

Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße

Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Zuckerlösungen, Fruchtsäften und Milch

Von Doz. Dr. phil. L. RIEDEL, Karlsruhe

Mitteilung aus der Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

Die rechnerische Behandlung zahlreicher Probleme des chemisch-technischen Apparatebaues, bei denen die Wärmeübertragung eine Rolle spielt, setzt die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit der betreffenden Stoffe voraus. In Fortsetzung früherer¹⁾ Arbeiten wird die Wärmeleitfähigkeit von Rohr- und Traubenzuckerlösungen, einiger Fruchtsäfte und verschiedener Milcharten zwischen 0 und 80° C gemessen und dargestellt.

Einleitung

Um das spärliche und widerspruchsvolle Zahlenmaterial über die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten zu erweitern bzw. zu sichern, bestimmte der Verfasser früher in einer umfangreichen Untersuchung¹⁾ mit einem für genaue Relativmessungen geeigneten stationären Zylinderverfahren die Wärmeleitfähigkeit zahlreicher reiner Flüssigkeiten, Mischungen und Lösungen bei 20° C. Dabei blieben jedoch noch manche Lücken offen. So liegen bisher, soweit dem Verfasser bekannt geworden ist, noch keinerlei Meßwerte über die Wärmeleitfähigkeit von wäßrigen Zuckerlösungen sowie von Fruchtsäften und Milch vor, obwohl diese Stoffe in der Lebensmitteltechnik eine bedeutende Rolle spielen und in anderer Hinsicht bereits sehr gründlich untersucht wurden. Während es das Hauptziel der erwähnten früheren Arbeit war, Beziehungen zwischen der Wärmeleitfähigkeit und der Struktur der Flüssigkeiten aufzufinden und wir uns daher auf eine Meßtemperatur von 20° C beschränken konnten, schien es wünschenswert, bei technisch wichtigen Einzelstoffen auch die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen. Da dies eine grundsätzliche Erweiterung unseres Meßverfahrens erforderte, soll im folgenden zunächst hierzu einiges gesagt werden.

Erweiterung des Meßverfahrens

Unser Verfahren liefert in dem aus den Meßdaten unmittelbar gewonnenen Verhältnis $X = J^2/\Delta T$ der elektrischen Heizleistung (Stromstärke J , Heizwiderstand konstant) zu der sich einstellenden Temperaturdifferenz ΔT zwischen Heizkörper und Kühlmantel (gemessen mit zwei Platinwiderstandsthermometern) ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit λ der Flüssigkeit. Eine genauere Betrachtung (vgl. ¹⁾) zeigt, daß zwischen λ und X ein Zusammenhang folgender Art bestehen muß: $X = A\lambda + B - C\lambda^2$, wobei die drei Koeffizienten A, B, C bei einer bestimmten Meßtemperatur als Apparatkonstanten anzusehen sind und durch Eichmessungen an drei Flüssigkeiten mit gut bekannter Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden können. Da das quadratische Glied sehr klein ist, kann man die Gleichung der Eichkurve (in erster Näherung eine Gerade) auch in der Form schreiben: $\lambda = aX - b - cX^2$, was für praktische Zwecke bequemer ist. Für die Meßtemperatur von 20° C wurden die Koeffizienten a, b, c durch Bestimmung von X für Wasser, Luft und Aceton ermittelt, deren Wärmeleitfähigkeit mit 0,515 bzw. 0,022 bzw. 0,139 kcal/mh° als genügend genau bekannt angesehen werden darf¹⁾.

Die Größe X läßt sich ohne Schwierigkeit auch bei beliebigen anderen Temperaturen bestimmen. Die stärkeren Wärmeverluste bei Meßtemperaturen von 50° und darüber, zu deren Deckung die

