Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 38 (1947)

Heft: 4-5

Artikel: Studien über das Vorkommen des Aluminiums in Naturprodukten und in der menschlichen Nahrung

Autor: Hadorn, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983036

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 27.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Studien über das Vorkommen des Aluminiums in Naturprodukten und in der menschlichen Nahrung

Von *H. Hadorn*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes in Bern)

Problemstellung

In der Presse taucht von Zeit zu Zeit etwa die Behauptung auf, dass die Verwendung von Aluminiumgeschirr zur Zubereitung und zum Aufbewahren von Speisen gesundheitsschädlich sei. Die Geschirre sollen Aluminium an die Speisen abgeben, wodurch es zu akuten oder chronischen Vergiftungen kommen soll. Sogar die Erregung von Krebs wurde dem Aluminiumgeschirr zugeschrieben.

In Amerika werden seit vielen Jahren aluminiumhaltige Backpulver verwendet. In der Schweiz sind laut Lebensmittelverordnung Art. 155 Backpulver, welche Aluminiumverbindungen enthalten, verboten. In der Kriegszeit wurde aber mehrfach versucht, solche Präparate auch auf dem Schweizermarkt einzuführen. Weil Weinstein, ein Hauptbestandteil der meisten unserer Backpulver, knapp geworden war, wurden Anstrengungen gemacht, in der Schweiz die Zulassung der Aluminiumbackpulver durchzusetzen.

Die Prüfung der Frage, ob geringe Mengen von Aluminiumverbindungen, die mit der Nahrung aufgenommen werden, und vor allem, ob die Verwendung von Aluminiumgeschirr eine gesundheitsschädliche Wirkung habe, kann nach folgenden Gesichtspunkten erfolgen:

1. Der Aluminiumgehalt verschiedener Nahrungsmittel ist zu ermitteln. Daraus kann die mit einer normalen Nahrung täglich aufgenommene Aluminiummenge berechnet werden.

2. Es ist zu untersuchen, welche Mengen Aluminium von Aluminiumkochgeschirren unter verschiedenen Bedingungen an die Speisen abgegeben werden. Sind diese Mengen wesentlich höher als der natürliche Aluminiumgehalt unserer Nahrung?

3. Kommt Aluminium im gesunden menschlichen und tierischen Organismus vor? Wird das mit der Nahrung genossene Aluminium resorbiert, und wird es in bestimmten Organen gespeichert, oder sofort wieder ausgeschieden?

4. Durch Verabreichen von kleineren und grössern Mengen Aluminium an Tier und Mensch soll festgestellt werden, ob durch Aluminiumverbindungen Gesundheitsstörungen verursacht werden.

Über alle diese Probleme sind bereits zahlreiche Arbeiten publiziert worden, die sich jedoch zum Teil widersprechen. Vergleicht man beispielsweise die Angaben verschiedener Autoren über den Aluminiumgehalt von pflanzlichen und tierischen Nahrungsmitteln, so erkennt man, dass die Zahlen oft sehr stark voneinander abweichen (siehe Tabelle 4).

Die älteren Analytiker geben im allgemeinen sehr hohe und wahrscheinlich unrichtige Werte an. *Mc. Collum* hat zahlreiche pflanzliche und tierische Stoffe spektrographisch untersucht und hat kein Aluminium gefunden. Er kommt zum Schluss, dass Aluminium weder vom pflanzlichen noch vom tierischen Organismus resorbiert und gespeichert wird. Andere Autoren haben dagegen nach chemischen Methoden zwar in allen untersuchten Produkten Aluminium gefunden, geben aber gelegentlich sehr verschiedene Werte an. Wahrscheinlich sind zum Teil unzuverlässige Untersuchungsmethoden angewandt worden. Durch unrichtige Analysen werden aber auch die Angaben und Folgerungen der entsprechenden Autoren über Giftigkeit und Resorbierbarkeit von Aluminiumverbindungen in Frage gestellt. Es sollte daher zunächst mittels einer möglichst zuverlässigen Methode der Aluminiumgehalt einiger Lebensmittel bestimmt werden. Beim Vergleich der gefundenen Werte mit denjenigen anderer Autoren wird sich ergeben, welche Zahlen der Literatur als richtig anzusehen sind.

An Hand zahlreicher Publikationen sollen die Fragen über Resorbierbarkeit, Ausscheidung und angeblich toxische Wirkung der Aluminiumverbindungen kurz diskutiert werden.

I. Bestimmungsmethoden

Allgemeine Übersicht

Zur Bestimmung des in pflanzlichen und tierischen Geweben natürlich vorkommenden Aluminiums wurden gravimetrische, spektrographische und kolorimetrische Verfahren angewandt.

Lehmann [1]) hat ein gravimetrisches Verfahren ausgearbeitet, bei welchem das Aluminium, nach Abtrennung der andern Metalle als Oxychinolat gefällt und als solches gewogen wird.

Bertrand und *Levy* [2])[3]) arbeiten nach einem andern Trennungsverfahren und bringen das Aluminium als Aluminiumphosphat zur Wägung.

Die gravimetrischen Methoden erfordern aber derart grosse Einwaagen, dass sie dadurch unhandlich und sehr zeitraubend werden. Ich habe sie nicht selbst verwendet, hingegen wurde versucht, den von *Bertrand* und *Levy* angegebenen Trennungsgang auf kolorimetrische Verfahren zu übertragen.

Die spektrographische Methode, die zur Spurenanalyse besonders geeignet ist, wurde von verschiedenen Forschern zur Aluminiumbestimmung angewandt. Die Resultate der einzelnen Autoren widersprechen sich jedoch zum Teil.

Mc. Collum, Rask und *Becker* [4]) (1928) haben zahlreiche pflanzliche und tierische Gewebe spektrographisch untersucht und darin keine Spur Aluminium gefunden. *Kahlenberg* und *Closs* [5]) haben nach einer ähnlichen Methode in allen Geweben Aluminium nachgewiesen. Bei der Nachprüfung haben *Mc. Collum* [6]) und Mitarbeiter gezeigt, dass *Kahlenberg* und *Closs* bei der Auswertung ihrer Spektrogramme 2 Calciumlinien mit Aluminiumlinien verwechselt hatten.

Bei spätern Untersuchungen (1931) haben *Dee Tourtellotte* und *Rask* [7]) bei Abänderung der Methode (Bogen- statt Funkenspektren) tatsächlich in allen untersuchten Produkten Aluminium gefunden. Aus den zitierten Arbeiten ist ersichtlich, dass die spektrographische Methode nicht ohne weiteres zuverlässige Resultate liefert. Die Intensität der Aluminiumlinien wird durch andere Elemente und vor allem durch unverbrannte Kohle stark beeinflusst.

Es wird beabsichtigt, im hiesigen Laboratorium in nächster Zeit spektrographische Aluminiumbestimmungen durchzuführen.

Ausser den eigentlichen kolorimetrischen Methoden wurde auch der bekannte Nachweis, der auf der Fluoreszenz-Reaktion von Aluminium mit dem Farbstoff Morin beruht, in Betracht gezogen. So charakteristisch dieser Nachweis auch ist, so lässt er sich doch nach meinen Erfahrungen nicht zur quantitativen Bestimmung benützen, weil die Intensität der Fluoreszenz nicht nur durch Nebenbestandteile stark beeinflusst wird, sondern auch sehr von dem Überschuss des Reagens abhängt.

Ein von *Meunier* [8]) vorgeschlagenes opakimetrisches Verfahren wurde nachgeprüft. Es beruht darauf, dass in salzsaurer Lösung vom pH-Wert = 1—2, Eisen und andere Schwermetalle mittels Kupferron gefällt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Durch Zusatz von Ammoniumacetat wird das pH auf 4—5 gebracht, worauf durch nochmaligen Zusatz von Kupferron das Aluminium in kolloidaler Form ausgeschieden wird.

