkeit von reinem Wasser (Streubreite u.a. von der Luftzirkulation abhängig)
- (17) $v_e = \text{IF THEN ELSE}(n_e \leq 0, 0, n_e / (n_e + n_w) * v_{dw} * 80 / 8.3 * F / M_e * \text{SQRT}(\text{Temp} / 273))$
Units: mol/Day [0,?]
Verdunstungsgeschwindigkeit von Ethanol, Temperaturkorrektur nach der Formel von Knudsen
- (18) $v_w = \text{IF THEN ELSE}(n_w \leq 0, 0, n_w / (n_e + n_w) * v_{dw} * F / M_w * \text{SQRT}(\text{Temp} / 273))$
Units: mol/Day [0,?]
Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser, Temperaturkorrektur nach der Formel von Knudsen

4.6 Verdunstungsgeschwindigkeit – eine Abschätzung

Die Verdunstungsgeschwindigkeit muss gegenüber den aus der Ökologie bekannten Werten massiv höher gesetzt werden, wenn sie den Experimente angeglichen werden ($v_{dw} = 1.7 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$). Damit zeigt sich, dass die experimentell bestimmten Verdunstungsraten auf kleine Gefäße nicht direkt übertragbar sind.

Martin Knudsen (1871-1949) entwickelte ein Verfahren um den Dampfdruck über die Messung der Verdunstungsrate zu bestimmen¹². Das soll nun umgekehrt verwendet werden.

Die Gleichung ist:

$$v_w/F = (p_w - p_l) \sqrt{M_w / (R \cdot T)}$$

v_w : Verdunstungsgeschwindigkeit

F : Oberfläche

p_w : Dampfdruck

p_l : Umgebungsdruck

M_w : Molmasse

T : Temperatur

4.7 Zeitdiagramm

Für den Versuch mit 6.7 cm Durchmesser und 24 °C

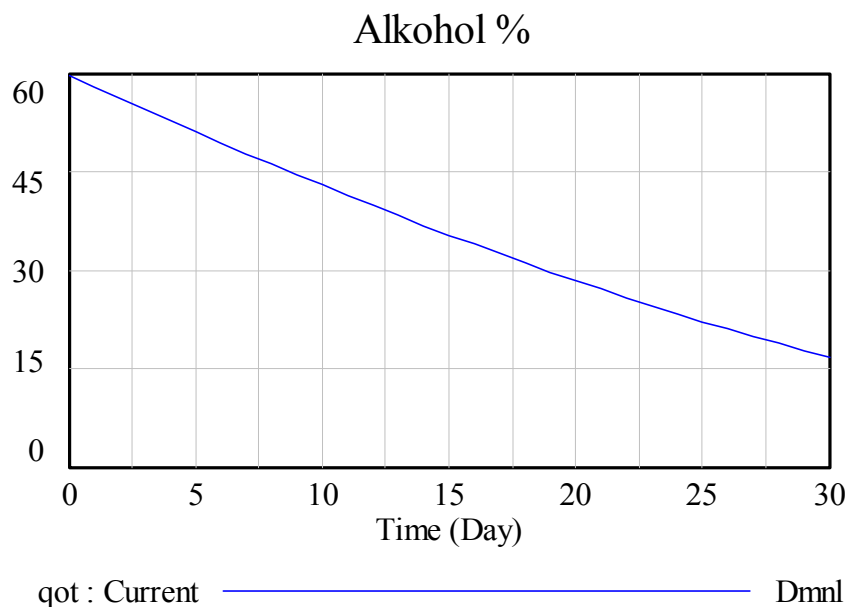


Abbildung 7: Zeitdiagramm der Verdunstung von Whisky als Abnahme des prozentualen Ethanolgehalts

4.8 Folgerung

Da sich das Verhältnis von Ethanol zu Wasser dauernd ändert, ist die Verdunstung aus dem Gemisch nicht linear. Für den ganzen Bereich gibt es daher keine einfache „Faustformel“. Im betrachteten Bereich von 60% bis ca. 30% lässt sich die Kurve relativ leicht linearisieren.