in den Kupfermantel eingebaute Heizwicklung nicht ausreichte, konnte dabei leicht durch eine Zusatzheizung kompensiert werden. Für die Messungen in der Nähe von 0° wurde die ganze Apparatur in ein Eis-Wasser-Gemisch gesteckt und die Temperatur des Kühlmantels durch elektrische Heizung bei etwa 1° konstant gehalten. Eine Schwierigkeit entsteht erst bei der Berechnung von λ aus X . Die als temperaturabhängig anzusehenden Koeffizienten (a, b, c) der Eichkurve könnten natürlich auch für beliebige Temperaturen aus drei Eichmessungen bestimmt werden, wenn es drei Flüssigkeiten gäbe, für die die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit sicher genug bekannt ist. Da dies leider nicht der Fall ist, wurde folgender Weg eingeschlagen: In dem Koeffizienten a des weitaus überwiegenden, linearen Gliedes sind die geometrischen Abmessungen der Schicht und der Widerstand der Heizwicklung (aus Konstantendraht) enthalten; eine Abschätzung bzw. Messung ergab, daß sich beide in dem vorgesehenen Temperaturbereich (zwischen etwa -40 und +80° C) um weniger als 1/100 verändern, so daß a als temperaturunabhängig angesehen werden kann. Da das die Krümmung der Eichkurve bedingende quadratische im Verhältnis zum linearen Glied sehr klein ist, dürfen wir den Koeffizienten c ebenfalls als konstant annehmen, ohne befürchten zu müssen, hierdurch eine merkliche Fehlerquelle einzuführen. Zur Bestimmung des ebenfalls relativ kleinen, konstanten Gliedes b schließlich, das die von der Art der Flüssigkeit unabhängigen Wärmeverluste (durch die elektrischen Zuleitungen usw.) enthält, wurden Messungen an trockener Luft ausgeführt, bei denen dieses Glied besonders hervortritt. Die Wärmeleitfähigkeit der Luft wurde dabei nach folgender Gleichung berechnet, die die vorliegenden, z. T. einander widersprechenden Meßergebnisse mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit wiedergibt:

$$\lambda = 0,0208 (1 + 0,0027 t) \text{ kcal/mh}^\circ.$$

Tabelle 1

Wärmeleitfähigkeit (kcal/mh°) verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

Ergebnisse der Eich- und Kontrollmessungen:

Temperatur	1,5°	20°	50°	80° C
Luft	0,0209*	0,0220*	0,0235*	0,0253*
Wasser	0,486	0,515*	0,552	0,578
Wasser nach Schmidt und Sellschopp ²⁾	0,480	0,515	0,554	0,577
Aceton	0,146	0,139*	0,129	-
Tetrachlorkohlenstoff	0,094	0,090	0,084	-

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Eich- und Kontrollversuche zusammengestellt. Die mit einem Sternchen versehenen Wärmeleitfähigkeitswerte stimmen durch die entsprechende

Festsetzung der Fixpunkte unseres Eichverfahrens mit den oben genannten, als genügend gesichert anzusehenden Literaturangaben überein, während die übrigen Werte als neue Meßergebnisse zu betrachten sind. Von den zahlreichen Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit des Wassers verdienen unseres Erachtens die Ergebnisse von *Schmidt* und *Sellschopp*²⁾ das größte Vertrauen. Die von ihnen angegebene Kurve liefert für unsere Meßtemperaturen die in der dritten Zeile der Tabelle angeführten Werte. Die ausgezeichnete Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen darf als Kriterium für die Richtigkeit unseres Eichverfahrens angesehen werden und erlaubt uns, für unsere Resultate eine absolute Genauigkeit von etwa 1% zu beanspruchen. Die in der Literatur für die Wärmeleitfähigkeit von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff angegebenen Werte sind leider nicht sicher genug, um eine Kontrollmöglichkeit für unser Verfahren bieten zu können.

Zuckerlösungen

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse unserer Messungen an Rohr- und Traubenzuckerlösungen verschiedener Konzentration zusammengestellt. Ein Vergleich der entsprechenden Werte der beiden Zuckerarten läßt sofort erkennen, daß auch die Wärmeleitfähigkeit, ebenso wie die Wichte und der Brechungsindex (vgl. ³⁾), unabhängig von der Art des Zuckers nur durch den Gewichtsprozentgehalt x bestimmt ist. Während die graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit der Lösungen als Funktion

Tabelle 2

Meßergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit (kcal/mh°) von Rohr- und Traubenzuckerlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Gewichtsprozentgehalt x (g Zucker / 100 g Lösung)

