

Prom. Nr. 2748

B.

Über den Druck in der Gasphase bei der Dauerpasteurisation von CO₂-haltigem Süßmost

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von
HANS SIEGRIST
von Stäfa (ZH)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel
Korreferent: Herr Prof. Dr. O. Gübeli



Separatabdruck aus Die Fruchtsaft-Industrie, Band 2, Heft 5 und 6, Band 3, Heft 1 und 2.
SIGURD HORN Verlag, Frankfurt/Main, Fischerfeldstr. 6, Telefon 24420

INHALTSVERZEICHNIS

<i>I. Einführung</i>	3
<i>II. Problemstellung</i>	3
<i>III. Literaturbesprechung</i>	4
1. <i>Litergewicht und Löslichkeit des CO₂</i>	4
a) <i>Litergewicht</i>	4
b) <i>Löslichkeit</i>	4
c) <i>Bildung und Dissoziation von H₂CO₃</i>	5
2. <i>N₂- und O₂-Löslichkeit</i>	6
3. <i>Kinetik der Gasabsorption und Gasexsorption</i>	7
4. <i>Dampfdruck</i>	9
5. <i>Spezifisches Volumen von Wasser und wässerigen Lösungen</i>	10
6. <i>Druck und Temperatur bei der Dauerpasteurisation</i>	10
a) <i>Druck</i>	10
b) <i>Temperatur</i>	11
<i>IV. Untersuchungsmaterial</i>	11
<i>V. Methoden</i>	13
1. <i>Bestimmung der CO₂-Löslichkeit und des pH</i>	13
a) <i>Sättigung mit CO₂</i>	13
b) <i>Messung des CO₂-Partialdruckes</i>	14
c) <i>pH-Messungen</i>	15
d) <i>Bestimmung des gelösten CO₂</i>	15
2. <i>Bestimmung des Luftgehaltes und der N₂- und O₂-Löslichkeit</i>	17
a) <i>Bestimmung der gelösten Luft</i>	17
b) <i>Bestimmung der N₂- und O₂-Löslichkeit</i>	18
c) <i>Bestimmung der Luft im Gasraum</i>	18
3. <i>Bestimmung des Dampfdruckes</i>	19
4. <i>Bestimmung des spezifischen Volumens</i>	19

5. Bestimmung der Temperatur und des Wärmedurchganges bei der Dauerpasteurisation	20
6. Bestimmung des Gesamtdruckes bei der Dauerpasteurisation	20
a) Beurteilung der Versuchsbedingungen	20
b) Experimentelle Ausführung der Druckmessungen	25
VI. Ergebnisse	26
1. CO ₂ -Löslichkeit und pH	26
2. Luftgehalt und N ₂ - und O ₂ -Löslichkeit	28
3. Dampfdruck	29
4. Spezifisches Volumen	30
5. Temperatur bei der Dauerpasteurisation	31
a) Temperaturverteilung	31
b) Mittlerer Wärmedurchgang	32
c) Wärmedurchgangszahlen	33
6. Gesamtdruck bei der Dauerpasteurisation	34
a) Messung des spontan entstehenden Enddruckes	34
b) Druckverlauf bei kontinuierlichem Erwärmen	37
c) Messung des höchstmöglichen CO ₂ -Partialdruckes	38
VII. Diskussion der Ergebnisse	39
1. Beziehungen zwischen Temperatur- und Druckverlauf	39
2. Höchstdruck	40
a) CO ₂ -Resorption bei der Endtemperatur	40
b) Höchstdruckdiagramme	41
3. Schlußfolgerungen für die Praxis der Dauerpasteurisation	42
a) Wärmedurchgang	42
b) Enddruck	43
VIII. Zusammenfassung	44
IX. Literaturverzeichnis	46

I. Einführung

Die Dauerpasteurisation des in Flaschen abgefüllten Süßmostes ist die meist angewandte und zur Zeit wohl auch die sicherste Maßnahme, um den Süßmost biologisch haltbar zu machen. Der Süßmost wird in verschlossenen Flaschen in 15 bis 25 Minuten auf 68 bis 70° erwärmt, 10 bis 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und 10 bis 20 Minuten abgekühlt. Man unterscheidet folgende Verfahren:

1. Pasteurisation im Wasserbad,
2. Pasteurisation mit Wasserberieselung,
3. Pasteurisation im Dampfbad (effektiv im Gemisch aus Luft und Dampfschwaden, „Wrasen“),
4. Pasteurisation im Luftbad.

Die Verfahren 1 bis 3 wurden z. B. von FEHRMANN (1, 2) und TRESSLER (3), das Verfahren 4 von WELLHOEHNER (4) und FEHRMANN (5) besprochen.

Der Gasraum gefüllter, verschlossener Flaschen wird beim Erwärmen um die Differenz zwischen der kubischen Ausdehnung von Süßmost und Glas kleiner. Der Gasdruck steigt deshalb bei der Pasteurisation an. Der Gasraum wird beim Abfüllen empirisch so bemessen, daß der Flaschenbruch nicht über 0,5 bis 1% steigt.

Über den Druck bei der Dauerpasteurisation von CO₂-haltigem Bier schreibt FEHRMANN (1):

„Obwohl das Bier bei der Pasteurisiertemperatur unter einem hohen Druck steht, tritt doch während des Anwärmens bei den niedrigen Temperaturen eine gewisse CO₂-Entbindung ein, die später bei der Abkühlung nicht mehr ganz rückgängig gemacht wird. Durch das aus dem Bier entweichende CO₂, das sich im Gasraum über dem Bierspiegel sammelt, wird dann außerdem noch der Pasteurisierdruck über die Grenze erhöht, die sich aus den verschiedenen Ausdehnungszahlen des Bieres und des Flaschenglases ergibt. Genaue Zahlen hierüber anzugeben, ist schwer, da je nach dem CO₂-Gehalt des Bieres, der Temperatur und dem Druck, mit welchem das Verfahren beginnt, und der Größe des Gasraumes, der beim Füllen in der Flasche verbleibt, große Abweichungen auftreten. Außerdem sind die Lösungszahlen des CO₂ im Bier bei hohen Temperaturen und Drücken nicht genügend genau bekannt, um ganz einwandfreie Werte zu ermitteln . . .“

II. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit werden die von FEHRMANN (1) beschriebenen Zusammenhänge durch Messungen an CO₂-imprägniertem Süßmost quantitativ untersucht. Dem näheren Studium des Druckes bei der Dauerpasteurisation werden folgende Überlegungen zugrunde gelegt: Es ist zu untersuchen, ob der Zustand der im Gasraum eingeschlossenen Gase eindeutig erfaßt werden kann. Von besonderem Interesse ist, ob die bei Vorversuchen auch im Süßmost beobachtete Gasexsorption bis zum Löslichkeitsgleichgewicht erfolgt, und in welchem Ausmaße sich die Gase mit weiterem Erwärmen und steigendem Druck wieder im Süßmost lösen. Sind die Exsorptions- und Resorptionsvorgänge bekannt, so können für einen bestimmten CO₂-Gehalt des Süßmostes die Beziehungen zwischen der Größe des Gasraumes, der Pasteurisationstemperatur und

dem Druck abgeleitet werden. Voraussetzung für diese kinetischen Untersuchungen ist die Kenntnis der Löslichkeit von CO_2 und Luft in Süßmost.

Die Löslichkeit des CO_2 wird im Bereich von 30 bis 75° bei einem Partialdruck von 1 bis 13 at bestimmt*. Für 0 bis 25° werden die Werte von GENNERICH (6) übernommen.

Der N_2 - und O_2 -Gehalt von Modellsüßmost und von abgefülltem Handelssüßmost wird vor und nach der Pasteurisation mit einem modifizierten Apparat nach VAN SLYKE (7) gemessen. Mit dem gleichen Apparat wird die Löslichkeit von N_2 und O_2 in Süßmost unter Atmosphärendruck bei 0 bis 75° bestimmt.

Der Dampfdruck des Süßmostes und der Einfluß geringen Alkoholgehaltes auf den Dampfdruck werden untersucht. Das spezifische Volumen des Süßmostes wird in Funktion der Temperatur und des CO_2 -Gehaltes gemessen.

Damit die thermischen Spannungen im Flaschenglas in erträglichen Grenzen bleiben, darf bei der Pasteurisation das Temperaturgefälle vom Heizmedium zum Süßmost nicht mehr als 20 bis 30°C betragen. Da die Wärme vorwiegend durch Konvektion übertragen wird, ist zu erwarten, daß der Süßmost beim Erwärmen keine einheitliche Temperatur aufweist. Das wirkt sich auf die Gasentbindung und -lösung aus. Die Wärmeverteilung im Süßmost wird darum ebenfalls studiert.

Aus den Untersuchungsergebnissen wird der Gasdruck bei der Dauerpasteurisation berechnet und experimentell unter verschiedenen Bedingungen kontrolliert.

III. Literaturbesprechung

1. Litergewicht und Löslichkeit des CO_2

Die umfangreiche Literatur über CO_2 [Hinweise bei: SEIDELL (8), MARKHAM und KOBE (9), QUINN und JONES (10)] soll hier nur so weit behandelt werden, als die Angaben im Zusammenhang mit der Arbeit von Bedeutung sind.

a) Litergewicht

Reale Gase weichen infolge der Raumerfüllung durch die Gasmoleküle und wegen der anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen vom idealen Verhalten ab. Die Abweichungen werden durch Zustandsgleichungen mit entsprechenden Korrekturgliedern erfaßt [VAN DER WAALS (11), KUENEN (12)]. Nach RIEDEL (13) wird die Dichte realer Gase nach dem „Theorem der übereinstimmenden Zustände“ [PITZER et al. (14)] durch eine einzige stoffspezifische Konstante quantitativ erfaßt. CRAMER (15) berichtet über neue CO_2 -Zustandsdiagramme bis zu 12000 at und 200° .

In der vorliegenden Arbeit wurden die CO_2 -Litergewichte mit der Zustandsgleichung von PLANK und KUPRIANOFF (16) berechnet. Danach ist das Volumen von 1 g CO_2 bei der absoluten Temperatur T und dem Druck P in kg/m^3 :

$$(1) \quad V = \frac{R \cdot T}{P} - \frac{0,0825 + 1,225 \cdot 10^{-7} \cdot P}{\left(\frac{T}{100}\right)^3} \text{ Liter}$$

Die Gaskonstante R hat den Wert $R = 19,273 \frac{\text{kg} \times \text{Liter}}{\text{qm} \times \text{Grad}}$.

b) Löslichkeit

BUNSEN (17) gibt die Löslichkeit eines Gases in „Normalkubikzentimetern“ ($\text{Nccm} = \text{ccm}$ bei 0° und 760 Torr) an, die sich beim Gesamtdruck von 760 Torr in einem ccm Lösungsmittel lösen. Der Gesamtdruck

* Der Druck wird in technischen Atmosphären angegeben:

1 at	= 1 technische Atmosphäre	= $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$	= 735,5 Torr
atü	= at Überdruck	= at - 1	
1 Atm	= 1 physikalische Atmosphäre	= 760 Torr	= 1,0333 at

ist dabei die Summe aus dem Partialdruck des Gases und dem Dampfdruck des Lösungsmittels. Der BUNSENsche Absorptionskoeffizient ist für CO₂ in Wasser bei der Temperatur t°:

$$(2) \quad \alpha_t = 1,7976 - 0,07761 \cdot t + 0,0016424 \cdot t^2$$

Das Gesetz von HENRY sagt aus, daß die Löslichkeit eines Gases seinem Partialdruck proportional sei. Nach den Messungen zahlreicher Autoren [zit. bei QUINN und JONES (10)] bleibt die Löslichkeit des CO₂ in Wasser gegenüber den nach dem HENRYschen Gesetz berechneten Werten mit steigendem Druck zurück BARTHOLOME und FRIZ (18) berechneten die Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit höherem Druck aus dem realen Verhalten des CO₂ in der Gasphase und aus dem partiellen Molvolumen des gelösten Gases. Ihre Messungen der CO₂-Löslichkeit in Wasser bis zu 20 Atm CO₂-Druck stimmten mit den berechneten Werten überein.

Für die Löslichkeit des CO₂ in Äthylalkohol gilt beim Gesamtdruck von 760 Torr die Gleichung von BUNSEN (17):

$$(3) \quad \alpha_t = 4,3294 - 0,09426 \cdot t + 0,0012354 \cdot t^2$$

BOHR (19) hat später übereinstimmende Werte gefunden.

Die CO₂-Löslichkeit in Mischungen von Alkohol und Wasser ist von MÜLLER (20), BOHR (19), FINDLAY und SHEN (21) und SHOWALTER und FERGUSON (22) untersucht worden. Die letzten Autoren geben für 15° und einen Gesamtdruck von 760 Torr folgende Resultate:

Alkoholgehalt Gewichts-%	0	7,7	12,2	24,0	34,5	52,6	90,8	91,8
CO ₂ -Löslichkeit in Nccm pro ccm Lösungsmittel	1,022	0,9910	0,9545	0,8427	0,8550	1,139	2,546	2,556

Das HENRYsche Gesetz ist im Meßbereich von 175,4 bis 892,6 Torr erfüllt. Das Ergebnis früherer Untersuchungen wird bestätigt: *in Äthylalkohol-Wasser-Mischungen nimmt die CO₂-Löslichkeit mit steigendem Alkoholgehalt zuerst ab. Sie ist bei einem Alkoholgehalt von 25 bis 30 Gew.-% am kleinsten. Erst in Lösungen mit mehr als 40 Gew.-% Alkohol löst sich das CO₂ besser als in Wasser.*

SETCHENOW (23) und GEFFCKEN (24) untersuchten qualitativ und VAN SLYKE et al. (25) quantitativ, wie verschiedene Ionen die Löslichkeit des CO₂ in Wasser ändern. Nach MARKHAM und KOBE (26) nimmt sie in Salzlösungen proportional zur Ionenkonzentration ab. Die Wirkung der einzelnen Ionen summiert sich, sie wird mit zunehmender Temperatur kleiner und kann bis zu ca. 1-molarer Salzkonzentration berechnet werden.

In H₂SO₄ nimmt die CO₂-Löslichkeit mit steigender Konzentration der Säure zuerst ab und dann wieder zu, in konz. H₂SO₄ ist sie größer als in Wasser [BOHR (27)]. HNO₃ in jeder Konzentration erhöht die CO₂-Löslichkeit [GEFFCKEN (24)], alle anderen starken Säuren vermindern die Löslichkeit.

Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit der CO₂-Löslichkeit in wässrigen Lösungen von Nicht-elektrolyten. In Rohrzucker- und Glukoselösungen nimmt sie bis zur Konzentration von 10% annähernd proportional ab [USHER (28)].

SHOWALTER und FERGUSON (22) untersuchten die Löslichkeit des CO₂ in Rohrzucker-Alkohol-Wassergemischen. Bei gleichbleibendem Alkoholgehalt nimmt sie proportional zum steigenden Zuckergehalt ab. Bei konstantem Zuckergehalt ist sie bei ca. 30 Gew.-% Alkohol am kleinsten. Je höher der Alkoholgehalt der Lösung ist, desto geringer wird der Einfluß des Zuckers.

FINDLAY et al. (29, 30, 31) und FINDLAY und WILLIAMS (32) untersuchten, wie Kolloide auf die CO₂-Löslichkeit wirken. In Dextrin- und Stärkelösungen nimmt sie mit zunehmender Konzentration ab. In Lösungen von Pepton, Hämoglobin, Gelatine und Ferrihydroxyd ist sie etwas größer als in Wasser und nimmt mit steigender Kolloidkonzentration zu.

Nach FINDLAY und SHEN (21) sind die CO₂-Absorptionskoeffizienten in Bier folgende:

Alkoholgehalt Gew.-%	CO ₂ -Löslichkeit in Nccm/ccm Flüssigkeit	
	Bier	Wasser
0	—	0,825
4,17	0,787	0,806
5,17	0,759	0,801
7,13	0,716	0,793

GÄTJEN (33), GENNERICH (6) und JENNY (34, 35) maßen die CO₂-Löslichkeit in Süßmost. In der vorliegenden Arbeit werden GENNERICHs Resultate verwendet. Sie sind, soweit sie sich dem Meßbereich der eigenen Untersuchungen anschließen, in der Zusammenstellung der Resultate aufgeführt.

c) Bildung und Dissoziation von H₂CO₃

Bei 12° und 1 Atm CO₂-Partialdruck enthält die wässrige CO₂-Lösung 0,016 g des Hydrates H₂CO₃ pro Liter [THIEL und STROHECKER (36)], bei Zimmertemperatur und 50 Atm 0,386 g H₂CO₃ pro Liter [BUYTENDYK et al. (37)]. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil des als H₂CO₃ gebundenen CO₂ ab [MORGAN und MASS (38)].

H₂CO₃ dissoziiert in zwei Stufen nach der Gleichung:



Liegt das pH zwischen 7 und 10, so enthält die Lösung vorwiegend HCO₃⁻-Ionen, und über pH 11 liegen CO₃⁻⁻-Ionen vor. Wird das pH erniedrigt, so bildet sich Kohlensäure, die nach der Gleichung



zerfällt. Das Bikarbonation wird sofort protoniert, der zeitliche Ablauf des Zerfalls in H₂O und CO₂ wurde von MEIER und SCHWARZENBACH (39) in einem Strömungsapparat mit Glaselektroden gemessen.

In wässrigen Lösungen sind bei Zimmertemperatur und 1 Atm CO₂-Partialdruck 90%, bei 50 Atm nur noch 20% der H₂CO₃ dissoziiert [MÜLLER und LUBER (40)]. Die beiden Dissoziationskonstanten

$$K' = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{CO}_2)} \quad \text{und} \quad K'' = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{CO}_3^{--})}{(\text{HCO}_3^-)}$$

sind von verschiedenen Autoren bestimmt worden. Die Werte für K' liegen zwischen 1,5 × 10⁻⁷ und 4,5 × 10⁻⁷, für K'' zwischen 1,2 × 10⁻¹¹ und 6,2 × 10⁻¹¹ [vgl. QUINN und JONES (10), MEIER und SCHWARZENBACH (39)]. THIEL und STROHECKER (36) unterscheiden zwischen der „scheinbaren“ Dissoziationskonstanten K'_s, bezogen auf das gelöste CO₂, und der „wirklichen“ Konstanten K'_w, bezogen auf H₂CO₃. Hochspannungseleitfähigkeitsmessungen von WINBURN, FRENCH und PATTERSON (41) ergaben:

$$K'_s = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{CO}_2)} = 3,58 \cdot 10^{-7} \quad \text{und} \quad K'_w = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 6,18 \cdot 10^{-4}$$

BYKE (42) hat das pH wässriger Lösungen für CO₂-Partialdrücke von 0 bis 1 Atm berechnet, MOORE und BUCHMANN (43) und MÜLLER und LUBER (40) maßen es bei höherem CO₂-Druck kolorimetrisch (Tabelle 1).

In Bier wird so wenig gelöstes CO₂ als H₂CO₃ gebunden, daß dadurch der CO₂-Partialdruck nicht meßbar geändert wird [SCHILFARTH (44)].

Tabelle 1: CO₂-Partialdruck und pH wässriger Lösungen

P _{CO₂} Atm	Temperatur °C	pH der Lösung	Autor
0,00001	20	6,3	berechnet von BYKE (42)
0,0001	20	5,9	do.
0,001	20	5,4	do.
0,01	20	4,9	do.
0,1	20	4,4	do.
1,0	20	3,9	do.
1,0	0	3,5	gemessen von MOORE und BUCHANAN (43)
3,6	0	3,3	do.
15,4	0	3,2	do.
23,4	0	3,2	do.
1,0	25	3,7	do.
3,7	25	3,4	do.
12,7	25	3,3	do.
33,3	25	3,3	do.
55	20	2,8–3,0	gemessen von MÜLLER und LUBER (40)

2. N₂- und O₂-Löslichkeit

PETTERSSON und SONDEN (45), BOHR und BOCK (46) und WINKLER (47) berechneten die N₂- und O₂-Löslichkeit in Wasser aus Messungen der Luftlöslichkeit. WINKLER (48) erhielt später mit reinem N₂ und O₂ die gleichen Resultate. MORGAN und RICHARDSON (49) fanden für O₂ im Bereich von 175 bis 760 Torr, HAWKINS und SHILLING (50) für N₂ bis zum Partialdruck von 6 Atm, daß die Löslichkeit dem HENRYschen Gesetz folgt. Der Argongehalt atmosphärischer Luft von 1,185% [D'ANS und LAX (51)] gibt bei N₂-Löslichkeitsmessungen Fehler von höchstens 1% [COSTE (52)]. Argon ist in Wasser etwa gleich löslich wie O₂ [SISSKIND und KASARNOWSKY (53), AKERLOF (54)].

Einige Werte über die Löslichkeit von N₂ und O₂ in Glukose- und Rohrzuckerlösungen [HÜFNER (55), MÜLLER (56)] sowie von N₂ und O₂ in Äthylalkohol-Wasserslösungen [JUST (57) bzw. LUBARSCHE (58)]

und von O₂ in unvergorenem Traubensaft [RENTSCHLER und TANNER (59)] sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. McCULLY et al. (60) fanden, daß die Löslichkeit von Luft in Bier praktisch gleich ist wie in Wasser.

Tabelle 2: N₂- und O₂-Löslichkeit in Wasser und wässrigen Lösungen beim Gaspartialdruck 760 Torr

Lösungsmittel	Temperatur °C	Löslichkeit in Nccm/l		Autor	
		N ₂	O ₂		
Wasser	0	23,5	48,9	WINKLER (47)	
	10	18,6	38,0	"	
	20	15,4	31,0	"	
	30	13,4	26,1	"	
	40	11,8	23,1	"	
	50	10,9	20,9	"	
	60	10,2	19,5	"	
	70	9,8	18,3	"	
	80	9,6	17,6	"	
Wasser + Rohrzucker	125 g/l	15	14,8	MÜLLER (56)	
	215 "	15	12,8	"	
	268 "	15	—	24,0	"
	338 "	15	10,5	—	"
Wasser + Glukose	45 g/l	20,2	14,8	—	HÜFNER (55)
	90 "	20,2	13,8	—	"
	180 "	20,2	12,15	—	"
	114,5 "	20	—	26,9	MÜLLER (56)
	223 "	20	—	22,5	"
Wasser + Alkohol	20 Vol%	25	14,1	—	JUST (57)
	33 "	25	15,7	—	"
	9,1 "	20	—	27,8	LUBARSCH (58)
	16,7 "	20	—	26,3	"
	23,1 "	20	—	25,2	"
	—	—	—	—	—
Traubensaft	Extrakt				
	52 g/l	15	—	29,5	RENTSCHLER und TANNER (59)
	104 "	15	—	27,1	"
	156 "	15	—	24,3	"
	209 "	15	—	21,9	"
261 "	15	—	19,3	"	

3. Kinetik der Gasabsorption und Gasdesorption

Nach der Zweifilmtheorie von LEWIS und WHITMAN (61) sind an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit ein Gas- und ein Flüssigkeitsfilm anzunehmen. Die Größenordnung der Filmdicke beträgt 0,001 cm für die Flüssigkeit und 0,01 cm für das Gas, die Grenze zwischen Gasfilm und Gasphase bzw. Flüssigkeitsfilm und Flüssigkeit kann aber nicht scharf definiert werden. Die Filmtheorie der Gasabsorption setzt voraus, daß der Partialdruck der Gasphase in der Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsfilm gleich dem Partialdruck des gelösten Gases ist und daß das Gas durch die beiden Filme ausschließlich diffundiert, während sich die Gaskonzentration in der Gasphase und in der Flüssigkeit durch Konvektion ausgleicht. Für die Absorptiongeschwindigkeit gelten die beiden Gleichungen:

$$(4) \quad A = \frac{dn}{F \cdot dz} = k_g \cdot (p_g - p_i) = k_{f1} \cdot (C_i - C_{f1})$$

A = pro Oberflächen- und Zeiteinheit von der Flüssigkeit absorbierte Gasmenge

n = total in der Flüssigkeit gelöste Gasmenge

F = Absorptionsfläche

z = Zeit

p_g = Partialdruck des Gases in der Gasphase

p_i = Partialdruck des Gases an der Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsfilm, im Gasfilm

C_{f1} = Konzentration des Gases in der Flüssigkeit

C_i = Konzentration des Gases an der Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsfilm, im Flüssigkeitsfilm

k_g = Gasfilmkoeffizient

k_{f1} = Flüssigkeitsfilmkoeffizient

Die Gasmenge, die durch den einen Film diffundiert, muß auch durch den anderen Film durchgehen. Die Absorptiongeschwindigkeit ist proportional zum Konzentrationsgefälle im Gas- bzw. im Flüssigkeitsfilm.

Man kann daher die beiden Filme als in Serie angeordnete Diffusionswiderstände betrachten [JU CHIN CHU (62)]. Je nach der Löslichkeit des Gases kann der eine der beiden Widerstände im Vergleich zum anderen vernachlässigt werden.

