

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band. IV. Jahrgang 1874.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1874.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 2. Mai 1874.

Mathematisch - physikalische Classe.

Herr Vogel legt vor:

„Ueber die specifische Wärme der Milch und über die Volumenveränderung, welche die Milch beim Abkühlen bis auf 0° erleidet“ von Hrn. Dr. W. Fleischmann in Lindau.

Vor etwa einem Decennium wurde in Schweden eine neue Methode der Milchaufrahmung erfunden, welche sich im Lauf der letzten Jahre nicht nur rasch über ganz Schweden, Norwegen und Dänemark verbreitete, sondern auch in Deutschland, Oesterreich und der Schweiz die Aufmerksamkeit der Landwirthe mehr und mehr auf sich zu ziehen beginnt. Nach dieser Methode schüttet man die Milch in ovalen 60 bis 40 Liter fassenden 50 Cm. hohen Gefässen aus Weissblech auf, setzt die Gefässe sodann in Wasser, welches durch eingelegte Eisstücke auf einer Temperatur von 4 bis 7° C. erhalten wird, und lässt dort den Aufrahmungsprocess vor sich gehen.

Das Studium der Theorie und Praxis dieses Verfahrens stellte uns zunächst vor die Aufgabe, den Eisbedarf einer schwedischen Sennerei zu berechnen, in welcher täglich ein gewisses Milchquantum von bestimmter Temperatur und gleichzeitig ein gegebenes Quantum Kühlwasser ebenfalls

von einer bestimmten angenommenen Wärme auf 4° abzukühlen ist. Dabei wurden wir auf die Frage geführt, in wie weit sich wohl die specifische Wärme der Milch von der des Wassers entfernen möchte. Diese letzte Frage beschlossen wir, obschon sie für die Praxis augenscheinlich von grosser Tragweite nicht sein kann, doch wegen des theoretischen Interesses, das sie bietet, weiter zu verfolgen.

Die normale unverfälschte Milch enthält meistens zwischen 85 und 89 %, im Mittel 87 %, Wasser. Da die näheren Bestandtheile der Trockensubstanz höchst wahrscheinlich alle eine etwas geringere specifische Wärme als das Wasser besitzen, so lässt sich schon von vornherein vermuthen, dass die specifische Wärme der Milch etwas kleiner als die des Wassers sein wird. Bedenkt man ferner, dass die Milch eine sehr wechselnde Zusammensetzung, sowohl hinsichtlich ihres Gehaltes an Wasser und Trockensubstanz, als auch hinsichtlich der Zusammensetzung der Trockensubstanz selbst zeigt, so erkennt man, dass bei der Prüfung verschiedener Milchsorten auf ihre specifische Wärme nicht eine bestimmte constante Zahl als Ergebniss erwartet werden darf, sondern dass sich für die gesuchte Grösse nur Grenzwerte aufstellen lassen werden.

Da besondere Apparate, wie sie zur Bestimmung der specifischen Wärme der Körper in den physikalischen Laboratorien benützt werden, nicht zu unserer Verfügung standen und auch nicht zu beschaffen waren, so mussten wir uns entschliessen, die Lösung unserer Aufgabe nach der sogenannten Mischungsmethode zu versuchen. Dieselbe bietet zwar in ihrer Ausführung grosse Schwierigkeiten und ist mit vielen Unsicherheiten behaftet, aber sie setzt uns doch in den Stand, uns einstweilen wenigstens annäherungsweise eine Vorstellung von einer Grösse zu verschaffen, über welche uns bis jetzt noch alle näheren Angaben vollständig abgehen. Auch deshalb schien uns die Unsicherheit der Methode

weniger bedenklich zu sein, weil es sich für uns, wie wir sahen, nicht um die Gewinnung einer innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen constanten Zahl, sondern vielmehr um die Feststellung von Grenzwerten, welche Functionen der chemischen Constitution der Milch sind, handelt.

