

lichen Ausscheidung des Mangans aus der Lösung überzeugen.

Der Niederschlag besitzt nach dem Trocknen fast Metallglanz, ist dunkelbraun und haftet an der Schale recht gut, wenn derselbe durch langsames Erwärmen getrocknet worden ist. Derselbe wird am besten durch sehr verdünnte Schwefelsäure mit etwas Wasserstoffsuperoxyd gelöst.

Ich richte an Fachgenossen die Bitte, die in Obigem vorgeschlagenen Versuche nachzumachen und dann einer sachlichen Kritik zu unterwerfen.

*[Fortsetzung folgt.]*

## Über die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefäßen.

Von

G. Lunge und Ernst Schmid.

In No. 39 der „Pharmazeutischen Centralhalle“ dieses Jahres (12 S. 545) findet sich eine Arbeit von Stabsarzt Lübbert und einjährig-freiwilligem Apotheker Roscher über die Beständigkeit von Aluminium gegenüber einer Anzahl von Flüssigkeiten, mit denen es bei einer Verwendung für Kochgeräthe, Feldflaschen, chirurgische Instrumente u. dgl. m. in Berührung kommen kann. Der Schluss, zu dem die Verfasser kommen, ist ein für die Ausbreitung der Verwendung des Aluminiums sehr bedenklicher. Sie verwerfen es ganz und gar für Kochgeräthe, Conservenbüchsen, Feldflaschen, zur Überziehung von Pillen, für chirurgische Zwecke, kurz so zu sagen in allen Fällen, in denen überhaupt eine Flüssigkeit mit dem Aluminium in Berührung kommt, welche später in den menschlichen Körper übergehen soll.

Wenn die Schlussfolgerungen von Lübbert und Roscher begründet wären, so würde allerdings die Verwendbarkeit des Aluminiums für Gebrauchsgegenstände eine sehr erhebliche Einschränkung erfahren müssen. Namentlich würde auch von der Einführung von Feldflaschen für militärische Zwecke, welche gerade hier wegen der geringeren Belastung des Trägers und der Unzerbrechlichkeit der Gegenstände grosse Hoffnungen erregt hat, in Wegfall kommen müssen — davon nicht zu reden, dass dies ein schwerer Schlag für die so kräftig aufblühende Aluminiumfabrikation wäre. Es schien uns aber nicht räthlich, so folgenschwere Schlüsse auf die Autorität nur zweier Beobachter, welche nicht einmal Chemiker von Fach sind, als

endgültig hinzunehmen — um so mehr, als die von ihnen angewendete Methode von vornherein keine einwandsfreie ist. Sie arbeiteten nämlich erstens ausschliesslich in qualitativer Weise, wobei wenigstens in manchen Fällen ein Thonerdegehalt der zur Verwendung kommenden Substanzen oder umgekehrt Verdeckung der Thonerdereaction durch gewisse organische Substanzen Irrthümer hervorrufen konnte; zweitens verwendeten sie bei ihren Versuchen nur Blattaluminium, welches augenscheinlich nicht entfernt so viel Widerstand gegen chemische Einflüsse wie das compacte Aluminiumblech zu bieten vermag.

Wir hielten es daher für angezeigt, wenn dieser immerhin nicht unwichtige Gegenstand auch von anderer Seite und nach anderen Methoden untersucht würde, und haben dies selbst vorgenommen, wie im Folgenden beschrieben werden soll.

Unser Ausgangsmaterial war in allen Fällen käufliches, gewalztes Aluminiumblech von 1 mm Dicke, wie es gerade für Feldflaschen u. dgl. angewendet wird, bezogen von der Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft in Neuhausen, von folgender chemischer Zusammensetzung: 0,44 gebundenes und 0,11 krystallisiertes Silicium, 0,25 Eisen, Spuren von Kupfer, 99,20 Aluminium (letzteres durch Differenz).

