

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 345—352

Aufsatzteil

4. November 1919

Über die Verwendbarkeit von Aluminium in der Molkereipraxis.

Von Oberstabsapotheker Utz, München.

Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamt der bayer. militärärztlichen Akademie, München.)

(Eingeg. 22./9. 1919.)

Früher, d. h. vor dem Kriege, verwendete man zum Transport der Milch, ferner zum Melken usw. fast ausschließlich verzinnzte Gefäße, die bei entsprechender Pflege stets schön blank aussahen. Sie hatten außerdem den Vorzug, daß die Verzinnung weder von der frischen Milch, noch von der sauer gewordenen Milch nennenswert angegriffen wurde. Infolge der Zinnknappheit mußten diese verzinnzten Gefäße während des Krieges durch solche aus anderen Stoffen ersetzt werden. Vielfach sah man auch noch alte, ehemals verzinnzte Gefäße, die aber infolge des jahrelangen Gebrauchs nicht gerade sehr proper aussahen. An Stelle von verzinnzten Gefäßen wurden wohl vielfach solche aus Holz empfohlen. Sie waren ebenfalls leicht zu reinigen, die Milch hielt sich bei sorgfältiger Behandlung in ihnen ganz gut, ohne einen nachteiligen Geruch oder Geschmack anzunehmen; dann waren sie auch nicht zu schwer. Verzinkte Gefäße, die wohl in Norddeutschland des öfteren angeboten und wahrscheinlich auch verwendet wurden, sind in Bayern für die Aufbewahrung und Zubereitung von Lebensmitteln, somit also auch von Milch, nicht zulässig. Auch emaillierte und lackierte Kannen waren und sind teilweise jetzt noch im Gebrauch.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob sich etwa auch Aluminium für die Aufbewahrung und Verarbeitung von frischer und sauer gewordener Milch eignen würde, und in welcher Weise das genannte Metall von verdünnten Milchsäurelösungen angegriffen wird.

In der mir zur Verfügung stehenden Literatur konnte ich über die Angreifbarkeit des Aluminiums durch Milchsäure nur wenige Angaben finden. In einem Sonderabdruck der Firma W. C. Heraeus, Hanau am Main: „Ergebnisse der Untersuchungen über die Angreifbarkeit des Aluminiums durch chemische Agenzien; ausgeführt in dem chemisch-technischen Institut der Universität Jena,“ wurde berichtet, daß Aluminium wenig angegriffen wird von Milchsäure in folgenden Konzentrationen:

Stärke der Lösung %	Temperatur (Grad C)	Dauer der Einwirkung	Abnahme %
10	100	10 Stunden	1,164
20	100	10 Stunden	1,070
30	100	10 Stunden	0,865
40	100	10 Stunden	0,669
50	100	10 Stunden	0,422
60	100	10 Stunden	0,215

Auf der nächsten Seite des erwähnten Sonderabdruckes heißt es dann: Stark angegriffen wurde Aluminium von folgenden Substanzen:

Milchsäure %	Temperatur (Grad C)	Dauer der Einwirkung	Abnahme %
10	100	10 Stunden	0,075
20	100	10 Stunden	0,090
30	100	10 Stunden	0,067
40	100	10 Stunden	0,127
50	100	10 Stunden	0,304
60	100	10 Stunden	0,085
63	100	10 Stunden	0,062

Bei den vorstehenden Versuchen wurden somit ziemlich starke Lösungen von Milchsäure verwendet, wie solche im Molkereibetriebe wohl kaum vorkommen dürften. Es ist ja hinreichend bekannt, daß bei der Milchsäuregärung schon bei einem Gehalte von 0,8% Milchsäure die Milchsäuregärung aufhört, und in diesem Stadium die Gefahr besteht, daß an ihrer Stelle Buttersäuregärung auftritt. Daher trägt man in der Praxis Sorge, daß der Gehalt an freier Milchsäure in den betreffenden Flüssigkeiten den vorher angegebenen Wert von 0,8% nicht erreicht. Versuche über die Angreifbarkeit des Aluminiums durch derartige schwache Milchsäurelösungen hat anscheinend nur F. v. Fillingner (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 232 [1908]) angestellt. Er hat beobachtet, daß auf den Aluminiumblechen nach halbstündigem Kochen weißliche Flecke zu sehen waren, die nur durch Waschen mit 0,5% iger Sodalösung entfernt werden konnten. Die bei den Versuchen verwendeten Bleche wurden nachher wieder mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann getrocknet. Nach den Untersuchungen von Fillingner löst normale Milch keine nachweisbaren Mengen von Aluminium.