Meunier misst die entstehende Trübung und gibt an, dass sie sich zur Bestimmung von Aluminium ausgezeichnet eignet. Unsere Versuche zeigten leider, dass dies nicht der Fall ist. Die Trübung fällt nicht immer in gleicher Korngrösse aus. Auch altern die Körner nicht immer in gleicher Weise. Sogar unter scheinbar denselben Bedingungen wurden an verschiedenen Tagen ganz verschiedene Eichkurven erhalten, so dass genaue Aluminiumbestimmungen in künstlichen Aschenmischungen nicht möglich waren. Die Kupferronfällung ist nun aber trotzdem ein ausgezeichnetes Mittel, um das Aluminium von den störenden Elementen zu trennen, um es nachher kolorimetrisch zu bestimmen.

Von den kolorimetrischen Methoden sind hauptsächlich drei hervorzuheben: Die Färbungen, welche Aluminium mit Alizarinsulforsäure, mit Aurin-

tricarbonsäure und mit Eriochromcyanin liefert. Alle drei Methoden arbeiten bei ganz bestimmten pH. Nebenbestandteile können bei allen Methoden stören.

Einige Vorversuche mit Eriochromcyanin und die sorgfältige Arbeit von *Richter* [9]), in der die Grundlagen der Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin studiert wurden, liessen diesen Farbstoff als den geeignetsten von allen Farbreagenzien erscheinen.

Die Reaktion ist sehr empfindlich. Da noch Mengen unter 1 γ Aluminium genau erfasst werden können, sollte es möglich sein, mit kleinen Substanzmengen auszukommen. Als die Methode auf Aschen von Lebensmitteln übertragen werden sollte, stellten sich unerwartete Schwierigkeiten ein. Bereits bei Modelllösungen mit «künstlicher Asche», das heisst mit Lösungen, welche die hauptsächlichsten Bestandteile der Pflanzenasche enthielten, resultierten viel zu niedrige Werte. Die Eriochromcyaninmethode liefert nur richtige Werte, wenn die übrigen Aschenbestandteile, vor allem Eisen und Phosphorsäure, möglichst vollständig abgetrennt werden. Ich versuchte den Trennungsgang, den Mme *Levy* [3]) in ihrer Dissertation beschreibt, hatte aber stets grosse Verluste an Aluminium, da offenbar die üblichen Trennungsmethoden der quantitativen Analyse bei sehr kleinen Aluminiummengen versagen. Solche von wenigen γ Aluminium lassen sich nicht quantitativ fällen, weil die entsprechenden Niederschläge, wie $AlPO_4$ und $Al(OH)_3$ merklich löslich sind.

Andererseits wird bei der Trennung mit Natronlauge das Aluminat-Ion teilweise an den entstehenden voluminösen Hydroxydniederschlägen von Fe, Mn und Ca adsorbiert.

Wie bereits angedeutet wurde, ist es schliesslich gelungen, das Aluminium nach der Vorschrift von *Meunier* mittels Kupferron quantitativ von allen übrigen Aschenbestandteilen zu trennen. Die Aluminium-Kupferron-Fällung wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform in geeigneter Weise in einem Platintiegel verdampft, der Rückstand geglüht und das Aluminiumoxyd mit Soda aufgeschlossen. Nach dem Lösen in Salzsäure lässt sich das Aluminium mit Eriochromcyanin genau bestimmen.

Nun muss noch eine grosse Schwierigkeit erwähnt werden, die sich bei der Aluminiumbestimmung in pflanzlichen und tierischen Aschen einstellt. Nach der alkalischen Veraschung gelingt es nicht immer, die Kohle restlos zu verbrennen und das Aluminium durch Salzsäure quantitativ in Lösung zu bringen. Oft bilden sich säureunlösliche oder sehr schwer lösliche Aluminiumverbindungen, welche der Lösung widerstehen. Unverbrannte Kohlenteilchen können beträchtliche Mengen Aluminium adsorbieren und dadurch Fehler verursachen. Diese Schwierigkeiten konnten schliesslich behoben werden, indem die Asche mit Soda und einer Spur Salpeter geschmolzen wurde.

Einige Autoren haben die organische Substanz durch nasse Verbrennung mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört. Bei diesem Aufschlussverfahren sind Aluminiumverluste ausgeschlossen. Andererseits kann aber durch die zur

Mineralisierung erforderliche, recht beträchtliche Säuremenge und durch chemischen Angriff des Glases Aluminium in die Lösung gelangen. Aus diesem Grunde wurde von der nassen Verbrennung abgesehen.

Es ist noch zu erwähnen, dass nur Reagenzien beim Analysengang verwendet werden dürfen, die von Aluminium befreit, oder die genau auf Aluminium geprüft worden sind, denn die meisten Reagenzien sind aluminiumhaltig. Es ist nach dem Gesagten klar, dass die Aluminiumbestimmung keine ganz einfache Sache ist und nur unter Berücksichtigung der genannten Vorsichtsmassregeln genaue Resultate geben kann. Diese sind aber auch tatsächlich zuverlässig, wie die Kontrollanalysen zeigen werden.

A. Messung der mit Morin erzeugten Fluoreszenz

Morin [1]) ist seit langem bekannt als sehr empfindliches Reagens zum Nachweis von Aluminium [10]). In verdünnter essigsaurer Lösung entsteht eine intensiv grün fluoreszierende Verbindung. Nach *Eegriwe* [11]) ist Morin das spezifischste von allen Farbstoffreagenzien auf Aluminium.

Ich habe einige orientierende Versuche unternommen, um zu prüfen, ob sich dieser Farbstoff zur quantitativen Bestimmung kleinster Aluminium-Mengen eigne.

Fluoreszenzen können mit dem *Pulfrich* Photometer und der mit einem einfachen Zusatzgerät versehenen Hanauer Analysenquarzlampe bequem und sehr genau gemessen werden. Durch ein Filter tritt nur UV-Licht in den Strahlengang des Phototmeters ein. In die eine Küvette bringt man die zu messende fluoreszierende Lösung, in die andere eine Lösung mit konstanter Fluoreszenz. Ich benutzte für meine Versuche eine verdünnte Fluorescëinlösung, die etwas stärker fluoreszierte als die zu messenden Versuchslösungen.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass die Fluoreszenz unter der Quarzlampe bedeutend stärker ausfällt, wenn zum Ansetzen der Reaktion eine viel geringere Menge Reagens benützt wird, als in den Vorschriften meistens angegeben wird. Durch Zusatz von Äthylalkohol wird die Fluoreszenz noch intensiver.

Eichkurven

Steigende Mengen Aluminium (0 bis 10 γ) wurden mit je 2 cm^3 Acetatpufferlösung vom pH = 3,8 und mit 0,5 cm^3 einer 25 mg prozentigen alkoholischen Morinlösung (125 γ Morin) versetzt und mit 96 %igem Alkohol auf 10 cm^3 verdünnt. Nach verschiedenen Zeiten wurde die Fluoreszenz mit dem Pulfrich Photometer gemessen.

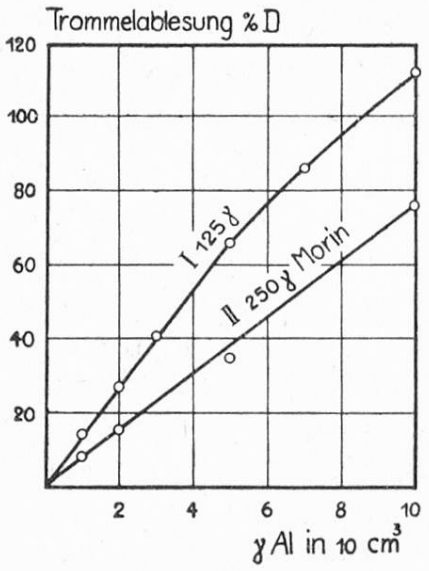


Fig. 1

Die Fluoreszenz der Lösung nimmt beim Stehen langsam zu. Wird eine Stunde nach dem Ansetzen der Reaktion gemessen, so erhält man gut reproduzierbare Werte. Die Intensität nimmt im Verlauf der nächsten Stunden nur unmerklich zu. Die so erhaltene Eichkurve I ist in Fig. 1 eingezeichnet. Sie verläuft von 0 bis 5 γ linear und biegt dann ab. Wahrscheinlich ist hier die zugesetzte Morinmenge nicht mehr ausreichend, um quantitativ mit dem Aluminium zu reagieren. In einer zweiten Serie wurde unter sonst gleichen Bedingungen, die Reagensmenge verdoppelt. Das Ergebnis war verblüffend: Die Kurve II verläuft zwar, wie zu erwarten war, von 0 bis 10 γ linear, jedoch viel flacher als Kurve I. Hieraus folgt, dass Lösungen mit gleichem Aluminiumgehalt viel schwächer fluoreszieren, wenn der Farbstoff in grossem Überschuss zugesetzt wird. Wahrscheinlich wird ein Teil des Fluoreszenzlichtes von den überschüssigen Farbstoffmolekeln absorbiert.

