

## Über Aluminiumlegierungen und ihre Brauchbarkeit für Feldflaschen und Kochgeschirre.

Von

Dr. J. Boes und Dr. H. Weyland.

[Eingegangen am 26. August 1915.]

Seitdem das Aluminium durch die vervollkommenen technischen Methoden konkurrenzfähig geworden ist und damit auch eine weite Verbreitung und große Bedeutung für die Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirren gefunden hat, sind in zahlreichen Veröffentlichungen neben seinen Vorteilen auch seine ungünstigen Eigenschaften eingehend erörtert worden. Es ist nicht zu leugnen, daß die hohen Erwartungen, die man anfangs dem Aluminium, dem „Silber aus Ton“, entgegengebracht hatte, stark herabgestimmt worden sind. Seine Weichheit, seine geringe Festigkeit gegen Zug und Druck, seine Angreifbarkeit durch schwache Laugen und Säuren sind eine Enttäuschung gewesen.

Um so mehr ist man jedoch mit Recht bemüht, das Aluminium in den Fällen, wo es sich als wirklich brauchbar erwiesen hat, weitgehend zu verwenden, und hat daher seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, die es jeweils für den einen oder anderen Zweck als geeignet erscheinen lassen, eingehenden Untersuchungen unterworfen.

Zur Aufklärung des verschiedenen Verhaltens von Aluminiumblechen chemischen Einflüssen gegenüber soll die vorliegende Abhandlung ein Beitrag sein.

Wir beschränken uns dabei ausdrücklich auf die Darlegung derjenigen Ursachen, welche die größere oder geringere Widerstandsfähigkeit des Aluminiums und seiner Legierungen gegenüber chemischen Stoffen bedingen, weil es die Festigkeit gegen solche ganz vorwiegend ist, die über die Brauchbarkeit der verschiedenen Aluminiumbleche für Feldflaschen und Kochgeschirre entscheidet.

Es ist auffällig, daß nur sehr wenige Arbeiten über dieses so wichtige Gebiet erschienen sind, die von wirklicher Sachkenntnis zeugen, die also von Einzelerscheinungen absehen und die ganze Frage auf breiterer wissenschaftlicher Grundlage behandeln.

Die theoretischen Anschauungen, die Plagge und Lebbin<sup>1)</sup> aus ihren Untersuchungen über Feldflaschen und Kochgeschirre aus Aluminium abgeleitet haben, können nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht mehr volle Geltung haben.

Da kochendes destilliertes Wasser auch bei mehrstündiger Einwirkung das Aluminiumblech kaum merklich angriff, im Gegensatz zu Brunnenwasser, Kochsalzlösung, Kaffee und Kognak, so suchten sie die Ursache der Schädigung in einigen Bestandteilen der mit den Feldflaschen in Berührung gebrachten Flüssigkeiten, so in der Gerbsäure und der Kieselsäure; „Abschlammungen von Tonerde“, die durch Chloride, Carbonate und Sulfate bewirkt werden sollen, spielen dabei eine nicht aufgeklärte Rolle. Die Erscheinung, daß auf einem Aluminiumblech mit einem Gehalt von 0,8 % Eisen durch die Einwirkung von Flüssigkeiten Flecken mit einem Gehalt von 4,77 % Eisenoxyd, entsprechend 3,33 % Eisen, also mit viel höherem Eisengehalt entstanden

<sup>1)</sup> Veröffentlich. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens. 1893, Heft 3, S. 4.

waren, konnte keine Erklärung finden, obwohl feststand, daß das Eisen nicht aus den Flüssigkeiten stammen konnte. Die von Tag zu Tag geringer werdende Einwirkung einer  $\frac{1}{2}\%$ -igen Essigsäure auf die Feldflaschen wurde auf das Entstehen einer zusammenhängenden Siliciumschicht zurückgeführt, die von Plagge und Lebbin als solche nicht richtig gedeutet sein dürfte. Die richtige Feststellung, daß Bleche mit einem höheren Gehalt an reinem Aluminium unter gleichen Bedingungen sehr viel weniger angegriffen wurden, obwohl nach den Ergebnissen der Analyse das zur Bildung der hypothetischen Siliciumschicht erforderliche Element in geringerer Menge vorhanden war, führte nicht zur Klärung der obwaltenden Verhältnisse.