Für schwer lösliche Gase ist das Konzentrationsgefälle ($C_i - C_f$) im Flüssigkeitsfilm klein, und die Absorptionsgeschwindigkeit ist praktisch nur davon abhängig, wieviel Gas durch den Flüssigkeitsfilm diffundiert:

$$(5) \quad A = k_{fl} \cdot (C_i - C_f)$$

Die Absorptionsgeschwindigkeit leicht löslicher Gase wird von der Gasmenge bestimmt, die durch den Gasfilm diffundiert, denn leicht lösliche Gase erreichen im Flüssigkeitsfilm ein großes Konzentrationsgefälle ($C_i - C_f$) und durchwandern diesen schnell, d. h. es gilt hinreichend genau:

$$(6) \quad A = k_g \cdot (p_g - p_l)$$

Für zahlreiche Gase mittlerer Löslichkeit muß der Diffusionswiderstand im Gasfilm und im Flüssigkeitsfilm berücksichtigt werden. Falls das HENRYsche Gesetz für den in Frage kommenden Konzentrationsbereich gilt, läßt sich die Absorptionsgeschwindigkeit in solchen Fällen durch die folgenden Gleichungen mit „overall“-Koeffizienten für beide Filme berechnen:

$$(7) \quad A = K_G \cdot (p_G - p_L) \qquad (8) \quad A = K_L \cdot (C_G - C_L)$$

p_G = Partialdruck des Gases in der Gasphase

p_L = Partialdruck des gelösten Gases

C_G = Konzentration des Gases in der Gasphase, ausgedrückt als Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit beim Partialdruck p_G

C_L = Konzentration des gelösten Gases (= Löslichkeit beim Partialdruck p_L)

Zahlreiche spätere Untersuchungen stellen auf die Zweifilmtheorie von LEWIS und WHITMAN (61) ab. Strömt das Gas über die Absorptionsfläche, wird der Gasfilm dünner und die Absorptionsgeschwindigkeit größer [HASLAM et al. (63)]. Durch Rühren wird der Flüssigkeitsfilm dünner und der Koeffizient k_{fl} größer [HASLAM et al. (63), DAVIS und CRANDALL (64), HUTCHINSON und SHERWOOD (65), AUDYKOWSKI (66)]. Bei kleinen Rührerdrehzahlen ist die Absorptionsgeschwindigkeit gleich wie in ruhender Flüssigkeit. ADENAY und BECKER (67), LEDIG und WEAVER (68) und SCHWAB und BERNINGER (69) untersuchten die Absorptionsgeschwindigkeit an Blasen, die in einem Rohr aufsteigen. Sie ist am Kopf der Blasen 5- bis 6mal größer als an den Seitenwänden. Die Flüssigkeitskoeffizienten k_{fl} sind bei höchsten Rührerdrehzahlen ähnlich wie an der Seitenwand aufsteigender Blasen [DAVIS und CRANDALL (64)].

Mit steigender Viskosität des Lösungsmittels nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit ab [HASLAM et al. (63), HITCHCOCK und CADOT (70), PETERHANS (71), AUDYKOWSKI (66)]. Sie ist abhängig vom Quotienten Dichte/Viskosität, mit steigender Temperatur des Lösungsmittels wird der Flüssigkeitsfilmkoeffizient k_{fl} größer und der Gasfilmkoeffizient k_g kleiner [HASLAM et al. (63)].

Kommerzielle oberflächenaktive Stoffe können die Absorptionsgeschwindigkeit bis zu 25% vermindern [CULLEN und DAVIDSON (72)]. Der Effekt wird dem Einfluß von Spuren unlöslicher Verunreinigungen zugeschrieben, die an der Oberfläche selektiv absorbiert werden [MILES und SHEDLOVSKY (73)], er wird mit zunehmender Konzentration kleiner bzw. vernachlässigbar.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Bewegungszustand des Lösungsmittels den größten Einfluß auf den Durchgangskoeffizienten bzw. die Absorptionsgeschwindigkeit eines Gases hat.

Einer bestimmten Gaskonzentration im Lösungsmittel entspricht ein bestimmter Partialdruck des Gases im Gasraum. Wird der Partialdruck in der Gasphase kleiner, so wird gelöstes Gas exsorbiert. Das ist z. B. der Fall, wenn ein inertes Gas durch die Lösung geleitet wird: da in den Blasen des inertes Gases der Partialdruck des gelösten Gases null ist, gibt die Flüssigkeit gelöstes Gas in die Inertgasblasen ab. Die Geschwindigkeit, mit der das gelöste Gas exsorbiert wird, ist seiner Konzentration im Lösungsmittel proportional [PERMAN (74), BOHR (75), STEELE (76)]. Dieses Verhalten ermöglicht, ein gelöstes Gas durch ein anderes Gas zu verdrängen. Durchleiten von N_2 verdrängt CO_2 aus destilliertem Wasser, durchgeleitetes CO_2 befreit Getränke von Luft. Im ersten Falle ist N_2 , im zweiten CO_2 das „Spülgas“.

Damit sich in einer mit Gas übersättigten Flüssigkeit Gasblasen bilden, muß die Oberflächenspannung der Flüssigkeit überwunden werden. OSTWALD (77) hat den Begriff des metastabilen Lösungszustandes übersättigter Lösungen eingeführt. Der metastabile Zustand übersättigter Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten ist dadurch charakterisiert, daß die zur Gasblasenbildung nötige Arbeit nicht aufgebracht werden kann [VOLLMER und WEBER (78)]. An Grenzflächen gegen eine dritte Phase ist diese Arbeit kleiner, falls die dritte Phase gegen das gelöste Gas eine kleinere Oberflächenspannung hat als das Lösungsmittel. Solche Stellen stören den metastabilen Zustand und wirken als „Keime“ für die Gasexsorption.

Nach SCHILFARTH (44) wirken auf eine Gasblase der hydrostat. sch. Druck h , der Oberflächendruck h und der Gasdruck p . Im Gleichgewichtszustand ist $p = h + b$. Bezeichnet man mit s die Oberflächenspannung des Lösungsmittels in dyn/cm und mit r den Blasenradius in cm, so ist:

$$b = \frac{2s}{r} \text{ dyn/cm}^2 = 10^{-6} \cdot \frac{2s}{r} \text{ at, da } 10^6 \text{ dyn} = 1 \text{ at.}$$

Für Wasser mit einer Oberflächenspannung von 72 dyn/cm erhält man nach dieser Gleichung die folgenden Oberflächendrücke:

Blasenradius, cm	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Oberflächendruck, at	1440	144	14,4	1,44	0,14

Die Blasen lösen sich unter der Wirkung des Oberflächendrucks, wenn dieser größer ist als der Partialdruck des Gases in der Lösung. Allgemein vermag der Oberflächendruck mit zunehmendem Blasenradius die Blasen nicht mehr in Lösung zu bringen.

KRAUSE (79) hat eine Hypothese aufgestellt, um die Erscheinung des „wilden Bieres“ (d.h. des Übersäumens beim Öffnen der Flaschen) durch die sekundäre Lösung von CO_2 -Blasen zu erklären. Entstehen beim oder nach dem Abfüllen CO_2 -Blasen, z.B. beim Füllen unter ungenügendem Gegendruck, bei der Pasteurisation oder durch das Rütteln beim Transport, so wird zwar das CO_2 wieder gelöst, aber an der immer kleiner werdenden Blasenoberfläche erhöht sich die Konzentration adsorbierter Kolloide. Die Natur der Blasenoberfläche ändert sich, und es bildet sich schließlich eine feste Haut. Hat diese gegen CO_2 eine kleinere Oberflächenspannung als gegen Bier, so wird das von der „Kolloidhaut“ eingeschlossene CO_2 nicht gelöst. Beim Öffnen der Flasche dehnen sich diese Blasen aus und regen als „Keime“ die stürmische CO_2 -Exsorption an. In Modellversuchen hat SCHMITH (80) dieser Hypothese entsprechende Resultate erhalten.

METSCHL (81) untersuchte das Verhalten übersättigter Lösungen von H, N, O, Luft und CO_2 . Die Lösungen waren sehr stabil, auch wenn der Gasdruck innert weniger Sekunden von mehreren Atmosphären auf den barometrischen Luftdruck entspannt wurde; nur im Falle der CO_2 -Lösung wurde ein Teil des Gases spontan exsorbiert.

Abschließend seien noch die zahlreichen Hinweise auf das Verhalten des CO_2 in Bier erwähnt, die man in der Brauereiliteratur findet. Die Beobachtungen werden mit Ausdrücken wie „feste Bindung“ und „Stabilität“ umschrieben. Ihre praktische Bedeutung darf man nicht übersehen. Es fehlt auch nicht an Versuchen, die Beobachtungen zu erklären [z.B. „Hydratation“: SCHWAB und BERNINGER (69), „Bindung an Kolloide“: SIEGFRIED (82), SCHILLFAHRT (44)], doch sind bisher keine eindeutigen Beziehungen formuliert worden. Sicher bestehen Zusammenhänge mit der Viskosität des Lösungsmittels [FINDLAY und KING (83), ARNOLD (84), HITCHCOCK (85)].

4. Dampfdruck

Der Dampfdruck des Wassers wird durch gelöste, nichtflüchtige Nichtelektrolyte direkt proportional zur molaren Konzentration erniedrigt [RAOULT (86)]:

$$(9a, b) \quad p_w - p_l = \frac{n}{n + N} \cdot p_w \quad \text{bzw. für } N \gg n \quad p_w - p_l = \frac{n}{N} \cdot p_w$$

p_w = Dampfdruck des Wassers N = Anzahl Mole Wasser
 p_l = Dampfdruck der Lösung n = Anzahl Mole Gelöstes

Bei hohen Konzentrationen des Gelösten ist die gemessene Dampfdruckerniedrigung größer als die berechnete [PERMAN und PRICE (87), FRAZER et al. (88)] und temperaturabhängig [PERMAN und PRICE (87)].

Tabelle 3: Veränderung des Dampfdruckes von Wasser durch Zusatz von Rohrzucker, Glukose und Alkohol*

Zusatz	Konzentration	Temperatur, °C				
		0	30	45	60	75
Dampfdruckerniedrigung, Torr						
Rohrzucker	120 g/l	0,035	0,23	0,53	1,1	2,2
Rohrzucker	200 g/l	0,062	0,41	0,94	1,95	3,9
Glukose	120 g/l	0,05	0,4	0,9	1,8	3,5
Dampfdruckerhöhung, Torr						
Alkohol	1 Vol%	—	1	2	4,5	9,5
	5 Vol%	—	4	9,5	21,5	44
	10 Vol%	—	7,5	18,5	42	86
Dampfdruck von Wasser	Torr	4,6	31,8	71,9	149,4	289,1

* Die Werte sind berechnet oder interpoliert nach Angaben von DIETERICI (94) für Glukose, SMITS (95) PERMAN und PRICE (87) und SINCLAIR (96) für Rohrzucker und WREWSKY (93) für Äthylalkohol

Den Dampfdruck von Äthylalkohol haben RAMSAY und YOUNG (89) und BECKMANN und LIESCHKE (90) gemessen. WADE und MERRIMAN (91) untersuchten die Siedepunkte von Alkohol-Wasser-Mischungen, MERRIMAN (92) den Dampfdruck azeotroper Alkohol-Wasser-Mischungen und WREWSKY (93) die Zusammensetzung und den Druck des Dampfes binärer Flüssigkeitsgemische bei verschiedenen Temperaturen. In Tabelle 3 sind Werte über die Veränderung des Dampfdruckes von Wasser durch Zusatz von Rohrzucker, Glukose und Alkohol nach Angaben verschiedener Autoren berechnet.

5. Spezifisches Volumen von Wasser und wässrigen Lösungen

Im allgemeinen nimmt das spezifische Volumen eines Stoffes mit steigender Temperatur zu. Wasser hat jedoch bei einer bestimmten Temperatur (3,98°) ein Minimum des spezifischen Volumens.

TAMMANN (97, 98) erklärt dieses Verhalten wie folgt: Das Wasser sei eine Mischung verschiedener Moleküllarten. Das Volumen der „stark polymerisierten, eisbildenden Molekülarart I“ sei erheblich größer als jenes der anderen „Moleküllarten“. Nach PAULING (99) ist das Wasser besonders befähigt zur Bildung von Wasserstoffbrücken. Die Wasserstoffbrückenbindung ist elektrostatischer Natur. Die tetraedrische räumliche Anordnung der Bindungen führt zur charakteristischen Kristallstruktur von Eis. „Jede Molekel hat nur vier nächste Nachbarn, die Struktur ist also sehr aufgelockert. Deshalb ist Eis eine Substanz von ungewöhnlich niedriger Dichte. Schmilzt der Eiskristall, so bricht die tetraedrische Struktur teilweise zusammen, und die Wassermolekeln können sich dichter lagern. Wasser hat daher eine größere Dichte als Eis. Viele der Wasserstoffbrücken bleiben jedoch auch im Wasser von 0° erhalten, das zum großen Teil aus Aggregaten mit der aufgelockerten Tetraederstruktur besteht. Beim Erwärmen baut die thermische Anregung die Aggregate langsam ab, was in einer zunächst weiter zunehmenden Dichte der Flüssigkeit zum Ausdruck kommt. Erst oberhalb 4° beginnt die übliche Ausdehnung auf Grund wachsender Molekularbewegung diesen Effekt zu überwiegen.“

Die Polymerisation des Wassers nimmt auch unter Druck ab. Der erhöhte Binnendruck durch gelöste Stoffe wirkt gleich wie äußerer Druck [TAMMANN (98)]. Mit abnehmender Konzentration der polymerisierten Aggregate wandert das Minimum des spezifischen Volumens nach tieferer Temperatur. Der Effekt ist proportional zur Konzentration des Gelösten [TAMMANN (98)].

6. Druck und Temperatur bei der Dauerpasteurisation

a) Druck

FEHRMANN (1) hat den Partialdruck der Luft im Gasraum für die Pasteurisationstemperatur 66° und die Anfangstemperatur 0° unter der vereinfachten Annahme berechnet, daß die Flüssigkeit keine Luft aus dem Gasraum löse und keine in diesen abgebe. Die Ergebnisse stimmen der Größenordnung nach mit LEHNERTS (100) Berechnungen überein. Danach steigt der Druck bei der Pasteurisation CO₂-freier Getränke bei einem Abfüll-Gasraum von 2,5 bis 3% des Flascheninhaltes nicht über 6 bis 7 atü.

In CO₂-haltigen Getränken ist der Luftgehalt meistens klein, da bei den Kellerarbeiten vor dem Abfüllen immer etwas CO₂ exsorbiert und die gelöste Luft teilweise ausspült. CO₂, das in der Zeitspanne zwischen Abfüllen und Verschließen aus dem Getränk entweicht, verdrängt praktisch auch alle Luft aus dem Gasraum. Im „Idealfall“ ist das luftfreie Getränk von reinem CO₂-Gas überlagert [FEHRMANN (2), LEHNERT (101, 102)]. Theoretisch müßte der CO₂-Partialdruck im Gasraum stets im Gleichgewicht mit dem gelösten CO₂ stehen, die Bemessung des Gasraumes wäre ohne Einfluß auf den Druck und müßte nur die Flüssigkeitsdehnung berücksichtigen. Der Druck wäre nur abhängig vom CO₂-Gehalt und gleich dem Partialdruck des gelösten CO₂ bei der Pasteurisationstemperatur. Die praktische Erfahrung zeigt aber, daß der Druck selbst bei luftfreier Abfüllung vom Gasraum abhängig ist. RÜEGG (103) hält einen Gasraum von 3% bei kleinen Flaschen und von 4% bei Flaschen über 0,7 l Inhalt für angemessen. Die Glashütten stellen „pasteurisierfeste“ Flaschen so groß her, daß über der Eichmarke ein Gasraum von 4 bis 5% besteht.

Aus den Resultaten zahlreicher Druckmessungen leitete LEHNERT (101, 102) folgende Erfahrungsformel zur Berechnung des Enddruckes bei der Dauerpasteurisation ab:

$$(10) \quad p_2 = p_1 \left(1 + \sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{10 G_2}} \right), \quad G_2 = G_1 - (V_2 - V_1) + (I_2 - I_1)$$

α = Absorptionskoeffizient des CO₂

G = Gasraum

I = Gesamtvolumen der Flasche

V = Flüssigkeitsvolumen

_{1, 2} = Indizes für Werte bei Abfüll-(t₁) bzw. Pasteurisationstemperatur (t₂)

Allgemein sollte der Gasraum so bemessen werden, daß der Druck unter 6 bis 7 atü bleibt. Obschon Bierflaschen einen statischen Druck bis 30 atü aushalten, ermüden sie schon nach wenigen Füllungen, wenn sie regelmäßig mit 10 bis 12 atü belastet werden [STEENHOFF (104)]. Süßmost-Literflaschen haben eine statische Druckfestigkeit von 12 bis 16 atü, können aber unter den thermischen Spannungen bei der Pasteurisation schon bei 5 atü bersten. Auch im Hinblick auf die Druckfestigkeit der Flaschenverschlüsse soll der Grenzwert von 6 bis 7 atü eingehalten werden [TAPPOLET (105), HOPF (106)].

b) Temperatur

Die vom Heizmedium zugeführte Wärme geht in vier Phasen in die Flüssigkeit über:

1. vom Heizmedium an die äußere Gefäßoberfläche,
2. durch die Gefäßwand,
3. von der inneren Gefäßoberfläche an die Flüssigkeit,
4. durch die Masse der Flüssigkeit.

Wird im Wasserbad erwärmt, dessen Temperatur nach der Gleichung $t_a = t_0 + M \cdot \theta$ linear zunimmt, so läßt sich die Temperaturkurve des Flascheninhaltes wie folgt berechnen [DUPAIGNE (106)]:

$$(11) \quad t_i = t_0 + M \cdot \theta - \frac{C}{K} \cdot M + \frac{C}{K} \cdot M \cdot e^{-\frac{C}{K} \cdot \theta}$$

t_0 = Anfangstemperatur
 t_a, t_i = Bad- bzw. Innentemperatur zur Zeit θ
 M = Temperaturzunahme pro Zeiteinheit
 θ = Zeit

C = Wärmekapazität von Flasche samt Flüssigkeitsfüllung
 K = Wärmeleitzahl

Die Wärmeleitzahl K umfaßt die Vorgänge in allen vier Wärmedurchgangsphasen. Die Wärmekapazität C ist:

$$(12) \quad C = m_g \cdot c_g + m_i \cdot c_i$$

m_g, m_i = Gewicht des Glases bzw. der Flüssigkeit
 c_g, c_i = Spezifische Wärme des Glases bzw. der Flüssigkeit

Die spezifische Wärme ist temperaturabhängig. Nach FRENZEL et al. (1935) ist sie

bei	16°	20°	32°	39°
für Glukoselösung (125 g/l)	0,929	0,935	0,943	0,952 und
für Rohrzuckerlösung (144 g/l)	0,918	0,923	0,934	—

Für Berechnungen über einen größeren Temperaturbereich werden Mittelwerte eingesetzt.

Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit dem Wärmedurchgang in den einzelnen Phasen und vom Gesichtspunkt der Gefäßform, des Gefäßmaterials und der Art des Inhaltes. Nach TRESSLER (3) kann selbst in Glasgefäßen die Wand mehr Wärme übertragen, als durch die Süßmostfüllung in der gleichen Zeit absorbiert wird. In flüssigem Inhalt wird die Wärme nur durch Konvektion übertragen, die Gefäßform beeinflußt die Ausbildung der Konvektionsströme [FAGERSON und ESSELEN (108), FAGERSON und LICCIARDELLO (109), TRESSLER (3)]. Ein kleiner Teil der Wärme kann durch Verdampfung und Kondensation von Wasser im Gasraum des Gefäßes übertragen werden [EVANS und BOARD (110)].

IV. Untersuchungsmaterial

Der „Standardsüßmost“ für die Untersuchungen wurde aus Apfelsaftkonzentrat durch Verdünnen mit Leitungswasser hergestellt. Verdünntes Konzentrat unterscheidet sich im Extrakt- und Aschegehalt nicht von Originalsüßmost (HADORN, 111). Das auf-

gelöste Konzentrat wurde auf der Nutsche über Kieselgur filtriert. Der bereitgestellte Vorrat von Konzentrat reichte für alle Versuche aus. In einzelnen Fällen wurde der Standardsüßmost im Wasserbad auf 95°C erwärmt, um die Oxydasen in inaktivieren und damit den Verlust von gelöstem O₂ durch biochemische Prozesse zu verhüten (RENTSCHLER und TANNER 58).

Ein Teil der Messungen wurde auf Modellsäfte ausgedehnt, die im Extrakt- und Säuregehalt vom Standardsüßmost abweichen. Die Bezeichnungen aller Säfte und die analytischen Kennzahlen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Unter „Spezialsäften“ versteht man in den Mostereien Apfelweine im Verschnitt mit 5 bis 10% Süßmost oder nur teilweise vergorenem Most. Der entsprechende Modellsaft wurde aus Konzentrat, Feinsprit und Wasser hergestellt.

Tabelle 4: Bezeichnung und analytische Kennzahlen der Säfte

Bezeichnung	Spez.	Extrakt	Alkohol- gehalt	Titrierbare Säure, als Äpfelsäure	pH
	Gewicht				
	15/15	g/l	Vol.-%	g/l	
Standardsüßmost ¹⁾	1,045	117	—	6,0	3,3
Extraktreicher Süßmost ²⁾	1,065	169	—	8,5	3,3
Saurer Süßmost ²⁾	1,048	126	—	16,2	2,7
Spezialsaft	1,0085	38	4,5	4,2	3,4

¹⁾ Im folgenden Text meistens kurz als Süßmost bezeichnet.

²⁾ Wie Standardsüßmost, aber mit größerem Anteil von Apfelaftkonzentrat in der Lösung hergestellt.

³⁾ Mit Zitronensäure angesäuertes Standardsüßmost.

In einer Serie von Liter- und 3-dl-Flaschen pasteurisierten Handelssüßmostes wurde der Luftgehalt im Gasraum und in der Flüssigkeit untersucht. Handelssüßmost wurde auch für einen Teil der Messungen über den höchstmöglichen Gesamtdruck bei der Pasteurisation verwendet.

Für die Untersuchungen über den Temperaturverlauf und den Wärmedurchgang bei der Pasteurisation wurden vier Flaschen mit möglichst regelmäßiger Wandstärke ausgesucht. Es wurde darauf geachtet, daß das Gewicht dieser Flaschen auf ± 10 g dem Durchschnittsgewicht der betreffenden Flaschengröße (nach Angaben der Glashütte Bülach-Zürich) entsprach. Die am Wärmedurchgang beteiligte äußere Oberfläche wurde aus der Bodenfläche, dem zylindrischen Rumpf und dem kegelförmigen oberen Teil berechnet. Die Angaben über Flaschengröße, Glasqualität, Gewicht, Wärmekapazität und Oberfläche sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Bezeichnung, Glasqualität und Kennzahlen der Flaschen zur Bestimmung des Temperaturverlaufes und des Wärmedurchganges.

Bezeichnung	Glasqualität	Inhalt	Gewicht ¹⁾	Wärme- kapazität ²⁾	Ober- fläche ³⁾
		ccm Süßmost			
Literflasche	Grünglas	1000	790	1150	720
Halbweiße Literflasche	Halbweißglas	1000	785	1150	720
6-dl-Flasche	Grünglas	600	620	720	515
3-dl-Flasche	Halbweißglas	300	385	390	345

¹⁾ Vgl. Text.

²⁾ Berechnet nach Gleichung 12; Spezif. Wärme des Süßmostes: 0,95 cal/g.grad; do. des Glases: 0,25 cal/g.grad.

³⁾ Am Wärmedurchgang beteiligte, äußere Oberfläche.

V. Methoden

1. Bestimmung der CO_2 -Löslichkeit

Methodisch kann zur Messung der Gaslöslichkeit entweder das Lösungsmittel bei konstantem Partialdruck mit Gas gesättigt und die gelöste Gasmenge bestimmt oder eine bekannte Gasmenge im Lösungsmittel gelöst und der Partialdruck des gelösten Gases gemessen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die zweite Methode gewählt. Das CO_2 wurde in einem Autoklaven bei 0 bzw. 10°im Süßmost gelöst. Der CO_2 haltige Süßmost wurde dann in eine Druckflasche umgefüllt und diese mit einem Kopfstück mit Manometer verschlossen. Die Druckflasche wurde, vom Autoklaven getrennt, im Wasserbad auf die Meßtemperatur erwärmt und aus dem abgelesenen Druck die Löslichkeit berechnet.

a) Sättigung mit CO_2

Die Anlage zur Sättigung des Süßmostes mit CO_2 besteht aus dem Autoklaven, dem Thermostatenkasten, den Leitungen und Armaturen und den Meßinstrumenten. Sie ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Der Autoklav G aus Eisen hat 2,4 l Inhalt und ist mit einem Kunstharzlack (Gaschell-Einbrennlack) ausgekleidet. Alle Leitungen für Gas und Flüssigkeit sind durch den Deckel geführt, auch die Schutzhülse für das Thermometer und die Elektrodendurchführungen für die pH-Messungen sind in diesen eingesetzt.