Die Methode, die für den qualitativen Aluminiumnachweis ausgezeichnete Dienste leistet, scheint aus diesem Grund für die quantitative Analyse wenig geeignet zu sein. Die Fluoreszenz wird übrigens auch durch Zusatz von Salzen, wie beispielsweise Natriumacetat beträchtlich vermindert. Stark störend wirken Phosphat-Ionen bereits in geringer Konzentration.

B. Nephelometrische Aluminiumbestimmung mit Kupferron nach Meunier

Eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Aluminium-Mengen in Vegetabilien hat *P. Meunier* [8]) beschrieben. Er benutzt eine sehr empfindliche Aluminium-Reaktion, die von *Pinkus* und *Martin* [12]) angegeben worden ist: Bildung eines kolloidalen Niederschlages durch Zugabe von Kupferron *) (Ammoniumsalz des Nitroso-phenylhydroxylamins) zu verdünnten Aluminiumlösungen. Im gleichen Jahr haben *de Brouckère* und *Belcke* [14]) ein Verfahren der opakimetri-

*) Die im Handel schwer erhältliche Verbindung kann nach der Vorschrift von *Slotta* und *Jakobi* [13]) in kurzer Zeit selbst hergestellt werden. Nitrobenzol wird mit Ammoniumsulfid zu Phenylhydroxylamin reduziert, dieses in Äther gelöst, durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses mit Äthylnitrit nitrosiert.

schen Bestimmung des Aluminiums beschrieben, das sich auf die Reaktion mit Kupferron gründet. Sie benutzten nur reine, verdünnte Aluminium-Lösungen, geben jedoch an, dass grosse Mengen Zn und Ni nicht stören.

Das Prinzip der Methode von *Meunier* ist folgendes: Die Pflanzenasche wird in einem Überschuss von HCl gelöst und die etwas verdünnte, ziemlich saure Lösung vom pH = 1—2 mit Kupferron versetzt. Bei diesem sauren pH werden Eisen, Kupfer, Titan und andere Schwermetalle durch Kupferron quantitativ gefällt, während Aluminium in Lösung bleibt. Der entstandene Kupferron-Niederschlag wird mit Chloroform ausgeschüttelt und abgetrennt. Die saure wässerige Phase wird nun mit Ammoniumacetat gepuffert (pH = 3—4) und wieder mit Kupferron versetzt. In diesem pH-Bereich wird das Aluminium in kolloidaler Form als Kupferronverbindung ausgeschieden. Man misst die Trübung der Lösung und liest den Aluminiumgehalt in einer Eichkurve ab. Die Konzentration an Phosphorsäure soll kleiner als 0,01 n- sein. Leider findet man in der Literatur keine Analysenwerte. *Meunier* gibt bloss an, dass die nach dieser Methode gefundenen Zahlen durch *Bertrand* und *Levy* [2]) auf gewichtsanalytischem Weg bestätigt wurden. 10 bis 60 γ Aluminium zu 1 g getrockneten Pflanzenteilen zugesetzt, wurden nach *Meunier* mit 5 % Genauigkeit wiedergefunden.

Eigene Versuche

Zunächst wurde versucht, nach den Angaben von *Meunier* eine Eichkurve aufzustellen.

In 50 cm^3-Messkölbchen wurden steigende Mengen von 0 bis 50 γ Aluminium in Form einer verdünnten Alaunlösung, die im cm^3 10 γ Aluminium enthielt, abpipettiert. Die Lösung wurde mit 3 cm^3 n-HCl und 5 cm^3 20%iger Ammoniumacetat-Lösung versetzt und mit Wasser auf zirka 40 cm^3 verdünnt. Nun wurden 0,5 cm^3 5%iger Kupferronlösung zugesetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und sofort gemischt. Nach 20, 30, 60, 120 und 180 Minuten wurde die Trübung mit dem *Pulfrich* Photometer gemessen. Die Messung erfolgte in einem Becherglas von 38 mm Durchmesser gegen das hellste Vergleichslicht Nr. 4 unter Benutzung des Grünfilters L 2.

Die Trübung nimmt in der ersten Zeit ziemlich rasch zu. Nach 3 bis 4 Stunden wird ein Maximum erreicht. Die Aluminium-Kupferron-Verbindung beginnt dann auszuflocken, und die Flüssigkeit hellt sich wieder auf. Die Messungen müssen daher alle genau nach der gleichen Zeit, beispielsweise 30 oder 60 Minuten nach dem Kupferronzusatz, durchgeführt werden.

Trägt man im rechtwinkligen Koordinatensystem die abgelesenen, der Trübung entsprechenden Extinktionswerte gegen den Logarithmus der Aluminium-Konzentration ein, so erhält man eine Kurve, die nahezu linear verläuft.

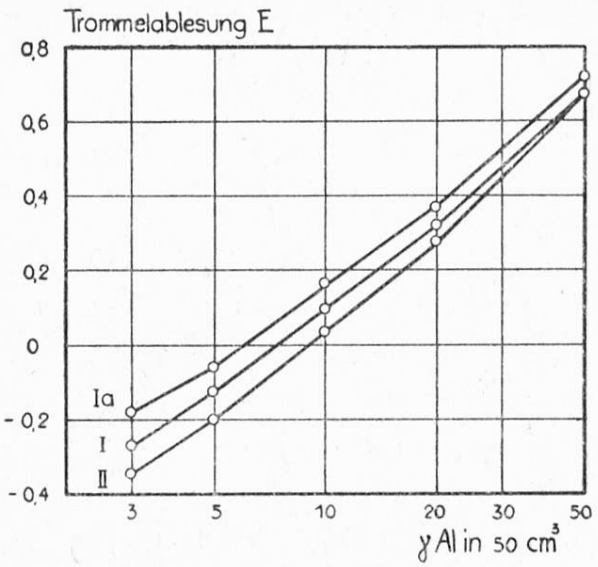


Fig. 2

Aus bisher nicht abgeklärten Gründen ist die Eichkurve nicht reproduzierbar. Bei Wiederholung der Versuche bei genau gleicher Temperatur und mit denselben Reagenzien verläuft sie jedes Mal etwas anders. Die Fig. 2 veranschaulicht diese Verhältnisse. Kurve I gibt die nach 30 Minuten gemessenen Werte wieder, Kurve I a die nach 60 Minuten gemessenen Werte der gleichen Lösungen. Kurve II wurde mit denselben Lösungen unter genau gleichen Bedingungen, nach 60 Minuten, aber an einem andern Tag, gefunden. Sie sollte mit Kurve I a identisch sein. Es ist mir bei zahlreichen Versuchen nie gelungen, reproduzierbare Eichkurven zu erhalten. Es scheint, dass die Korngrösse der Kolloidteilchen und damit die Trübung der Lösung von unkontrollierbaren Faktoren abhängt. Bei jeder Versuchsserie muss daher gleichzeitig eine Eichkurve aufgenommen werden, und es ist unsicher, ob sie den Verhältnissen des jeweiligen Versuchs genau entspricht.