Nicht viel Besseres ergaben die Arbeiten über die Verwendbarkeit des Aluminiums zur Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirren von Ohlmüller und Heise<sup>1)</sup> aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt. Zwar ist der Verdacht, daß es sich bei den Schädigungen des Aluminiums um elektrolytische Vorgänge handeln müßte, bei ihnen schon vorhanden. Aber die Neigung, dem Silicium die ungünstige Wirkung zuzuschreiben, obwohl sie im Gegensatz zu Plagge und Lebbin Fälle beobachtet hatten, wo siliciumärmere Aluminiumbleche leichter gelöst wurden als solche, die eine 20-fache Menge dieses Elementes enthielten, ist bei ihnen so stark entwickelt, daß sie sich zu dem folgenden Satze entschließen: „Daß eine elektrische Spannungsdifferenz zwischen dem Aluminium und Silicium existiert, muß andererseits ebenfalls als Tatsache betrachtet werden, jedoch mit der Maßgabe, daß Anordnung und Verteilung der Substanzen einen wesentlichen Einfluß auf das Zustandekommen elektrischer Ströme und Zersetzungen ausüben.“ Dieser Satz bringt die Meinung der Untersucher nicht eben klar zum Ausdruck. Immerhin scheint ihnen auch das in den Blechen nachgewiesene Eisen verdächtig. Daß das Silicium weder ein schädlicher noch ein nützlicher Bestandteil des Aluminiumbleches sein kann, erkannte dagegen Strunk<sup>2)</sup> bei der Untersuchung von durch Flüssigkeiten angegriffenen Aluminiumfeldflaschen. Einerseits enthielten nämlich die zersetzten Stellen nicht mehr Silicium als die unzersetzten, andererseits war gerade die Flasche, die am meisten beschädigt war, aus einem Aluminium hergestellt, welches von Kohle und graphitischem Silicium vollkommen frei war.

Die Ansicht von Heyn und Bauer<sup>3)</sup>, wonach der Zustand des Aluminiums, d. h. die infolge der Art der Bearbeitung geringere oder größere Härte des Metalls für einen Teil der Zersetzungen verantwortlich zu machen ist, hat sicher ihre Berechtigung; wir glauben aber, daß sie doch nur Weniges erklärt.

Dagegen führt Le Chatelier<sup>4)</sup> die Zersetzungserscheinungen auf elektrische Ströme zurück, die infolge der Anwesenheit von Calcium im Aluminiumblech entstehen können, und wir glauben, daß er damit tatsächlich auf den wesentlichen Punkt hingewiesen hat.

Uns war nun Gelegenheit geboten, eine Reihe von Aluminiumlegierungen zu untersuchen und auf ihre Brauchbarkeit für Feldflaschen und Kochgeschirre zu prüfen, die in ihrer Zusammensetzung dem Durchschnitt der heutigen Marktware an derartigen Legierungen ungefähr entsprechen mögen.

<sup>1)</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1893, 8, 385.

<sup>2)</sup> Veröffentl. a. d. Gebiete d. Militärsanitätswesens 1912, H. 52, S. 14; 1913, H. 53, S. 43.

<sup>3)</sup> Mitteilung. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1911, 29, 2.

<sup>4)</sup> Comptes rendus 1911, 152, 650.