	$x^0/0$	1,5°	20°	40°	80° C
Saccharose	10,2	0,464	0,490	0,521	0,549
	20,0	0,438	0,463	0,494	0,520
	39,7	0,387	0,407	0,433	0,455
	60,3	0,335	0,351	0,368	0,385
Glucose	10,1	0,464	0,487	0,517	0,550
	20,0	0,437	0,460	0,491	0,515
	30,0	0,411	0,434	0,463	0,486
	39,9	0,384	0,404	0,431	0,455

der Temperatur bei konstanter Konzentration (ähnlich wie bei reinem Wasser) leicht gekrümmte Kurven ergibt, ist der Abfall von λ mit zunehmendem Zuckergehalt bei konstanter Temperatur ebenso wie bei den Salzlösungen¹⁾ praktisch geradlinig, so daß man $\lambda = \lambda_0 (1 - \alpha x)$ setzen darf. Für α erhält man aus den Meßwerten bei verschiedener Temperatur nahezu den gleichen Wert: $\alpha = 0,0054$. Die Wärmeleitfähigkeit λ_0 des reinen Wassers läßt sich in unserem Meßbereich recht genau als eine quadratische Funktion der (Celsius-)Temperatur t darstellen, so daß man auf folgende Gleichung kommt, die sämtliche Meßergebnisse mit einer Genauigkeit von etwa 1% wiedergibt:

$$\lambda = (486 + 1,55 t - 0,005 t^2) (1 - 0,0054 x) \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mh}^\circ.$$

Tabelle 3 enthält die nach dieser Gleichung berechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit von Zuckerlösungen für abgerundete Temperaturen und Konzentrationen und soll eine bequeme Anwendung unserer Ergebnisse für praktische Berechnungen ermöglichen.

Tabelle 3

Berechnete Werte der Wärmeleitfähigkeit (kcal/mh°) von Zuckerlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Gewichtsprozentgehalt x (g Zucker/100 g Lösung).

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
0% ⁰	0,486	0,501	0,515	0,528	0,540	0,551	0,561	0,570	0,578
10% ⁰	0,460	474	487	500	511	522	531	540	547
20% ⁰	0,434	447	460	471	482	492	501	509	516
30% ⁰	0,407	420	431	442	452	461	470	477	484
40% ⁰	0,381	393	404	413	423	432	440	446	452
50% ⁰	0,355	366	376	386	394	402	410	416	422
60% ⁰	0,329	339	348	357	360	373	379	386	391

Fruchtsäfte

Es ist bekannt³⁾, daß man die Wichte und den Brechungsindex verschieden konzentrierter Fruchtsäfte beliebiger Art aus den (für die Mono- und Disaccharide praktisch übereinstimmenden) Zuckerkurven berechnen kann, wenn man für x nicht den Zuckergehalt, sondern den gesamten Trockensubstanzgehalt einsetzt. Angesichts der guten Übereinstimmung der Wärmeleitfähigkeitskurven für die Rohr- und Traubenzuckerlösungen lag die Vermutung nahe, daß dasselbe auch für die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Fruchtsäfte in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt gilt. Eine Prüfung dieser Vermutung wenigstens an einigen Beispielen schien immerhin wünschenswert zu sein.

Tabelle 4 zeigt das Ergebnis unserer Messungen an drei verschiedenen Säften im Originalzustand und für je zwei durch Eindampfen stark erhöhte Konzentrationen. Der Trockensubstanzgehalt wurde dabei aus dem gemessenen Brechungsindex mit Hilfe der vom Verfasser³⁾ angegebenen Formel für die Abhängigkeit des Brechungsindex von Traubenzuckerlösungen vom Gewichtsprozentgehalt x berechnet. Ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Säfte mit den Werten der Tabelle 3 zeigt, daß unsere Vermutung in der Tat zutrifft, so daß es möglich ist, auch die Wärmeleitfähigkeit beliebiger Fruchtsaftkonzentrate nach der im vorigen Abschnitt angegebenen Formel (bzw. nach Tabelle 3) zu berechnen, wenn man für x den Trockensubstanzgehalt einsetzt.