Es ist nun durchaus möglich, dass auch die Elektrolytzusammensetzung einen Einfluss auf die Korngrösse hat. Es wurde beispielsweise beobachtet, dass aus Aschenlösungen die Aluminium-Kupferron-Verbindung früher ausflockte als aus den entsprechenden Kontrollversuchen mit gleichem Aluminiumgehalt, jedoch ohne andere Bestandteile. Nach *Meunier* soll Phosphat-Ion die Bildung der Kupferronverbindung etwas verzögern. Da aber bei der Analyse je nach der Natur und Menge des verwendeten Untersuchungsmaterials verschiedene Ionen und in wechselnder Konzentration vorliegen, könnten dadurch die Resultate in unkontrollierbarer Weise gefälscht werden.

Zur Kontrolle dieser und der nachfolgenden Methoden wurde eine «künstliche Asche» d. h. eine Salzmischung von der ungefähren Zusammensetzung einer Pflanzenasche bereitet:

Salz-Mischung			Prozentuale Zusammensetzung		
K_2CO_3	=	65,8 g	K_2O	=	44,5 %
Na_2CO_3	=	6,7 g	Na_2O	=	3,4 %
$CaCO_3$	=	7,5 g	CaO	=	3,6 %
$MgCO_3$	=	7,7 g	MgO	=	3,2 %
$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	=	7,3 g	Fe_2O_3	=	1,0 %
KH_2PO_4	=	6,9 g	P_2O_5	=	9,0 %

Zu je 0,050 g dieser «künstlichen Asche», gelöst in 6 cm³ n-HCl wurden bekannte Mengen Aluminium zugesetzt und mit Wasser auf zirka 30 cm³ verdünnt. In der sauren Lösung wurde zunächst das Eisen beim pH = 1—2 vorschriftsgemäss mit Kupferron gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Zur Entfernung der letzten Reste Chloroform wurde die wässerige Schicht auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde sie mit 5 cm³ 20 %iger Ammoniumacetatlösung und 0,5 cm³ 0,5 %iger Kupferronlösung versetzt, auf 50 cm³ verdünnt und die Färbung nach 60 Minuten gemessen. Es wurden folgende etwas zu niedrige Werte (in γ) gefunden:

Zugesetztes Aluminium	5	10	30
in 0,05 g Asche vorhanden	2,4	2,4	2,4
Summe	7,4	12,4	32,4
gefunden	5,6	10,3	25,7

In getrockneten Blättern von Kohl fand ich nach der nephelometrischen Methode gegenüber der später beschriebenen, sicher zuverlässigeren kolorimetrischen Methode zu hohe Werte.

Einwaage	gef. γ Al.	mg/kg Trockensubst.
0,0880 g	28,8	327
0,2016 g	63,8	317

Nach der kolorimetrischen Methode wurden die Werte 235, 261 und 263 mg/kg gefunden.

Nach meinen Versuchsergebnissen scheint die nephelometrische Methode von *Meunier* nicht sehr zuverlässig zu sein. Sie mag gute Dienste leisten, wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit den ungefähren Aluminiumgehalt zu bestimmen.

C. Versuche mit Eriochromcyanin

1. Grundlagen der Eriochromcyaninmethode

Eriochromcyanin ist zuerst von *Eegrive*[11]) zum qualitativen Aluminium-Nachweis vorgeschlagen worden. In schwach essigsaurer Lösung bildet Aluminium mit diesem Farbstoff einen intensiv rot gefärbten, wasserlöslichen Farblack.

Alten, Weiland und *Knippenberg*[15]) haben auf Grund dieser Reaktion eine kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Aluminium-Mengen von 5 bis 100 γ ausgearbeitet.

Millner [16]) hat in einer theoretischen Arbeit die Bedingungen und die stöchiometrischen Verhältnisse der Aluminium-Farblackbildung mit Eriochromcyanin studiert. Er kommt zum Schluss, dass beim pH-Wert = 5,4, eine Molekel Aluminium mit 3 Farbstoffmolekeln reagiert. *Millner* und *Kúnos* geben eine genaue Arbeitsvorschrift zur kolorimetrischen Aluminium-Bestimmung in reinen $AlCl_3$-Lösungen für Mengen von 1—15 γ Aluminium. Nach ihren Versuchen sind ein pH-Wert = 5,4 der Versuchslösung und eine gealterte Eriochromcyaninlösungen am besten geeignet.

Die Bildung des Farblacks mit Eriochromcyanin wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst. Sie ist abhängig vom pH, von der Salzkonzentration und der Art der fremden Ionen in der Versuchslösung. Je nachdem, ob man frische oder gealterte Farblösung verwendet, werden verschiedene Werte erhalten.

Richter [9]) hat diesen Fragenkomplex durch eine gründliche und umfassende experimentelle Arbeit abgeklärt. Die wichtigsten Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefasst werden:

1. Einfluss des pH

a) In annähernd neutraler Lösung vom pH = 5,4, ist die Intensität des Aluminium-Farblacks grösser als in mehr sauerem pH-Bereich. Die Eigenfarbe der Eriochromcyanin-Molekeln ist beim pH = 5,4 schwach gelb-orange. Die Lichtabsorption einer verdünnten aluminiumfreien Lösung ist bei 5300 Å gering, während der Farblack in diesem Gebiet stark absorbiert.

b) In sauerem Milieu, bei pH = 3,8, ist die Intensität des Farblacks etwas geringer als in annähernd neutraler Lösung. Die Eigenfarbe der reinen Farbstoff-Lösung ist jedoch intensiv karminrot. Da die überschüssigen Farbstoff-Molekeln bei 5300 Å ziemlich stark absorbieren, wird das Gesichtsfeld bei der Messung im *Pulfrich*-Photometer stark verdunkelt. Nach *Richter* sind die Messungen nur möglich bei Verwendung der besonders lichtstarken HQE-Birne. Die zur Apparatur ursprünglich gelieferte alte Hagephotlampe erwies sich als zu lichtschwach. Ich habe versucht, die Farbstoffmenge in der Lösung zu vermindern, um auf diese Weise hellere Lösungen zu erhalten. Es zeigte sich aber, dass sich dabei die unter 3 beschriebenen Salzfehler viel stärker bemerkbar machten und die Reproduzierbarkeit der Werte verschlechtert wurde. Bei meinen Versuchen habe ich zum Photometrieren dieser dunklen Lösung das helle Grünfilter L 2 benützt und auf diese Weise auch mit der Hagephotlampe brauchbare Werte erhalten.

Die meisten Forscher haben vorgezogen, mit mehr neutralen Lösungen von pH = 5,4 bis 6,0 zu arbeiten, weil diese Lösung nicht zu stark durch den überschüssigen Farbstoff angefärbt werden und sich gut photometrieren lassen. Nach *Richter* hat aber diese Arbeitsweise grosse Nachteile, infolge der Alterung der Eriochromcyaninlösung.

2. Alterung der Eriochromcyaninlösung

Frische Eriochromcyaninlösung ist rot gefärbt. Beim Stehen altert die Lösung, und die Farbe wechselt allmählich in ein helles Gelborange. Nach *Richter* sind die beim pH = 5,4 erhaltenen Werte in der Regel nur gut reproduzierbar, wenn ganz frische Farbstofflösung verwendet wird. Mit gealterter Farbstofflösung wird das Maximum der Färbung erst viel später, nach zirka 18 Stunden, erreicht, und der Farblack ist nicht beständig. Nach 3 Tagen nimmt die Extinktion wieder ab. Beim pH = 3,8 ist dagegen der Farblack beständig, und die Exinktionswerte der Lösungen bleiben während mehreren Wochen konstant. *Richter* arbeitet daher bei diesem pH-Wert. Durch Aufkochen der Versuchslösung stellt sich das Maximum der Färbung viel rascher ein, so dass die Messungen schon nach 1 Stunde ausgeführt werden können.