Setzt man die spezifische Wärme des Wassers = 1, die der Milch = s, das Gewicht der verwendeten Milch = m, ihre Temperatur = t_1 , ferner das Gewicht des Wassers = w, seine Temperatur = t_2 , und endlich die Temperatur der Mischung der Milch- und Wassermenge = t_3 , so erhält man für die Wärmemengen von Milch, Wasser und Mischung, die wir beziehungsweise M, W und S nennen wollen:

$$M = m \cdot s \cdot t_1 \quad W = w \cdot t_2 \quad S = (m \cdot s + w) \cdot t_3$$

Da $M + W = S$ sein muss, so ergibt sich durch Einsetzen der Werthe:

$$m \cdot s \cdot t_1 + w \cdot t_2 = (m \cdot s + w) \cdot t_3,$$

und hieraus:

$$s = \frac{w}{m} \cdot \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_3}$$

Um zunächst zu sehen, wie gross die Unrichtigkeit von s in Folge von Beobachtungsfehlern etwa werden kann, nehmen wir der Reihe nach an, die einzelnen Grössen enthielten die Fehler: Δt_1 , Δt_2 , Δt_3 , Δw und Δm , und nennen die bezüglichen Aenderungen von s: Δs_{t1} , Δs_{t2} , Δs_{t3} , Δs_w , und Δs_m . Leiten wir uns die Differenzenverhältnisse ab, so ergibt sich aus denselben:

$$\Delta s_{t1} = -\Delta t_1 \frac{s}{t_1 - t_3} \quad \Delta s_{t3} = \Delta t_3 \frac{s \cdot (t_1 - t_2)}{(t_3 - t_2) \cdot (t_1 - t_3)}$$

$$\Delta s_{t2} = -\Delta t_2 \frac{s}{t_3 - t_2} \quad \Delta s_w = \Delta w \frac{s}{w}$$

$$\Delta s_m = -\Delta m \frac{s}{m}$$

Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, dass sämtliche Fehler um so kleiner werden, je weiter die Temperaturen t_1 , t_2 und t_3 auseinanderliegen, und je grössere Mengen von Wasser und Milch man zum Versuch benützt.

Für einen concreten Fall erhalten wir eine Vorstellung von der Grösse der Fehler, die wir machen können, wenn wir Δt_1 , Δt_2 und Δt_3 , ferner auch Δw und Δm gleich der Einheit, ferner $t_1 = 0$, $t_2 = 100$ und $t_3 = 50$ und $w = m = 100$ setzen. Es wird dann:

$$\begin{aligned} \Delta s_{t_1} &= \frac{s}{50} & \Delta s_{t_3} &= -\frac{s}{50} \\ \Delta s_{t_2} &= \frac{s}{50} & \Delta s_w &= \frac{s}{100} \\ \Delta s_m &= \frac{s}{100}. \end{aligned}$$

Würden unter diesen Voraussetzungen alle Fehler im gleichen Sinne gemacht, so dass sich dieselben sämtlich summirten, so erhielte man für den Gesamtfehler F:

$$F = \frac{s}{10};$$

es würde sich also der Fehler bis auf 0,1 des Werthes von s steigern können.

Bei der Anstellung der Versuche verfahren wir folgendermassen: Mit Hülfe genauer Messgefässe wurde eine Quantität destillirten Wassers und eine Quantität Milch abgemessen. Das absolute Gewicht der Milch wurde aus dem specifischen Gewicht derselben, welches man vorher mit Hülfe einer feinen Senkwage bestimmt hatte, berechnet. Das Gewicht des bei etwa 7° C. eingemessenen Wassers wurde in der Weise bestimmt, dass man einen Cubikcentimeter zu 1 Gramm in Rechnung brachte. Das Gewicht des in einigen Versuchen verwendeten Rahmes wurde durch Wägung festgestellt. Die

Milch und der Rahm wurden in den meisten Fällen durch Eis abgekühlt, und zwar anfangs durch Eis allein und später durch Eis und Kochsalz. Nachdem die Temperatur von Milch, respective Rahm, und Wasser genau abgelesen war, goss man beide Flüssigkeiten zusammen und beobachtete die Mischungswärme. Alle diese Manipulationen wurden mit möglichster Sorgfalt und unter thunlichster Vermeidung von Wärmeverlusten ausgeführt. Da ein kleiner Theil des Wassers durch das Erhitzen verdunstete, liess man nach Beendigung der Versuche die Mischung gehörig abkühlen, mass ihr Volumen und brachte das gegen die Summe der ursprünglichen Volumina sich ergebende Deficit von der ursprünglich abgemessenen Wassermenge in Abzug.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nummer des Versuches	m in Grammen	w in Grammen	t ₁ C.	t ₂ C.	t ₃ C.	s	Specificsches Gewicht der Milch	Bemerkungen.
1.	411,98	320	0°	98,8°	46°	0,89	1,0324	
2.	411,29	320	2	98,8	49	0,82	1,0334	
3.	409,60	369,4	1	98,8	52,5	0,81	1,0318	
4.	407,7	362,5	1	99	51,5	0,84	1,0310	
5.	485,6	261	1,5	98,8	40,5	0,80	1,0310	
6.	411,29	548	0,3	98,8	60	0,86	1,0360	blaue Milch.
7.	309,6	448	12	99	66	0,88	1,0320	
8.	277,5	385	19	98,8	69	0,83	1,0367	blaue Milch.
9.	300,68	394	12,3	98,5	64	0,87	1,0315	
10.	206,2	337	13	98,8	69	0,87	1,0310	
11.	99,84	174,5	2,5	98,8	69	0,78	1,0240	Rahm.
12.	97,57	75	2	98,8	50	0,78	1,0257	Rahm.