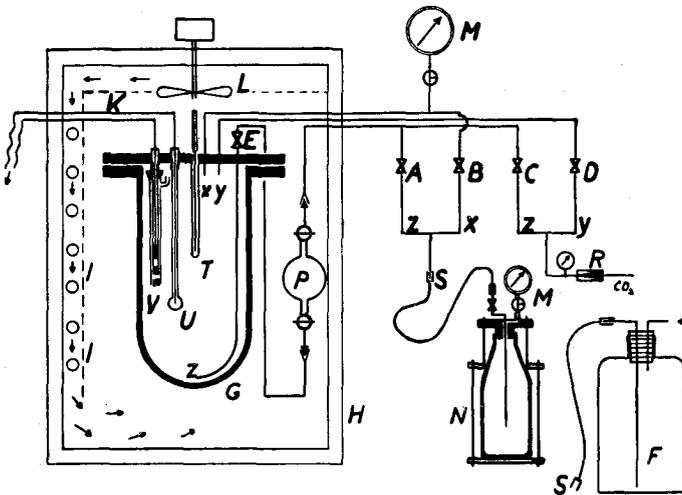


Abb. 1: Schema des Sättigungsautoklaven und des Gerätes zur Bestimmung der CO_2 -Löslichkeit

- | | |
|--|--|
| A Hauptventil der Süßmost-Steigleitung | P Hahnpyknometer |
| B Hauptventil für den Autoklaven-Gasraum | R Reduzierventil für CO_2 |
| C Ventil für CO_2 -Zuleitung zur Steigleitung | S Verschraubung für druckfeste Schläuche von F und N |
| D Ventil für CO_2 -Zuleitung zum Gasraum | T Thermometer in Schutzrohr |
| E Absperrventil der Steigleitung am Autoklaven | U Druckfeste Glaselektrode |
| F Vorratsflasche zum Füllen des Autoklaven | V Kalomel-Bezugselektrode in offenem Schutzrohr mit Diaphragma |
| G Autoklav | x..x Manometer- und Gasprobenleitung |
| H Kasten, wärmeisoliert | y..y CO_2 -Leitung für Druckausgleich und Oberflächen sättigung |
| I Kühlrohre im Kasten H | z..z Steigleitung für Süßmost und zum Einleiten von CO_2 |
| K Elektrische Heizspiralen | |
| L Ventilator zur Luftumwälzung | |
| M Manometer mit Dreiweghahn | |
| N Gerät zur Bestimmung der CO_2 -Löslichkeit | |

Der Autoklav ist in einen Luftthermostatenkasten H eingebaut; er kann, an zwei Lagern aufgehängt, mit einem Motor in pendelnde Schüttelbewegung versetzt werden. Die Leitungen sind als federnde, mehrfach gebogene Kupferrohre aus dem Kasten geführt. Mit Ausnahme des Absperrventiles E befinden sich die Bedienelemente außerhalb des Kastens.

Damit der CO_2 -Gehalt der aus dem Autoklaven entnommenen Flüssigkeit direkt bestimmt werden kann, ist in den aufsteigenden Teil der Leitung z. z ein „Hahnpyknometer“ mit kugelförmigem Rumpf aus dickwandigem Pyrexglas eingesetzt. Die großen Reiberhähnen des Pyknometers haben Bohrungen von 1 mm, die beiden dickwandigen Ansätze sind 3 mm weit. Reiber und Schliffverbindungen werden mit kräftigen Gummibändern gesichert. Das Hahnpyknometer hält einem Druck bis zu 5 atü stand.

Der Thermostat kann elektrisch geheizt oder mit einer Rohrschlange gekühlt werden, in der auf ungefähr -15°C gekühlte 30%ige Glykollösung zirkuliert. Das Kontaktthermometer im Kasten steuert entweder die elektrische Heizung oder die Zirkulationspumpe für die Kühllösung. Die Luft im Thermostatenkasten wird durch einen Ventilator umgewälzt. Die Lufttemperatur ist $\pm 0,2^\circ\text{C}$ konstant, und die Temperaturschwankungen der Flüssigkeit im Autoklaven bleiben unter $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Der abgemessene und im Vakuum entlüftete Süßmost wird mit CO_2 -Druck aus der Vorratsflasche F über die Verschraubung S und die Ventile A und E durch die Leitung z. z in den Autoklaven gehebert. Die Flasche F wird nachher entfernt. Am Reduzierventil R wird nach den Löslichkeitskurven von GENNERICH (6) der Druck für den vorgesehenen CO_2 -Gehalt eingestellt. Nun wird über Ventil C bei geschlossenem Ventil A CO_2 eingeleitet. Hat der Druck im Autoklaven den eingestellten Wert erreicht, wird Ventil C geschlossen und über Ventil B durch die Leitung x. x entspannt. Der Vorgang wird wiederholt, um alle Luft aus dem Gasraum des Autoklaven zu vertreiben. Dann wird der Schüttelmotor eingeschaltet und der Süßmost beim eingestellten Druck mit CO_2 gesättigt. Ventil B bleibt wenig geöffnet bis das bei S austretende Gas so rein ist wie das zugeführte CO_2 . Das Lösungsgleichgewicht ist nach zwei Stunden erreicht.

b) Messung des CO_2 -Partialdruckes

Der CO_2 -Partialdruck im Süßmost wird mit dem in Abb. 1 schematisch dargestellten Gerät N gemessen. Es besteht aus der Druckflasche (einer ausgesuchten Grünglasflasche von 600 ccm Inhalt), der Einspannvorrichtung und dem Kopfstück mit Leitungen, Armaturen und Manometer. Die Flasche wird zwischen dem Boden und dem ringförmigen Mittelflansch gehalten. Das Kopfstück wird mit zwei seitlich ausschwenkbaren Gewindestangen gegen die Flaschenmündung gespannt. Es hat unten die Form der Porzellanköpfe von Bügelverschlüssen. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, wie die Leitungen im Inneren des Kopfstückes geführt sind. Die Zuleitung vom Einlaßventil endet in einem Gewinde und wird mit auswechselbaren Verlängerungen entweder bis zum Flaschenboden oder nur wenig ins Flascheninnere geführt. Der Manometerdreiweghahn dient auch als Gasablaßventil.

Das Gerät wird zuerst zweimal evakuiert und mit CO_2 gefüllt, um die Luft aus der Flasche und aus der Manometerspirale zu entfernen. Dann wird auf 0°C abgekühlt, über die Verschraubung S mit dem Autoklaven verbunden, mit Ventil B der gleiche Druck in beiden Gefäßen hergestellt, B geschlossen und A geöffnet. Durch vorsichtiges Öffnen des Manometerdreiweghahns wird eine kleine Druckdifferenz hergestellt, die eben gerade die Flüssigkeit aus dem Autoklaven in die Druckflasche überfließen läßt; diese füllt sich so ohne Störung des Lösungsgleichgewichtes. Der Süßmost fließt in der Leitung z. z durch das Hahnpyknometer. Nach beendigtem Umfüllen werden der Reihe nach das Einlaßventil der Druckflasche, das Ventil A, die Hähne des Pyknometers und Ventil E geschlossen. Dann wird das Hahnpyknometer aus der Leitung z. z getrennt und in den CO_2 -Bestimmungsapparat eingesetzt. Die Untersuchungsmethode wird später beschrieben.

Jetzt wird auch die Verbindung der Druckflasche mit dem Autoklaven gelöst und die Druckflasche im thermokonstanten Wasserbad auf die erste Meßtemperatur erwärmt. Dabei wird in kurzen Abständen kräftig geschüttelt, bis der Druck konstant bleibt. Anschließend wird auf die nächst höhere Meßtemperatur erwärmt und wieder der Druck abgelesen, usf. Jede Meßreihe wird in absteigender Temperaturreihenfolge nachkontrolliert. Gelegentlich wurden in auf- und absteigender Reihe Abweichungen von 0,05 at und nur ganz ausnahmsweise Ablesungsdifferenzen von 0,1 at notiert.

Aus dem gemessenen Gesamtdruck und dem CO_2 -Gehalt des Süßmostes beim Umfüllen in die Druckflasche wurden der CO_2 -Partialdruck und die CO_2 -Löslichkeit nach den folgenden Formeln berechnet:

$$(13) \quad P = p_m - p_s$$

$$(14) \quad G_t = S_{p,t} \cdot V_{G,t}$$

$$(15) \quad C_t = C_{t_a} - (G_t - G_{t_a})$$

$$(16) \quad L_{p,t} = \frac{C_t}{V_{S,t}}$$

p = CO_2 -Partialdruck
 p_m = gemessener Manometerdruck
 p_s = Dampfdruck des Süßmostes
 G_t = CO_2 -Gewicht im Gasraum bei der Meßtemperatur t , in g
 $S_{p,t}$ = CO_2 -Litergewicht beim Druck p und der Temperatur t
 $V_{G,t}$ = Volumen des Gasraumes (in Litern) bei der Temperatur t
 C_t = g CO_2 im Süßmost bei der Meßtemperatur t
 C_{ta} = g CO_2 im Süßmost bei der Anfangs-(Umfüll-)temperatur t_a
 $L_{p,t}$ = CO_2 -Löslichkeit im Süßmost in g/l beim CO_2 -Partialdruck p und der Temperatur t
 $V_{S,t}$ = Volumen des Süßmostes bei der Temperatur t

Das Gesamtvolumen der Druckflasche wurde vor den Versuchen durch Wägen mit Wasser bestimmt. Nach jedem Versuch wurde der Gasraum der Flasche mit Wasser aus einer Bürette aufgefüllt, als Gasraumvolumen wurde die Summe aus der Bürettenablesung und dem Volumen der Manometerspirale eingesetzt.

Die Ergebnisse konnten erst berechnet werden, nachdem aus den noch zu beschreibenden Untersuchungen der Dampfdruck und das spezifische Volumen des Süßmostes (bzw. des Spezialaftes) bekannt waren.

c) pH-Messungen

Als Meßkette für die pH-Messungen unter Atmosphärendruck diente eine abgeschirmte Glaselektrode gegen eine gesättigte KCl-Kalomelektrode. Um das pH des Süßmostes unter erhöhtem CO_2 -Partialdruck messen zu können, waren zwei gasdichte und hochisolierte Elektrodendurchführungen im Autoklavendeckel (Abb. 1) eingesetzt. Die abgeschirmte, druckfeste Glaselektrode ist in eine Plexiglashülse und diese in ein Drehstück aus Kupfer eingekittet, das in der einen Durchführung verschraubt ist. In der zweiten wird in ähnlicher Weise die Kalomelbezugslektrode mit einem eingeschmolzenen Platindraht abgeleitet. Im Schutzrohr dieser Elektrode ist unten ein Asbestpfropfen als Diaphragma eingeschmolzen. Die KCl-Heberlösung wird oben durch einen kleinen seitlichen Ansatz des Schutzrohres eingefüllt. Die Elektrodenpotentiale wurden mit einem Röhrenvoltmeter Typ 35 der Polymetron, Zürich, gemessen. Das Instrument zeigte selbst beim großen Quellenwiderstand von ca. 900 Megaohm der druckfesten Glaselektrode noch empfindlich an.

Zuerst wurde das pH von ausgekochtem, CO_2 - und luftfreiem Süßmost gemessen. Anschließend wurde in das bedeckte Meßgefäß mit einem ausgezogenen Glasrohr in feinen Blasen CO_2 eingeleitet und während einer Stunde beobachtet, ob sich das pH ändere.

Im Autoklav wurde das pH bei 6,5°C und 20°C und bei CO_2 -Partialdrücken von 1, 3, 5 und 7 at gemessen. Vor jeder Ablesung wurde der Druck unter Schütteln drei Stunden konstant gehalten. Mit der gleichen Füllung wurde an einem Tag die Serie von 20°C und am folgenden, nach Kühlung über Nacht, jene von 6,5°C gemessen. Die Potentiale konnten nur in der Reihenfolge aufsteigenden Druckes abgelesen werden. Beim Nachlassen des Druckes zeigte das Instrument keine eindeutigen Potentialwerte, vermutlich, weil im Diaphragma des Schutzrohres der Kalomelektrode Gasblasen frei wurden und die Heberflüssigkeit verdrängten. Die Störungen waren durch Erhöhen des Druckes immer zu beheben.

d) Bestimmung des gelösten CO_2

Von der klassischen Methode nach FRESenius (TREADWELL 112) ausgehend, haben VON DER HEIDE (113) und BENVENIGNIN und CAPT (114) Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des CO_2 in Wein beschrieben. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde VON DER HEIDES Apparat in der modifizierten Ausführung verwendet; die in Abb. 2 dargestellt ist.

CO_2 -haltige Proben von Handelssüßmosten wurden mit der Probenpipette P nach VON DER HEIDE abgemessen. Statt der Probenpipette konnte das Hahnpyknometer eingesetzt werden, um den CO_2 -Gehalt des aus dem Autoklaven in die Druckflasche umgefüllten Süßmostes zu bestimmen.

Die CO_2 -haltige Lösung wird im Rundkolben R ausgekocht. Ein Luftstrom spült das CO_2 durch den Kühler K, die Trockenflasche F und den Blasenähler B in den Absorptionsturm A. Im Säureheberkolben S wird Phosphorsäure (2:3, d = ca. 1,3) vorgelegt, wenn als Karbonat gebundenes CO_2 freigesetzt werden soll [BENVENIGNIN und CAPT (114); LUNDIN (115); McCULLY et al. (59)].

Der Luftstrom wird mit den Flaschen H und V erzeugt. Aus der Vorratsflasche V wird 4%iges NaOH mit einem Gebälge bis zur Marke 1 in der 80 cm höher stehenden Heberflasche H gedrückt. Kontrollanalysen zeigten, daß der Hauptteil des CO_2 in den ersten 5 bis 10 Minuten freigesetzt wird. Damit das CO_2 vollständig absorbiert wird, soll der Luftstrom während dieser Zeit möglichst schwach sein. Er wird daher mit den Kapillaren a und b reguliert, a läßt einen Liter Luft in etwa 20 Minuten und b in 60 Minuten durch. Damit die Kapilla-

ren nicht durch kondensierendes Wasser verstopft werden, ist eine mit konzentrierter H_2SO_4 gefüllte Waschflasche W vorgeschaltet. Die ersten 200 ccm der Spülluft werden mit dem Dreiweghahn D über die Kapillare b geleitet, dann wird auf die Kapillare a umgestellt. Alle toten Räume sind so klein als möglich gehalten, so daß ein Liter Spülluft genügt und eine CO_2 -Bestimmung nicht länger als 30 Minuten dauert.

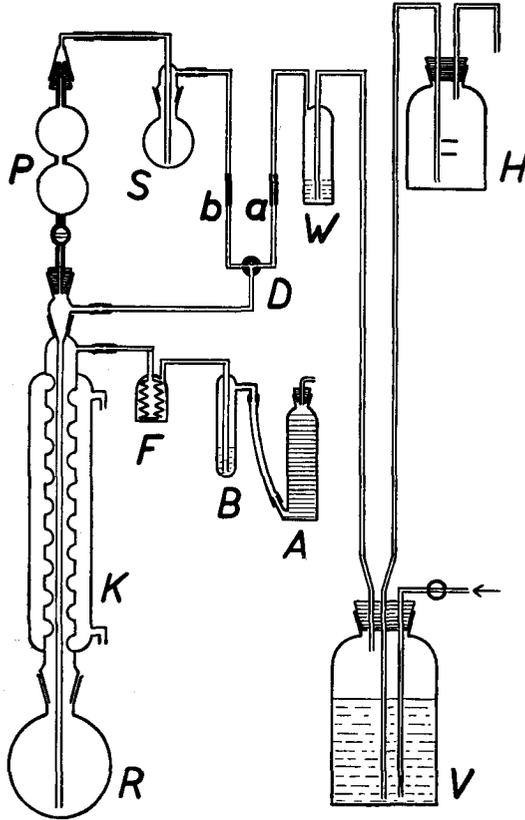


Abb. 2: Apparat zur Bestimmung des CO_2 in Süßmost

- | | | |
|----------------------|---------------------------|--------------------|
| A Absorptionsturm | H Heberflasche mit Marken | S Säureheberkolben |
| B Blasenähler | K Kühler | V Vorratsflasche |
| D Dreiweghahn | P Probenpipette | W Waschflasche |
| F Spiralwaschflasche | R Rundkolben | a und b Kapillaren |

Das CO_2 wird in einem Absorptionsturm von 30 mm Durchmesser und 150 mm Höhe absorbiert. Über einer 3 bis 5 mm hohen Schicht von Quarzsand (Körnung 0,5 mm) sind 80 mm Natronasbest (Ascarit) eingefüllt und mit Magnesiumperchlorat als Trockenmittel bis zum oberen Ende des Turms überschichtet. Natronkalk soll 33% Feuchtigkeit enthalten (ROTH 116) und kann darum nicht zusammen mit dem Trocknungsmittel im gleichen Gefäß verwendet werden (WILLARD und SMITH 117).

Zur Prüfung des Apparates wurde Natriumoxalat in einer Platinschale im elektrischen Ofen nach der Vorschrift von SÖRENSEN (TREADWELL 112) zu Natriumkarbonat zersetzt und mit karbonatfreiem Wasser in den Kochkolben gespült. Das CO_2 wurde durch Phosphorsäure freigesetzt. Die Einwägen wurden auf 250 bis 280 mg CO_2 bemessen. Die Abweichung des gewogenen vom theoretischen CO_2 -Gewicht war im Mittel von vier Analysen + 1 mg, der größte Fehler war + 1,5 mg. Um zu prüfen, ob die Absorption vollständig sei, wurden in 20 Versuchen zwei Absorptionstürme hintereinander geschaltet. In keinem Falle betrug die Gewichtszunahme des zweiten Turmes mehr als 0,5 mg.

2. Bestimmung des Luftgehaltes und der N_2 - und O_2 -Löslichkeit

a) Bestimmung der gelösten Luft

Der im Süßmost gelöste O_2 kann chemisch oder volumetrisch bestimmt werden. Die jodometrische Methode nach WINKLER (118) kommt nicht in Frage, da verschiedene Extraktstoffe des Süßmostes mit Jod reagieren. ROTHCHILD und STONE (119) bestimmten den O_2 in Bier kolorimetrisch mit Indigodisulfonat. Die Methode ist von MARSHALL (120) auch für Süßmost angewandt worden. SHARP et al. (121) beschreiben eine „Ascorbinsäureoxydase-Methode“ zur Seriebestimmung von O_2 in Milch. Eleganter und für Serienuntersuchungen geeignet ist die Polarographie [z.B. RENTSCHLER und TANNER (58)]. Über eine selektive elektrochemische Methode berichtet GÜBELI (122).

Zahlreiche Literaturstellen beschreiben volumetrische Methoden zur kombinierten N_2 - und O_2 -Analyse. Das in Bier gelöste Gasgemisch aus CO_2 und Luft setzten MURRAY (123) durch Zerstäuben in ein evakuiertes Gefäß, SIEGFRIED (124) durch Kochen und GRAY und STONE (125) durch Ausschütteln frei. MC CULLY et al. (59) bestimmten N_2 und O_2 mit einem Apparat nach VAN SLYKE und SENDROY (7), DE CLERCK (126) mit Eudiometern und ROBERTS et al. (127) mit der Gasbürette. PULLEY und VAN LOESECKE (128) benutzten zur Bestimmung des O_2 in Citrussäften einen modifizierten Apparat nach PETERSSON und SONDEN (45).

Für die volumetrischen N_2 - und O_2 -Analysen in der vorliegenden Arbeit wurde eine Einrichtung entwickelt, deren Schema die Abb. 3 zeigt. Das Gefäß G ist über den Rückflußkühler K und ein 50 cm langes, absteigendes Rohr mit dem Zweiweghahn Z verbunden, der die Verbindung mit dem Ansaugrohr a oder der Ableitkapillare b herstellt. Am flachen Boden des Gefäßes G ist ein Rohr mit zwei Marken (1 und 2) angesetzt. Das Niveaugefäß N faßt so viel Quecksilber, daß der ganze Raum von G und K damit gefüllt werden kann. Die Verbindungsrohre sind 3 mm weit. Die Heizwicklung H des Gefäßes G hat zwei Stufen von 100 bzw. 65 Watt.

Zur Bestimmung des Luftgehaltes von Süßmost wird zuerst etwas ausgekochtes Wasser in den Apparat gesaugt und durch Senken des Niveaugefäßes vollständig von Luft befreit. Das luftfreie Wasser wird durch die Rohre a und b aus dem Apparat gedrückt, bis das Quecksilber im Scheitelpunkt des Verbindungsrohres K..Z steht. Dann taucht man das Rohr a bis zum Boden der

Probeflasche ein und saugt durch Absenken des Niveaugefäßes 100 bis 150 ccm Süßmost in den Apparat, dreht Hahn Z so, daß alle Leitungen abgesperrt sind, ersetzt die Probeflasche unter a durch ein kleines, mit Quecksilber gefülltes Becherglas, verbindet a wieder mit Z..K und senkt das Niveaugefäß weiter, bis das Quecksilber zwischen den Marken 1 und 2 steht. Im Rohr a steigt das Quecksilber aus dem Becherglas bis über den Hahn Z hoch und schließt damit den Innenraum von K und G hermetisch gegen außen ab. Der Unterdruck im Apparat läßt sich an der Skala S ablesen. Ein großer Teil der gelösten Gase wird sofort frei. Nach einigen Minuten wird das Niveaugefäß so weit gehoben, daß der Gasdruck im Apparat etwas größer ist als der äußere Luftdruck, und das Gas wird über Hahn Z und Rohr b im

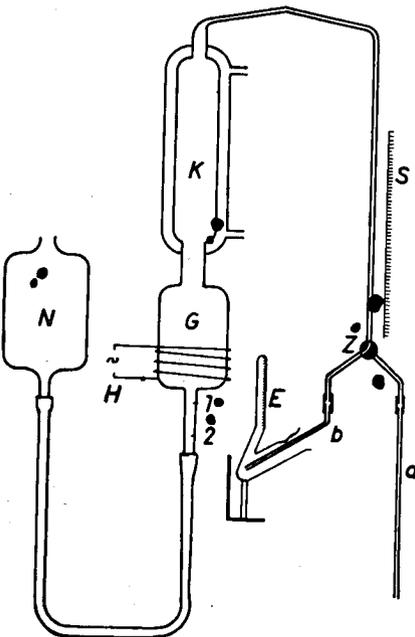


Abb. 3: Apparat zur Bestimmung der in Süßmost gelösten Luft

- E Eudiometer
- G Kochgefäß
- H Heizwicklung
- K Rückflußkühler
- N Niveaugefäß
- S Skala für Hg-Säule
- Z Zweiweghahn
- a Steigrohr zum Füllen und zum Absperrn mit Hg
- b Gasableitung
- 1 und 2 Grenzmarken für Hg-Spiegel während der Analyse

Eudiometer E aufgefangen. Nun verbindet man Z..K wieder mit a, senkt das Niveaugefäß und schaltet die Heizung ein. Unter dem verminderten Druck kommt der Süßmost in lebhaftes Sieden. Der Dampf wird im Kühler K kondensiert. Das freigesetzte Gas wird in Intervallen von wenigen Minuten in das Eudiometer übergeführt. Die Analyse ist beendet, wenn das Luftvolumen im Eudiometer nicht mehr zunimmt. Der Süßmost wird durch das Rohr a in einen Meßzylinder entleert.

Die Form des Eudiometers ist in Abb. 3 skizziert. Es ist mit 40%igem KOH gefüllt. Diese erwärmt sich durch die Absorption des CO_2 . Vor dem Ablesen ist auf Zimmertemperatur abzukühlen. Ist das Luftvolumen bestimmt, führt man eine Meßpipette mit 25%iger Pyrogalllösung so in den seitlichen Ansatz des Eudiometers ein, daß die Spitze in die Krümmung zum Meßrohr reicht. Die Lösung ist spezifisch leichter als die KOH und steigt in das graduierte Rohr auf. Man bemißt die Zugabe etwa auf $\frac{1}{2}$ des KOH-Volumens und mischt durch mehrmaliges Neigen. Dabei entsteht im Meßrohr eine alkalische Pyrogallabsorptionslösung für O_2 , die ziemlich genau der Originalvorschrift von LIEBIG (TREADWELL 112) entspricht. Da der Hals des Meßrohres S-förmig geschwungen ist, kann das Eudiometer zur Vergrößerung der Absorptionsfläche horizontal gelegt werden, ohne daß das eingeschlossene Gas entweicht. Nach einigen Minuten richtet man das Rohr auf und liest das N_2 -Volumen ab, sobald die Absorptionslösung von der Rohrwand abgeflossen ist. Das O_2 -Volumen wird berechnet als Differenz aus Luft- und N_2 -Volumen. N_2 - und O_2 -Gehalt werden in Nccm/l angegeben. Dazu sind die Eudiometerablesungen wie folgt zu korrigieren;

- Das Gasvolumen im Meßrohr wird wegen der stark gefärbten Pyrogalllösung am Meniskusrand und nicht an der Kuppe abgelesen.
- Der Unterdruck im Eudiometermeßrohr, der durch die Niveaudifferenz zwischen dem Stand der Absorptionslösung im Meßrohr und im seitlichen Ansatz des Eudiometers entsteht, ist als zusätzliche Korrektur bei der Ableseung von Barometerstand und Temperatur zu berücksichtigen.
- Der Gasdruck im Eudiometer ist um den Wasserdampfdruck der Absorptionslösung geringer als der atmosphärische Druck.