Das Blech wurde in Streifen von 80 mm Länge und theils 20, theils 26 bis 27 mm Breite zerschnitten, um es bequem in die zur Untersuchung dienenden Flaschen oder Kolben einbringen zu können. Jeder Streifen wurde von anhängenden Schnitzeln, scharfen Kanten u. s. w. durch Abfeilen befreit, an einem Ende mit einem feinen Loche zum Aufhängen und mit einer eingestanzten Nummer versehen. Je drei solcher Streifen, ein breiter und zwei schmale, wurden auf einmal behandelt, jeder Versuch aber mindestens doppelt angestellt, um zufällige Irrthümer zu vermeiden, so dass die Zahl der Einzelversuche eine sehr grosse wurde. Vorher wurde aber die Oberfläche jedes Streifens auf's Gründlichste gereinigt, theils um etwa anhängende fettige Substanzen zu entfernen, theils um die Oberfläche aus dem ursprünglich durch das Walzen erlangten, durchaus compacten Zustande in den etwas weniger compacten Zustand zu bringen, welcher nach einigem Gebrauche der Geräthe durch Spülen, Ausscheuern u. s. w. eintreten muss. Zu diesem Zwecke wurde jedes Stück zuerst mit concentrirter Natronlauge gereinigt, mit Wasser abgespült, mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt, wieder mit Wasser abgespült; dann wurde die Oberfläche mittels einer weichen

Bürste und destillirtem Wasser gescheuert, darauf das Wasser durch Eintauchen in Alkohol und schliesslich dieser selbst im Trockenschränke entfernt, um das Metall zum Wägen vorzubereiten.

Unsere Versuchsmethode beruhte nämlich in erster Linie auf die Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen das Aluminium unter bestimmten Umständen erleidet. Wir glauben nämlich, dass dieser das Wichtigste ist, weil man daraus einen Schluss auf die Haltbarkeit der aus Aluminium angefertigten Gegenstände ziehen kann; dagegen glauben wir bis zur Beibringung sehr entschiedener Beweise vorläufig nicht, dass die wenigen Milligramm Thonerde, welche auch in den schlimmsten von uns gefundenen Fällen im Laufe eines Tages in den menschlichen Körper gelangen können, in irgend welcher Weise schädlich auf dessen Functionen einwirken können. Die Thonerde und deren Salze als Gifte in demselben Lichte wie Arsenik, Sublimat, Bleisalze u. s. w. zu behandeln, scheint uns denn doch gar zu weit über die Grenzen des Vernünftigen hinauszuschliessen. Man bedenke doch, dass häufig mit dem Trinkwasser und einer Menge von Nahrungsmitteln ganz andere Mengen von Thonerde täglich genossen werden, ohne dass bisher Jemand daran gedacht hätte, dies ausschliessen zu wollen oder zu können.

Anders wäre es ja, wenn relativ grosse Mengen von Thonerdesalzen, etwa ganze Gramme, durch den Gebrauch von Aluminiumgeräthen in relativ kurzen Perioden in den Körper gerathen könnten; aber ob dem so sei oder nicht, konnten denn doch nur quantitative Versuche entscheiden, wie wir sie angestellt haben. Ohne solche schon Spuren von Thonerde als Gifte zu behandeln, die vom menschlichen Körper möglichst auszuschliessen seien, und darauf hin eine wichtige aufblühende Industrie mit dem Interdict zu belegen, geht doch nicht an, und ist auch bisher keinem der eifrigsten Hygieniker eingefallen.

Für unsere Versuche wurden weithalsige Glasflaschen von etwa 400 cc Inhalt angewendet. Jede Flasche war mit einem Korkstopfen verschlossen, durch welchen ein unterhalb fein ausgezogener und im rechten Winkel umgebogener Glasstab hindurchging. Auf den in dieser Weise gebildeten Glashaken wurden je drei der oben beschriebenen Aluminiumstreifen, ein breiterer in der Mitte, zwei schmälere vorn und hinten, mittels der erwähnten Löcher so aufgesteckt, dass stets ein gehöriger Zwischenraum zwischen den Streifen blieb. Die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis oben beschickten Flaschen

wurden nun bei Zimmertemperatur je 6 Tage lang ruhig stehen gelassen, hierauf das Aluminium herausgenommen, mit destillirtem Wasser abgespült, mit einer weichen Bürste etwa anhaftendes Thonerdehydrat entfernt, das Wasser durch Alkohol entfernt, getrocknet und wieder gewogen. Für jede Flüssigkeit wurden zwei Parallelversuche angestellt.

Das Gewicht der drei Streifen betrug zusammen zwischen 17,5 und 18 g, die Oberfläche so nahe an 130 qc, dass diese Zahl ohne merklichen Fehler eingesetzt werden konnte. In der unten folgenden Tabelle ist daneben auch noch die Umrechnung auf 100 qc Oberfläche ausgeführt.

In einigen Fällen wurde außerdem das in Lösung gegangene Aluminium noch besonders gewichtsanalytisch bestimmt. Dies allgemein zu thun, wäre nicht nur höchst lästig und zeitraubend gewesen, da meist die organische Substanz hätte entfernt werden und deren eigener Gehalt an Thonerde durch Controlversuche quantitativ bestimmt werden müssen; es wäre aber auch nach dem Obengesagten diese mühevolle Arbeit fast ohne allen praktischen Werth gewesen.