Hieraus würde folgen, dass die beiden Grenzwerte für die spezifische Wärme der Milch oberhalb und unterhalb der Mittelzahl:

0,847

zu suchen sein dürften. Die specifische Wärme des nach 24 Stunden abgenommenen Rahmes ergab sich in beiden Versuchen übereinstimmend zu 0,78.

Unsere Betrachtung des schwedischen Aufrahmungsverfahrens gab uns aber auch noch zu anderen Untersuchungen Veranlassung.

Von Seiten der dieses Verfahren befolgenden Praktiker hörte man nämlich verschiedene Behauptungen hinsichtlich der für die Aufrahmung passendsten Temperatur. Die einen waren für die beständige Einhaltung einer zwischen 4 und 7° C. liegenden Wärme, und die anderen wollten bei den unter 4° liegenden Temperaturen die besten Resultate gewonnen haben. Um diese widersprechenden Berichte näher verfolgen und prüfen zu können, musste man nothwendig wissen, ob die Milch, wie das Wasser, ein Dichtigkeitsmaximum in der Nähe von 4° zeigt, oder ob dies nicht der Fall ist.

Kühlt man Wasser, welches z. B. 10° warm ist, in einem Bassin durch Einbringen von Eis ab, so wird allmählich die Temperatur des ganzen Quantum auf 4° herabsinken. Ist aber diese Temperatur erreicht, so wird die weitere Abkühlung durch die schwimmenden Eisstücke vorwiegend nur mehr an der Oberfläche stattfinden und wird das Wasser also mit der Zeit oben kälter werden, als unten. Wir massen am 1. März d. J. die Temperatur des durch Eis gekühlten Wassers in einem Aufrahmungsbassin einer Sennerei und fanden in der That, dass sie oben 2°, und in der Nähe des Bodens noch 4° betrug. Zeigte nun die Milch, wie das Wasser, ein Dichtigkeitsmaximum in der Nähe von 4°, so könnten, wenn sie, in einem solchen Bassin aufgestellt, ebenfalls oben kälter, als unten geworden wäre, doch Strömungen im Serum nicht eintreten, weil die wärmeren Schichten zwischen 0 und 4° ein höheres specifisches Gewicht besäßen, als die kälteren. Zöge sich dagegen die Milch bis auf eine

Temperatur von 0° ununterbrochen zusammen, so müssten sich nothwendig, sobald sie oben kälter als unten würde, Strömungen im Serum einstellen: die oberen kälteren Schichten müssten als die schwereren untersinken und die unteren wärmeren dagegen aufsteigen. Solche Strömungen wären aber der Butterausbeute sehr nachtheilig, da sie unfehlbar eine Menge von Fettkügelchen, welche die Rahmschichte bereits erreicht hatten, wieder mit sich nach unten führen würden.

Verhält sich also die Milch während des Abkühlens wie das Wasser, so ist zunächst, wenn man nur die physikalischen Umstände ins Auge fasst, nicht einzusehen, warum man beim Einhalten einer Temperatur von 0 bis 6° verschiedene Ergebnisse in Bezug auf Rahmausbeute erhalten sollte. Besitzt dagegen die Milch kein Dichtigkeitsmaximum bei 4°, sondern zieht sie sich bis auf 0° continuirlich zusammen, so ist es entschieden schädlich, das Kühlwasser an der Oberfläche bis unter 4° zu erkälten, und man muss bei der Ueberwachung des Aufrahmungsvorganges darauf bedacht sein, die Wasserwärme auch an der Oberfläche nicht merklich unter 4° herabsinken zu lassen. Um Klarheit über diese Verhältnisse zu bekommen, stellten wir uns die Frage: Welches Verhalten zeigt die Milch beim allmählichem Abkühlen bis auf 0°?