Es ist dabei zu bedenken, daß diese Legierungen keineswegs etwa gerade zur Anfertigung von Feldflaschen hergestellt worden waren. Vielmehr dürften sie als ein Erzeugnis von größerer Zug- und Druckfestigkeit und größerer Dehnungsfähigkeit im Gegensatz zu reinem Aluminiumblech empfohlen worden sein, und stellen so Legierungen dar, wie sie schon seit einer Reihe von Jahren zu den mannigfaltigsten technischen Zwecken, im besonderen beim Apparatebau Verwendung gefunden haben.

Ihre Zusammensetzung geht aus folgender Tabelle hervor:

Legierung	Al %	Cu %	Fe %	Ni %	Mg %	Ca %	Si %
I	97,49	1,28	0,55	—	—	Spur	0,43
II	96,98	1,75	0,53	—	—	Spur	0,52
III	95,60	3,08	0,50	—	—	Spur	0,39
IV	96,66	0,16	1,70	0,97	0,06	—	0,07
	—	0,15	1,79	0,93	—	—	0,06
V	95,81	0,12	2,54	0,48	0,21	—	0,07
	—	0,16	2,63	0,42	0,20	—	0,08

Die Gelegenheit war also sehr günstig, an Hand dieser Aluminiumlegierungen, die einen größeren Gehalt an fremden Metallzusätzen enthielten, als die gewöhnlichen Verunreinigungen auszumachen pflegen, den Einfluß dieser Stoffe auf die Widerstandsfähigkeit der Bleche gegenüber chemischen Angriffen zu untersuchen.

Daß eine Legierung für den gedachten Zweck brauchbarer sein sollte als das reine Aluminium, war aus theoretischen Gründen, die sich ohne weiteres auch auf alle die genannten vorausgehenden Arbeiten ausdehnen lassen, sehr wenig wahrscheinlich; wohl aber das Gegenteil, daß sie sich entschieden schlechter bewähren würden.

In Berührung mit irgend einer als Elektrolyt wirkenden Flüssigkeit — und als solche kann schon etwas Kohlensäure enthaltendes destilliertes Wasser gelten — werden die verschiedenen Metalle einer Legierung zu Polen einer kurz geschlossenen elektrischen Batterie. Sie müssen sich dann gemäß der Größe ihres elektrolytischen Lösungsdruckes auflösen. Als elektrolytischer Lösungsdruck wird bekanntlich ganz allgemein das Bestreben eines Körpers bezeichnet, bei Berührung mit einer Flüssigkeit sich in dieser zu lösen. So hat auch jedes Metall die Neigung, Atome als Ionen in Lösung zu bringen. Die Größe dieser Neigung hängt von seiner chemischen Natur ab, und man spricht bekanntlich von einer Spannungsreihe der Metalle. Mit Berücksichtigung der in unserem Falle vorliegenden Metalle hat Magnesium den größten Lösungsdruck, es folgen Aluminium, Eisen und Nickel und schließlich Kupfer mit dem geringsten Lösungsdruck.

Der Lösungsvorgang kommt für das einzelne Metall dann zum Stillstand, wenn der osmotische Druck der entstehenden Metallsalzlösung dem Lösungsdruck des Metalles gleich wird. Eine Grenze würde sehr bald erreicht sein, wenn die gebildeten Metallsalze beständig wären. Das ist aber nicht der Fall. Als Salze schwacher Säuren — zumeist werden Kohlensäure oder schwache Pflanzensäuren in Frage kommen — erleiden sie sehr bald eine hydrolytische Spaltung, die zur Entionisation der Metallatome und Ausfällung der Metalloxyde oder Oxydhydrate führt. Dadurch

wird aber der Gleichgewichtszustand des Systems gestört. Der Lösungsdruck der Metalle treibt von neuem Ionen in Lösung, und der Vorgang kommt theoretisch erst dann zum Stillstand, wenn sich das Metall gänzlich aufgelöst hat. Voraussetzung ist dabei natürlich die oftmalige Erneuerung des Elektrolyten, wie sie ja bei der Benutzung des Versuchsgefäßes als Feldflasche sichergestellt ist. Beim Vorhandensein verschiedener Metalle wird also zuerst dasjenige mit dem größten Lösungsdruck gelöst werden, erst nach dessen Lösung dasjenige mit dem zweitgrößten Lösungsdruck und so fort.