Die folgende Tabelle I gibt zunächst die Gewichtsverluste von Aluminiumblech bei gewöhnlicher Temperatur, ausgedrückt in Milligrammen auf 130 und 100 qc.

Tab. I. Gewichtsverlust von Aluminiumblech bei sechstägiger Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur.

	Versuch A mg auf 130 qc	Versuch B mg auf 130 qc	Mittelwert mg auf 130 qc	Mittelwert mg auf 100 qc
1. Gewöhnlicher Rothwein	4,1	3,3	3,7	2,84
2. Gewöhnlicher Weisswein	4,0	4,5	4,3	3,27
3. Branntwein	1,6	1,2	1,4	1,08
4. Reiner 50 proc. Alkohol	0,8	0,8	0,8	0,61
5. Weinsäurelösung, 5 proc.	1,9	2,4	2,2	1,65
6. Weinsäurelösung, 1 proc.	3,6	3,1	3,4	2,58
7. Essigsäure, 5 proc.	4,3	5,7	5,0	3,85
8. Essigsäure, 1 proc.	6,2	5,2	5,7	4,38
9. Citronensäurelösung, 5 proc.	2,8	2,8	2,8	2,15
10. Citronensäurelösung, 1 proc.	2,3	2,6	2,5	1,90
11. Milchsäure, 5 proc.	6,1	6,3	6,2	4,77
12. Buttersäure, 3 proc.	1,7	1,7	1,7	1,31
13. Kaffee	0,6	0,7	0,65	0,50
14. Thee	0,0	0,0	0,0	0,0
15. Bier	0,0	0,0	0,0	0,0
16. Borsäurelösung, 4 proc.	2,3	2,3	2,3	1,77
17. Carbolsäurelösung, 5 proc.	0,1	0,5	0,3	0,23
18. Carbolsäurelösung, 1 proc.	0,8	0,5	0,7	0,49
19. Salicylsäurelösung $1/400$	7,3	9,2	8,3	6,35

Hierzu müssen folgende Bemerkungen gemacht werden. Der Angriff der verschiedenen Flüssigkeiten war nur in seltenen Fällen äusserlich sichtbar. Auffällig war es jedoch bei No. 3 (gewöhnlicher Branntwein), wo

der quantitative Angriff gerade ein sehr geringer war, dass an einigen Stellen an der Oberfläche des Bleches kleine Auswüchse, ähnlich einem Pilzmycelium, natürlich von Thonerdehydrat herrührend, entstanden; nach dem Reinigen war an den betreffenden Stellen ganz deutlich eine kleine Vertiefung zu bemerken. Da wir vermuteten, dass dies von einem speciellen Bestandtheile jenes Branntweins herrühren möchte, so wurde Versuch No. 4 mit reinem 50 proc. Alkohol (nicht denaturirt) angestellt. Der quantitative Angriff war in diesem Falle noch geringer, als bei No. 3, aber die pilzartigen Auswüchse und entsprechenden Vertiefungen entstanden auch hier. Da diese sich immer nur auf ganz vereinzelten Stellen der Blechoberfläche zeigten, so muss der Angriff durch den Alkohol jedenfalls auf eine nicht homogene Beschaffenheit des Bleches zurückgeführt werden, bleibt aber auch so noch höchst auffällig. Wir möchten aber den Schluss, dass Branntwein u. dgl. nicht in Aluminiumflaschen aufbewahrt werden dürfe, weil dadurch Löcher in die letzteren kommen könnten, denn doch nicht ziehen, bis nicht diese Sache durch anderweitige Versuche mehr aufgeklärt ist, um so weniger, als Lübbert und Roscher gerade bei allen untersuchten Alkoholen, Äther, Senföl, Aldehyd, Aceton u. s. w. den Angriff gleich Null fanden.

Bei No. 19, Salicylsäure, wo ja der stärkste Angriff stattgefunden hatte, war die Oberfläche des Bleches matt geworden.

Zur Controle wurde bei No. 5, 5 proc. Essigsäure, die aufgelöste Thonerde gewichtsanalytisch bestimmt. Es ergab:

Vers. A	0,0096 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	0,0050 g Al
-	B, 0,0111 -	=	0,0058 - -
Mittel			0,0054 - -
Gewichtsverlust des Aluminiumbleches 0,0050 - -			

also genügende Übereinstimmung.