Durch einen einfachen Kunstgriff ist es mir gelungen, die Alterung der Eriochromcyaninlösung zu verhindern. Durch schwaches Ansäuern der frischen Farblösung mit Salzsäure wird die rote Farbe etwas vertieft, und die Lösung bleibt während Wochen unverändert. Bei Verwendung angesäuerter Farblösungen, gleichgültig ob frisch oder mehrere Wochen alt, werden auch bei pH = 5,4 mit Aluminium Färbungen erhalten, die über eine Woche absolut konstant bleiben. Das Arbeiten bei pH = 5,4 ist aber nach den unter Punkt 1 geschilderten Gründen angenehmer und genauer.

3. Der Salzfehler

Richter hat auch den störenden Einfluss von Neutralsalzen untersucht. Die Intensität des Farblacks ist am grössten, wenn ausser der Pufferlösung keine Salze in der Reaktionslösung vorhanden sind. Mit zunehmender Salzkonzentration nimmt die Intensität der Färbung ab. Die verschiedenen Ionen wirken jedoch nicht gleich stark. Am wenigsten wird die Färbung durch NaCl beeinflusst. Bedeutend stärker stört KCl. Als allgemeine Regel gilt, dass einwertige Ionen relativ wenig stören, während zweiwertige, wie Ca, Mg und vor allem SO_4'' die Extinktion beträchtlich erniedrigen. Diese Verhältnisse kommen am deutlichsten zum Ausdruck durch eine Versuchsreihe von *Richter*.

Es wurde diejenige Salzkonzentration bestimmt, die bei 150 γ Aluminium in 100 cm^3 Lösung eine Erniedrigung der Extinktion um 0,005 bedingt, d. h. einen Fehler verursacht, der eben noch vernachlässigt werden kann. *Richter* fand für verschiedene Salze folgende Werte:

NaCl	=	500	mg in 100 cm^3 (noch zulässig)
NH_4Cl	=	250	
KCl	=	56	
Na_2SO_4	=	21	
$(NH_4)_2SO_4$	=	26	
$MgCl_2$	=	36	
$MgSO_4$	=	19	

Nach *Eegriwe* [11]) soll Phosphat-Ion die Reaktion ganz oder teilweise verhindern. *Richter* hat gefunden, dass nach seiner Vorschrift und bei pH = 3,8 PO_4'''-Mengen bis zur fünffach äquivalenten Aluminium-Menge nicht stören. Auch bedeutend grössere Mengen haben nach *Richter* keinen Einfluss, solange sie nicht als «Salzfehler» die Reaktion im üblichen Sinne beeinträchtigen.

Eigene Versuche haben ergeben, dass grössere PO_4'''-Mengen tatsächlich beträchtliche Salzfehler verursachen. Diese werden noch bedeutend verstärkt bei gleichzeitiger Anwesenheit von NaCl. Die Verhältnisse sind jedoch unübersichtlich und schlecht reproduzierbar. Da bei der Analyse von Pflanzenaschen Phosphat-Ionen stets und in wechselnder Konzentration vorliegen, ist eine genaue Aluminium-Bestimmung mittels Eriochromcyanin ohne vorherige Entfernung der Phosphorsäure überhaupt nicht möglich.

4. Maskierung störender Elemente mittels Thioglykolsäure

Wie bereits von *Eegrive* angeführt, ist das Eriochromcyanin keineswegs als absolut spezifisches Reagens für Aluminium anzusehen. Eine Reihe anderer Metalle, wie Fe, Mn, Cr, V, geben mit Eriochromcyanin ganz ähnliche rot- oder blauviolette Färbungen wie Aluminium. Sie müssen daher vor der Aluminiumbestimmung entfernt oder sonstwie unschädlich gemacht werden. *Richter* hat in der Thioglykolsäure ($HS\text{-}CH_2\text{-}COOH$) ein Reagens gefunden, das die Maskierung von Fe und Mn einwandfrei gestattet. Er hat experimentell gezeigt, dass Fe'' und Mn'' nicht mit Eriochromcyanin reagieren, wohl aber die höheren Oxydationsstufen Fe''' und Mn'''. Durch Zugabe eines Tropfens Thioglykolsäure zur schwach sauren Lösung werden Fe''' und Mn''' reduziert und können auch in der gepufferten Reaktionsmischung durch Luftsauerstoff nicht oxydiert werden, solange freie Thioglykolsäure anwesend ist. Cr''', Ni'' und Vanadin lassen sich durch Thioglykolsäure nicht maskieren. Sie müssen deshalb vor der Aluminium-Bestimmung entfernt werden.

II. Abtrennung des Aluminiums nach der Methode von Bertrand und Levy

Aus den theoretischen Erörterungen folgt, dass das Aluminium mit Eriochromcyanin nur dann bestimmt werden kann, wenn es von den übrigen Elementen getrennt wurde. Ferner muss die Konzentration an fremden Ionen in allen Kontroll- und Versuchslösungen konstant gehalten werden, weil sich sonst die «Salzfehler» störend bemerkbar machen.

Zunächst wurde versucht, nach der Vorschrift von *Levy* [2]) [3]) das Aluminium durch Fällung als $AlPO_4$ von den anderen Elementen zu trennen, dieses wieder in Säure zu lösen und dann mit Eriochromcyanin kolorimetrisch zu bestimmen. Zur Trennung des Eisens vom Aluminium versetzte *Levy* die Lösung mit Ammoniumsulfit, wodurch das Fe'''-Ion zu Fe'' reduziert wird und bei der Phos-

phatfällung in Lösung bleibt. Ich habe vorgezogen, das Eisen gemeinsam mit dem Aluminium als Phosphat zu fällen. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und das Eisen, nach Überführung in Eisenrhodanid, mit Äther extrahiert. Das Verfahren stammt von *Henriot* [18]) und ist von *Underhill* und *Petermann* [19]) beim kolorimetrischen Arbeiten nach der Alizarinmethode angewendet worden. Aus der eisenfreien Lösung wurde dann das Aluminium gemeinsam mit einer bekannten Menge Calcium als Phosphat abgeschieden, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Aluminium mit Eriochromcyanin kolorimetrisch bestimmt. Die Arbeitsweise war folgende:

1. Je 0,100 g künstliche Asche wurden im Reagensglas in 6 cm^3 n-HCl gelöst und bekannte Mengen Aluminium in Form einer verdünnten Alaunlösung zugesetzt (1 cm^3 = 10 γ Aluminium).

2. *Fällung von Ca, Fe, Al als Phosphate.* Nach Zusatz von 1 cm^3 10 %iger $NH_4H_2PO_4$-Lösung und 2 cm^3 10 %iger NH_4Cl-Lösung wurde in der Hitze tropfenweise 10 %iges Ammoniak zugegeben, bis keine weitere Fällung mehr entstand.

3. *Lösen des Calciumphosphats.* Nach dem Erkalten wurde unter beständigem Schütteln tropfenweise 10 %ige Essigsäure zugesetzt, bis der nächste Tropfen keine weitere Aufhellung der trüben Flüssigkeit mehr mit sich brachte. Der schleimige Niederschlag wurde auszentrifugiert, die überstehende Lösung abgegossen und der Rückstand zweimal mit sehr verdünnter Essigsäure gewaschen.

4. *Entfernung des Eisens.* Der Niederschlag wurde in 0,1 cm^3 HCl 1 : 1 gelöst, mit Wasser auf 0,5 bis 1 cm^3 verdünnt, eine Messerspitze voll Ammoniumrhodanid zugesetzt und mit 5 cm^3 Äther kräftig geschüttelt. Die intensiv rot gefärbte ätherische Schicht wurde abgesaugt. Die wässerige Lösung wurde erneut mit etwas Ammonrhodanid und HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das Eisen ist erst quantitativ entfernt, wenn weder nach Zusatz von Ammonrhodanid noch auf Zusatz von HCl rotes Eisenrhodanid in den Äther übergeht.

5. *Fällung des Aluminiums.* Kleinste Mengen Aluminium fallen als $AlPO_4$ nicht aus, da dieses kolloidal in Lösung bleibt. Aus diesem Grund wurde das Aluminium gemeinsam mit einer kleinen, genau bekannten Menge Ca gefällt.