Versuche entsprachen ganz dieser Darstellung. Es wurden in einer feuchten Kammer die Legierungen jeweils mit destilliertem und mit gewöhnlichem Leitungswasser benetzt. Schon nach zwei Tagen waren alle Legierungen, besonders die mit Leitungswasser behandelten mit einem Schimmelpilzen ähnlichen, bis zu 0,5 cm dicken weißen Überzug von Oxydhydraten bedeckt. Die Magnesium enthaltenden Legierungen hatten alles Magnesium, natürlich soweit es durch den Elektrolyten erreichbar war, an diesen abgegeben, sodaß es mit Leichtigkeit in der Flüssigkeit nachgewiesen und bestimmt werden konnte, obwohl doch die in der Legierung enthaltene Menge Magnesium äußerst gering war und obwohl sich im Verhältnis zur gesamten Legierung nur außerordentlich wenig gelöst hatte. Bei den magnesiumfreien Legierungen war das herausgelöste Metall allein Aluminium. Eisen, Nickel und Kupfer waren in der Elektrolytflüssigkeit auch nach langer Einwirkungsdauer nie nachzuweisen, was ja theoretisch auch erst nach der Lösung des gesamten Aluminiums hätte der Fall sein können. Es zeigte sich im Gegenteil in einigen Fällen bei der Legierung No. III, wo die Auflösung weit fortgeschritten war, daß tatsächlich unter der feuchten Schicht von Oxydhydraten rotes metallisches Kupfer zum Vorschein kam, welches allein der Auflösung widerstand.

Das sind natürlich Grenzfälle, die nur bei einer so ungünstigen Zusammensetzung, wie sie die untersuchten Bleche zeigten, erreicht werden konnten.

Sehen wir nun zu, ob sich die ungeklärten Beobachtungen der früheren Arbeiten an Hand der hier entwickelten Anschauung ungezwungen erklären lassen.

Die Beobachtung von Plagge und Lebbin, daß in den Zersetzungsstellen auf dem Aluminiumblech gerade Gerbsäure und Kieselsäure vorhanden gewesen sind, dürfte wohl richtig sein. Jedoch ist die Einwirkung der Gerbsäure und der Kieselsäure auf das Aluminium keineswegs der primäre Vorgang. Sie ist vielmehr erst möglich geworden, nachdem sich infolge der beschriebenen elektrolytischen Erscheinungen, die vor allem auf den Eisengehalt zurückzuführen sind, falls die Legierungen tatsächlich, wie die Autoren angeben, keine anderen Schwermetalle enthalten haben, Aluminiumhydroxyd abgeschieden hatte; mit diesem konnten sich Gerbsäure und Kieselsäure leicht verbinden, letztere vielleicht nur zu einer kolloidalen Adsorptionsverbindung.

Die Frage, warum die Aluminiumbleche nicht gleichmäßig, sondern immer an zahlreichen zerstreuten Punkten angegriffen worden sind, dürfte so zu beantworten sein, daß es sich wahrscheinlich um chemisch oder noch eher um physikalisch ungleichmäßige Stellen der Bleche, vielleicht im Sinne von Heyn und Bauer, handeln wird, wo die Zersetzungserscheinungen zuerst augenfällig werden. Unsere Legierungen wurden übrigens ganz gleichmäßig angegriffen.

Indessen soll dies nicht so verstanden werden, als ob etwa der analytisch sicher gestellte höhere Gehalt der zersetzten Stellen an Eisen auch auf einen höheren Eisen-

gehalt an diesen Stellen im unversehrten Blech zurückzuführen wäre. Vielmehr ist es bei der höheren Lösungstension des Aluminiums gegenüber dem Eisen ganz selbstverständlich, daß, während Aluminium in Lösung ging, das Eisen zurückblieb und sich so an den betreffenden Stellen anreicherte.