Kaffee und Thee wurden absichtlich in heissem Zustande in die Flaschen eingefüllt.

Eine Wasserstoffentwickelung war bei keinem der Versuche zu bemerken.

Zur besseren Würdigung der Zahlen von Tabelle I sei noch Folgendes hervorgehoben. Die Wirkung von Kaffee, Thee und Bier auf Aluminium ist so gut wie Null, diejenige von Branntwein quantitativ ebenfalls äusserst gering. Diese Getränke können also von vornherein unbedenklich in Aluminiumflaschen aufbewahrt werden, wenn nicht etwa die oben erwähnten Auswüchse bei Branntwein, die wir aber vorläufig für ein Werk des Zufalls halten müssen, eine Beschädigung der Flaschen herbeiführen sollten. Entschieden stärker ist der Angriff durch Säuren, wie sie in Wein, saurer Milch, Fruchtsäften

u. dgl. vorkommen. Aber auch diese Zahlen wollen wenig besagen. Nehmen wir den Angriff doppelt so hoch wie bei Rothwein und noch höher als bei Essigsäure, nämlich = 5 mg auf 100 qc in 6 Tagen an. Eine Feldflasche von 1 l Inhalt wird eine innere Oberfläche von etwa 600 qc und ein Aluminiumgewicht von etwa 200 g haben; sie würde also in 24 Stunden höchstens 5 mg Aluminium abgeben, und auch wenn sie immer gefüllt wäre, erst in 200 Tagen 1 g an Gewicht verlieren, oder erst in 55 Jahren auf die Hälfte ihres Gewichtes reducirt sein. Das dürfte die Militärverwaltung wohl kaum von Einführung solcher Feldflaschen abschrecken!

Die vier letzten Versuchsreihen zeigen, dass auch der Angriff der gewöhnlichen Antiseptica, soweit man überhaupt an ihre Berührung mit Metallen denken kann, auf Aluminium sehr unbedeutend ist, etwa mit Ausschluss der Salicylsäure. Eine Verwendung des Aluminiums zu chirurgischen Instrumenten dürfte somit durchaus nicht zu beanstanden sein; dass man solche nicht mit Sublimatlösung in Berührung bringen darf, ist ja ein Umstand, den das Aluminium mit allen anderen in Frage kommenden Metallen theilt.

Wir führen außerdem, obwohl nicht mit den bisher behandelten Fragen zusammenhängend, einige Versuche an, welche uns überzeugt haben, dass die in den Lehrbüchern enthaltenen Angaben, wonach das Aluminium durch Salpetersäure wenig oder gar nicht angegriffen werde, entschieden irrig sind, wodurch die hin und wieder gehegte Hoffnung, dieses Metall in der Industrie der Salpetersäure verwenden zu können, zu Nichte wird.

Tabelle II. Gewichtsverlust von Aluminiumblech bei 10 tägiger Einwirkung von chemisch reiner Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Spec. Gew. der Säure	Vers. A mg auf 60 qc	Vers. B mg auf 60 qc	Mittel mg auf 60 qc	Mittel mg auf 100 qc
1,2	615,0	617,7	616,4	1027,3
1,4	242,7	236,9	239,8	399,7
1,5	23,7	21,6	22,7	37,8

Aus unseren Versuchen glauben wir, im Gegensatz zu Lübbert und Roscher, den Schluss ziehen zu sollen, dass das Aluminium sich unbedenklich zu Feldflaschen und derartigen Geräthen, wie auch zu chirurgischen Instrumenten verwenden lässt, da die Abnutzung desselben eine äusserst geringe ist und die Einführung der entsprechenden winzigen Mengen von Thonerdesalzen in den menschlichen Körper wohl kaum irgend welches Bedenken erregen kann. Für technische

Zwecke, bei denen es mit Salpetersäure in Berührung kommen könnte, ist das Aluminium nicht zu verwenden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

## Über die Veränderung der specifischen Gewichte von Salpetersäuren durch einen Gehalt an Unteralpetersäure.

Von

G. Lunge und L. Marchlewski.

Die von dem Einen von uns mit Rey veröffentlichte Tabelle über die Volumgewichte von Salpetersäuren 1891, 165 d. Z. bezieht sich auf vollkommen reine Säuren. Zu diesem Zwecke wurden, wie a. a. O. erwähnt, ganz besondere Vorsichtsmaassregeln angewendet, um das Ausgangsmaterial nicht nur von den gewöhnlichen anderweitigen Verunreinigungen, sondern auch von niederen Oxyden des Stickstoffs so vollständig als möglich zu befreien. Zur Aufstellung einer grundlegenden Tabelle war natürlich ein anderes Verfahren nicht statthaft; die in der Praxis so ungemein wechselnden Verunreinigungen können in solchen Tabellen unmöglich berücksichtigt werden, und der Praktiker muss dies bei ihrer Benutzung stets in Rechnung ziehen.