¹² Zemansky Mark W., Dittman Richard H., Heat and Thermodynamics, McGraw Hill, 1937

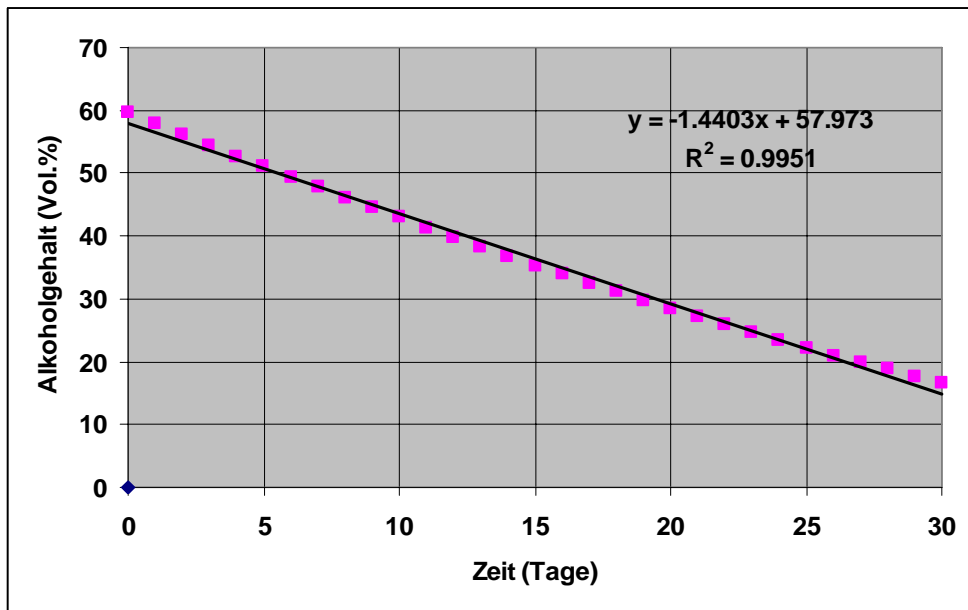


Abbildung 8: Linearisierter Teil am Anfang der Verdunstung

5 Vergleich von Messungen und Simulation

Linearisierung der Messungen (Massenabnahme) im Intervall von 30 Tagen:

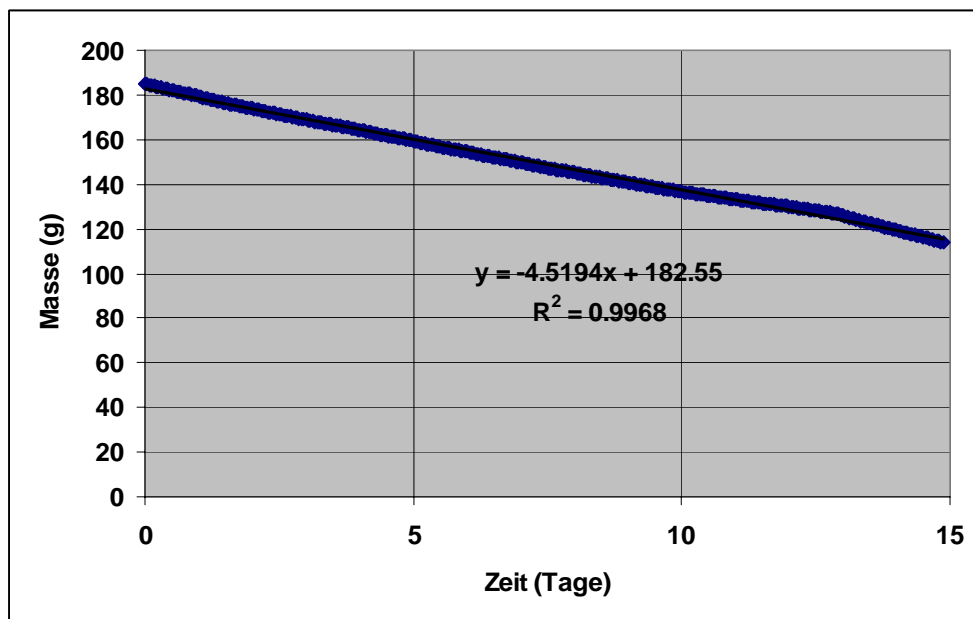


Abbildung 9: Messungen, die zeigen, dass eine Linearisierung der Verdunstung am Anfang sinnvoll ist

Eine Linearisierung ist sinnvoll und erleichtert das Aufstellen einer Faustregel.

6 Interpretation

Die Alkoholabnahme bei 20°C in Whisky aus einem Glas mit 5 cm Durchmesser lässt sich mit einer Faustformel relativ einfach abschätzen:

Pro Tag nimmt der Alkoholgehalt um ca. 1.4 - 2 Vol% ab¹³.

Um den Alkoholgehalt von 60 Vol% auf 47 Vol% durch blosse Verdunstung zu reduzieren dauert es ca. 5 - 8 Tage.

7 Experimentelle Überprüfung des Modells

Ein Gemisch von Wasser mit Ethanol wird in einem offenen Becherglas verdunsten gelassen.

Die Massenabnahme wird mit einer Waage verfolgt.

Die gemessene Massenabnahme wird mit der simulierten Massenabnahme verglichen.

Bei den Temperaturen handelt es sich um Durchschnittstemperaturen.

Becherglas 150 ml mit 63 ml Ethanol (95%) und 37 ml Wasser (21 Tage)

Durchmesser ca. 5 cm, Temp. ca. 23 °C (4 Einzelmessungen alle 7 Tage)

Massenabnahme	:	- 3.08 g/d
Berechnet mit der Simulation (m_tot)	:	- 2.58 g/d
Fehler:	:	16 %

Messung mit LoggerPro (176 h, 1 Messung pro h): Durchmesser ca. 5.7 cm,

Temp. ca. 23 °C (Mittelwert 22.90 ± 0.48 °C)

Massenabnahme	:	- 3.32 g/d
Berechnung	:	- 3.28 g/d;
Fehler	:	1.2 %

Messung mit LoggerPro (357 h, 1 Messung pro h):

Becherglas 250 ml, Durchmesser ca. 6.7 cm,

Temp. ca. 24 °C (Mittelwert 23.97 ± 1.19 °C)

Massenabnahme	:	- 4.52 g/d;
Berechnung	:	- 4.38 g/d;
Fehler	:	3 %

Die moderaten Abweichungen von Messungen und Simulation sind angesichts der sehr starken Vereinfachungen als akzeptabel einzustufen.

Eine Lehre aus dieser Simulation ist: Daten aus grossen Messanordnungen lassen sich oft nicht proportional auf kleine Dimensionen übertragen. Die hier gemessene Geschwindigkeit der Wasserverdunstung weicht hier um 50 – 100% von den in der Ökologie bestimmten Werten ab. Angesichts der Tatsache, dass die Henry-Konstanten für Ethanol in der Literatur von $1.21 \cdot 10^4$ bis $2.33 \cdot 10^4$ mol/(m³•Pa) aufgeführt sind¹⁴, ist die vorgenommene Anpassung sicher zulässig.

¹³ Die Simulation ergibt wohl 0.47 Vol%/Tag, aber das mit einer angenommenen Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser von 0.9 kg/m²/Tag; Streubreite der Resultate: 0.37 – 0.63 Vol% .

¹⁴ Sander Rolf, Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential importance in Environmental Chemistry, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>, 2006-09-17