Der gleiche Forscher hat auch Versuche über die Angreifbarkeit von Aluminium durch Milchserum angestellt. Das Serum wurde zu diesem Behufe mit den Aluminiumscheiben gekocht. Die Ergebnisse dieser Versuche waren folgende:

Serum I: Säuregehalt = 5,8 cem $\frac{1}{1}$ -n. Säure in 100 cem; Gewicht nach dem Kochen unverändert.

Serum II: Säuregehalt = 6,6 cem $\frac{1}{1}$ -n. Säure; Gewicht nach dem Kochen unverändert.

Serum III: Säuregehalt = 7,4 cem $\frac{1}{1}$ -n. Säure; Verlust des 1,1674 g schweren Bleches 0,0002 g.

Serum von saurer Milch löst also nur dann Spuren von Aluminium, wenn der Säuregrad schon verhältnismäßig bedeutend geworden ist.

A. J. Gramatschikoto (Tagebuch des 11. Kongresses russischer Naturforscher und Ärzte in Petersburg 1901, 432; Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 6, 515 [1913]) hat die Wirkung von 1—2% igen Lösungen von Milchsäure bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wobei die Zeit der Einwirkung 1—24 Tage dauerte. Bei diesen Versuchen ging Aluminium in Mengen von 0,028—1,00 g in Lösung. Ausführlichere Angaben konnte ich leider hierüber nicht ausfindig machen.

Ein abschließendes Urteil über die Angreifbarkeit des Aluminiums durch verdünnte Milchsäurelösungen gestatten auch diese Untersuchungen nicht. Es war daher wünschenswert, durch größere Versuchsreihen festzustellen, wie sich Aluminium sowohl verdünnten Lösungen von reiner Milchsäure gegenüber, wie auch gegen Serum von sauer gewordener Milch verhält.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Abschnitte von Aluminiumblech in der Größe 5 × 5 cm in 150 cem der betreffenden Lösung von Milchsäure oder in der gleichen Menge von Serum von freiwillig geronnener Milch eine bestimmte Zeitlang bei Zimmertemperatur belassen oder im Wasserbade, auf Eisenblech oder auf der elektrischen Heizplatte erhitzt wurden. Das verdampfte Wasser wurde in allen Fällen von Zeit zu Zeit ersetzt, so daß die Aluminiumscheiben stets vollständig von der Flüssigkeit bedeckt waren. Das Erhitzen erfolgte in der Weise, daß die Lösungen stets im leichten Sieden erhalten wurden. Ein andauernd gleichmäßiges Sieden war leider bei den Versuchen nicht zu erreichen, da die fortwährenden Schwankungen im Gasdruck — eine Folge des Kohlenmangels — eine gleichmäßige Regulierung der Gasflammen zu einem Dinge der Unmöglichkeit machten. Auch bei Verwendung der elektrischen Heizplatte, die versuchsweise bei den Untersuchungen herangezogen wurde, konnte diese unangenehme Erscheinung der ungleichen Heizwirkung nicht vollständig ausgeschaltet werden.

Da die Milchsäure in verdünnten Lösungen nach eigenen Untersuchungen (siehe hierüber: Utz, Über die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen, Chem.-Ztg. 29, 363 [1905]) beim Erhitzen nur sehr wenig flüchtig ist, konnte der etwaige Verlust an Milchsäure beim Kochen der in Betracht kommenden schwachen Lösungen vernachlässigt werden.