Zur Korrektur werden die Tabellen von HODGMAN (129) benützt.

b) Bestimmung der N_2 - und O_2 -Löslichkeit

Mit dem Apparat zur Bestimmung der in Süßmost gelösten Luft wurde auch die Löslichkeit der Luft in Süßmost gemessen. Eine Jenaer Glasfilternutsche (25G2, Inhalt ca. 400 ccm) wurde mit einem festsitzenden Gummistopfen in eine schrotbeschwerte Saugflasche eingesetzt und in ein thermokonstantes Wasserbad gestellt. Durch die Saugtülle der Flasche wurde Preßluft eingeleitet. Standardsüßmost wurde auf 95°C erwärmt, abgekühlt und in die Nutsche gefüllt. Nach 30 Minuten wurde die Luftzufuhr abgestellt und etwas später, wenn die in der Flüssigkeit schwebenden Glasblasen aufgestiegen waren, eine Probe von ca. 150 ccm auf den N_2 - und O_2 -Gehalt untersucht. Aus den gemessenen Resultaten wurde die Löslichkeit in Nccm/l beim Partialdruck des Gases von 1 at (735,5 Torr) nach dem HENRYschen Gesetz berechnet.

Kontrollmessungen mit destilliertem Wasser stimmten auf $\pm 2\%$ mit den Werten von WINKLER (47, 48) überein.

c) Bestimmung der Luft im Gasraum

Die Entnahme von Gasproben aus dem Gasraum von abgefüllten Flaschen richtet sich nach dem Flaschenverschluß. Kronkorke können mit einer Hohlzahn durchstochen werden [HELM und RICHARDT (130); BASELT (131); GRAY und STONE (125)]. Den Porzellankopf von Bügelverschlußflaschen überzieht SIEGFRIED (124) mit einer Gummihülle, verdrängt die Luft in der Hülle mit CO_2 und öffnet den Verschluß unter der Hülle. DE CLERCK (126) öffnet den Verschluß in einer Hg-Wanne.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde eine Ableitkapillare in der Form der Verlängerung des Rohres b in Abb. 3 an einem Stativ gegen ein Eudiometer fixiert und mit einem 20 cm langen Kapillarschlauch verbunden. In das andere Ende des Schlauches wurde eine feine Injektionsnadel (Nr. 20) gesteckt. Etwas überhöht wurde am gleichen Stativ ein graduiertes Trichterrohr mit 100 ccm Inhalt befestigt. Über den Auslauf wurde ein Stück dickwandigen Schlauches gezogen, dieser am anderen Ende mit einer größeren Injektionsnadel versehen und mit einem Quetschhahn verschlossen.

Die Probeflasche wird auf 0° gekühlt. In das Trichterrohr kommen 80 ccm Quecksilber von 0 bis -3°C . der Schlauch wird bis zur Nadelspitze mit Quecksilber gefüllt und der Stand an der Graduierung notiert. Nun wird der Verschlußbügel der Flasche vorsichtig etwas gelockert und die feine Nadel zwischen dem Flaschenhals und dem Porzellankopf durch den Dichtungsring des Verschlusses gestochen. Das unter Überdruck stehende Gas strömt in das Eudiometer über. Anschließend wird mit der zweiten Nadel Quecksilber in die Flasche gefüllt, bis der Süßmost den Verschluß erreicht hat und alles Gas aus dem Gasraum in das Eudiometer verdrängt ist.

Mit einiger Übung konnte mit diesem einfachen Verfahren das Gas fehlerfrei aus dem Gasraum in das Eudiometer abgeleitet werden. Das Gasraumvolumen ist gleich dem aus dem Trichterrohr abgeflössenen Quecksilbervolumen. N_2 - und O_2 -Gehalt des Gasraumes werden in Nccm und in Prozent des Gasraumes angegeben.

3. Bestimmung des Dampfdruckes

Der Dampfdruck von Lösungen kann manometrisch oder mit der Mitführungsmethode bestimmt werden. Für manometrische Messungen sei auf die Arbeiten von SMITS (94) verwiesen. Die Mitführungsmethode [WALKER (132); PERMAN und PRICE (86)] ist bei OSTWALD-LUTHER (133) ausführlich behandelt. Ein Strom von indifferentem, trockenem Gas wird zuerst durch die Lösung und dann durch das reine Lösungsmittel geleitet. Das Gas sättigt sich im ersten Gefäß auf den Dampfdruck der Lösung. Da dieser geringer ist als der Dampfdruck des Lösungsmittels, führt das Gas aus dem reinen Lösungsmittel noch Lösungsmitteldampf mit. Aus der Konzentration der Lösung und aus dem Gewichtsverlust an Lösungsmittel wird der Dampfdruck berechnet. MENZIES (134) macht auf Fehlermöglichkeiten durch Kondensation bei Dampfdruckmessungen (PERMAN und PRICE 86) wie bei Molekulargewichtsbestimmungen (WILL und BREDIG 135) aufmerksam.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein einfaches, zweischenkliges Differenzmanometer verwendet. Die beiden Schenkel sind 200 mm lang und 4 mm weit. Sie sind oben auf eine Länge von 40 mm auf 15 mm Durchmesser erweitert. Die Enden sind mit kurzen Schlauchstücken und Schraubquetschhahnen verschlossen. Die Schenkel liegen auf eine Länge von 100 mm eng beieinander, sind unten in ein Rohr zusammengefaßt und durch einen 900 mm langen Schlauch mit einem Quecksilbergefäß verbunden. Ein Wassermantel umgibt die beiden Manometerschenkel bis zu den Schlauchverschlüssen und ist mit einem Umwälzthermostaten verbunden.

Die Erweiterung des einen Schenkels wurde mit Wasser, jene des anderen mit Süßmost oder Spezialsaft gefüllt. Nun wurde der Thermostat eingeschaltet, der Apparat auf 75°C erwärmt und das Quecksilbergefäß so weit als möglich gesenkt, um die Meßflüssigkeiten von gelöster Luft zu befreien. Die ausgetriebene Luft wurde bei gehobenem Quecksilbergefäß durch die Schlauchverschlüsse der beiden Schenkel entfernt. Nach 30 Minuten wurde das Quecksilbergefäß gesenkt, bis sich die Kuppen der Quecksilbersäulen im eng zusammenliegenden Abschnitt der Manometerrohre befanden. Die Dampfdruckdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten wurde mit Spiegel und Maßstab auf 0,5 mm genau abgelesen. Die weiteren Messungen folgten bei 60°, 45°, 30°, 20° und 0°C. Jede Meßtemperatur wurde vor der Ablesung 30 Minuten eingehalten.

Zur Auswertung waren zu berücksichtigen:

- a) Höhe und spezifisches Gewicht der über dem Quecksilber liegenden Flüssigkeitssäulen;
- b) Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei der Meßtemperatur, bezogen auf jenes bei 0°C.

Die spezifischen Gewichte von Wasser und Quecksilber wurden aus den Tabellen von HODGMAN (129) abgelesen.

4. Bestimmung des spezifischen Volumens

Zur Messung des spezifischen Volumens CO₂-freien Süßmostes wurde ein 100-ccm-Pyknometer nach REISCHAUER (REICHARD 136) bei 20°C mit Wasser geeicht. Das Volumen für die Meßtemperaturen 0°, 10°, 30°, 45°, 60°, 75°, 95°C wurde mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten 25.10⁻⁶ (HODGMAN 129) berechnet. Das Pyknometer wurde, mit Süßmost gefüllt, bei jeder Temperatur solange gehalten, bis das Volumen des Inhaltes konstant blieb. Dann wurde genau auf die Marke eingestellt, der Pyknometerhals mit zusammengerolltem Filterpapier getrocknet und bei Wägeraumtemperatur gewogen. Das spezifische Volumen wurde als reziproker Wert des gemessenen spezifischen Gewichtes berechnet.

GENNERICH (6) hat mit einer druckfesten Spindel im gläsernen Autoklaven gemessen, wie sich das spezifische Gewicht des Süßmostes durch CO₂ ändert. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß des CO₂ auf das spezifische Volumen des Süßmostes mit dem Hahnpyknometer untersucht. Sein Volumen betrug bei 20°C 84,982 ccm, für die Meßtemperaturen 0°C und 55°C wurde es mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten 10.10⁻⁶ des Pyrexglases (HODGMAN 129) berechnet.

Der Süßmost wurde bei 0°, bzw. 20° oder 55°C während einiger Stunden unter konstantem CO₂-Druck im Autoklaven (Abb. 1) geschüttelt, um das Lösungsgleichgewicht einzustellen. Dann wurde das tarierte Hahnpyknometer meßfertig (mit Gummibändern, gefetteten Hähnen und fettfreien Schlifflinien) in die Leitung z. z. eingesetzt. Bei geschlossenen Ventilen A, B und D und offenem Ventil E wurde über Ventil C im Pyknometer der gleiche Druck wie im Autoklaven hergestellt und dann auch C geschlossen. Wurde nun Ventil A wenig geöffnet, so füllte sich das Pyknometer langsam mit dem CO₂-gesättigten Süßmost aus dem Autoklaven. Die Füllgeschwindigkeit wurde nach den bei S in eine Wasservorlage austretenden Blasen reguliert. Waren in diese Vorlage auch etwa 100 ccm Süßmost übergegangen, so wurden zuerst die beiden Pyknometerhähne, dann die Ventile A und E geschlossen, und das Pyknometer wurde von der Leitung z. z. getrennt. Der eine Kapillaranfang wurde leergesaugt, mit Wasser gespült und mit Alkohol und Äther getrocknet. Dann wurde eine mit gefetteter Schlifflinien tarierte Glaskappe von ca. 3 ccm Inhalt aufgesetzt und mit tarierten Gummibändern gesichert. Das Pyknometer durch Öffnen des Hahns entlastet und auch die Gegenmündung gereinigt und getrocknet. Diese Manipulationen mußten in schneller Folge ausgeführt werden, und es war darauf zu achten, daß die Gummibänder trocken blieben. Das Pyknometer wurde nun auf Zimmertemperatur gebracht und gewogen.

5. Bestimmung der Temperatur und des Wärmedurchganges bei der Dauerpasteurisation

Der Wärmeübergang von der inneren Flaschenwand an den Süßmost hängt wesentlich davon ab, wie sich die Wärme im Süßmost verteilt. Die folgenden Versuche wurden in zwei Serien durchgeführt. In der ersten wurde ohne Rühren erwärmt, in der zweiten wurde der Süßmost gerührt.

Zum Erwärmen wurden die Flaschen in ein elektrisch geheiztes Wasserbad gestellt. Vier Heizkörper von je 2,3 kW konnten einzeln eingeschaltet werden. Beim größten Anschlußwert wurde das Bad in ca. 12 Minuten mit praktisch linearem Temperaturanstieg von 20° auf 80°C erwärmt. Die Badtemperatur wurde durch ein Rührwerk ausgeglichen und die Endtemperatur durch ein Kontaktthermometer konstant gehalten.

Damit die Süßmosttemperatur bei den Messungen ohne Rühren mit mehreren Thermometern zugleich an verschiedenen Stellen abgelesen werden konnte, wurde der Flaschenhals 2 cm über der Eichmarke abgesprengt. Die Flasche und die Thermometer wurden an einem Stativ so befestigt, daß die Eichmarke der Flasche ca. 1 cm in das Wasserbad eintauchte. In den Literflaschen wurden 5 oder 6 und in den 3-dl-Flaschen 4 Thermometer gleichzeitig eingesetzt. Der seitliche Abstand der Meßpunkte von der Wand und der senkrechte Abstand vom Boden wurden gemessen. Die Flasche wurde bis zur Eichmarke mit Süßmost gefüllt und das Gewicht der Füllung bestimmt. Die Anzeige der Thermometer im Wasserbad und im Süßmost wurden gegenseitig und mit einem Normalthermometer durch stufenweises Erwärmen von 10 zu 10° C verglichen. Zur Messung wurde die Anfangstemperatur des Süßmostes auf 20° C eingestellt, die Flasche aus dem Bad gehoben, die Heizung eingeschaltet und die Flasche in das Wasserbad mit linear steigender Temperatur bei möglichst genau 40° C eingesetzt. In Abständen von je 15 Sekunden wurden die Thermometer der Reihe nach abgelesen und die Ablesungen in Intervallen von zwei Minuten wiederholt.

Für die Versuche mit Rühren wurde am Stativ ein Rührmotor mit 1440 Umdrehungen pro Minute befestigt. Der Rührer bestand aus einem Glasstab mit spiralförmig gewundenem ca. 4 cm langem und 5 mm breitem Glasband, der bis 10 mm über den Flaschenboden eingetaucht wurde. Die Temperatur wurde nur mit einem Thermometer im oberen Drittel der Füllung und in der Mitte zwischen Flaschenachse und Wand gemessen. Im übrigen blieb die Methode gleich wie bei den Versuchen ohne Rühren, lediglich wurde bei einigen Messungen die Flasche statt bei 40° erst bei 50° bzw. 55° Badtemperatur in das Wasserbad eingesetzt, damit über den Zusammenhang zwischen Wärmedurchgang und Temperaturdifferenz zwischen Bad und Süßmost etwas ausgesagt werden konnte.

Aus dem Temperaturverlauf wurde der Wärmedurchgang in cal/min für die Versuchsbedingungen berechnet. Als Wärmedurchgangszahl wird die Wärmemenge bezeichnet, die der gefüllten Flasche pro Zeiteinheit und Grad Temperaturdifferenz zwischen Heizmedium und Süßmost zugeführt wird. Das Erwärmen von Glas und Süßmost erfordert folgende Wärmemenge:

$$(17) \quad Q = (m_g \cdot c_g + m_i \cdot c_i) \cdot (t_e - t_a) = C \cdot (t_e - t_a)$$

Q = Wärmemenge

C = Wärmekapazität von Glas + Süßmost

c_g = Spezifische Wärme des Glases

c_i = Spezifische Wärme des Süßmostes

m_g = Gewicht des Glases

m_i = Gewicht des Süßmostes

t_a = Anfangstemperatur des Süßmostes

t_e = End-(Pasteurisations-)temperatur des Süßmostes

Die Wärmedurchgangszahl K ist:

$$(18) \quad K = \frac{dQ}{dz \cdot (t_b - t_i)} = \frac{C \cdot dt}{dz \cdot (t_b - t_i)}$$

z = Zeit t = Temperatur t_b = Badtemperatur t_i = Süßmosttemperatur

Die spezifische Wärme des Glases wird mit 0,25 cal/g·grad (HODGMAN 129) und jene des Süßmostes mit dem Wert von Zuckerlösungen gleicher Konzentration, d.h. mit 0,95 cal/g·grad (FRENZEL et al. 137), in die Rechnungen eingesetzt. Die Wärmekapazität der Thermometer wurde nicht berücksichtigt.

6. Bestimmung des Gesamtdruckes bei der Dauerpasteurisation

a) Beurteilung der Versuchsbedingungen

Experimentell läßt sich nur der Gesamtdruck messen, d.h. die Summe aus den Gaspartialdrücken und dem Süßmostdampfdruck. Daher soll zunächst die Bedeutung der Versuchsbedingungen für die Partialdrücke der gelösten Gase und der Gasraumgase beurteilt werden. Der Süßmostdampfdruck wird in der folgenden Übersicht nur in einzelnen Fällen explizit erwähnt. Er ändert, unabhängig von den Gaspartialdrücken, eindeutig mit der Temperatur.

α) Der Süßmost ist gasfrei

Im Gasraum ist Wasserdampf

Die Flaschen werden erst verschlossen, nachdem der Süßmost die Pasteurisationstemperatur erreicht hat („Heißabfüllen“, „offene“ Pasteurisation). Durch Kondensation des Dampfes beim Abkühlen entsteht ein Unterdruck. Dieser Fall hat für die Problemstellung in dieser Arbeit keine Bedeutung.

Im Gasraum ist Luft

Die Flaschen werden mit kaltem Süßmost gefüllt, verschlossen und dann erwärmt. Der Druck der Luft im Gasraum steigt, sowohl durch die Wärmedehnung des Gases als auch durch die Verkleinerung des Gasraumvolumens durch die Wärmedehnung des Süßmostes. Wird für Luft, bzw. N_2 und O_2 vorausgesetzt, daß p. V. = konstant und $V_2 = V_1 (1 + \frac{t_2 - t_1}{273})$, so nimmt der Partialdruck der Luft im Gasraum wie folgt zu:

$$(19) \quad p_e = p_a \cdot \frac{V_a}{V_e} \cdot (1 + \frac{t_e - t_a}{273})$$

p_a, p_e - Partialdruck des Gases bei Anfangs- (t_a) bzw. Endtemperatur (t_e)
 V_a, V_e - Volumen des Gasraumes bei Anfangs- bzw. Endtemperatur.

Diese Gleichung gilt nur, sofern sich keine Luft im Süßmost löst. Da O_2 besser löslich ist als N_2 , wird die Größenordnung der Absorptionsgeschwindigkeit des O_2 bei 10 at Partialdruck mit der Absorptionsgleichung 5 von LEWIS und WHITMAN (60) berechnet.

Tabelle 6: Partialdrücke von Luft, bzw. N_2 oder O_2 im Gasraum über luftfreiem Süßmost

Temperatur °C	Gasraum in % des Süßmostvolumens							
	3		4		5		6	
	Partialdruck im Gasraum in at							
0	1,00	-	1,00	-	1,00	-	1,00	-
10	1,07	1,00	1,06	1,00	1,05	1,00	1,05	1,00
20	1,19	1,11	1,16	1,09	1,14	1,08	1,13	1,07
30	1,40	1,30	1,31	1,23	1,26	1,20	1,24	1,17
40	1,74	1,60	1,54	1,44	1,44	1,36	1,39	1,31
50	2,31	2,10	1,87	1,74	1,68	1,58	1,56	1,48
60	3,50	3,11	2,39	2,21	2,00	1,88	1,81	1,71
70	7,70	6,20	3,38	3,07	2,52	2,36	2,15	2,04

Berechnet nach Gleichung 19, s. Text.

Der Flüssigkeitsfilmkoeffizient von O_2 beträgt in Wasser bei ruhender Oberfläche $k_{f1} = 0,4$ cm/h wenn die O_2 -Löslichkeit in g/ccm ausgedrückt wird. Diese ist in Wasser bei 70°C und 1 at Gaspartialdruck 0,0183 Nccm/ccm, bzw. da 1 Nccm $O_2 = 0,00143$ g ... $0,0183 \times 0,00143 = 0,0000262$ g/ccm und gemäß dem HENRYschen Gesetz bei 10 at O_2 -Partialdruck 0,000262 g/ccm (Werte nach HODGMAN, 1946). Das Gas kann nur an der Grenzfläche Gasraum-Süßmost in den Süßmost diffundieren. Bei aufrecht gestellten Literflaschen mißt diese Grenzfläche im Flaschenhals ca. 5 qcm und die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit beträgt:

$$A_0 = 0,4 \text{ cm/h} : 5 \text{ qcm} \cdot 0,000262 \text{ g/ccm} = 0,0005 \text{ g/h} \simeq 0,05 \text{ ccml/b}$$

$$(\text{da } 1 \text{ ccm } O_2 \text{ bei } 70^\circ C \text{ und } 10 \text{ at: } 0,00143 \cdot \frac{273}{342} \cdot 10 = 0,011 \text{ g})$$

N_2 ist ungefähr halb so löslich wie O_2 , daher ist die Annahme, der Süßmost absorbiere praktisch keine Luft aus dem Gasraum, anwendbar. In Tabelle 6 ist der Partialdruck im Gasraum nach Gleichung (19) für 0°C und 10°C Anfangs- und 70°C Endtemperatur bei Abnahme des Gasraumvolumens gemäß der Wärmedehnung des Süßmostes berechnet.

Im Gasraum ist CO_2 , bzw. Luft + CO_2 :

Diese Fälle haben in der Kombination mit gasfreiem Süßmost keine praktische Bedeutung.

β) Der Süßmost enthält gelöste Luft

Im Gasraum ist Luft:

Ist der Luftpartialdruck im Gasraum kleiner als der Partialdruck der gelösten Luft, wird gelöste Luft exsorbiert. Der Partialdruck im Gasraum nimmt zu, jener der gelösten Luft nimmt bis zu einem Gleichgewichtszustand ab. Auch in diesem Fall wird der Süßmost einmal exsorbierte Luft praktisch nicht mehr lösen. Das Luftvolumen, das beim Verschließen der Flasche im Gasraum war, wird um das exsorbierte Luftvolumen vermehrt. Der Luftpartialdruck bei der Endtemperatur läßt sich nach dem graphischen Verfahren ermitteln, das weiter unten für den CO₂-Partialdruck eingehend beschrieben wird. Falls der Luftpartialdruck im Gasraum größer ist als der Partialdruck der gelösten Luft (Tabelle 7), sprechen die Verhältnisse jenen der besprochenen Kombination „der Süßmost ist gasfrei / im Gasraum ist Luft“.

Tabelle 7: Partialdruck von 10 ccm gelöstem N₂ und O₂ pro Liter Süßmost

Temperatur °C	0	10	20	30	40	50	60	70
Gelöstes Gas	Partialdruck, at							
N ₂	0,54	0,65	0,77	0,87	0,95	1,03	1,09	1,13
O ₂	0,26	0,32	0,38	0,44	0,49	0,54	0,58	0,61

Berechnet nach HENRY aus der Löslichkeit von N und O bei 760 Torr (HODGMAN, 129)

Im Gasraum ist CO₂ bzw. Luft + CO₂:

Diese Bedingungen sind nur von praktischem und experimentellem Interesse, falls auch im Süßmost CO₂ oder Luft und CO₂ gelöst sind. Sie werden weiter unten besprochen.

γ) Der Süßmost enthält gelöstes CO₂

Im Gasraum ist CO₂:

Der Gesamtdruck ist gleich der Summe aus dem CO₂-Partialdruck und dem Süßmostdampfdruck. Falls das CO₂ im Gasraum und das gelöste CO₂ stets im Lösungsgleichgewicht stehen, bleibt auch der CO₂-Partialdruck im Gasraum gleich dem Partialdruck des gelösten CO₂. Es ist aber zu berücksichtigen, ob sich die Konzentration des gelösten CO₂ ändert. Am folgenden Zahlenbeispiel wird nachgewiesen, daß dies der Fall ist.

Tabelle 8 und Abb. 4 geben wieder, wie sich der CO₂-Partialdruck des gelösten Gases und das CO₂-Gewicht im Gasraum mit der Temperatur ändern.

Die Tabelle ist aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen für die folgenden Bedingungen berechnet: Im Süßmost sind 4 g CO₂ pro Liter bei 0° C gelöst, der Gasraum mißt bei 0° C 4% des Süßmostvolumens, und der Süßmost wird von 0 auf 70° C erwärmt.

Der Partialdruck des gelösten CO₂ nimmt gemäß der Kurve A...E zu. Das Gewicht des CO₂ im Gasraum ist berechnet aus dem Gasraumvolumen und dem Litergewicht des CO₂ beim Partialdruck des gelösten Gases. Das CO₂-Gewicht im Gasraum nimmt bis zur Temperatur t_x zu (Kurvienstück A'...P) und von t_x bis 70° C ab. Damit gelöstes CO₂ und CO₂ im Gasraum im Lösungsgleichgewicht bleiben, muß bis t_x gelöstes CO₂ exsorbiert werden und von t_x bis 70° C muß sich CO₂ im Süßmost lösen.

Der Bildung von Gasblasen wirkt die Oberflächenspannung des Süßmostes entgegen. Sobald aber dieser Widerstand überwunden ist, steht dem CO₂ eine praktisch unbegrenzte Exsorptionsfläche zur Verfügung, die Exsorption ist zeitlich nicht gehemmt.

„Überschüssiges“ CO₂-Gas kann nur an der Grenzfläche Gasraum-Süßmost in den Süßmost zurückdiffundieren. Die Absorptionsgeschwindigkeit läßt sich mit der „overall“-Gleichung 8) von LEWIS und WHITMAN (60) schätzen.