Schließlich müssen wir noch auf die eigentümliche Tatsache zu sprechen kommen, daß bei häufiger unterbrochener Einwirkung schwacher Reagentien, wie z. B.  $\frac{1}{2}$  0/0-iger Essigsäure, die gelöste Menge Aluminium von Tag zu Tag geringer wird und schließlich ein Minimum erreicht, welches der Verwendung derartiger Gefäße nicht mehr im Wege steht.

Plagge und Lebbin nehmen hier, wie gesagt, das Entstehen einer zusammenhängenden Siliciumschicht zu Hilfe, die in Wirklichkeit aus getrennten Siliciumteilchen, wenn wir wirklich auch diese Vorstellung festhalten könnten, niemals entstehen kann. Der Sachverhalt ist, wie längst erkannt worden ist, folgender. Bei der ersten Benutzung findet die Essigsäure das blanke Aluminiumblech vor, welches sie, wie nicht anders zu erwarten, stark angreift. Läßt man darauf die Flasche auslaufen und stellt sie eine Reihe von Stunden ruhig beiseite, so verwandelt sich das an den Wänden noch anhaftende essigsäure Aluminium unter Freiwerden von Essigsäure in Aluminiumhydroxyd; dasselbe geschieht noch schneller, wenn man etwa die Flasche nach dem Auslaufen der Essigsäure mit Wasser nachgespült hat. Das anfangs noch lösliche Aluminiumhydroxyd geht bald in unlösliches Aluminiumhydroxyd über, verliert einen großen Teil seines Wassers und bildet nun in der Flasche einen sehr dünnen, aber überaus schwer angreifbaren Überzug, der sich bei jedesmaliger neuer Behandlung mit Essigsäure nur noch verstärkt, bis er schließlich der Säure überhaupt keinen Zutritt zu dem metallischen Aluminium mehr gewährt. Die bräunliche Farbe des Überzuges, die Plagge und Lebbin gesehen haben, kann wohl zum Teil Siliciumteilchen zugeschrieben werden, den größeren Anteil daran werden aber die Eisenteilchen haben, die sich, wie vorhin erläutert worden ist, gerade auf der angegriffenen Oberfläche anreichern werden. Die Bildung einer derartigen Aluminiumhydroxydschicht wird übrigens nur bei verhältnismäßig reinen Blechen erfolgen können. Bei unseren Legierungen haben wir sie nicht beobachten können, weil die Lösungsvorgänge infolge der Anwesenheit der großen Menge anderer Metalle zu schnell und stürmisch verliefen, als daß sich eine gleichmäßige Hydroxydschicht hätte bilden können.

Waren die bis jetzt von uns entwickelten Anschauungen über die Zersetzungserscheinungen an Aluminiumblechen richtig, so mußten sie sich leicht durch den Versuch nachprüfen lassen. Wir stellten dazu folgende Versuche an.

Dünnwandiges reinstes Aluminiumblech wurde nach dem Abreiben mit Glaspapier zu länglichen Schiffchen verarbeitet. Die Hälfte der Schiffchen wurde mit destilliertem Wasser, die andere Hälfte mit 0,6 0/0-iger Kochsalzlösung gefüllt. Je eins dieser Schiffchen wurde ohne weiteres in eine feuchte Kammer gebracht, die anderen erst, nachdem sie mit Magnesiumspänen oder mit Eisendraht oder mit Kupferstreifen, die sämtlich vorher blank geschleut wurden, beschickt waren.

In der Kammer wurden sie 24 Stunden sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit waren die nur mit destilliertem Wasser und mit Kochsalzlösung gefüllten Schiffchen unverändert geblieben; in den Lösungen war Aluminium nicht nachzuweisen.