Die Bestimmung des gelösten Aluminiums erfolgte nicht durch Differenzwägung der Bleche vor und nach der Behandlung mit den verdünnten Milchsäurelösungen, da sich die Aluminiumscheiben — namentlich beim Erhitzen mit den Milchsäurelösungen und noch mehr bei den Versuchen mit Milchserum — mit einer rauhen Schicht überzogen, die nur schwer zu entfernen war. Daher wurde das gelöste Aluminium in allen Fällen in der üblichen Weise aus den Lösungen ausgefällt und gewichtsanalytisch ermittelt. Der erwähnte Überzug war stets nur sehr schwer zu entfernen; dies gelang jedoch nach dem bereits von Fillingner — siehe oben — angegebenen Verfahren mit sehr verdünnter Sodalösung, Abwaschen mit Wasser, Alkohol und Äther. Die verwendeten Aluminiumscheiben wurden in der gleichen Weise nach jedem einzelnen Versuche wieder gereinigt. Für die Praxis dürfte es zu erwägen sein, ob man den erwähnten Überzug nicht auf dem Aluminium belassen soll, da er gleichsam als Schutzmittel gegen das weitere Angreifen des Aluminiums durch die Milchsäurelösungen wirken kann.

Sämtliche im nachstehenden aufgeführten Versuche wurden mit 0,5% iger, 0,8% iger und 1,0% iger Milchsäurelösung ausgeführt. Zunächst wurde die Einwirkung bei Zimmertemperatur geprüft. Bei diesen Versuchen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Dauer der Einwirkung	Gelöstes Aluminium mit Milchsäure von		
	0,5 %	0,8 %	1,0 %
Zimmertemp.: 24 Stdn.	—	—	—
2 · 24 „	—	—	—
3 · 24 „	—	—	—
4 · 24 „	—	—	—
5 · 24 „	—	—	—
6 · 24 „	—	—	0,0002 g
10 · 24 „	0,0002 g	0,0002 g	0,0004 g

Nach den Ergebnissen dieser Versuche wird Aluminium von Milchsäurelösung in der Stärke von 0,5, 0,8 und 1,0% praktisch nicht angegriffen. Auch das Aussehen der glänzenden Aluminiumscheiben hat sich während dieser Versuche nicht im mindesten verändert.

Nunmehr wurden die Versuche mit den gleich starken Milchsäurelösungen wiederholt, jedoch unter Erhitzen im Wasserbade. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus nachstehender Übersicht zu entnehmen.

Dauer der Einwirkung	Gelöstes Aluminium mit Milchsäure von		
	0,5 %	0,8 %	1,0 %
Wasserbad: 1 Stunde	0,0057 g	0,0050 g	0,0067 g
2 Stunden	0,0076 g	0,0046 g	0,0096 g
3 „	0,0112 g	0,0115 g	0,0215 g
5 „	0,0202 g	0,0274 g	0,0314 g
10 „	0,0601 g	0,0631 g	0,0688 g

Danach wird Aluminium auch beim Erhitzen mit Milchsäurelösung von 0,5, 0,8 und 1,0% im Wasserbade nur in ganz geringem Grade angegriffen. Dies ist auch schon ersichtlich gewesen an dem Mattwerden der vorher glänzenden Aluminiumscheiben.

In gleicher Weise werden dann die Versuche auf Erhitzen auf Eisenblechplatten (Platten aus Schwarzblech) ausgedehnt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Dauer der Einwirkung	Gelöstes Aluminium mit Milchsäure von		
	0,5 %	0,8 %	1,0 %
Eisenblech: 1 Stunde	0,0042 g	0,0048 g	0,0071 g
2 Stunden	0,0166 g	0,0149 g	0,0198 g
3 „	0,0248 g	0,0230 g	0,0232 g
4 „	0,0269 g	0,0318 g	0,0371 g
5 „	0,0420 g	0,0327 g	0,0369 g
6 „	0,0488 g	0,0541 g	0,0549 g
10 „	0,0645 g	0,0695 g	0,0799 g