Wird angenommen, daß von t_x bis 70° C gar kein CO₂ in den Süßmost diffundiere, so bleibt sein Gewicht im Gasraum gemäß dem ausgezogenen Kurvenstück P...H konstant. Die Konzentration des gelösten CO₂, ausgedrückt in g/l, nimmt entsprechend der Wärmedehnung des Süßmostes ab, der

CO₂-Partialdruck im Gasraum zu (Kurvenstück I..H). Die Gasphasenkonzentration C_G beträgt bei 50°C 3,90 g/l (entsprechend dem Partialdruck p_G = 5,0 at), bei 60°C 4,25 g/l (p_G = 6,35 at) und bei 70°C 5,25 g/l (p_G = 8,9 at). Mit dem „overall“-Koeffizienten K_L = 0,4 cm/h (Wert nach LEWIS und WHITMAN für ruhende Wasseroberfläche bei 25°C) und 5 cm² Absorptionsfläche ergeben sich folgende Anfangsabsorptionsgeschwindigkeiten:

bei 50°C A₀ = 0,4 cm/h · 5 cm² · (3,90—3,82) · 10⁻³ g/ccm = 0,16 mg/h
 bei 60°C A₀ = „ „ „ · (4,25—3,80) · 10⁻³ g/ccm = 0,9 mg/h
 bei 70°C A₀ = „ „ „ · (5,25—3,78) · 10⁻³ g/ccm = 3 mg/h.

Die Größenordnung der berechneten Absorptionsgeschwindigkeiten führt zu folgender Hypothese über die Entstehung des höchstmöglichen CO₂-Partialdruckes im Gasraum:

Beim Erwärmen des CO₂-imprägnierten Süßmostes sind zwei Phasen zu unterscheiden. Bis zur Temperatur t_x ist der CO₂-Partialdruck im Gasraum kleiner als jener des gelösten CO₂, von t_x bis zur Endtemperatur ist er größer als der Partialdruck des gelösten CO₂. Der höchstmögliche CO₂-Druck im Gasraum entsteht dann, wenn der Süßmost bis zur Temperatur t_x gelöstes Gas gemäß dem CO₂-Lösungsgleichgewicht exsorbiert und von t_x bis zur Endtemperatur kein CO₂ aus dem Gasraum absorbiert.

Die Temperatur t_x ist von folgenden Größen abhängig:

- CO₂-Konzentration im Süßmost, Süßmosttemperatur, Gasraum- und Süßmostvolumen beim Verschließen der Flasche;

- Partialdruck des gelösten CO₂ in Funktion der Temperatur;

- Wärmedehnung des Süßmostes (spezifisches Volumen).

Zur Ermittlung von t_x wird für jeden einzelnen Fall eine Tabelle berechnet und graphisch ausgewertet. Der höchstmögliche CO₂-Partialdruck wird aus dem CO₂-Gewicht im Gasraum bei t_x und dem Gasraumvolumen bei der Endtemperatur berechnet (im Zahlenbeispiel: das CO₂-Gewicht im Gasraum beträgt bei t_x 205 mg, das Gasraumvolumen mißt bei 70°C 14,9 ccm, das Litergewicht des CO₂ von $\frac{205}{14,9} = 13,75$ g entspricht bei 70°C dem CO₂-Druck 8,9 at).

Tabelle 8: Partialdruck des gelösten CO₂ sowie Druck und Gewicht des CO₂ im Gasraum*)

Temperatur °C	Süßmost		Gasraum				Differenz**)	
	Volumen ccm	CO ₂ -gehalt g/l	Volumen ccm	CO ₂ -Partialdruck at	Raum-Gewicht des CO ₂ mg/ccm	CO ₂ -Gewicht mg	1) mg	2) mg
a) im Lösungsgleichgewicht								
0	1000	4,00	40,0	1,15	2,20	88	-	-
10	1001	3,95	39,0	1,85	3,42	133	+ 45	-
20	1003	3,91	37,0	2,55	4,57	169	+ 81	-
30	1007	3,88	33,8	3,30	5,71	193	+ 105	-
40	1011	3,85	29,8	4,10	6,89	205	+ 117	-
50	1016	3,82	25,3	4,95	8,06	204	+ 116	- 1
60	1021	3,82	20,4	5,65	8,95	183	+ 95	- 22
70	1027	3,83	14,9	6,45	9,90	148	+ 60	- 57
b) bei konstantem CO ₂ -Gewicht im Gasraum von 40 bis 70°C								
40	1011	3,85	29,8	4,10	6,99	205	+ 117	-
50	1016	3,82	25,3	5,00	8,10	205	+ 117	0
60	1021	3,80	20,4	6,35	10,05	205	+ 117	0
70	1027	3,78	14,9	8,90	13,75	205	+ 117	0

*) Zahlenbeispiel zur Berechnung des höchstmöglichen CO₂-Partialdruckes, Bedingungen s. Text.

**) Kolonne 1): mg CO₂, die aus dem Süßmost in den Gasraum übergegangen sind.

Kolonne 2): mg CO₂, die zur Herstellung des Lösungsgleichgewichtes (CO₂-Partialdruck im Gasraum-Partialdruck des gelösten CO₂) vom Süßmost absorbiert werden müssen.

Raumgewicht des CO₂ berechnet nach PLANK und KUPRIANOFF (16), übrige Werte aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Experimentell ist insbesondere zu prüfen, ob sich bis zur Temperatur t_x das CO_2 -Lösungsgleichgewicht einstellt und wie schnell das CO_2 absorbiert wird, wenn sein Partialdruck im Gasraum größer ist als im Süßmost.

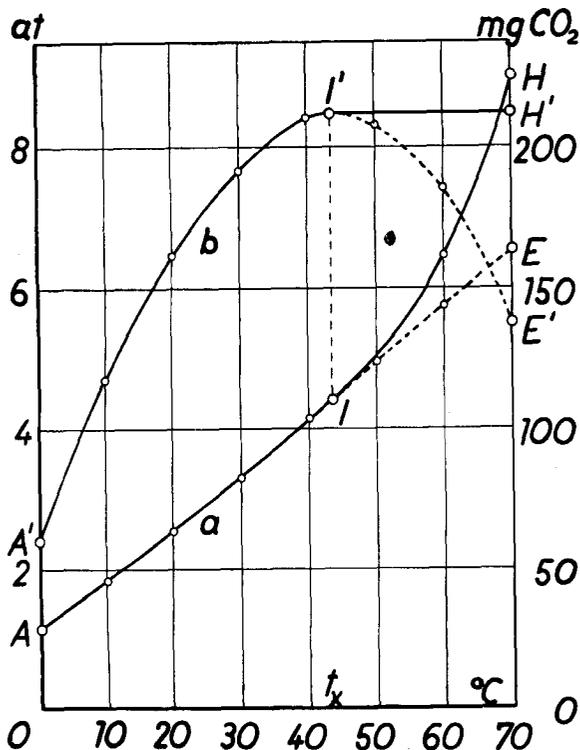


Abb. 4.: CO_2 -Partialdruck (a) und Gewicht des CO_2 im Gasraum (b)
 CO_2 -Gehalt 4 g/l, Gasraum 4‰ (bei 0°C)

Im Gasraum ist Luft:

Der CO_2 -Partialdruck ist null, und es wird CO_2 exsorbiert, bis im Gasraum der Partialdruck des gelösten CO_2 herrscht. Verglichen mit dem Fall „im Gasraum ist CO_2 “ gibt der Süßmost etwas mehr CO_2 in den Gasraum ab, d.h. der Partialdruck des gelösten CO_2 ist schon bei der Anfangstemperatur etwas geringer. Im oben berechneten Beispiel würde der Süßmost bei 0°C 88 mg CO_2 in den Gasraum verlieren, und die Rechnung wäre mit einem Anfangs- CO_2 -Gehalt von 3,912 g/l statt 4 g/l durchzuführen. Die berechneten CO_2 -Gewichtsdifferenzen im Gasraum von t_x bis zur Endtemperatur ändern dabei praktisch nicht, d.h. der höchstmögliche CO_2 -Partialdruck bleibt derselbe, aber der Gesamtdruck wird um den Partialdruck der Luft im Gasraum gemäß Tabelle 6 größer.

Im Gasraum ist Luft und CO_2 :

Der Gesamtdruck im Gasraum beträgt beim Verschließen zunächst 1 at. Der Luftpartialdruck kann, je nach Zusammensetzung des Gases, jeden Wert zwischen null (im Gasraum ist CO_2) und 1 at (im Gasraum ist Luft) annehmen. Der höchstmögliche CO_2 -Partialdruck bleibt gemäß dem vorher Gesagten praktisch derselbe. Der Gesamtdruck ist größer als im Fall „im Gasraum ist CO_2 “, aber kleiner als im Fall „im Gasraum ist Luft“.

δ) *Der Süßmost enthält gelöste Luft und gelöstes CO₂:*

Dieser Fall kann praktisch eintreten, wenn Süßmost mit CO₂ imprägniert wird, das beträchtlich mit Luft verunreinigt ist.

Im Gasraum ist Luft:

Für den Luftpartialdruck bei der Endtemperatur gelten die gleichen Überlegungen wie im Fall „der Süßmost enthält gelöste Luft / im Gasraum ist Luft“, für den CO₂-Partialdruck jene im Fall „der Süßmost enthält gelöstes CO₂ / im Gasraum ist Luft“. Der Gesamtdruck bildet sich aus dem höchstmöglichen CO₂-Partialdruck und dem Luftpartialdruck im Gasraum.

Im Gasraum ist CO₂:

Der Partialdruck der Luft im Gasraum ist null, und es wird so lange Luft aus dem Süßmost exsorbiert, bis das Gleichgewicht zwischen dem Luftpartialdruck im Gasraum und dem Partialdruck der noch gelösten Luft hergestellt ist. Der CO₂-Partialdruck ist praktisch so, wie wenn der Süßmost nur gelöstes CO₂ enthält. Der Gesamtdruck setzt sich zusammen aus dem CO₂-Partialdruck und dem Endpartialdruck der in den Gasraum exsorbierten Luft.

Im Gasraum ist Luft und CO₂:

Dem höchstmöglichen CO₂-Partialdruck überlagert sich der Endpartialdruck der Luft im Gasraum und – falls gelöste Luft exsorbiert wird – der Endpartialdruck dieser exsorbierten Luft.

b) Experimentelle Ausführung der Druckmessungen

Der Druck wurde mit dem Druckflaschengerät N (Abb. 1) gemessen. Luftfreier Süßmost wurde bei 10°C im Autoklaven mit CO₂ gesättigt und wie bei den Löslichkeitsmessungen umgefüllt. Lufthaltige Proben wurden erhalten, indem zuerst eine Stunde lang Luft durch den Autoklaven geleitet und erst dann, aber bei geschlossenem Ventil B, mit CO₂ gesättigt wurde. Nach dem Umfüllen wurde der Gasraum der Druckflasche mit Luft, CO₂ oder einem bekannten Gemisch der beiden Gase aus einem Gasometer ausgespült.

Für einige Messungen wurde pasteurisierter Handelssüßmost in den Originalflaschen verwendet. Diese wurden auf 0°C abgekühlt, zwischen Boden und Mittelflansch des Druckflaschengerätes eingesetzt, geöffnet und sofort mit dem Manometer-Kopfstück verschlossen. Bei einigen dieser Versuche wurde der Gasraum vor dem Verschließen mit Luft oder CO₂ ausgeblasen.

Zum Erwärmen wurden die Flaschen so tief in das Wasserbad gestellt, daß der Flansch des Manometer-Kopfstückes ins Wasser cintauchte, der Manometerhahn aber über der Wasseroberfläche blieb.

Bei den Messungen mit lufthaltigem Standardsüßmost wurde der Luftgehalt vor jedem Versuch an einer Süßmostprobe aus dem Autoklaven bestimmt und nach dem Versuch der Süßmost- und Gasraumluftgehalt gemessen. Bei Handelssüßmost war die Analyse vor dem Versuch nicht durchführbar, und der Luftgehalt vor dem Versuch wurde aus der Analyse nach dem Versuch berechnet.

Messung des spontan entstehenden Gesamtdruckes: Die Anfangstemperatur des Wasserbades betrug ca. 15 bzw. 40°C. Der Manometerdruck wurde in kurzen Intervallen abgelesen und die Temperatur mit einem Thermometer kontrolliert, das in eine gleich große, mit Süßmost gefüllte Kontrollflasche eingesetzt war.

Messung des höchstmöglichen Gesamtdruckes: Für diese Messungen wurde nur luftfreier, CO₂-imprägnierter Standardsüßmost mit reinem CO₂ im Gasraum verwendet. Aus dem CO₂-Gehalt und dem Gasraumvolumen wurde die Temperatur t_x ermittelt. Die Druckflasche wurde auf diese Temperatur erwärmt und in kurzen Abständen geschüttelt, bis der Druck konstant blieb, und dann in ein schon vorher auf

Pasteurisationstemperatur gehaltenes Wasserbad gestellt. Der Druck wurde bis zum Höchstwert in kurzen Abständen abgelesen und dann in längeren Intervallen beobachtet, wie der Druck infolge der CO_2 -Resorption bei konstant erhaltener Pasteurisationstemperatur zurückging.

VI. Ergebnisse

1. CO_2 -Löslichkeit und pH

Die Resultate aller Messungen über die CO_2 -Löslichkeit in Standardsüßmost sind in Abb. 5 zusammengefaßt. Das Diagramm ist für den Bereich von 0 bis 25° durch die Ergebnisse GENNERICH's (6) aus Messungen an Süßmost von ähnlichem Extraktgehalt (120 bis 124 g/l) ergänzt. Die Isotherme bei 30° ist nach GENNERICH gezeichnet, und die eigenen Ergebnisse sind als Punkte eingetragen. Zur Kontrolle wurden auch einzelne Werte bei 0 und 15° gemessen und als Punkte eingetragen. Die Übereinstimmung ist gut.

Die CO_2 -Löslichkeit in Süßmosten verschiedenen Extraktgehaltes wurde bei 6 und 9 at gemessen. In Tabelle 9 sind die Resultate nach Art des Mostes und Temperatur geordnet. Der mit Zitronensäure versetzte Süßmost löst am wenigsten CO_2 . Daß erhöhter Extraktgehalt die Löslichkeit herabsetzt, war ebenso zu erwarten wie die geringere Löslichkeit in alkoholhaltigem Spezialsaft.

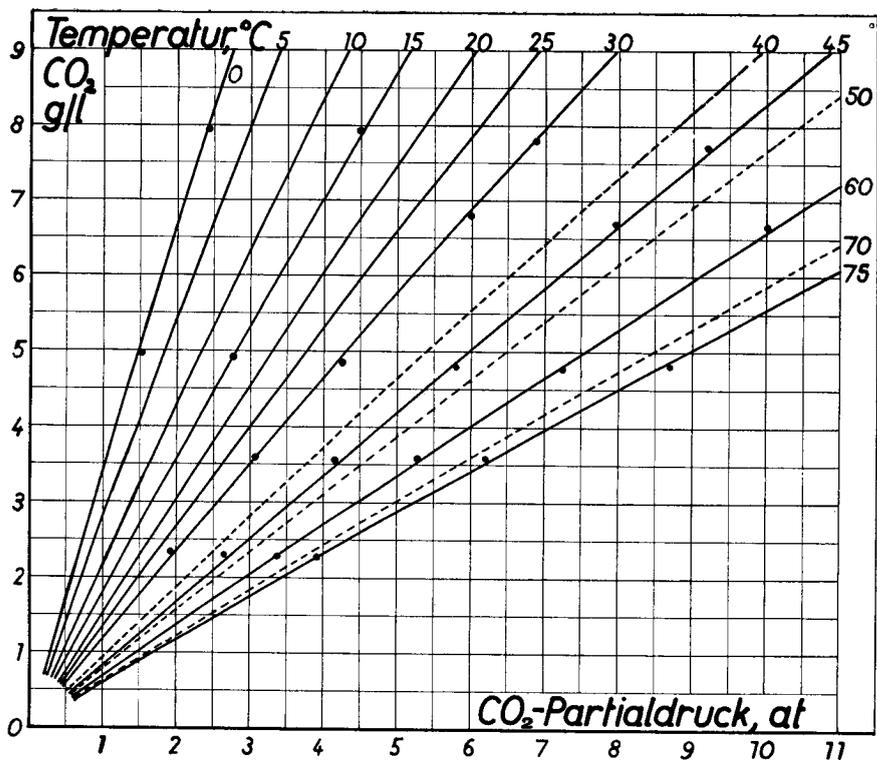


Abb. 5: CO₂-Löslichkeit in Süßmost

Tabelle 9: Einfluß des Extraktgehaltes und der Extraktzusammensetzung auf die Löslichkeit des CO₂ in Süßmost

Temperatur, ° C	30		45		60		75	
CO ₂ -Partialdruck, at	6,0	9,0	6,0	9,0	6,0	9,0	6,0	9,0
Lösungsmittel	Löslichkeit, g CO ₂ pro Liter							
Wasser	7,4 ¹⁾	11,0 ¹⁾	5,35 ²⁾	8,0 ²⁾	4,0 ²⁾	6,0 ²⁾		
Standardsüßmost	6,9	10,2	5,05	7,5	4,0	5,9	3,4	5,05
Saurer Süßmost	—	—	4,5	6,7	3,6	5,35	2,9	4,4
Extraktreicher Süßmost	6,5	9,7	4,7	7,1	3,8	5,75	3,3	4,9
Spezialsaft	6,6	9,8	5,0	7,5	3,9	5,8	3,3	4,9

¹⁾ berechnet mit den Absorptionskoeffizienten nach BARTHOLOME und FFRIZ (18)

²⁾ berechnet nach HODGMAN (129)

Die Ergebnisse der CO₂-Löslichkeitsmessungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das CO₂-Löslichkeitsdiagramm (Abb. 5) kann für Süßmost mit mittlerem

Extrakt- und Säuregehalt ohne Korrekturen angewandt werden. In Spezialsäften und Mosten mit höherem Extraktgehalt (z. B. Traubensaft mit einem spezifischen Gewicht von 1,065 bis 1,075) ist die Löslichkeit um ca. 5% und in extrem säurereichen Fruchtsäften bis zu 10% geringer.

Das pH von Süßmost bleibt vor und nach dem Durchleiten von CO₂ unter Atmosphärendruck unverändert. Auch bei CO₂-Partialdrücken bis zu 7 at bleibt das pH innerhalb der Empfindlichkeit des pH-Meters (0,05 pH) konstant. Daß sich das pH im Süßmost nicht meßbar verändert, läßt sich mit der Pufferwirkung der Salze und Fruchtsäuren erklären.

2. Luftgehalt und N₂- und O₂-Löslichkeit

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Luftanalysen in 11 Proben von Handels-süßmost aufgeführt. Der Gehalt an gelöster „Luft“ (= N₂ + O₂) variiert stark. Auch im Luftgehalt des Gasraumgases wurden beträchtliche Unterschiede festgestellt.

In Wasser gelöste Luft enthält ungefähr 35% O₂, atmosphärische Luft 21% O₂. In Süßmost gelöste Luft ist meistens schon vor der Pasteurisation sauerstoffärmer. Im allgemeinen nimmt der O₂-Anteil an der Summe (N₂ + O₂) sowohl in der gelösten Luft als auch im Gasraum mit der Lagerdauer ab.

In den kurz nach Abfüllung untersuchten, nicht pasteurisierten Proben Nr. 1 und 2 ist der O₂-Gehalt der Luft im Gasraum gleich wie in atmosphärischer Luft. Probe Nr. 6 fällt dadurch auf, daß der O₂-Gehalt jenem gelöster Luft bzw. atmosphäri-

Tabelle 10: N₂ und O₂ im Süßmost und im Gasraum verschiedener Proben von Handelssüßmost in Literflaschen

Nr.	Im Süßmost gelöste Luft				Luft im Gasraum					
	N ₂	O ₂	„Luft“ =N ₂ +O ₂	O ₂ in % von N ₂ +O ₂	Gasraum in % des Süßmost- Volumens	N ₂	O ₂	„Luft“ =N ₂ +O ₂	O ₂ in % von N ₂ +O ₂	
	Nccm pro Liter					in % des Gasraumes				
Nach Abfüllung, nicht pasteurisiert										
1	5,6	1,6	7,2	22,2	4,3	8,2	1,8	10,0	21,0	
2	4,4	1,2	5,6	21,5	4,9	7,3	1,6	8,9	18,0	
Pasteurisiert, 2 Tage gelagert (Nr. 5: 4 Tage)										
3	15,6	4,3	19,9	20,1	4,8	51,5	6,0	57,5	10,4	
4	13,4	5,1	18,5	27,6	5,1	70,8	13,7	84,5	16,2	
5	2,0	0	2,0	0	3,9	9,2	1,0	10,2	11,0	
Pasteurisiert, 6 Monate gelagert										
6	14,4	6,4	20,8	30,8	4,6	16,4	4,0	20,4	19,6	
7	9,6	1,6	11,2	14,4	4,4	39,8	3,8	43,6	9,1	
8	6,7	0,3	7,3	4,3	4,2	29,3	2,0	31,3	3,9	
9	9,7	0,35	10,05	3,5	5,0	72,2	10,7	82,9	12,9	
10	8,4	0	8,4	0	4,3	32,6	0,8	33,4	2,4	
11	4,8	0	4,8	0	4,5	21,6	1,0	22,6	4,4	

Tabelle 11: Löslichkeit von N₂ und O₂ in Standardsüßmost bei 1 at Gaspartialdruck

Temperatur ° C	Süßmost ¹⁾		Wasser ²⁾	
	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
	Nccm pro Liter			
0	18,6	38,9	22,75	47,3
10	15,4	31,5	18,0	36,8
20	13,05	26,2	14,95	30,0
30	11,5	22,65	13,0	25,25
40	10,45	20,4	11,45	22,3
50	9,7	18,7	10,5	20,2
60	9,2	17,3	9,9	18,85
70	8,85	16,45	9,45	17,75
80	8,1	15,9	9,3	17,05

¹⁾ gemessen bei 0, 20, 50 und 70°, Zwischenwerte interpoliert, Wert bei 80° extrapoliert.

²⁾ nach HODGMAN (129)

scher Luft entspricht. Es handelt sich um einen Süßmost, in dem die Oxydasen vor der Abfüllung durch eine Hochtemperatur-Kurzzeit-Pasteurisation („flash-pasteurisation“) inaktiviert wurden.

Die Löslichkeit von Luft in Süßmost wurde bei 0, 20, 50 und 70° gemessen und daraus nach HENRY die N₂- und O₂-Löslichkeit beim Gaspartialdruck 1 at berechnet (Tabelle 11). Zum Vergleich sind die Zahlen für Wasser (aus HODGMAN, 129) ebenfalls angeführt. N₂ und O₂ sind in Süßmost beträchtlich weniger löslich als in Wasser. Die gemessenen Werte stimmen gut mit Literaturangaben (Tabelle 2) für wässrige Zuckerlösungen ähnlichen Extraktgehaltes überein.

3. Dampfdruck

Tabelle 12: Dampfdruckdifferenz gegen Wasser und Dampfdruck von Wasser, Standardsüßmost und Spezialsaft

Temperatur ° C	0	20	30	45	60	75
	Dampfdruckerniedrigung, Torr					
Standardsüßmost	—	—	—	1,0	1,5	3,5
	Dampfdruckerhöhung, Torr					
Spezialsaft	—	1	3,5	10	22	47
	Dampfdruck, Torr ¹⁾					
Wasser ²⁾	4,6	17,5	31,8	71,9	149,4	289,1
Standardsüßmost	4,6	17,5	31,8	70,9	147,9	285,6
Spezialsaft	4,6	18,5	35,3	81,9	171,4	336,1

¹⁾ Berechnet aus dem Dampfdruck von Wasser und der gemessenen Dampfdruckdifferenz.

²⁾ Nach HODGMAN (129)

Die gemessenen Dampfdruckdifferenzen von Standardsüßmost und Spezialsaft gegen Wasser sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Die Werte stimmen mit den Dampfdruckdifferenzen überein, die unter dem Einfluß ähnlicher Rohrzucker, bzw. Alkoholkonzentrationen entstehen (Tabelle 3). Der Dampfdruck von Standardsüßmost ist unbedeutend niedriger als jener von Wasser. Im alkoholhaltigen Spezialsaft ist der Dampfdruck deutlich höher. Die Differenzen gegen Wasser sind aber, gemessen an den CO₂- und Luftpartialdrücken, praktisch bedeutungslos.

4. Spezifisches Volumen

Die Messungen im offenen Pyknometer führen direkt zum „scheinbaren spezifischen Volumen in Glasgefäßen“, aus dem die Verkleinerung des Gasraumes durch die Wärmedehnung des Süßmostes berechnet wird. Das „wahre“ spezifische Volumen ist um die kubische Ausdehnung des Pyknometers größer (Tabelle 13).

Bei 0°, 20° und 55° wurde untersucht, wie sich das spezifische Volumen von Standardsüßmost bei der Imprägnierung mit CO₂ verhält. Aus experimentellen Gründen mußte der Druck im Hahnpyknometer unter 5 bis 6 at gehalten werden. Die Messungen wurden mit dem höchstzulässigen CO₂-Gehalt vorgenommen; bei 0° waren 14,2 g CO₂ pro Liter gelöst, entsprechend dem CO₂-Druck von 4,5 at, bei 20° waren es 8,9 g/l und bei 55° 4,2 g/l, je bei 6,0 at.