Die eisenfreie Lösung wurde schwach erwärmt, um den Äther zu verjagen, dann mit 0,50 cm^3 0,1 n- $CaCl_2$-Lösung (= 1,0 mg Ca), 1 cm^3 10%iger NH_4Cl- und 0,5 cm^3 10 %iger $NH_4H_2PO_4$-Lösung versetzt. Unter Umschütteln wurde verdünntes Ammoniak zugetropft, bis keine weitere Fällung mehr entstand. Dann wurde kurz aufgekocht und nach dem Erkalten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde abgegossen und der Niederschlag zweimal mit Wasser gewaschen, dem eine Spur Ammoniak und $NH_4H_2PO_4$ zugesetzt worden war.

6. *Farbreaktion.* Der Niederschlag von Ca- und Al-Phosphat wurde in 0,2 cm^3 n-HCl gelöst, mit 4 cm^3 Acetatpufferlösung vom pH = 3,8, (6,449 g

Natriumacetat und 10,45 cm^3 Eisessig im Liter gelöst) und 0,1 cm^3 n-NaOH versetzt. Nach Zusatz von 1,5 cm^3 0,10 %iger Eriochromcyaninlösung (1500 γ) wurde mit Wasser auf 10,0 cm^3 verdünnt, die Lösung kurz aufgekocht und mehrere Stunden stehen gelassen. Im *Pulfrich*-Photometer wurde die Extinktion bei einer Schichtdicke von 1 cm unter Benutzung des hellgrünen Filters L 2 gemessen. Der Aluminiumgehalt wurde in Fig. 3 aus der Eichkurve III abgelesen, die unter entsprechenden Bedingungen erhalten worden war.

Eichkurven. Durch die Anwesenheit von $Ca^{\cdot\cdot}$ und PO_4'''-Ionen wird die Intensität des Aluminium-Farblacks etwas verringert. Deshalb wurde den Vergleichslösungen für die Eichkurve die gleiche Menge $Ca_3(PO_4)_2$ zugesetzt wie beim Hauptversuch.

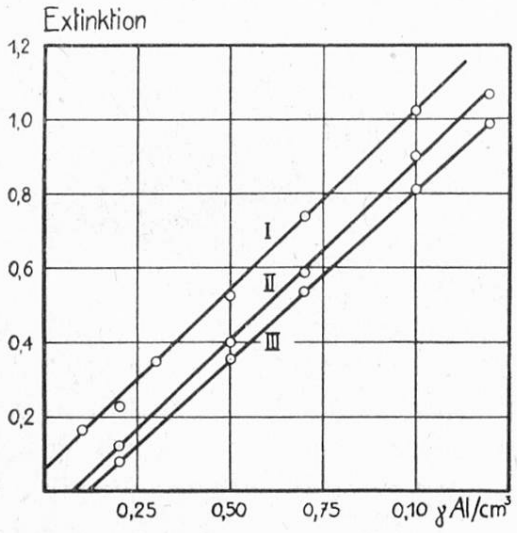


Fig. 3

Kurve I in Fig. 3 wurde mit reiner Aluminium-Lösung bei Abwesenheit von $Ca^{\cdot\cdot}$ und PO_4'''-Ionen erhalten. Die Konzentration an Farbstoff- und Pufferlösung war gleich wie in allen andern Versuchen.

Kurve II wurde erhalten bei Anwesenheit der gleichen Menge $Ca_3(PO_4)_2$ wie im Hauptversuch. 0,50 cm^3 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung wurden wie unter Punkt 2 beschrieben mit $NH_4H_2PO_4$, NH_4Cl und Ammoniak versetzt, der Calciumphosphat-Niederschlag abzentrifugiert, ausgewaschen und in HCl gelöst. Nun wurden bekannte Mengen Aluminium zugesetzt, die Lösung mit Puffer und Farbstoff versetzt und nach Punkt 6 photometriert.

Kurve III wurde in analoger Weise erhalten. Hier wurde aber die bekannte Aluminiummenge vor der Phosphatfällung direkt zur $CaCl_2$-Lösung zugesetzt und mitgefällt. Die Kurve liegt etwas tiefer als Kurve II. Bei der Phosphatfällung und dem anschliessenden Auswaschen des Niederschlags sind geringe Mengen Aluminium (0,3—0,5 γ) infolge der Löslichkeit des $AlPO_4$ verloren gegangen. Die Kurve III wurde schliesslich als Eichkurve für die nach obiger Methode erhaltenen Werte benutzt.

Kleine Aluminium-Mengen, der künstlichen Aschenmischung zugesetzt, wurden nach dem beschriebenen Trennungsgang nie quantitativ wieder gefunden. Vermutlich ist das Aluminium bei der Abtrennung des Calciums (Punkt 3) verloren gegangen, da das Aluminiumphosphat in verdünnter Essigsäure nicht absolut unlöslich ist. Bei der Berechnung der Aluminium-Verluste muss auch der Aluminium-Gehalt der verwendeten künstlichen Asche berücksichtigt werden. Dieser beträgt nach spätern Untersuchungen in 0,100 g = 4,9 γ Aluminium. Es ergibt sich nun folgende Bilanz:

Zugesetzt γ Aluminium	5	5	7	7	10	20	50
In 0,100 g Asche vorhanden	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Total	9,9	9,9	11,9	11,9	14,9	24,9	54,9
Gefunden	2,1	1,9	3,0	4,2	7,9	13,8	43,0
Verlust	7,8	8,0	8,9	7,7	7,0	11,1	11,9

Der Aluminiumverlust ist bei allen Versuchen ziemlich konstant. Er schwankt zwischen 7,0 und 11,9 γ. Im Mittel beträgt er 8,9 γ Aluminium. Dieser Fehler wirkt sich natürlich bei sehr kleinen Aluminiumgehalten viel stärker aus als bei grösseren. *Levy* hat nach dieser Trennungsmethode in Modellversuchen bei Aluminiummengen von 2—40 mg sehr gute Werte erhalten. Bei diesen hohen Gehalten werden selbstverständlich die Resultate durch Aluminiumverluste von einigen γ nicht merklich beeinflusst.

Die von *Levy* ausgearbeitete Trennungsmethode scheint nach obigen Versuchen für die quantitative Bestimmung sehr kleiner Aluminiummengen nicht geeignet zu sein. Sie wurde daher wieder verlassen.

III. Abtrennung des Aluminiums mittels Kupferron

Das Aluminium wurde genau nach der Vorschrift von *Meunier* [8]) mit Kupferron ausgeschieden und durch Extraktion mit Chloroform von den übrigen Elementen getrennt. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin muss aber die organische Verbindung wieder zersetzt werden. Der Versuch, die im Chloroform gelöste Aluminium-Kupferron-Verbindung durch starke Salzsäure zu zersetzen und das Aluminium auszuschütteln, führte nicht zum Ziel.

Die Chloroformlösung wurde nun in einem Platintiegel aufgefangen und das Chloroform verdampft. Die nasse Verbrennung der organischen Substanz des Rückstandes mit oxydierenden Säuren befriedigte nicht. Mischungen von Salpetersäure und Schwefelsäure oxydierten sehr langsam und unvollständig. Am besten geeignet war Perchlorsäure, doch bildeten sich gelegentlich aus dem Nitrosophenylhydroxylamin sehr schwer verbrennbare Nitroverbindungen. Diese beeinträchtigen zwar die Bildung des Aluminium-Farblacks nicht, doch scheiden sie sich beim Verdünnen der Lösung als Trübung aus und verunmöglichen dadurch eine genaue Messung mit dem *Pulfrich*-Photometer.

Am einfachsten ist es, die organische Substanz im Platintiegel durch schwaches Glühen zu verbrennen. Das zurückbleibende Aluminiumoxyd ist jedoch in Säure unlöslich und muss durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen werden.