Da es sich auch bei diesen Versuchen zeigte, daß das Aluminium durch die verdünnten Lösungen von Milchsäure nur in geringem

Grade angegriffen wird, wurden die Untersuchungen noch auf die Einwirkung von Serum von freiwillig geronnener Milch auf Aluminium ausgedehnt. In der gleichen Weise, wie das für die Lösungen von reiner Milchsäure oben bereits beschrieben wurde, gelangten auch in diesen Fällen Aluminiumscheiben von der Größe 5 × 5 cm zur Verwendung, außerdem jeweils 150 ccm Milchserum, das durch freiwilliges Gerinnenlassen von Milch gewonnen worden war; Serum von Milch, die künstlich zum Gerinnen gebracht worden war, mußte selbstverständlich bei den Versuchen ausscheiden.

Die Ergebnisse dieser letzten Versuche sind in der nachstehenden Übersicht zusammengestellt:

Art und Dauer der Einwirkung	Gelöstes Aluminium
Zimmertemperatur: 24 Stunden	—
2 · 24 „	—
5 · 24 „	—
Wasserbad: 1 Stunde	0,0041 g
5 Stunden	0,0233 g
Eisenblech: 1 Stunde	0,0021 g
5 Stunden	0,0053 g
Elektrische Heizplatte: 1 Stunde	0,0053 g
2 Stunden	0,0062 g
3 „	0,0094 g
4 „	0,0145 g
10 „	0,0243 g
17 „	0,0297 g

Auch hier zeigte es sich, daß Aluminium nur äußerst wenig von verdünnten Lösungen von Milchsäure, hier also von Milchserum, angegriffen wird. Eine ungünstige Beeinflussung des Aussehens, des Geruches und Geschmackes der bei den Versuchen benutzten Lösungen konnte nicht wahrgenommen werden. Das Serum bräunt sich natürlich beim Erhitzen, namentlich wenn letzteres längere Zeit dauert; der gleiche Fall tritt aber selbstverständlich auch bei Verwendung anderer Gefäße ein. Die geringen Mengen von Aluminium, die durch Serum von freiwillig geronnener Milch gelöst werden, können als vollkommen unbedenklich bezeichnet werden. Daher bestehen auch nicht die geringsten Bedenken, Gefäße aus Aluminium zum Transport, zur Aufbewahrung und Verarbeitung von Milch oder Molkereierzeugnissen zuzulassen.

Hier möchte ich anfügen, daß ich in den letzten Jahren wiederholt kondensierte Milch einer holländischen Fabrik zur Beurteilung und Untersuchung in Händen hatte („Aurores condensierte Milch“, Aurore Rotterdam, Stoomzuigfabrik „Aurore“, Rotterdam, Holland), die in Schwarzblechdosen verpackt war. Letztere hatten einfach im Innern einen Überzug von Aluminiumfarbe erhalten, wie solche zum Anstreichen von Radiatoren (Heizkörpern) verwendet wird. Die Milch war in jedem Falle einwandfrei; sie zeigte keinerlei unangenehme Veränderung des Geschmackes, des Geruches oder des Aussehens. In diesem Falle hat natürlich auch die Harzlösung des Lackes, mit der das Aluminiumpulver angerieben war, eine gewisse Schutzwirkung mit ausgeübt.

Zusammenfassung.

1. Von verdünnten Lösungen von Milchsäure wird Aluminium bei Zimmertemperatur praktisch nicht angegriffen.

2. Aluminium wird bei höheren Temperaturen durch verdünnte Lösungen von Milchsäure nur in sehr geringem Grade angegriffen.

3. Die gelösten Mengen von Aluminium sind als vollkommen unschädlich zu bezeichnen.

4. Die gleichen Tatsachen treffen für Milchserum zu, das durch freiwillige Säuerung der Milch gewonnen ist.

5. Die Verwendung von Gefäßen aus Aluminium für die Gewinnung, Aufbewahrung, den Transport und die Verarbeitung von Milch und Molkereierzeugnissen erscheint aus den angegebenen Gründen unbedenklich. [A. 155.]