Tabelle 13: Spezifisches Volumen von Wasser, Standardsüßmost und Spezialsaft

Berechnet also reziproker Wert des gemessenen spezifischen Gewichtes.
Der Wert 1.0000 entspricht dem Volumen des Standardsüßmostes bei 0°.

Temperatur ° C	wahres spezifisches Volumen		scheinbares spezifisches Volumen in Glasgefäßen	
	Wasser ¹⁾	Standard- süßmost	Standard- süßmost	Spezialsaft
0	1,0001	1,0000	1,0000*	1,0000*
4	1,0000	—	—	—
5	—	1,0006	1,0004	—
10	1,0003	1,0014	1,0010*	1,0005*
15	1,0009	1,0024	1,0019	—
20	1,0018	1,0036	1,0030*	1,0026*
25	1,0029	1,0051	1,0045	—
30	1,0044	1,0069	1,0062*	1,0054*
35	1,0060	1,0090	1,0081	—
40	1,0078	1,0112	1,0102	—
45	1,0098	1,0135	1,0124*	1,0111*
50	1,0121	1,0161	1,0147	—
55	1,0145	1,0187	1,0171	—
60	1,0170	1,0214	1,0196*	1,0186*
65	1,0198	1,0242	1,0223	—
70	1,0227	1,0270	1,0251	—
75	1,0258	1,0299	1,0258*	1,0276*
80	1,0290	1,0329	1,0308	—
85	1,0324	1,0359	1,0337	—
90	1,0359	1,0390	1,0366	—
95	1,0396	1,0421	1,0396*	—

¹⁾ Nach HODGMAN (129).

* Gemessen.

Table 14: Spezifisches Volumen von CO₂-haltigem Standardsüßmost

a) Gemessenes spezifisches Volumen bezogen auf das Volumen CO ₂ -freien Süßmostes = 1				
Temperatur	° C	0	20	55
CO ₂ -Gehalt	g/l	14,4	8,9	4,2
Spezifisches Volumen		0,9962	0,9971	0,9982
		0,9960	0,9970	0,9982
		0,9959	0,9970	0,9980
Mittelwert		0,9960	0,9970	0,9981

b) Berechnete Änderung des spezifischen Volumens bei 5 g CO₂ pro Liter, bezogen auf das Volumen CO₂-freien Süßmostes

° C		
0	$(1 - 0,9960) \cdot \frac{5}{14,4} =$	0,0014
20	$(1 - 0,9970) \cdot \frac{5}{8,9} =$	0,0017
55	$(1 - 0,9981) \cdot \frac{5}{4,2} =$	0,0023

c) Vergleich des spezifischen Volumens von Süßmost mit CO₂ mit dem spezifischen Volumen CO₂-freien Süßmostes

° C	Spezifisches Volumen von Süßmost mit 5 g CO ₂ pro Liter		Spezif. Volumen CO ₂ -freien Süßmostes	Differenz
	bezogen auf CO ₂ -freien Süßmost	bezogen auf Süßmost mit 5 g CO ₂ /l		
0	1,0000 - 0,0014 = 0,9986	1,0000	1,0000	—
20	1,0036 - 0,0017 = 1,0019	$\frac{1,0019}{0,9986} = 1,0033$	1,0036	0,0003
55	1,0187 - 0,0023 = 1,0164	$\frac{1,0164}{0,9986} = 1,0178$	1,0187	0,0009

In Tabelle 14 sind zuerst die Meßresultate als spezifisches Volumen von CO₂-haltigem Süßmost, bezogen auf das Volumen CO₂-freien Süßmostes gleicher Temperatur, aufgeführt. Daraus wird proportional zum CO₂-Gehalt das spezifische Volumen bei 5 g CO₂/l berechnet, dieses auf den Wert 1 bei 0° bezogen und mit Süßmost ohne CO₂ verglichen. Die Differenzen sind so gering, daß zur Berechnung des Gasraumes allgemein das spezifische Volumen des CO₂-freien Süßmostes eingesetzt wurde.

5. Temperatur bei der Dauerpasteurisation

a) Temperaturverteilung

Figur 6 zeigt die Temperaturen, die an 6 Meßstellen in einer Literflasche beim Erwärmen und Abkühlen ohne Rühren des Süßmostes gemessen wurden. Aus weiteren Messungen bei gleichen Bedingungen und anderen Meßstellen konnte die Temperaturverteilung im Süßmost beurteilt werden.

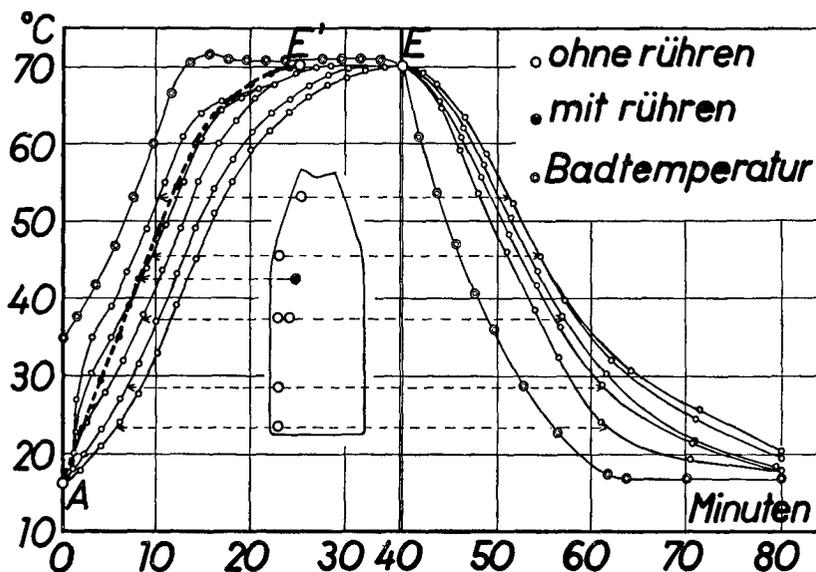


Abb. 6: Temperaturverlauf bei der Dauerpasteurisation

Beim Erwärmen ist die Süßmosttemperatur im kegelförmigen Oberteil der Flasche fast ausgeglichen. Im Flaschenrumpf ist der Süßmost unmittelbar über dem Boden 12 bis 18° kälter als im Flaschenhals. Die Differenz ist größer, wenn die Badtemperatur schneller ansteigt oder wenn das Wärmegefälle zwischen Bad und Inhalt groß ist.

Quer zur Flaschenlängsachse, d. h. in der Horizontalen, sind die Temperaturdifferenzen beträchtlich geringer. Der Süßmost ist an der Flaschenwand 2 bis 3° wärmer als im Zentrum des Rumpfquerschnittes.

Aus der Temperaturverteilung läßt sich der Wärmedurchgang beim Erwärmen und Abkühlen beurteilen. Beim Erwärmen bleibt wärmer, spezifisch leichter Süßmost im Flaschenhals stehen, und der Wärmedurchgang wird zusehends kleiner, je mehr sich erwärmter Süßmost im Flaschenoberteil staut. Umgekehrt sinkt beim Abkühlen der schwere Süßmost ab und verdrängt wärmeren nach oben. Die Fläche des Flaschenhalses bleibt mit dem größten Wärmegefälle von Bad zum Süßmost am Wärmedurchgang beteiligt. Die Konvektionsströmungen sind deshalb beim Abkühlen kräftiger als beim Erwärmen. Die Kurvenscharen der Figur 6 zeigen deutlich, daß die Süßmosttemperatur beim Abkühlen besser ausgeglichen ist als beim Erwärmen.

b) Mittlerer Wärmedurchgang

Der mittlere Wärmedurchgang wird für die Zeit berechnet, in der der Süßmost durchgehend von der Anfangs- auf die Endtemperatur erwärmt ist. Beim Erwärmen ohne Rühren entspricht sie den Punkten A und E in Figur 6. Der mittlere Wärmedurchgang ergibt Werte gemäß Tabelle 15a.

Beim Erwärmen mit Rühren steigt die Süßmosttemperatur linear an, bis die Endtemperatur des Bades erreicht ist. Dann wird der Wärmedurchgang mit dem abnehmenden Wärmegefälle kleiner, und die Süßmosttemperatur nähert sich immer

Tabelle 15: Mittlerer Wärmedurchgang

Versuchsbedingungen:

Anfangstemperatur des Bades 40°, der Flasche und des Süßmostes 20°

Endtemperatur „ „ 70°, „ „ „ „ „ 69°

Erwärmungszeit des Bades von 40 auf 70°: 9 bis 10 Minuten.

Glasqualität: Grünglas.

Flaschengröße		Liter	6 dl	3 dl
Wärmekapazität				
Glas + Süßmost (Tabelle 5)	cal/grad	1150	720	390
Wärmemenge 20—69°	cal	56400	35300	19100
a) Mittlerer Wärmedurchgang ohne Rühren				
Erwärmungszeit f. d. Süßmost	min	35	30	26
Mittlerer Wärmedurchgang	cal/min	1610	1175	735
do. pro ccm Süßmost	cal/min	1,61	1,95	2,45
b) Mittlerer Wärmedurchgang mit Rühren				
Erwärmungszeit f. d. Süßmost	min	24	22	18
Mittlerer Wärmedurchgang	cal/min	2350	1600	1060
do. pro ccm Süßmost	cal/min	2,35	2,67	3,54

langsamer dem Endwert. Der mittlere Wärmedurchgang wird aus dem Anfangs- und Endpunkt der Kurve A..E' berechnet (Figur 6, Tabelle 15b).

Bei den Messungen mit und ohne Rühren nimmt der mittlere Wärmedurchgang pro ccm Süßmost mit abnehmender Flaschengröße zu: bei kleinen Flaschen ist die wärmeübertragende Oberfläche im Verhältnis zum Volumen größer.

c) Wärmedurchgangszahlen

Aus Messungen, in denen die Süßmosttemperatur durch einen Rührer ausgeglichen wurde, konnte man gemäß Gleichung (18) die Wärmedurchgangszahlen berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 nach Art, Gewicht, Oberfläche und Inhalt der Flaschen in cal/grad ausgewertet.

Die Glasqualität (halbweiß oder grün) ist praktisch ohne Einfluß, ebenso ist die Wärmedurchgangszahl pro cm² Flaschenoberfläche bei allen vier untersuchten Flaschenarten angenähert gleich groß. Die Wärmedurchgangszahl pro ccm Süßmost

Tabelle 16: Wärmedurchgangszahlen mit Rühren

Versuchsbedingungen: siehe Tabelle 15.

W.-zahlen berechnet nach Gleichung 18; Glasgewicht, Flaschenoberfläche und Inhalt (ccm Süßmost): siehe Tabelle 5.

Flaschengröße:	Liter	Liter	6 dl	3 dl
Glasqualität:	Grünglas	Halbweiß	Grünglas	Grünglas
W.-zahl der Flasche, cal/grad. min.	180	179	127	90
W.-zahl pro g Glasgewicht, cal/grad. min. g	0,229	0,227	0,205	0,234
W.-zahl pro qcm Flaschenoberfläche cal/grad. min. cm ²	0,250	0,249	0,247	0,260
W.-zahl pro ccm Süßmost, cal/grad. min. ccm	0,180	0,179	0,212	0,300

nimmt mit abnehmender Flaschengröße zu. Die Beziehung zwischen Flaschengewicht und Wärmedurchgangszahl ist annähernd konstant.

Das Wärmegefälle zwischen Bad und Süßmost wurde zwischen 15° und 30° variiert. Die Wärmedurchgangszahlen änderten dabei nur innerhalb des Versuchsfehlers, auf die Wiedergabe der Werte wird daher verzichtet.

Mit der Wärmedurchgangszahl läßt sich die Erwärmungszeit für ein beliebiges, konstantes Wärmegefälle berechnen. Wird die berechnete Zeit mit der bei konventionellen Erwärmungsverfahren gemessenen Erwärmungszeit verglichen, so zeigt sich, daß der

$$\text{„Wirkungsgrad“} = \frac{\text{berechnete Erwärmungszeit}}{\text{gemessene Erwärmungszeit}} \cdot 100\%$$

der konventionellen Verfahren unter 50% liegt (Tabelle 17).

Tabelle 17: Berechnete Erwärmungszeit bei konstantem Temperaturgefälle von 20° und Erwärmen mit Rühren, „Wirkungsgrad“

Flaschengröße		Liter	6 dl	3 dl
Wärmemenge 20 → 69°	cal	56400	35300	19100
Berechneter Wärmedurchgang bei 20°				
Temperaturgefälle	cal/min	3600	2540	1800
Berechnete Erwärmungszeit	min	15,6	13,9	10,6
Wirkungsgrad beim Erwärmen unter Bedingungen gemäß Tabelle 15, berechnete Erwärmungszeit = 100%				
a) ohne Rühren	%	45	46	41
b) mit Rühren	%	65	63	59

6. Gesamtdruck bei der Dauerpasteurisation

a) Messung des spontan entstehenden Enddruckes

Die Resultate von 20 Messungen des Enddruckes bei der Dauerpasteurisation (Tabelle 18) werden im folgenden unter Berücksichtigung der Luftanalysen (Tabelle 19) einzeln besprochen.

Versuche 1 bis 7

Standardsüßmost: CO₂-haltig, luftfrei

Gasraum : CO₂, bei Anfangstemperatur im Gleichgewicht mit dem gelösten CO₂

Der Enddruck erreicht zufällige Werte, die z. T. beträchtlich unter dem berechneten höchstmöglichen Druck liegen. In Versuch 6 ist der Enddruck sogar kleiner als der Partialdruck von 3,4 g/l gelöstem CO₂. Zur Kontrolle wurde die Druckflasche bei diesem wie bei analog verlaufenen, in Tabelle 18 nicht wiedergegebenen Versuchen geschüttelt, nachdem der Druck mindestens 15 Minuten konstant geblieben war. Jedesmal stieg dabei der Manometerdruck auf den Gesamtdruck entsprechend der Summe aus dem Partialdruck des gelösten CO₂ und dem Wasserdampfdruck an. Es ist anzunehmen, daß in diesen Fällen CO₂ übersättigt gelöst bleibt, bis das Gleichgewicht durch Schütteln eingestellt wird.

Versuch 8

Standardsüßmost: Oxydasen bei 95° inaktiviert, CO₂- und luftfrei

Gasraum : Luft, 1 at Partialdruck bei 10°

Tab. 18: Gasdruck bei der Dauerpasteurisation von Süßmost

Für die Versuche 17 bis 20 sind die N₂ und O₂-Partialdrücke im Gasraum aus den Analysen nach dem Versuch berechnet
 Anfangstemperatur 1 bis 16: 10°, 17 bis 20: 0°

Nr.	Gasraum		Im Süßmost gelöste Gase			Partialdruck im Gasraum bei Anf.-temperatur			Berechnete Partialdrücke bei Endtemperatur						Dif. Gemesener Druck atü					
	°C	erreicht nach min	CO ₂ g/l	N ₂ Nccm/t		O ₂ Nccm/l	N ₂ at	O ₂ at	des bei Anf.-Temperatur gelösten Gases											
				CO ₂ at	N ₂ at				O ₂ at	H ₂ O at	Σ atü	CO ₂ at	N ₂ at	O ₂ at		CO ₂ +N ₂ +O ₂ +H ₂ O atü				
a) Versuche mit CO ₂ , ohne Luft, Standard süßmost in 6-dl-Flasche																				
1	3,5	60	4,2	—	—	—	—	—	6,3	0,2	5,5	7,3	—	—	6,5	5,4	1,1			
2	4,0	60	4,0	—	—	—	—	—	6,0	0,2	5,2	6,3	—	—	5,5	5,3	0,2			
3	3,9	69	2,7	—	—	—	—	—	4,35	0,3	3,6	6,5	—	—	5,8	5,6	0,2			
4	4,5	70	3,4	—	—	—	—	—	5,7	0,3	5,0	6,7	—	—	6,0	5,8	0,2			
5	5,0	70	3,75	—	—	—	—	—	6,3	0,3	5,6	9,1	—	—	8,4	6,4	2,0			
6	4,5	70	3,4	—	—	—	—	—	5,7	0,3	5,0	6,7	—	—	6,0	4,85	1,15*			
7	4,5	80	3,4	—	—	—	—	—	6,3	0,6	5,9	8,7	—	—	9,3	7,8	1,5			
d) Versuche mit Handels süßmost in Literflaschen																				
8	4,0	0°C	—	—	—	—	0,8	0,2	—	—	—	—	—	—	—	2,45	0,61	2,36	2,2	0,16
9	3,0	70	—	5,4	2,3	—	0,8	0,2	—	0,61	0,14	0,3	0,0	—	—	4,95	1,25	5,50	5,1	0,4
10	4,5	70	—	12,2	5,2	—	0,8	0,2	—	1,37	0,32	0,3	0,9	—	—	2,09	0,53	1,92	1,85	0,07
11	4,5	70	—	12,2	5,2	—	0,24	0,06	—	1,37	0,32	0,3	0,9	—	—	1,04	0,29	0,63	0,6	0,03
c) Versuche mit CO ₂ und Luft, Standard süßmost in 6-dl-Flasche																				
12	5,0	70	4,4	8,4	3,6	—	0,8	0,2	7,3	0,95	0,22	0,3	7,77	8,1	1,88	0,47	9,75	8,5	1,25	
13	4,3	70	3,8	7,3	3,3	—	0,8	0,2	6,5	0,82	0,20	0,3	6,82	7,8	2,21	0,55	9,86	8,6	1,06	
14	4,0	70	3,8	7,3	3,3	—	0	0	6,5	0,82	0,20	0,3	6,82	8,35	0,42	0,15	8,22	7,8	0,42	
15	4,5	70	3,2	5,7	2,3	—	0,8	0,2	5,3	0,64	0,14	0,3	5,38	6,4	2,09	0,53	8,32	4,9	0,28	
16	4,5	70	3,2	5,7	2,3	—	0	0	5,3	0,64	0,14	0,3	5,38	6,4	0,32	0,12	6,14	7,3	1,02	
b) Versuche ohne CO ₂ , mit Luft, Standard süßmost in 6-dl-Flasche																				
17	4,8	70	3,4	4,9	0,5	—	16,2	1,7	5,7	0,55	0,03	0,3	5,58	6,4	0,85	0,09	6,64	5,75	0,39	
18	3,7	70	3,25	8,2	0,9	—	6,5	1,2	5,5	0,93	0,05	0,3	5,63	8,0	0,61	0,11	8,02	5,25	1,39*	
19	4,2	70	2,8	7,2	1,2	—	11,2	0,5	4,7	0,82	0,07	0,3	4,89	5,9	0,77	0,03	6,00	6,9	1,12	
20	5,0	70	3,0	3,8	0	—	0	0	5,0	0,43	0	0,3	4,73	5,5	0,38	0	5,18	5,6	0,4	

* Der gemessene Druck ist geringer als die Summe der Partialdrücke der gelösten Gase (Σ).

Tabelle 19: Luftanalysen vor und nach den Versuchen über den Gasdruck bei der Dauerpasteurisation

Die Proben sind gleich numeriert wie in Tabelle 18.

Nr.	Analyse vor/nach Pasteurisation	Gasvolumen				Berechnete Partialdrücke								Gemess. Druck atü
		im Süßmost gelöst		im Gasraum		bei 10°				bei 70°				
		N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	im Süßmost		im Gasraum		im Süßmost		im Gasraum		
		Nccm/l	Nccm/l	Nccm	Nccm	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	
8	vor	0	0	17,9	4,5	0	0	0,8	0,2	—	—	2,45	0,61	2,2
	nach	1,2	0,4	17,2*	4,4*	0,08	0,01	0,76	0,2	0,14	0,02	2,33	0,69	
9	vor	5,4	2,3	13,4	3,45	0,35	0,07	0,8	0,2	0,61	0,14	4,95	1,25	5,1
	nach	6,0	2,6	13,05*	3,25*	0,40	0,08	0,77	0,19	0,68	0,16	4,80	1,20	
10	vor	12,2	5,2	20,2	5,1	0,79	0,17	0,8	0,2	1,37	0,32	2,09	0,53	1,85
	nach	12,4	5,3	20,1*	5,05*	0,81	0,17	0,80	0,20	1,40	0,32	2,08	0,53	
11	vor	12,2	5,2	6,1	1,52	0,79	0,17	0,24	0,06	1,37	0,32	0,63	0,16	0,6
	nach	6,7	3,9	9,4*	2,3*	0,43	0,12	0,37	0,09	0,76	0,24	0,97	0,24	
12	vor	8,4	3,6	22,6	5,6	0,55	0,11	0,8	0,2	0,95	0,22	1,88	0,47	
	nach	9,2	0,8	22,1*	0	0,59	0	0,79	0	1,03	0	1,84	0	
13	vor	7,3	3,3	19,4	4,85	0,47	0,10	0,8	0,2	0,82	0,20	2,21	0,55	
	nach	7,1	3,4	19,6*	4,80*	0,46	0,11	0,81	0,20	0,80	0,20	2,24	0,55	
14	vor	7,3	3,3	0	0	0,47	0,10	0	0	0,82	0,20	0	0	
	nach	3,2	2,3	2,46*	0,60*	0,21	0,07	0,11	0,03	0,36	0,14	0,33	0,08	
15	vor	5,7	2,3	20,2	5,1	0,37	0,07	0,8	0,2	0,65	0,14	2,09	0,53	
	nach	5,8	2,1	20,15*	5,2*	0,38	0,07	0,79	0,20	0,66	0,13	2,08	0,54	
16	vor	5,7	2,3	0	0	0,37	0,07	0	0	0,65	0,14	0	0	
	nach	1,3	1,6	2,64*	0,42*	0,08	0,05	0,10	0,02	0,15	0,10	0,27	0,00	

Die mit * bezeichneten Werte sind berechnet aus dem Gasvolumen vor der Pasteurisation und der Differenz von gelöstem Gas vor und nach dem Versuch (z. B. Versuch 9, für N₂: 13,4 — (6,0 — 5,4) · 0,6 = 13,05).

Der berechnete Enddruck (Gleichung 19) wird nicht ganz erreicht. Der Süßmost absorbiert etwas Luft aus dem Gasraum, die Partialdrücke des gelösten N₂ und O₂ sind aber auch nach der Pasteurisation noch um ein Vielfaches kleiner als im Gasraum.

Versuch 9

Standardsüßmost: Oxydasen inaktiviert, CO₂-frei, kleiner Luftgehalt
Gasraum : Luft, 1 at Partialdruck bei 10°

Die N₂ und O₂-Partialdrücke sind im Süßmost etwa halb so groß wie im Gasraum. Der berechnete Enddruck wird nicht erreicht. Der Gasraum ist in diesem Versuch klein, und der Druck reagiert empfindlich auf geringe Änderungen des Gasraumluftgehaltes.

Versuch 10

Standardsüßmost: Oxydasen inaktiviert, CO₂-frei, bei 1 at und 10° mit Luft gesättigt
Gasraum : Luft, 1 at Partialdruck bei 10°

Der gemessene und der berechnete Druck stimmen innerhalb des Meßfehlers überein. Gelöste Luft und Gasraumluft ändern nicht.

Versuch 11

Standardsüßmost: wie in Versuch 10
Gasraum : Luft, 0,3 at Partialdruck bei 10°

Der Gasraum wurde vor dem Verschließen mit einem Gemisch von 30% Luft und 70% CO₂ ausgeblasen. Der CO₂-Gehalt des Süßmostes von ca. 60 mg/l, der sich daraus ergab, wurde nicht berücksichtigt.

Der Versuch soll zeigen, ob gelöste Luft exsorbiert wird, wenn der Luftpartialdruck im Gasraum tiefer ist als im Süßmost. Die gelöste Luft müßte auf 5,6 Nccm N₂ und 3,05 Nccm O₂ pro Liter abnehmen. Im Versuch werden diese Werte nicht ganz erreicht. Der gemessene und der berechnete Druck stimmen gut überein.

Versuch 12

Standardsüßmost: CO₂- und lufthaltig
Gasraum : Luft, 1 at Partialdruck bei 10°

Der Luftpartialdruck ist wie in Versuch 9 im Gasraum größer als im Süßmost. Die Süßmost-Oxydasen wurden nicht aktiviert. Nicht nur das gelöste O₂, sondern auch das O₂ im Gasraum wurden chemisch verbraucht.

Versuch 13 und 14

Standardsüßmost: Oxydasen inaktiviert, CO₂- und lufthaltig
Gasraum : in Versuch 13 Luft, 1 at Partialdruck bei 10°
in Versuch 14 CO₂, 1 at Partialdruck bei 10°

In Versuch 14 ist der Enddruck beträchtlich näher am berechneten Höchstdruck als in Versuch 13. Durch die Luftanalyse wird nachgewiesen, daß in Versuch 14 gelöste Luft exsorbiert, jedoch analog zu Versuch 11 nicht bis zu den für das Gleichgewicht zwischen gelöster Luft und Gasraumluft berechneten Werten, die hier 2,14 Nccm N₂ und 1,5 Nccm O₂ betragen würden.