An einer beiderseits offenen 1,4 bis 1,5 Cm. im Durchmesser haltenden etwa 1 Meter langen geraden Glasröhre wurde vermittelst durchbohrter Korke an dem einen Ende ein Thermometer und an dem anderen eine etwa 200 Cm. lange cylindrische Pipette, welche 2 Cubikcentimeter fasste und in 0,1 Cubikcentimeter getheilt war, befestigt. Ehe die Pipette eingefügt wurde füllten wir die genau 180 Cubikcentimeter fassende Glasröhre sorgfältig und unter Beseitigung aller Luftblasen. Durch Aufsetzen des Korkes stieg die Flüssigkeit in der Pipette empor und konnte dadurch in

beliebiger Höhe festgestellt werden, dass man auf der anderen Seite das Thermometer ohne Verschiebung des Korkes tiefer oder weniger tief in die Röhre einführte. Dieser einfache Apparat setzte uns in den Stand, eine Volumenveränderung der eingeschlossenen Flüssigkeit mit ziemlicher Genauigkeit zu verfolgen. Die Entfernung zweier Theilstriche der Pipette von einander betrug nämlich 13 Mm. Dieselbe wurde auf einem Massstab abgetragen und in 10 gleiche Theile getheilt, von denen einer immer noch 1,3 Mm. lang war und bequem durch Schätzung in weitere Zehentel zerlegt werden konnte. Wir vermochten also eine Volumenveränderung der eingeschlossenen Flüssigkeit auf $\frac{1}{100}$ Cubikcentimeter ganz genau, und auf $\frac{1}{1000}$ Cubikcentimeter durch Schätzung zu bestimmen. Diese gefüllte Röhre wurde nun in horizontaler Lage während der Versuche zunächst in einem Zimmer aufgestellt, in welchem die Luftwärme den ganzen Tag über nicht um einen Grad schwankte, sondern constant 0 bis 1° betrug, und später, als sich hier die Luftwärme in Folge der Witterungsverhältnisse allmählich hob, in einer Blechrinne in Schnee eingebettet, dem, als die Temperatur der Flüssigkeit dem Gefrierpunkt nahe gekommen war, eine Mischung von Schnee und Kochsalz beigegeben wurde.

Zunächst füllten wir den Apparat mit Wasser, um zu sehen, ob sich dessen bekanntes Verhalten während des Abkühlens genau beobachten liesse, und ob wesentliche Störungen durch die Volumenänderungen des Apparates, deren Berücksichtigung wir unterliessen, nicht hervorgerufen würden.

Die gewonnenen Resultate waren folgende:

Versuche mit Wasser.

Temperatur. C.	Volumen. Das Volumen des Wassers bei 4° gleich 1 gesetzt.		Wasservolumina nach Jolly.
	I. Versuch.	II. Versuch.	
11°	1,000228	—	1,000386
10	1,000172	—	1,000257
9	1,000144	—	1,000148
8	1,000089	—	1,000109
7	1,000034	—	1,000059
6	0,999978	0,999995	1,000029
5	0,999961	—	1,000006
4,5	0,999978	—	—
4	1,000000	1,000000	1,000000
3,5	1,000084	—	—
3	1,000034	1,000000	1,000010
2,5	1,000061	1,000028	—
2	1,000061	1,000088	1,000038
1,5	—	1,000111	—
1	—	1,000167	1,000098
0,5	—	1,000250	—
0	—	—	1,000126

Eine genauere Uebereinstimmung unserer Zahlen mit denen, welche Jolly aufstellte, konnten wir unmöglich erwarten: einmal weil wir die Volumenänderungen des Apparates ausser Acht liessen, und zweitens, weil die von uns angewendete Glasröhre doch zu dick war, als dass eine allmähliche in allen Theilen der Flüssigkeit vollkommen gleichmässige Abkühlung hätte eintreten können. In natürlicher Folge des Umstandes, dass wir die Volumenänderungen des Apparates nicht berücksichtigten, erhielten wir für Temperaturen über 4° zu niedere, für tiefere Temperaturen zu hohe Werthe und in der Nähe des Ueberganges, zwischen 4 und 6° Zahlen, die nicht erkennen lassen, bei welchem Wärmegrad das Dichtigkeitsmaximum liegt.

Nachdem wir uns also überzeugt hatten, dass unser Apparat die Existenz des Dichtigkeitsmaximums des Wassers

mit einer nichts zu wünschen übrig lassenden Deutlichkeit zeigte, füllten wir denselben mit Milch und stellten 4 weitere Versuche an, deren Ergebnisse in folgender Tabelle vorgeführt sind:

Versuche mit Milch.