Die mit Magnesium beschickten Flüssigkeiten enthielten reichlich Magnesium, und zwar die Kochsalzlösung viel mehr wie das destillierte Wasser. Aluminium war nicht nachzuweisen.

Die mit Eisen und die mit Kupfer beschickten Flüssigkeiten enthielten stets Aluminium, und zwar die mit Kupfer beschickten erheblich mehr; Eisen und Kupfer dagegen waren nie in Lösung gegangen.

Es war danach nicht mehr nötig, diese Versuche, deren Ergebnisse schon dem Aussehen und der qualitativen Prüfung nach so sehr voneinander verschieden waren, auch noch gewichtsanalytisch durchzuführen; sie stimmten mit den theoretischen Notwendigkeiten vollkommen überein.

Das verwendete Aluminiumblech war also in der Tat so rein gewesen, daß es bei einer Versuchsdauer von 24 Stunden noch nicht merklich angegriffen worden war. Warf man aber in die Flüssigkeit etwas blankes Kupferblech, so setzte der elektrolytische Vorgang sofort so lebhaft ein, daß nach Ablauf derselben 24 Stunden die bekannten Aluminiumhydroxydhäufchen wie Schimmelpilzkulturen hauptsächlich an den Stellen des Schiffchens zu finden waren, die von dem Kupferblech berührt wurden.

Gerbsäurelösung griff übrigens das Aluminiumblech, falls andere Metalle nicht zugegen waren, in 24 Stunden nicht merklich an.

Nach alledem dürfen wir die Richtigkeit unserer theoretischen Anschauungen für erwiesen halten. Nur die Bedeutung des Siliciums ist nicht ganz sichergestellt. Siliciumaluminiumverbindungen können in den Blechen nicht vorkommen, weil sich das im Schmelzfluß im Aluminium gelöste Silicium beim Erkalten kristallinisch wieder ausscheidet, eine Tatsache, die durchaus sichergestellt ist. Sollte auch eine Spannungsdifferenz zwischen Aluminium und Silicium, wie Ohlmüller und Heise annehmen und wie es ja theoretisch notwendig erscheint, vorhanden sein — in der Literatur sind dafür, soweit uns bekannt ist, keine Zahlen genannt —, so wäre sie doch nur so klein, daß sie für unseren Fall gar nicht in Betracht kommen kann. So dürfte das Silicium allein auf die physikalischen Eigenschaften der Aluminiumbleche von einem gewissen Einfluß sein; die Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einflüssen beeinträchtigt es weder im günstigen noch im ungünstigen Sinne.

Aus diesen Untersuchungen geht nun zunächst das eine zweifellos hervor, daß Aluminiumlegierungen zur Herstellung von Feldflaschen und Kochgeschirren gänzlich unbrauchbar sind. Andererseits ergibt sich aber auch, daß es im allgemeinen Interesse liegen muß, daß für derartige Zwecke ein Aluminium von möglichst hoher technischer Reinheit verwendet wird. Sollte schon das Eisen in den technischen Blechen nicht gänzlich ausgeschlossen werden können, so dürften doch keineswegs Metalle wie Nickel und Kupfer in ihnen geduldet werden, die in der Spannungsreihe noch weiter vom Aluminium abstehen wie Eisen und daher um so energischere elektrolytische Prozesse hervorrufen werden.

Behördlich wird daher mit vollem Recht für das verwendete Aluminium ein Reingehalt von mindestens 98% vorgeschrieben. Mit den Fortschritten der Technik dürfte diese Forderung eher noch erhöht werden. Im besonderen müßte auch verlangt werden, daß im Aluminium weder Magnesium und Metalle von noch größerem Lösungsdruck als dieses, noch auch solche von geringerem Lösungsdruck wie Eisen enthalten wären, Forderungen, die unsere Industrie mit Leichtigkeit erfüllen könnte.