Versuch 15 und 16

Das Versuchspaar ist analog den Versuchen 13 und 14 angelegt.

Bemerkenswert ist, daß im Versuch 16 mit dem Anfangsluftpartialdruck null der Enddruck wieder näher am berechneten Höchstdruck liegt als im Versuch 15.

Versuche 17 bis 19

Handels süßmost, mit CO₂ imprägniert, Luft im Süßmost und im Gasraum.

In Versuch 17 ist der Enddruck geringer als die berechnete Summe der Partialdrücke der gelösten Gase. Auf die bei Versuch 6 beschriebene „Schüttelprobe“ mußte verzichtet werden, um die Verteilung der Luft im Süßmost und im Gasraum nicht zu ändern.

In den Versuchen 18 und 19 ist der Enddruck im Gasraum größer als der Druck der gelösten Gase, doch wird der berechnete Höchstdruck nicht erreicht.

Versuch 20

Handels süßmost
Gasraum mit CO₂ ausgeblasen.

Nochmals wie in den Versuchen 14 und 16, wird der berechnete Höchstdruck annähernd erreicht, wenn der Luftpartialdruck im Gasraum anfänglich null ist.

b) Druckverlauf bei kontinuierlichem Erwärmen

In weiteren Messungen wurde CO₂-haltiger, luftfreier Süßmost langsam erwärmt und der Druck in Intervallen abgelesen. Die Süßmosttemperatur wurde in einer Kontrollflasche am Übergang vom zylindrischen Flaschenrumpf zum Flaschenhals in der Flaschenachse gemessen. Die Ergebnisse zweier Messungen sind in Tabelle 20 wiedergegeben.

In beiden Fällen ist der Druck im Gasraum zuerst längere Zeit unter dem Druck, der gemäß dem CO₂-Gehalt des Süßmostes und der Temperatur zu erwarten wäre. Der Druck nimmt weiter zu, nachdem das Thermometer die Endtemperatur anzeigt, und wird schließlich größer als der Druck des gelösten CO₂.

Tabelle 20: Temperatur und Druck bei der Dauerpasteurisation von Süßmost

Zeit min	Gasraum 4,1%, CO ₂ -Gehalt 3,4 g/l Berechneter Höchstdruck 6,6 atü				Gasraum 5,1%, CO ₂ -Gehalt 4,5 g/l Berechneter Höchstdruck 7,5 atü			
	Temperatur		Druck		Temperatur		Druck	
	Bad ° C	Süß- most ° C ¹⁾	gelöstes CO ₂ +H ₂ O atü ²⁾	gemessen atü	Bad ° C	Süß- most ° C ¹⁾	gelöstes CO ₂ +H ₂ O atü	gemessen atü ²⁾
0	18	4	0,2	0,5	15	10	1,1	1,2
10	29	16	0,9	1,0	25	18	1,9	2,0
20	48	34,5	2,2	1,6	34	26	2,5	2,5
30	66,5	56	3,85	3,0	42	36	3,45	2,9
40	70,5	67	4,5	4,3	49	44	4,4	3,4
50	69,5	69,5	4,7	4,9	57	52	5,1	4,3
60	70	70	4,84	5,2	63	58	5,8	5,1
70	70	70	4,95	5,4	67	63	6,1	5,8
80	70	70	4,95	5,4	69,5	66	6,55	6,3
90	—	—	—	—	70	68,5	6,75	6,9
100	—	—	—	—	70,5	70	6,9	7,0
110	—	—	—	—	70	70	6,9	7,1

¹⁾ In Kontrollflasche gemessen, Meßstelle in der Flaschenachse, 8 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche.

²⁾ Für die gemessene Süßmosttemperatur aus Diagramm Figur 5 abgelesen.

c) Messung des höchstmöglichen CO₂-Partialdruckes

In Tabelle 21 sind 8 Messungen des höchstmöglichen Druckes bei diskontinuierlichem Erwärmen wiedergegeben. Der Druck zur Zeit null ist der Gesamtdruck bei der Temperatur t_x ; die CO₂-Partialdrücke im Gasraum und im Süßmost stehen dabei im Gleichgewicht. Bis der Süßmost gleichmäßig von t_x auf die Endtemperatur erwärmt ist, vergehen 10 bis 20 Minuten.

Allgemein stimmen die gemessenen und die berechneten Gesamtdrucke gut überein. Dauert das Erwärmen länger, wird der berechnete Druck nicht erreicht (Versuche 4 und 5).

Tabelle 21: Gesamtdruck bei diskontinuierlichem Erwärmen von CO₂-haltigem Standardsüßmost ohne Luft

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Gasraum %	3,5		4,0			5,0		
CO ₂ -Gehalt g/l	3,25		3,85			3,75		
Temperatur t_x ° C	41		48			50		
Endtemperatur ° C	70	70	60	60	70	60	70	55
CO ₂ +H ₂ O- Partialdruck bei/atü Endtemperatur	4,0	4,6	4,6	5,4	5,4	4,4	5,1	5,55

Zeit, min	Gemessener Druck, atü								
	2,5	2,5	4,0	4,0	4,0	3,8	3,8	3,8	
0	2,5	2,5	4,0	4,0	4,0	3,8	3,8	3,8	
5	3,6	4,8	5,3	4,8	5,5	4,4	5,7	6,0	
7,5	4,3	5,8	5,6	—	—	4,6	6,0	6,5	
10	4,7	6,6	5,7	5,9	7,4	4,7	6,1	6,9	
12,5	4,85	7,1	5,7	—	7,8	4,7	6,1	7,0	
15	4,9	7,6	5,6	6,6	7,9	4,65	6,15	7,05	
17,5	4,8	7,8	—	—	7,9	—	6,1	7,1	
20	4,6	7,85	5,4	6,9	7,8	—	—	7,1	
22,5	—	7,8	—	—	—	—	—	—	
25	4,5	7,6	—	7,2	7,6	—	5,9	—	
30	—	7,3	5,2	7,3	—	—	5,8	—	
45	4,25	7,05	—	7,5	7,2	—	5,7	—	
60	4,2	—	5,0	—	—	—	5,6	—	
120	—	6,4	—	—	6,2	—	5,55	—	
Höchst möglicher Gesamtdruck im Gasraum, atü									
berechnet	4,95	8,1	5,6	8,1	8,1	4,7	6,2	7,25	
gemessen	4,9	7-85	5,7	7,5	7,9	4,7	6,15	7,1	

VII. Diskussion der Ergebnisse

1. Beziehungen zwischen Temperatur- und Druckverlauf

Bei der Dauerpasteurisation in ruhender, aufrecht stehender Flasche staut sich im Flaschenhals eine Flüssigkeitsschicht, die bis ca. 20° wärmer ist als der Süßmost über dem Flaschenboden. Zunächst wird hauptsächlich CO₂ aus der obersten, wärmeren Süßmostpartie exsorbiert. Der CO₂-Verlust wird nicht ausgeglichen, da sich der CO₂-reichere Süßmost im Flaschenrumpf kaum mit der wärmeren und spezifisch leichteren Schicht mischt. Es kommt dazu, daß der Süßmost auch durch den CO₂-Verlust spezifisch leichter wird. Dieser Effekt überlagert sich dem thermischen Auftrieb und unterstützt die Tendenz des Süßmostes im Flaschenhals, an der Konvektionsströmung nicht mehr teilzunehmen.

Das Gleichgewicht zwischen gelöstem CO₂ und CO₂ im Gasraum ist vom Partialdruck an der Grenzschicht Süßmost-Gas im Flaschenhals abhängig. Dieser Druck und damit auch das Gewicht des „CO₂-Überschusses“ im Gasraum sind unter den Bedingungen bei kontinuierlichem Erwärmen immer geringer als die Werte, die zur Berechnung des höchstmöglichen Druckes eingesetzt wurden. Durch die Wärmedehnung des Süßmostes im Flaschenrumpf wird das Gasraumvolumen kleiner und das CO₂ im Gasraum komprimiert. Der Süßmost im Flaschenrumpf exsorbiert nur noch so lange CO₂, als der Partialdruck des gelösten Gases größer ist als der CO₂-Druck im Gasraum. Da die Exsorption aus dem Süßmost im Flaschenrumpf der Kompression des frühzeitig aus dem Süßmost im Flaschenhals exsorbierten CO₂-Gases nachhinkt, kann der CO₂-Partialdruck im Gasraum alle Werte zwischen dem Partialdruck des gelösten CO₂ und dem berechneten, höchstmöglichen CO₂-Partialdruck annehmen. Daß gelegentlich im Gasraum nicht einmal der Partialdruck des gelösten CO₂ erreicht wird (Versuche 6 und 17 in Tabelle 18), läßt sich nur durch Übersättigung erklären.

Im Süßmost gelöste Luft wird exsorbiert, falls der Luftpartialdruck im Gasraum gering bzw. null ist (Versuche 11, 14, 16 und 20). Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur beträchtlich ab (Tabelle 11). Die Exsorption beginnt daher

schon bei 15 bis 20°. Es ist anzunehmen, daß exsorbierte gelöste Luft auf zwei Arten günstige Voraussetzungen zur Bildung des höchstmöglichen CO₂-Partialdruckes schafft: Erstens wird der Süßmost im Flaschenrumpf infolge der aufsteigenden Luftblasen besser durchgemischt und früher erwärmt; zweitens wirken die Luftblasen als Keime für die CO₂-Exsorption (Versuche 14, 16 und 20).

2. Höchstdruck

a) CO₂-Resorption bei der Endtemperatur

In der Absorptionsgleichung $8) \frac{dn}{F \cdot dz} = K_L \cdot (C_G - C_L)$ bedeutet das Gefälle $(C_G - C_L)$ zwischen der Gaskonzentration im Grenzfilm der Phasengrenze gasförmig-flüssig und der Gaskonzentration im Inneren des Lösungsmittels die „treibende Kraft“ der Diffusion. Für die Absorption gilt konventionell:

- der Partialdruck des zu lösenden Gases bleibt konstant, und
- die Gaskonzentration C_L im Lösungsmittel durchläuft alle Werte von null bis C_G , der Konzentration beim Partialdruck der Gasphase.

Tabelle 22: CO₂-Resorption bei der Endtemperatur

Die Werte Δn = Gewicht des resorbierten CO₂,
 C_G = CO₂-Konzentration an der Phasengrenze gasförmig-flüssig und
 Δ = $C_G - C_L$, d. h. Konzentrationsgefälle von der Phasengrenze zum Süßmost
sind aus dem „gemessenen Druck“ gemäß Tabelle 21 berechnet.

Endtemperatur °C	60						70								
	1		3		4		2		5		7				
Versuchs-Nr. gemäß Tab. 21	3,5		4		4		3,5		4		5				
Gasraum %	3,5		4		4		3,5		4		5				
Zeit min	Δn	C_G	Δc												
	mg	g/l	g/l												
0	0	3,85	0,65	0	4,35	0,60	0	5,05	1,90	0	5,10	1,35	0	4,10	0,45
2,5	1,4	3,75	0,55	0	4,30	0,55	0,5	5,00	1,85	1	5,00	1,25	1	4,05	0,40
5	4,4	3,65	0,45	—	—	—	2,4	4,90	1,75	—	—	—	—	—	—
7,5	—	—	—	6,5	4,15	0,40	—	—	—	4,0	4,90	1,15	—	—	—
10	6,0	3,55	0,35	—	—	—	5,2	4,75	1,60	—	—	—	6,0	3,95	0,30
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,1	3,90	0,25
17,5	—	—	—	10,5	4,05	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	7,5	4,60	1,45	—	—	—	—	—	—
27,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,8	4,70	0,95	—	—	—
30	9,9	3,40	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11	3,85	0,20
45	10,5	3,35	0,15	14,5	3,90	0,15	—	—	—	—	—	—	13	3,80	0,15
100	—	—	—	—	—	—	13,7	4,25	1,10	24	4,15	0,40	14	3,75	0,10
berechneter Endwert	13,5	3,20	0	18,0	3,75	0	31,0	3,15	0	33,0	3,75	0	19,0	3,65	0

Bei den Pasteurisationsversuchen mit diskontinuierlichem Erwärmen ist die Geschwindigkeit der CO_2 -Resorption vom Druck im Gasraum abhängig. Als „treibende Kraft“ der Diffusion vom Gasraum zum Süßmost ist die Differenz zwischen der CO_2 -Konzentration im Süßmost beim Partialdruck im Gasraum (C_G) und der Konzentration des gelösten CO_2 (C_L) zu betrachten, und es gilt:

- a) der CO_2 -Partialdruck der Gasphase durchläuft alle Werte vom Höchstdruck bis zum Druck des gelösten Gases, bzw. die CO_2 -Konzentration an der Phasengrenze sinkt von C_G bis C_L ;
- b) Die Konzentration C_L im Süßmost bleibt praktisch konstant.

Um die CO_2 -Resorption bei der Endtemperatur quantitativ zu beurteilen, wurde aus dem Druckverlauf nach Erreichen des Höchstdruckes (Tabelle 21) erstens das Gewicht Δn des resorbierten Gases und zweitens die Konzentration C_G an der Phasengrenze und das Konzentrationsgefälle $\Delta C = C_G - C_L$ berechnet. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 22 in Funktion der Zeit wiedergegeben.

Der Druck im Gasraum, der durch die Kompression des CO_2 -Überschusses entsteht, baut sich in den letzten 10 bis 15 Minuten des Erwärmens zuerst langsam, dann immer schneller auf (Tabellen 20 und 21). Die Zahlenwerte der Tabelle 22 lassen eindeutig erkennen, wie die Resorptionsgeschwindigkeit vom Konzentrationsgefälle abhängig ist. Innert der kritischen Zeit, in der sich der Höchstdruck ausbildet, diffundiert nur eine im Vergleich zum CO_2 -Überschuß unbedeutende Gasmenge in den Süßmost.

b) Höchstdruckdiagramme

In Kapitel V 6 wurde eine Hypothese über die Entstehung des höchstmöglichen CO_2 -Partialdruckes aufgestellt. Dazu läßt sich aus der experimentellen Prüfung zusammenfassend folgendes aussagen:

Bei der praktischen Durchführung der Dauerpasteurisation, d. h. bei kontinuierlichem Erwärmen, sind die Bedingungen nicht erfüllt, die für die erste Phase (CO_2 -Exsorption in den Gasraum) vorausgesetzt wurden. Die Temperatur im Süßmost ist nicht ausgeglichen, und die CO_2 -Exsorption ist nicht vollständig. Immerhin kann der theoretische CO_2 -Überschuß im Gasraum durch äußere Einwirkungen annähernd erreicht werden. Der Einfluß exsorbiertes Luft wurde experimentell nachgewiesen. In der Praxis können auch Erschütterungen und Betriebsunterbrüche oder lange Verweilzeiten bei 40 bis 45° Süßmosttemperatur günstige Voraussetzungen für die optimale CO_2 -Exsorption schaffen.

Zur Berechnung des höchstmöglichen Druckes wurde vorausgesetzt, daß in der zweiten Phase kein CO_2 resorbiert werde. Tatsächlich ist die Resorptionsgeschwindigkeit so gering, daß diese Annahme annähernd erfüllt wird. Daher gelingt es bei diskontinuierlichem Erwärmen, mit Temperatenausgleich bei der Temperatur t_x , den berechneten höchstmöglichen Druck praktisch zu erreichen.

Der Druck ist vom CO_2 -Gehalt des Süßmostes, von der Bemessung des Gasraumes und von der Anfangstemperatur des Süßmostes abhängig. Zur Darstellung in Höchstdruckdiagrammen wurde zunächst nach dem graphischen Verfahren (S. 48, Tabelle 8, Figur 4) der Höchstdruck für verschiedene Anfangstemperaturen bei sonst gleichen Bedingungen berechnet. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse für 2 und 5 g CO_2 l, 3 bis 6% Gasraum und 70° Endtemperatur wiedergegeben. Auch bei 60° Endtemperatur ist der höchstmögliche CO_2 -Partialdruck bei $10 \pm 2^\circ$ Anfangstemperatur am größten. Die Höchstdruckdiagramme Figur 7 und 8 wurden daher für 10° Anfangstemperatur berechnet. Im Gegensatz zu den Mittelwertdiagrammen von LEHNERT (102; Gleichung 10) geben sie den höchstmöglichen Gesamtdruck bei der Dauerpasteurisation von CO_2 -imprägniertem, luftfreiem Süßmost wieder.

Tabelle 23: Einfluß der Anfangstemperatur auf den höchstmöglichen CO₂-Partialdruck bei 70° Pasteurisationstemperatur

Anfangstemperatur °C		0	10	20	30
CO ₂ -Gehalt g/l	Gasraum in % des Flüssigkeitsvolumens	CO ₂ -Druck in atü			
2	3	6,6	7,0	5,5	4,3
2	4	3,3	3,5	3,25	3,0
2	5	2,65	2,85	2,65	2,6
2	6	2,4	2,55	2,45	2,4
5	3,5	13,0	13,8	11,5	10,25
5	4	10,0	11,2	9,8	9,3
5	5	8,4	8,63	8,4	8,2
5	6	7,7	7,9	7,8	7,7

Höchstdruckdiagramme für die Dauerpasteurisation von CO₂-haltigem Süßmost bei 60° C (Abb. 7) und 70° C (Abb. 8)

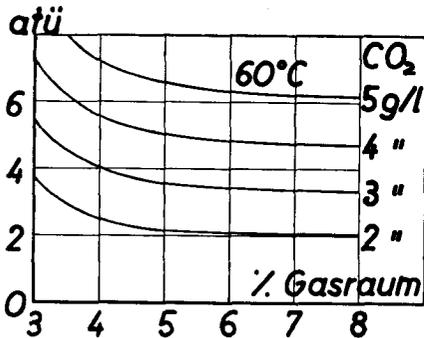


Abb. 7

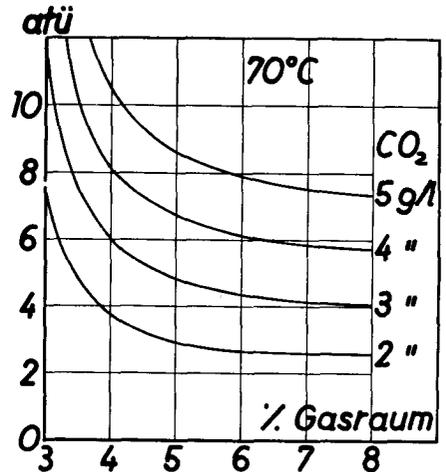


Abb. 8

3. Schlußfolgerungen für die Praxis der Dauerpasteurisation

a) Wärmedurchgang

Bei den praktisch angewandten Berieselungs- und Tauchbadverfahren zur Dauerpasteurisation wird nur rund die Hälfte der Wärmemenge übertragen, die gemäß den gemessenen Wärmedurchgangszahlen bei konstantem Wärmegefälle zwischen Heizmedium und Süßmost die Flaschenwandungen durchdringen könnte.

Der mittlere Wärmedurchgang wird größer, wenn der Temperatureausgleich im Süßmost nicht ausschließlich den trägen thermischen Konvektionsströmungen überlassen bleibt. Bei der Pasteurisation in geschlossenen Flaschen läßt sich der Süßmost durchmischen, indem man die Flaschen geeignet bewegt.

Eine weitere Möglichkeit, den Wärmedurchgang zu verbessern, wird in der Praxis noch nicht genügend ausgewertet. Wird die Temperatur des Heizmediums auf die Pasteurisationstemperatur beschränkt, so wird der Wärmedurchgang mit abnehmendem Wärmegefälle, d. h. gegen Ende des Erwärmens, schlechter. Um das Wärmegefälle möglichst lange hoch zu halten, sollte das Heizmedium vorübergehend bis zu 20° über die Pasteurisationstemperatur erwärmt und erst auf diese zurückgeführt werden, wenn der Süßmost die Endtemperatur annähernd erreicht hat. Die zeitliche Führung der Heiztemperatur bzw. die Anordnung der Temperaturzonen in Durchschubapparaten müßte von Fall zu Fall bestimmt werden. Diesbezügliche Untersuchungen würden sich aber durch eine beträchtliche Abkürzung der Prozeßdauer bezahlt machen.

Obschon der Süßmost im biologischen Versuch mit ca. 65° in wenigen Minuten haltbar wird (CRUESS, 138; MARSHALL, 139), haben zahlreiche praktische Versuche fehlgeschlagen, die Pasteurisationstemperatur vom „Erfahrungswert“ 69 bis 70° um einige Grade zu reduzieren und damit die Prozeßdauer abzukürzen. Offensichtlich werden dabei die unteren Süßmostschichten nicht genügend hoch, bzw. nicht lange genug erwärmt. Es ist weiter anzunehmen, daß auch die „trockenen“ Partien im Flaschenhals nicht ausreichend sterilisiert werden.

Die „Pasteurisation in bewegter Flasche“, z. B. durch regelmäßiges Drehen um die Querachse, erzeugt intensive Durchmischung und günstige Bedingungen für den Wärmedurchgang. Dabei wird auch der Flaschenkopf von heißem Süßmost benetzt.

b) Enddruck

Flaschen mit Bügelverschlüssen bersten bei zu hohem Druck, Flaschen mit Kronkorkverschlüssen in der Regel nicht. Die federnde Zackenkrone öffnet sich bei 6 bis 8 atü wie ein Sicherheitsventil und läßt Gas austreten. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß das CO₂ unter den Bedingungen der Pasteurisation (Feuchtigkeit und Wärme) stark korrodierend auf das Kronkorkmetall einwirkt (TAPPOLET, 104). Die Folge sind unschöne, braune Rostringe an den Flaschenmündungen. Auch bei Flaschen mit Kronkorkverschluß ist also zu beachten, daß der Enddruck möglichst tief bleibt.

Wenn auch festgestellt wurde, daß der Höchstdruck nur selten und zufällig in einzelnen Flaschen entsteht, so steigt doch offensichtlich das Risiko von Verlusten durch Flaschenbruch sprunghaft an, falls der Höchstdruck größer als 6 bis 8 atü wird. Abfüllbedingungen im Bereich der steil ansteigenden Kurvenäste der Höchstdruckdiagramme Abb. 7 und 8 sind daher zu vermeiden.

Zahlreiche praktische Gründe sprechen dafür, den Gasraum so klein als möglich zu bemessen: bei vorgeschriebenem Füllvolumen (Eichung) erfordert ein großer Gasraum Flaschen mit größerem Gesamtvolumen, ergibt also größeres Glasgewicht; je größer der Gasraum ist, desto schwerer läßt er sich vollständig von Luft befreien; vor allem aber wirken Flaschen mit großem Gasraum nicht einwandfrei gefüllt, und der Konsument hat den Eindruck, es werde ihm etwas vorenthalten, er komme zu kurz. Anhand der Höchstdruckdiagramme kann der Gasraum auf das technologisch notwendige Mindestvolumen reduziert werden. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der Höchstdruck bei 70° und bei weniger als ca. 4,5% Gasraum und bei 60° und bei weniger als ca. 4% Gasraum empfindlich vom Gasraumvolumen abhängig wird, sodaß bei knapper Bemessung des Gasraumes ganz besonders auf konstante Füllhöhe zu achten ist.

Der Partialdruck gelöster Luft (Tabelle 7) ist an sich unbedeutend, dagegen erhöht Luft im Gasraum den Gasdruck beträchtlich (Tabelle 6). Besonders ungünstig sind die Verhältnisse, wenn im Falle lufthaltigen Süßmostes der Partialdruck der

Luft im Gasraum klein ist, da die gelöste Luft exsorbiert wird und nicht nur einen zusätzlichen Luftpartialdruck im Gasraum erzeugt, sondern auch die Entstehung des höchstmöglichen CO₂-Partialdruckes fördert. In diesem Zusammenhang sei kurz auf die „CO₂-Vorfüllung“ der Flaschen in gewissen Füllersystemen hingewiesen. Sie ist im Hinblick auf den Gasdruck bei der Pasteurisation nur zweckmäßig, wenn luftfreies Getränk abgefüllt wird. Da der CO₂-Partialdruck schon bei ca. 3 g CO₂/l und 5° Abfülltemperatur größer ist als der atmosphärische Druck, verlieren Getränke mit größerem CO₂-Gehalt zwischen Füllen und Verschließen immer etwas CO₂, das die im Gasraum überstehende Luft verdrängt. Entlüftung des Süßmostes und Imprägnierung mit luftfreiem CO₂ gehören somit zu den wichtigsten Maßnahmen, um den Gasdruck bei der Pasteurisation tief zu halten. Daß Süßmost und Gasraum in der Praxis nicht immer mit der nötigen Sorgfalt entlüftet werden, zeigen die Luftanalysen an Handelssüßmost (Tabelle 10).