Temperatur. C.	Volumina, Volumen der Milch bei 0° = 1 gesetzt.			
	I. Versuch.	II. Versuch.	III. Versuch.	IV. Versuch.
17°	1,002574	1,002366	1,003009	1,003884
16	—	—	—	—
15	1,002127	1,002142	—	—
14	—	—	—	—
13	1,001737	1,001810	—	—
12	1,001682	1,001697	1,001839	—
11	1,001347	1,001474	1,001616	—
10	1,001181	1,001308	1,001331	1,002165
9	1,001014	1,001206	1,001115	—
8	1,000902	1,001030	1,000892	—
7	1,000791	1,000866	1,000752	—
6	1,000569	1,000750	1,000557	—
5	1,000401	1,000667	1,000418	—
4	1,000290	1,000472	1,000278	1,000523
3	1,000234	1,000361	1,000138	1,000298
2	1,000100	1,000193	1,000055	1,000150
1	1,000011	1,000110	1,000000	1,000000
0,5	—	—	0,999955	0,999888
0	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
-0,5	—	0,999916	1,000030	—
-1	0,999899	—	1,000166	1,000450
-1,25	0,999717	—	1,000306	1,001045
-1,50	—	—	1,000641	1,001494
-1,75	—	—	1,000836	—
-2	—	—	1,001198	—

Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass der Ausdehnungscoefficient der Milch grösser als der des Wassers ist, und dass die Milch ein Dichtigkeitsmaximum über 1° C. nicht besitzt, sondern dass sie sich erst, wenn

sie fast bis auf den Gefrierpunkt abgekühlt ist, stark auszudehnen beginnt. Während des Versuches III sprang die Temperatur, nachdem sie sich längere Zeit auf -2° gehalten hatte, plötzlich auf 0° zurück und gleichzeitig begann sich das Volumen sehr rasch zu vergrössern. Beim IV. Versuch hob sich die auf $-1,50^{\circ}$ gesunkene Wärme langsam wieder auf 0° und sank dann bis auf $-3,5^{\circ}$ herab, bei welcher Temperatur die Röhre barst; das Volumen nahm unterdessen ununterbrochen zu. Die Unregelmässigkeiten im Gang der Temperatur und der Volumenänderung von 1° Wärme an abwärts scheinen dadurch bedingt gewesen zu sein, dass es uns mit Hilfe der angewendeten Kältemischung nicht gelang, in allen Theilen der Röhre die gleiche Temperatur für jeden Zeitmoment herzustellen und das ganze Milchquantum auf einmal zum Gefrieren zu bringen. Vielleicht hängen diese Unregelmässigkeiten auch damit zusammen, dass die Milch bei 1 bis 0° ein Dichtigkeitsmaximum besitzt. Das Verhalten der Milch im Moment des Erstarrens und unmittelbar vorher ist also durch unsere Experimente nicht klar gelegt, sondern muss erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Sobald in der Röhre das Frieren der Milch begann, machte sich ein auffallend rasches Wachsen des Volumens bemerkbar und zugleich verlor der in der Pipette befindliche Theil so sehr an Consistenz, dass er nicht mehr wie anfangs die ganze Weite des engen Röhrchens ausfüllte und eine scharfe Begrenzung zeigte, sondern nur in der unteren Hälfte desselben als dünnes Fluidum abfloss. Eine ähnliche dünnflüssige Masse fanden wir auch, als uns einmal ein grösseres Milchquantum in einer Glaswanne vollständig einfror, stellenweise in der gefrorenen Masse eingeschlossen. Als dieser grosse herrlich krystallinische Milchblock aufzuthauen begann, liessen sich von demselben grosse glashelle Platten mit hübschen milchweissen dendridischen durch die eingeschlossenen Butterkügelchen hervorgebrachten

Zeichnungen abheben. Wir versäumten es leider damals diese Beobachtungen weiter zu verfolgen und behalten uns vor, bei künftigen Versuchen die gefrorenen Platten und das Serum für sich einer chemischen Analyse zu unterwerfen, um zu ermitteln, wie sich die verschiedenen festen Stoffe der Milch beim Gefrieren derselben gruppieren und verhalten.

Nicht unerwähnt darf schliesslich bleiben, dass wir sämtliche oben beschriebene Versuche gemeinschaftlich mit dem Lehrer der Physik an der hiesigen k. Gewerbschule, Herrn J. A. Ritz, ausführten und dass wir demselben für seine der Sache gewidmete Ausdauer, Sorgfalt und Umsicht zum grössten Danke verpflichtet sind.