Die für Schwefelsäure (Lunge und Isler, d. Z. 1890, 129) und für Salzsäure (Lunge u. Marchlewski, 1891, 133) gegebenen Tabellen sind trotzdem in den niederen Gliedern ohne erhebliche Fehler auch für technische Säuren brauchbar, und nur bei den höchsten Gliedern bewirken die Verunreinigungen der Fabriksäuren grössere Abweichungen, deren Betrag aber immerhin in so mässigen Grenzen bleibt, dass man ihn für die meisten Zwecke vernachlässigen kann. Ganz anders ist es bei den Salpetersäuren. Der in jeder rohen Salpetersäure vorkommende Gehalt an niedrigeren Stickstoffoxyden (meist als Unteralpetersäure in Rechnung gestellt) ist wohl stets so gross, dass er ganz erhebliche Fehler in der Gehaltsbestimmung nach dem specifischen Gewicht verursacht, und manchmal werden diese Fehler ganz unerträglich. Wie schädlich die Vernachlässigung dieses Umstandes sein muss, haben schon Loring Jackson u. Wing (Chem. Ztg. 1887 Rep. 273) und R. Hirsch (das. 1888, 911) hervorgehoben, ohne jedoch einen Weg zur Abhülfe gezeigt zu haben; denn die zu der Mittheilung von Hirsch gemachte

Annahme, dass 1 Proc.  $\text{HNO}_3$  einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist, wie am besten aus Folgendem erhellit, ganz unstatthaft.

Unsere vorliegende Arbeit wurde zu dem Zwecke ausgeführt, die bestehende Lücke auszufüllen, d. h. den Fabrikanten und Verbraucher von Salpetersäure in Stand zu setzen, sich des specifischen Gewichtes zur Gehaltsbestimmung der Salpetersäure zu bedienen, auch wenn dies Unteralpetersäure enthält, wenn man nur den Gehalt an letzterer kennt. Es wird dadurch die, gerade bei concentrirten, rauchenden Salpetersäuren sehr missliche, Bestimmung des Gesammt-säuregehaltes erspart, und man braucht nur die Chamäontitrirung auszuführen. Weiter zu gehen, ist natürlich unmöglich; zur Ermittelung von zwei Unbekannten wird die eine Bestimmung des specifischen Gewichts nie genügen können.

Wir stellten unsere Versuche mit drei verschiedenen reinen Salpetersäuren an, welche sich den im Handel vorkommenden Stärken anschliessen. Bei der ersten, stärksten Säure ergaben sich durchaus befriedigende Verhältnisse, welche uns zur Aufstellung einer für praktische Zwecke brauchbaren Tabelle instand setzen. Bei den beiden schwächeren Säuren (1,4509 und 1,4018 spec. Gew.) waren doch die Ergebnisse zu wenig regelmässig, um etwas Ähnliches zu ermöglichen — augenscheinlich wegen der theilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Unteralpetersäure in Salpetersäure und Salpetrige Säure. Wir halten daher diese Versuche zunächst zurück, um den Gegenstand noch genauer zu studiren, und veröffentlichen zunächst nur, mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, die mit starker Säure gewonnenen Ergebnisse. Die Ausgangssäure (vom spec. Gew. 1,4960 bei  $\frac{15}{40}$ ) wurde mit verschiedenen Mengen von reiner, durch Erhitzen von Bleinitrat in bekannter Weise dargestellter Unteralpetersäure vermischt und so die Versuchssäuren No. 1 bis 5 erhalten.

Die Ermittelung der specifischen Gewichte erfolgte mittels eines Pyknometers bester Construction in der bei früheren Mittheilungen aus diesem Laboratorium öfters beschriebenen Art, wobei die Stickstoffoxyde allerdings erhebliche Schwierigkeiten machten und so manchen Versuch zum Misslingen brachten. In der Praxis wird man sich dafür wohl stets der Aräometer bedienen. Um die Ausdehnungscoefficienten zu gewinnen und zugleich den Bestimmungen grössere Sicherheit zu geben, wurden die spec. Gew. bei  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $19^\circ$  und  $21^\circ$  beobachtet.