Die Höchstdrücke sind bei 70° wesentlich größer als bei 60°, und vor allem wirkt sich die Bemessung des Gasraumes bei 70° viel stärker aus. Das Bruchrisiko läßt sich reduzieren, indem man die Pasteurisationstemperatur tiefer ansetzt. Nach dem oben Gesagten wird der Süßmost bei tieferer Endtemperatur nur dann biologisch haltbar, wenn in „bewegter Flasche“ pasteurisiert wird. Die Bewegung fördert zwar zunächst die CO₂-Exsorption, andererseits wird aber die Grenzfläche zwischen Süßmost und Gasraum beträchtlich größer und ständig erneuert. Damit sind die Voraussetzungen für die CO₂-Resorption aus dem Gasraum günstig, und der Gasdruck wird stets annähernd gleich dem Partialdruck des gelösten CO₂.

Die technologischen und wirtschaftlichen Vorteile der Pasteurisation in „bewegter Flasche“ lassen sich aber nur realisieren, wenn das Verfahren nicht nur einen besseren Wärmewirkungsgrad erzielt, sondern auch die Gasresorption beschleunigt. Die Flaschen während des ganzen Pasteurisationsprozesses nur drei bis fünf mal um die Querachse zu drehen, wie FEHRMANN (1) vorgeschlagen hat, verbessert wohl den Wärmedurchgang. Die CO₂-Resorption wird aber keinesfalls ausreichend gefördert, sodaß die Gasdrücke bei der Endtemperatur hoch sind.

VIII. Zusammenfassung

1. Bei der Dauerpasteurisation von CO₂-haltigem Süßmost tritt durch übermäßigen Gasdruck häufig Flaschenbruch auf. Dieser Gasdruck ist Gegenstand vorliegender Untersuchung.

2. Die Bestimmung der CO₂- und Luftlöslichkeit in Süßmost sowie des spezifischen Volumens und des Dampfdruckes von Süßmost ergeben die Grundlagen zur Berechnung des Gasdruckes bei der Pasteurisation.

3. Die CO₂-Löslichkeit in Standardsüßmost bei 30° bis 75° und 0 at bis 11 at Partialdruck ist in den Kurven der Abb. 5 wiedergegeben.

Größerer Extrakt- und Säuregehalt des Süßmostes vermindern die CO₂-Löslichkeit; auch alkoholhaltiger Speziaisaft löst das CO₂ schlechter als der Standardsüßmost (Tabelle 9).

4. Die untersuchten Handelssüßmoste enthalten 2,0 bis 15,6 Nccm N₂ und 0 bis 5,1 Nccm O pro Liter. Der N₂-Gehalt im Gasraum beträgt 8,2 bis 70,8% und der O₂-Gehalt 0,4 bis 13,7% des Gasraumvolumens (Tabelle 10).

5. Der Höchstdruck bei der Dauerpasteurisation wird aus folgenden Annahmen berechnet: Zuerst wird durch das Erwärmen gelöstes Gas in den Gasraum exsorbiert. Der Gasraum wird durch die Wärmedehnung des Süßmostes kleiner. An der Grenzfläche Gas-Süßmost im Flaschenhals diffundiert das Gas nur langsam in den

Süßmost zurück. Die Vorgänge an der Grenzfläche sind mit der Wirkung eines Einwegventils zu vergleichen: die Gasexsorption in Form aufsteigender Blasen ist möglich, aber die Resorption praktisch völlig gehemmt. Das überschüssige ungelöste Gas wird im Gasraum komprimiert und erzeugt einen Druck, der größer ist als der Partialdruck des gelösten Gases.

Es gelingt, den berechneten höchstmöglichen CO_2 -Partialdruck zu erreichen. Dazu muß diskontinuierlich zuerst auf die Temperatur, bei der das CO_2 -Gewicht im Gasraum am höchsten ist, und anschließend möglichst schnell auf die Pasteurisationstemperatur erwärmt werden (Tabelle 21).

Die berechneten Partialdrücke von N_2 und O_2 werden praktisch erreicht, wenn der Partialdruck der Gase im Gasraum größer ist als jener der gelösten Gase. Im umgekehrten Fall wird gelöstes Gas exsorbiert. Der gemessene Druck ist kleiner als der für das Gleichgewicht berechnete. Luftanalysen ergeben, daß die Exsorption nicht vollständig ist. Allgemein stehen gelöste Luft und Gasraumluft nicht im Gleichgewicht (Tabelle 19).

6. In ruhender Flasche sind die Bedingungen nicht erfüllt, die zur Berechnung des höchstmöglichen Druckes vorausgesetzt wurden. Der warme, spezifisch leichtere Süßmost im Flaschenhals mischt sich nicht mehr mit dem Süßmost im Flaschenrumpf. Da beim Erwärmen zuerst gelöstes CO_2 aus den obersten Süßmostschichten exsorbiert wird, ist der Partialdruck des gelösten CO_2 hier geringer. Der CO_2 -Partialdruck im Gasraum wird abhängig vom CO_2 -Gehalt der Grenzschicht.

7. Bei den heute praktisch angewandten Berieselungs- oder Tauchbadverfahren zur Dauerpasteurisation wird nur ca. die Hälfte der Wärmemenge übertragen, die gemäß den gemessenen Wärmeübergangszahlen bei konstantem Wärmegefälle in der gleichen Zeit die Flaschenwandungen durchdringen könnte. Im oberen Teil der aufrechten Flasche staut sich erwärmter Süßmost. Das volle Wärmegefälle bleibt nur für die Fläche des Flaschenrumpfes bestehen, und mit zunehmender Erwärmung des Süßmostes nimmt das Wärmegefälle ab.

8. Aus den Untersuchungsergebnissen werden einige Folgerungen für die Praxis der Dauerpasteurisation gezogen. Die Höchstdruckdiagramme der Figuren 7 und 8 erleichtern die richtige Bemessung des Gasraumes. Wichtig ist, daß insbesondere bei Imprägnierung mit mehr als 3 g CO_2 pro Liter der Süßmost und der Gasraum luftfrei sind.

Die besten Verhältnisse in Bezug auf Höchstdruck, Wärmeübergang und biologische Haltbarkeit ergeben sich, wenn

- a) die Flasche während der Pasteurisation geeignet bewegt wird, und
- b) die Temperatur des Heizmediums so geführt wird, daß das volle Wärmegefälle bestehen bleibt, bis der Süßmost die Endtemperatur nahezu erreicht hat.

Herrn Prof. Dr. H. DEUEL danke ich für das Interesse, das er für meine Arbeit stets gezeigt hat, ebenso möchte ich die Hilfe von Herrn Prof. Dr. A. O. GÜBELI bei der Auswertung der Ergebnisse dankend erwähnen. Das Thema der Arbeit hatte ich seinerzeit noch mit Herrn Schulratspräsident Prof. Dr. H. PALLMANN, vormals Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes der ETH, diskutiert. Seiner Empfehlung verdanke ich, daß mir der Vorstand der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH die externe Ausführung meiner Promotionsarbeit bewilligte.

Der Direktion des Schweizerischen Obstverbandes danke ich, daß sie mir die Ausführung der Arbeit im Verbandslaboratorium gestattet hat; ebenfalls verdanke ich die finanzielle Hilfe von Herrn Dr. H. SCHELLENBERG in Steinebrunn zur Anschaffung von Apparaten bestens.

Literatur:

- (1) FEHRMANN, K.: *Phönix-Handbuch*; Verlag Hans Carl, Nürnberg 1947.
- (2) FEHRMANN, K.: *Internat. Fachz. Brau-, Gärungs- u. Kältetechnik*, Bd. 4 (1951), S. 28.
- (3) TRESSLER, D. K.: *Fruit and Vegetable Juices*; Verlag AVI, New York 1954.
- (4) WELLHOENER, H. J.: *Brauwelt*, Bd. 94 (1954), S. 1385.
- (5) FEHRMANN, K.: *Brauwelt*, Bd. 95 (1955), S. 2.
- (6) GENNERICH, M.: *Diss. TH München* 1938.
- (7) VAN SLYKE D. D. und J. SENDROY: *J. Biol. Chem.*, Bd. 95 (1932), S. 509, 531.
- (8) SEIDELL, A.: *Solubilities of inorganic and metal-organic compounds*; Verlag Van Nostrand, New York 1940.
- (9) MARKHAM, A. E. und K. A. KOBE: *Chem. Reviews*, Bd. 28 (1941), S. 519.
- (10) QUINN, E. L. und CH. L. JONES: *Carbon Dioxide*; Verlag Reinhold, New York 1947.
- (11) VAN DER WAALS, H. D.: *Diss. Leiden* 1873.
- (12) KUENEN, J. P.: *Die Eigenschaften der Gase*; Akademische Verlagsges., Leipzig 1919.
- (13) RIEDEL, L.: *Kältetechnik*, Bd. 8 (1956), S. 317.
- (14) PITZER, K. S., D. Z. LIPPMANN, R. F. CURL, CH. M. HUGGINS und D. E. PETERSEN: *J. Amer. Chem. Soc.*, Bd. 77 (1955), S. 3433.
- (15) CRAMER, F.: *Chemie-Ing.-Techn.*, Bd. 27 (1955), S. 484.
- (16) PLANK, R. und J. KUPRIANOFF: *Z. ges. Kälte-Ind.* (1929), Beihefte, Reihe 1, Heft 1.
- (17) BUNSEN, R.: *Gasometrische Methoden*; Verlag Vieweg Braunschweig 1877.
- (18) BARTHOLOME, E. und H. FRIZ: *Chem. Ing.-Techn.*, Bd. 28 (1956), S. 706.
- (19) BOHR, CH.: *Ann. Physik*, Bd. 1 (1900), S. 244.
- (20) MÜLLER, O.: *Ann. Phys. Chem.*, Bd. 37 (1889), S. 14.
- (21) FINDLAY, A. und B. SHEN: *J. Chem. Soc.*, Bd. 99 (1911), S. 1313.
- (22) SHOWALTER, H. A. und J. B. FERGUSON: *Canad. J. Res.*, Bd. 14 B (1936), S. 120.
- (23) SETCHENOW, M.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 4 (1889), S. 117.
- (24) GEFFCKEN, G.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 49 (1904), S. 257.
- (25) VAN SLYKE, D. D., J. SENDROY, B. HASTINGS und J. M. NEILL: *J. Biol. Chem.*, Bd. 78 (1928), S. 765.
- (26) MARSHALL, R. E.: *Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., Circ. Bull.*, Bd. 206 (1947), S. 1 (Ref. TRESSLER, 1954).
- (27) BOHR, CH.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 71 (1910), S. 47.
- (28) USHER, F. L.: *J. Chem. Soc.*, Bd. 97 (1910), S. 66.
- (29) FINDLAY, A. und W. H. HARBY: *Kolloid-Z.*, Bd. 3 (1908), S. 169.
- (30) FINDLAY, A. und H. J. M. CREIGHTON: *J. Chem. Soc.*, Bd. 97 (1910), S. 536.
- (31) FINDLAY, A. und B. SHEN: *J. Chem. Soc.*, Bd. 101 (1912), S. 1459.
- (32) FINDLAY, A. und T. WILLIAMS: *J. Chem. Soc.*, Bd. 103 (1913), S. 636.
- (33) GÄTJEN, H.: *Die Einlagerung von Süßmost mit Kohlensäure*; Wacht-Verlag, Berlin 1937.
- (34) JENNY, J.: *Landwirtsch. Jb. Schweiz*, Bd. 58 (1944), S. 149.
- (35) JENNY, J.: *Ind. agric. aliment.*, Bd. 69 (1952), S. 9.
- (36) THIEL, A. und R. STROHECKER: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, Bd. 47 (1914), S. 945.
- (37) BUYTENDYK, F. J., R. BRINKMANN und H. W. MOOK: *Biochem. J.*, Bd. 21 (1927), S. 576.
- (38) MORGAN, O. M. und O. MAASS: *Canad. J. Res.*, Bd. 5 (1931), S. 162.
- (39) MEIER, J. und G. SCHWARZENBACH: *Helv. Chim. Acta*, Bd. 40 (1957), S. 907.
- (40) MÜLLER, E. und A. LUBER: *Z. anorg. allg. Chem.*, Bd. 187 (1930), S. 209.
- (41) WINBURN, K. F., D. M. FRENCH und A. PATTERSON: *J. phys. Chem.*, Bd. 58 (1954), S. 693.
- (42) BYKE, H. T.: *Science*, Bd. 75 (1932), S. 224.
- (43) MOORE, M. B. und J. H. BUCHANAN: *Iowa State Coll. J. Sci.*, Bd. 4 (1930), S. 431.
- (44) SCHILFARTH, H.: *Brauerei, wiss. Beilage*, Bd. 4 (1951), S. 96.
- (45) PETERSON, O. und K. SONDEN: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, Bd. 22 (1889), S. 1439.
- (46) BOHR, CH. und J. BOCK: *Ann. Phys. Chem.*, Bd. 44 (1891), S. 318.
- (47) WINKLER, L. W.: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, Bd. 24 (1891), S. 3602.
- (48) WINKLER, L. W.: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, Bd. 34 (1901), S. 1409, 1421.
- (49) MORGAN, J. L. R. und A. H. RICHARDSON: *J. phys. Chem.*, Bd. 34 (1930), S. 2356.
- (50) HAWKINS, J. A. und CH. W. SHILLING: *J. biol. Chemistry*, Bd. 113 (1936), S. 273.
- (51) D'ANS, J. und E. LAX: *Taschenbuch für Chemiker*; Verlag Springer, Berlin 1949.
- (52) COSTE, J. H.: *J. phys. Chem.*, Bd. 31 (1927), S. 81.
- (53) SISKIND, B. und I. KASARNOWSKI: *Z. anorg. allg. Chem.*, Bd. 214 (1933), S. 385.
- (54) AKERLOW, G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, Bd. 57 (1935), S. 1196.
- (55) HÜFNER, G.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 57 (1906), S. 615.
- (56) MÜLLER, C.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 81 (1912), S. 483.
- (57) JUST, G.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 37 (1901), S. 342.
- (58) LUBARSCH, O.: *Ann. Phys. Chem.*, Bd. 37 (1889), S. 525.
- (59) RENTSCHLER, H. und H. TANNER: *Z. Lebensmittel-Unters. u. Forschung*, Bd. 96 (1953), S. 161.
- (60) McCULLY, R., L. LAUFER, E. D. STEWART und M. W. BRENNER: *American Brewer, Sonderdruck „Air in beer“*.
- (61) LEWIS, W. K. und W. G. WITHMAN: *Ind. Engng. Chem.*, Bd. 16 (1924), S. 1215.
- (62) JU CHIN CHU: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. 6 (1956), S. 479, Interscience, New York

- (63) HASLAM, R. T., R. L. HERSHEY und R. H. KEEN: *Ind. Engng. Chem.*, Bd. 16 (1924), S. 1224
- (64) DAWIS, H. S. und G. S. CRANDALL: *J. Amer. Chem. Soc.*, Bd. 52 (1930), S. 3757.
- (65) HUTCHINSON, M. und T. K. SHERWOOD: *Ind. Engng. Chem.*, Bd. 29 (1937), S. 836.
- (66) AUDYKOWSKI, D.: *Diss. ETH Zürich* 1949.
- (67) ADENAY, W. E. und H. C. BECKER: *Phil. Mag.*, Bd. 42 (1921), S. 87.
- (68) LEDIG, P. und E. R. WEAVER: *J. Amer. Chem. Soc.* Bd. 46 (1924), S. 651.
- (69) SCHWAB, G. M. und E. BERNINGER: *Z. physik. Chem.*, Bd. 138 (1928), S. 55.
- (70) HITCHCOCK, L. B. und H. M. CADOT: *Ind. Engng. Chem.*, Bd. 27 (1935), S. 728.
- (71) PETERHANS, E.: *Diss. ETH Zürich* 1943.
- (72) CULLEN, E. J. und J. F. DAVIDSON: *Chem. Eng. Sci.*, Bd. 6 (1956), S. 49.
- (73) MILES, G. D. und L. SHEDLOWSKY: *J. phys. Chem.*, Bd. 48 (1949), S. 58.
- (74) PERMAN, E. P.: *J. Chem. Soc.*, Bd. 87 (1895), S. 868.
- (75) BOHR, Ch.: *Ann. Phys. Chem.*, Bd. 68 (1899), S. 500.
- (76) STEELE, B. D.: *J. Chem. Soc.*, Bd. 83 (1903), S. 1470.
- (77) OSTWALD, W.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 22 (1897), S. 302.
- (78) VOLLMER, M. und A. WEBER: *Z. physik. Chem.*, Bd. 119 (1926), S. 277.
- (79) KRAUSE, B.: *Svenska Bryggarefören. Monadsbl.*, Bd. 51 (1936), S. 221, Ref. SCHMITH (80).
- (80) SCHMITH, T.: *Acta. chem. skand.*, Bd. 6 (1952), S. 223.
- (81) METSCHL, J.: *J. physik. Chem.*, Bd. 28 (1924), S. 417.
- (82) SIEGFRIED, H.: *Schweiz. Brauerei-Rdsch.*, Bd. 61 (1950), S. 19.
- (83) FINDLAY, A. und G. KING: *J. Chem. Soc.*, Bd. 103 (1913), S. 1170.
- (84) ARNOLD, J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, Bd. 52 (1930), S. 3937.
- (85) HITCHCOCK, L. B.: *Ind. Engng. Chem.*, Bd. 29 (1937), S. 302.
- (86) RAOULT, F.: *J. Physique*, 2. Serie, Bd. 8 (1889), S. 1.
- (87) PERMAN, E. P. und T. W. PRICE: *Trans. Faraday Soc.* Bd. 8 (1912), S. 74.
- (88) FRAZER, J. C. W., B. F. LOVELACE und T. H. ROGERS: *J. Amer. Chem. Soc.*, Bd. 42 (1920), S. 1793
- (89) RAMSAY, W. und S. YOUNG: *Phil. Trans.*, Bd. 177 I (1886), S. 123.
- (90) BECKMANN, E. und O. LIESCHE: *Z. physik. Chem.*, Bd. 88 (1914), S. 23.
- (91) WADE, J. und R. W. MERRIMAN: *J. Chem. Soc.*, Bd. 99 (1911), S. 997.
- (92) MERRIMAN, R. W.: *J. Chem. Soc.*, Bd. 103 (1913), S. 635.
- (93) WREWSKY, M.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 81 (1913), S. 1; Bd. 83, S. 551.
- (94) DIETERICI, C.: *Ann. Phys. Chem.*, Bd. 67 (1899), S. 859.
- (95) SMITS, A.: *Z. physik. Chem.*, Bd. 39 (1902), S. 385.
- (96) SINCLAIR, D. A.: *J. phys. Chem.*, Bd. 37 (1933), S. 495.
- (97) TAMMANN, G.: *Z. anorg. allg. Chem.*, Bd. 158 (1926), S. 1, 17.
- (98) TAMMANN, G.: *Z. anorg. allg. Chem.*, Bd. 235 (1938), S. 49.
- (99) PAULING, L.: *Chemic—eine Einführung*; Verlag Chemie, Weinheim 1956.
- (100) LEHNERT, L. H.: *Flüssiges Obst*, Bd. 20 (1953), S. 9.
- (101) LEHNERT, L. H.: *Brauwelt* (1953), S. 695.
- (102) LEHNERT, L. H.: *Brauerei* (1953), S. 287.
- (103) RÜEGG, W.: *Flüssiges Obst*, Bd. 18 (1951), S. 3.
- (104) STEENHOFF, R.: *Brauerei*, Bd. 7 (1953), S. 207.
- (105) TAPPOLET, H.: *Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau*, Bd. 60 (1951), S. 233.
- (106) HOPF, K. P.: *Brauwelt* (1953), S. 3.
- (107) DUPAIGNE, P.: *Revue internat. jus de fruits*, Bd. 5 (1949), S. 45.
- (108) FAGERSON, I. S. und W. B. ESSELEN: *Food Technology*, Bd. 4 (1950), S. 411.
- (109) FAGERSON, I. S. und J. L. LICCIARDELLO: *Food Technology*, Bd. 5 (1951), S. 261.
- (110) EVANS, H. C. und P. W. BOARD: *Food Technology*, Bd. 8 (1954), S. 258.
- (111) HADORN, H.: *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.*, Bd. 36 (1945), S. 334.
- (112) TREADWELL, W. D.: *Lehrbuch der analytischen Chemie*, Verlag Deuticke, Wien 1943.
- (113) HEIDE, VON DER, C.: *Der Wein*; Verlag Vieweg, Braunschweig 1922 (Ref. Hdb. Lebensmittelchem. Bd. 7, S. 383; Verlag Springer, Berlin 1938).
- (114) BENVEGNIN, L. u. E. CAPT: *Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.*, Bd. 24 (1938), S. 26.
- (115) LUNDIN, H.: *Wschr. Brauerei*, Bd. 47 (1930), S. 121.
- (116) ROTH, H.: *Quantitative organische Mikroanalyse*; Verlag Springer, Wien 1947.
- (117) WILLARD, H. u. G. H. SMITH: *J. Amer. Chem. Soc.*, Bd. 44 (1922), S. 2255.
- (118) WINKLER, L. W.: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, Bd. 21 (1888), S. 2843.
- (119) ROTHCHILD, H. u. I. STONE: *J. Inst. Brewing*, Bd. 44 (1938), S. 425.
- (120) MARSHALL, C. R.: *J. Sci. Food Agric.*, Bd. 2 (1951), S. 314.
- (121) SHARP, P. F., D. B. HAND u. E. S. GUTHRIE: *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.*, Bd. 13 (1941) S. 593.
- (122) GÜBELI, A. O.: *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.*, Bd. 47 (1956), S. 305.
- (123) MURRAY, H. D.: *J. Inst. Brewing*; Bd. 31 (1925), S. 137.
- (124) SIEGFRIED, H.: *Schweiz. Brauerei-Rdsch.*, Bd. 48 (1937), S. 1.
- (125) GRAY, H. P. u. I. STONE: *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.*, Bd. 10. (1938), S. 15.
- (126) DE CLERK, J.: *Schweiz. Brauerei-Rdsch.*, Bd. 49 (1938), S. 15.
- (127) ROBERTS, H., S. LAUFER u. E. D. STEWART: *Amer. Brewer*, Bd. 80 (1947), S. 35.
- (128) PULLEY, G. N. u. H. W. VAN LOESECKE: *Ind. Engng. Chem.*, Bd. 34 (1939), S. 1276.

- (129) HODGMAN, CH. D.: Handbook of Chemistry and Physics; Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland 1946.
(130) HELM, E. u. O. C. RICHARD: J. Inst. Brewing, Bd. 42 (1936), S. 191, 379.
(131) BASELT, F. C.: Mod. Brewer, Bd. 17 (1937), S. 52.
(132) WALKER, J.: Z. physik. Chem., Bd. 2 (1888), S. 602.
(133) OSTWALD-LUTHER, W.: Physiko-chemische Messungen; Dover Publ. New York 1943.
(134) MENZIES, A. C. W.: J. Amer. Chem. Soc., Bd. 42 (1920), S. 978.
(135) WILL, W. u. G. BREDIG: Ber. dtsh. chem. Ges.; Bd. 22 (1889), S. 1084.
(136) REICHARD, O.: Hdb. Lebensmittelchem. Bd. 7, S. 289, Springer, Berlin 1938.
(137) FRENZEL, C., R. BURIAN u. O. HAAS: Z. Elektrochem., Bd. 41 (1935), S. 419.
(138) CRUESS, W. V., H. ARFF u. J. H. IRISH: Fruit Products J.; Bd. 12 (1953), S. 358.
(139) MARSHALL, C. R.: Michigan State Coll. Agric appl. Sci., agric. Exp. Stat., Circ. Bull. Bd. 206 (1947), 1; [Ref. TRESSLER (3)].
-

Lebenslauf

Am 12. Juli 1914 wurde ich, HANS SIEGRIST, von Hüntwangen und Stäfa, in Stäfa geboren. Hier besuchte ich von 1921 bis 1929 die Primar- und die Sekundarschule. Im Frühjahr 1929 trat ich in die Kantonale Oberrealschule in Zürich ein. Nach der Maturitätsprüfung im Herbst 1933 folgte das Studium an der Abteilung für Naturwissenschaften der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, mit zwei Semestern Unterbruch im Studienjahr 1937/38, und Diplomabschluß in chemisch-physikalischer Richtung im Herbst 1939. Drei Jahre Tätigkeit als Angestellter der Holzverzuckerungs-AG Ems wurden durch einige Aktivdienstperioden unterbrochen. Im Herbst 1943 übernahm ich die Leitung des neu eingerichteten Laboratoriums des Schweizerischen Obstverbandes in Wädenswil (bis 1950) und später in Zug (bis 1954). Darauf folgten weitere drei Jahre Industriepaxis. Im April 1957 wurde ich als Fachlehrer für Chemie und Technologie an das Kantonale Technikum in Biel gewählt.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. DEUEL, Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, begann ich 1949 die vorliegende Promotionsarbeit und führte die experimentellen Untersuchungen 1949 bis 1954 in Wädenswil und Zug aus.