Die schliesslich ausgearbeitete Methode soll hier genau beschrieben werden. Anschliessend werden einige Kontrollversuche mitgeteilt, die die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode beweisen.

IV. Methodik

Prinzip

1. Veraschung. Das Untersuchungsmaterial wird in einer Platinschale verascht. Bei schwer verbrennbaren Substanzen wird die Asche mit einer Soda-Salpetermischung geschmolzen.

2. Entfernung des Eisens und anderer Schwermetalle. Die in Salzsäure gelöste Asche wird mit Kupferron versetzt. Dabei fallen Eisen und andere Schwermetalle als Kupferron-Verbindungen aus und werden mit Chloroform ausgeschüttelt, während das Aluminium in Lösung bleibt.

3. Fällung des Aluminiums. Die vom Eisen und andern Schwermetallen befreite salzsaure Lösung wird mit Ammoniumacetat gepuffert. Auf erneuten Kupferronzusatz wird das Aluminium ausgeschieden.

4. Überführen der Aluminium-Kupferronverbindung in Al_2O_3. Die Aluminium-Kupferronverbindung wird mit Chloroform extrahiert, das Chloroform in geeigneter Weise in einem Platintiegel verdampft. Nach dem Glühen des Rückstandes hinterbleibt das Aluminium als Al_2O_3.

5. Aufschluss. Das Al_2O_3 wird durch Schmelzen mit einer gewogenen Menge Natriumkarbonat aufgeschlossen.

6. Farbreaktion. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit einer gemessenen Menge n-HCl angesäuert und die Kohlensäure durch Erwärmen ausgetrieben. Nach einem Zusatz von Thioglykolsäure, zur Maskierung event. vorhandener Spuren Eisen, wird mit reinster NaOH neutralisiert, dann Pufferlösung (pH = 5,4) und Farbstofflösung zugesetzt, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und am nächsten Tag photometriert.

Reagenzien

Es sind nur reinste, möglichst aluminiumfreie Reagenzien zu verwenden.

Natriumkarbonat, reinst. (Vor der Verwendung durch Erhitzen in der Platinschale zu entwässern.)

0,2 n-NaOH. Aus reinstem Natriumhydroxyd (e Natrio) zu bereiten. Die Lauge darf nur in paraffinierter Flasche aufbewahrt werden, weil sie aus dem Glas Aluminium aufnimmt.

Ammoniumacetatlösung 20 %ig. Das Ammoniumacetat des Handels enthält in der Regel beträchtliche Mengen Aluminium und Eisen. Es wird durch Destillation gereinigt. Man bringt das Salz in einen Destillierkolben und erhitzt vorsichtig, bis alles geschmolzen ist. Nun wird stärker, bis zum schwachen Sieden erhitzt. Es genügt ein Luftkühler. Die Vorlage wird mit Wasser gekühlt. Das destillierte Salz ist vollständig frei von Aluminium und Schwermetallen.

Kupferronlösung 5 %ig. 5 g Kupferron (Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins) werden in 95 cm^3 kaltem Wasser gelöst und die Lösung filtriert. In brauner Flasche aufbewahrt ist die Lösung haltbar.

Acetatpufferlösung pH = 5,4. 1 l der wässerigen Lösung enthält: 23,25 g Natriumacetat und 1,7 cm^3 Eisessig.

Eriochromcyaninlösung. 0,100 g Eriochromcyanin R (Geigy) werden in Wasser gelöst, mit 0,4 cm^3 n-HCl angesäuert und auf 100 cm^3 verdünnt.

Thioglykolsäure, frisch bereitete 1 %ige wässerige Lösung von Thioglykolsäure.

Arbeitsvorschrift

1. Veraschung. Je nach dem zu erwartenden Aluminiumgehalt werden wechselnde Mengen (0,05 bis 2 g) des getrockneten Untersuchungsmaterials abgewogen. Die Aluminiummenge sollte nicht weniger als 5 γ und nicht mehr als 65 γ betragen. Je nach der Natur des Untersuchungsmaterials wird beim Veraschen etwas verschieden vorgegangen.

a) Substanzen mit alkalischer Asche, die leicht verbrennen, wie Blätter und Stengel, werden in einer Platinschale über freier Flamme bei möglichst tiefer Temperatur (Rotglut) verascht. Die Asche wird mit zirka 5 cm^3 Wasser befeuchtet, das Wasser auf dem Wasserbad verdampft und nochmals vorsichtig geglüht. Dabei verbrennt die noch übrig gebliebene Kohle meist vollständig. Andernfalls wird nochmals mit Wasser ausgezogen. Die so gewonnene Asche wird direkt nach Ziffer 2 in HCl gelöst und weiter verarbeitet.

b) Schwerer verbrennbare Stoffe mit alkalischer Asche, wie Obst oder Kartoffeln. Die Substanz wird in einer Platinschale so weit als möglich verbrannt. Die Kohle wird mit warmem Wasser ausgezogen und durch ein Wattebäuschchen filtriert. Der unlösliche Rückstand wird in die Platinschale zurückgebracht und nach dem Trocknen weiter verbrannt. Eventuell wird der Rückstand nochmals mit Wasser ausgezogen, jedoch nicht filtriert, getrocknet und wieder geglüht. Wenn nur noch wenig unverbrannte Kohle vorhanden ist, kann der Rückstand weiter verarbeitet werden (Aufschluss nach d).

c) Substanzen mit saurer Asche werden mit Zusatz von Natronlauge verascht. Die getrocknete Substanz wird in einer Platinschale mit 5—10 cm^3 Alkohol übergossen und mit einer genügenden Menge reinster NaOH versetzt. Für 1 g Trockensubstanz genügen 2 cm^3 0,2 n- NaOH. Nun wird der Alkohol auf dem Wasserbad verdampft und der völlig trockene Rückstand über kleiner Flamme verbrannt. Die verbleibende Kohle wird in gewohnter Weise mit Wasser ausgezogen und nach dem Trocknen weiter verbrannt. Die letzten Reste Kohle verbrennen nur selten vollständig. Die gesamte Asche wird daher aufgeschlossen.

d) Aufschluss der Asche. Die nach b oder c erhaltene Asche wird mittels einer Gummifahne und ein wenig Wasser quantitativ in eine kleine Platinschale oder in einen Platintiegel gespült. Die grosse Platinschale, in welcher die Substanz verascht wurde, wird mit 2—3 Tropfen HNO_3 1 : 1 und wenig Wasser nachgespült, um die letzten Reste ungelöster Asche zu entfernen. Die Flüssigkeit im Platintiegel wird auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand, der die gesamte Asche und wenig Nitrat, vom HNO_3-Zusatz herrührend, enthält, wird im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Der trockene Rückstand wird mit 0,20 g reinstem Na_2CO_3 versetzt und über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Zunächst verglimmen die letzten Reste Kohle, dann beginnt die Asche zu schmelzen und schwach zu schäumen, infolge Sauerstoffentwicklung

des Salpeters. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, wird noch kurze Zeit kräftig geglüht, bis eine klare Schmelze erhalten wird. Ein allfälliger Aluminium-Gehalt, der zum Aufschluss verwendeten Soda, ist später vom Resultat abzuziehen.

2. *Abtrennung des Eisens und anderer Schwermetallen.* Die nach a erhaltene Asche oder die Soda-Salpeterschmelze wird nach dem Erkalten mit etwas Wasser und je nach Alkaligehalt mit 6—10 cm^3 n-HCl versetzt. Um die Kohlensäure vollständig zu vertreiben, wird die Lösung auf dem Wasserbad auf zirka 10 cm^3 eingeengt. Man erhält meist eine vollständig klare, durch Fe gelb gefärbte Lösung, die stark sauer reagieren soll (pH = 1). Diese wird in einen 50 cm^3 Scheidetrichter gespült und mit Wasser auf 15—20 cm^3 verdünnt. Unter Umschwenken gibt man tropfenweise Kupferronlösung zu, bis keine weitere Trübung mehr entsteht. 0,5—1 cm^3 genügen in den meisten Fällen. Man lässt einige Minuten stehen und schüttelt dann die entstandene Fällung oder Trübung zweimal mit je 5 cm^3 Chloroform aus.