Tabelle 4

Meßergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit (kcal/mh°) verschiedener Fruchtsäfte im ursprünglichen und eingedickten Zustand

n_{20} Brechungsindex bei 20°, x Trockensubstanzgehalt in g Trockensubstanz/100 g Lösung.

	n_{20}	$x^0/0$	20°	80°
Apfelsaft („Trierer Weinapfel“)	1,353	12,6	0,481	0,543
	1,3800	29,8	0,434	0,485
	1,4495	64	0,335	0,374
Birnen-saft („Schweizer Wasserbirne“)	1,3557	15,3	0,473	0,541
	1,3980	39,6	0,409	0,458
	1,4412	61	0,346	0,384
Traubensaft (grün)	1,3487	10,8	0,488	0,550
	1,3840	32,0	0,427	0,477
	1,4455	63	0,341	0,378

Milch

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse unserer Untersuchung an verschiedenen Milcharten zusammengestellt. Vergleichsmessungen an frischer und abgekochter Vollmilch ließen keinen Einfluß der Erhitzung auf die Wärmeleitfähigkeit erkennen. Neben der an erster Stelle genannten Vollmilch im ursprünglichen Zustande wurde auch eine andere Probe untersucht, deren Fettgehalt f auf 2,5% eingestellt worden war. Von dieser Milch wurden durch Eindampfen bei etwa 50° im Vakuum zwei Konzentrate hergestellt, deren Wärmeleitfähigkeit ebenfalls bestimmt wurde. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Meßergebnisse an Magermilch, Buttermilch und Molke. Da genauere Angaben über die Zusammensetzung der verschiedenen untersuchten Proben nicht vorliegen, lassen sich eindeutige Aussagen über den Einfluß des Eiweiß-, Kohlehydrat- und Fettgehaltes auf die Wärmeleitfähigkeit nicht machen. Es ist jedoch vielleicht nicht ohne Interesse zu bemerken, daß sich auch die Ergebnisse dieser Messungen sämtlich mit Hilfe der oben für die Zuckerlösungen genannten Gleichung auf etwa 1% genau berechnen lassen, wenn man x für die betreffende Probe aus dem Fettgehalt f und dem Eindampfverhältnis φ (Verhältnis des Gewichtes der Probe vor

zu dem nach dem Eindampfen) nach der folgenden, rein empirischen Gleichung ermittelt:

$$x = (10 + 2 f) \varphi.$$

In der letzten Spalte von Tabelle 5 sind die so berechneten x-Werte für die untersuchten Milchproben angegeben. Es ist anzunehmen, daß man auf diese Weise die Wärmeleitfähigkeit auch für andere, in Tabelle 5 nicht angeführte Milchproben mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit bestimmen kann.

Tabelle 5

Meßergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit (kcal/mh°) verschiedener Milchproben

f Fettgehalt, φ Eindampfverhältnis, $x = (10 + 2 f) \varphi$.

	f %	1,5°	20°	50°	80°	x
FrISChe Vollmilch	3,6	0,449	0,473	0,504	0,528	17,2
Vollmilch, Fettgehalt eingestellt ($\varphi = 1$) eingedampft im Verhältnis	2,5	0,455	0,478	0,509	0,533	15,0
" " $\varphi = 1,90$		0,418	0,434	0,466	0,486	28,5
" " $\varphi = 2,54$		0,392	0,406	0,439	0,457	38,1
Magermilch	< 0,1	0,463	0,487	0,521	0,546	10,0
Buttermilch	0,35	0,464	0,490	—	—	10,7
Molke	0,0	0,465	0,488	0,519	0,551	10,0

Eingeg. 8. April 1949 [B 112]

Schrifttum

- 1) L. Riedel: Mitt. Kältetechn. Inst. u. d. Reichsforschungsanstalt f. Lebensmittelfrischhaltung an der T.H. Karlsruhe: Nr. 2, C. F. Müller-Verlag, Karlsruhe 1948. Auszug diese Ztschr. 21, 355 [1949]. U 417.
- 2) E. Schmidt u. W. Sellschöpp, Forsch. Ing.-Wes. 3, 285 [1932].
- 3) L. Riedel: Z. Lebensmitteluntersuchung 89, 289 [1949].