3. *Fällung des Aluminiums.* Die von den Schwermetallen befreite, salzsaure Lösung wird mit 5 cm^3 Ammoniumacetatlösung versetzt. Die gepufferte Lösung soll nur noch ganz schwach sauer reagieren pH = 4—5. Nun werden 0,5 cm^3 Kupferronlösung zugegeben und umgeschwenkt. Das Aluminium wird als schwerlösliche Kupferronverbindung in Form einer mehr oder weniger starken Trübung ausgeschieden. Grössere Mengen (50 γ) verursachen sofort eine starke Trübung; bei kleinen Mengen von 5—10 γ erscheint die Trübung erst nach einigen Minuten. Damit sich die Aluminium-Kupferron-Verbindung quantitativ bildet, lässt man die Reaktionsmischung 20—30 Minuten stehen.

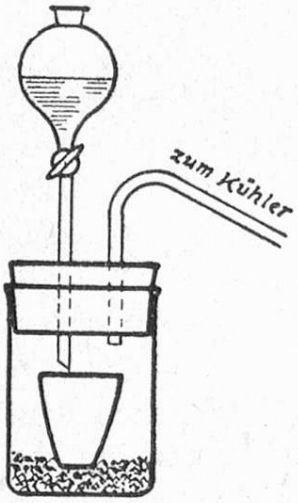


Fig. 4

4. Überführen der Aluminium-Kupferron-Verbindung in Al_2O_3. Die Reaktionsmischung wird 2—3 Mal mit je 5 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird in einen Platintiegel gebracht, und das Chloroform verdampft. Um Siedeverzüge und Überschäumen der Flüssigkeit zu vermeiden, benützt man die in Fig. 4 abgebildete Apparatur.

Der Tiegel wird in ein dickwandiges Becherglas gestellt, auf dessen Boden sich eine zirka 5 mm dicke Schicht aus Quarzsand befindet. Das Becherglas wird auf einem Drahtnetz schwach erhitzt, dann lässt man durch den Tropftrichter die Chloroformlösung langsam zutropfen. Die Tropfenzahl wird so reguliert, dass sich auf dem Boden des Tiegels stets nur eine dünne Flüssigkeitsschicht befindet. Auf diese Weise kann die Kupferronverbindung ohne Verluste in den Platintiegel gebracht werden. Wenn alles Chloroform verdampft ist, wird der Tiegel herausgenommen und vorsichtig über freier Flamme erhitzt.

Es entweichen zunächst gelb-grüne Dämpfe von überschüssigem Nitroso-phenylhydroxylamin. Der Rückstand wird schwach geglüht, wobei alle organische Substanz verbrennt und das Aluminium als Al_2O_3 zurückbleibt.

5. Aufschluss. Das Al_2O_3 wird durch Schmelzen mit einer gewogenen Menge reinstem, wasserfreiem Na_2CO_3 aufgeschlossen. Die zur Schmelze verwendete Menge Soda richtet sich nach dem Aluminiumgehalt. Für kleine Aluminiummengen (unter 7 γ) verwendet man 0,100 g Na_2CO_3 und erhält schliesslich 10 cm^3 Endlösung für die kolorimetrische Messung. Bei etwas grösseren Aluminiummengen (7—20 γ) schliesst man mit 0,200 g Soda auf und bereitet 20 cm^3 Endlösung. Bei noch grösseren Gehalten verwendet man 0,500 g Soda und erhält schliesslich 50 cm^3 Endlösung. Man braucht sich jedoch nicht streng an diese Aluminium-Konzentrationen zu halten, da die kolorimetrische Messung innerhalb ziemlich weiter Grenzen möglich ist. Es werden richtige Resultate erzielt, wenn im cm^3 der Endlösung 0,1—1,2 γ Aluminium enthalten sind.

Beim Aufschliesen ist durch Neigen und Drehen des Tiegels dafür zu sorgen, dass die Schmelze die ganze Tiegelwand bis zirka 1 cm unter den Rand benetzt.

6. Farbreaktion. Alle angegebenen Reagensmengen beziehen sich auf 100 mg Na_2CO_3 entsprechend 10 cm^3 Endlösung. Wurden zum Aufschluss 200 oder 500 mg Na_2CO_3 verwendet, sind überall die doppelten oder fünffachen Mengen zuzusetzen.

Die erkaltete Schmelze wird mit 1—2 cm^3 Wasser und 2,0 cm^3 n-HCl versetzt. Man bedeckt mit einem Uhrglas und wartet bis die zuerst sehr lebhafte Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Rest der Kohlensäure ausgetrieben. Nun wird die Lösung mit 0,10 cm^3 1 %iger Thioglycolsäure (1 mg) und 1 Tropfen 0,1 %iger Phenolphtaleinlösung versetzt. Mit zirka 0,2 n-NaOH wird neutralisiert bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung. Diese Lösung wird sofort in ein 10 cm^3 Messkölbchen gegossen, der Tiegel zuerst mit 2,0 cm^3 Pufferlösung pH = 5,4 und dann mit Wasser ausgespült. Zur gepufferten Lösung setzt man 1,5 cm^3 Eriochromcyaninlösung (1,5 mg) zu und füllt mit Wasser auf 10 cm^3 auf.

Nach 18—24 Stunden wird im *Pulfrich*-Photometer gegen eine Blindprobe, die alle Reagenzien ausser Aluminium in gleicher Menge enthält, unter Benutzung des Grünfilters S 53 photometriert. Bei hellen Lösungen wird die 1 cm-Küvette, bei dunklen, aluminiumreichen, die 0,5 cm-Küvette verwendet. Der Aluminiumgehalt wird aus einer Eichkurve abgelesen.

Eichkurve. Die Farblösungen für die Eichkurve müssen die gleichen Reagenzien und in genau derselben Konzentration wie die Endlösungen bei der Analyse enthalten, damit die Salzfehler eliminiert werden. Im Gegensatz zu Vorschriften anderer Autoren, wonach die Messungen gegen destiliertes Wasser auszuführen sind, werden alle Messungen gegen eine gleichzeitig bereitete Blindprobe mit gleichen Reagenzienmengen, jedoch ohne Aluminiumzusatz gemacht. Dadurch werden Fehler kompensiert, die durch geringen Aluminiumgehalt der

Reagenzien und durch allmähliche Änderung der Farbnuance der überschüssigen Farbstoffmolekeln in der gepufferten Lösung verursacht werden könnten.

Als Aluminium-Testlösung diente eine verdünnte $AlCl_3$-Lösung. Durch Auflösen von 100 mg reinsten, 99,99%igen Aluminium-Drehspänen in HCl und Verdünnen auf 100 cm^3 wurde eine Stammlösung erhalten, die in 1 cm^3 1 mg Aluminium enthält. Durch Verdünnen im Verhältnis 1 : 100 wurde die Testlösung bereitet, die im cm^3 10 γ Aluminium enthält.

100 mg Na_2CO_3 wurden mit 2,0 cm^3 n-HCl versetzt, die Kohlensäure durch Erwärmen vollständig ausgetrieben, 0,10 cm^3 Thioglykolsäure und eine bekannte Menge Aluminium-Testlösung zugegeben. Nach dem Neutralsieren mit 0,2 n-NaOH gegen Phenolphtalein als Indikator wurden 2 cm^3 Pufferlösung und 1,5 cm^3 Eriochromcyaninlösung zugesetzt, mit Wasser auf 10 cm^3 verdünnt und über Nacht stehen gelassen.

Im Dunkeln aufbewahrt bleiben die Färbungen über eine Woche konstant. Die Eichkurve ist sehr genau reproduzierbar und braucht, wenn immer die gleichen Reagenzien verwendet werden, nicht bei jeder Versuchsserie wiederholt zu werden. Bei Verwendung anderer Reagenzien können jedoch Abweichungen der Extinktion von mehreren Prozenten auftreten.

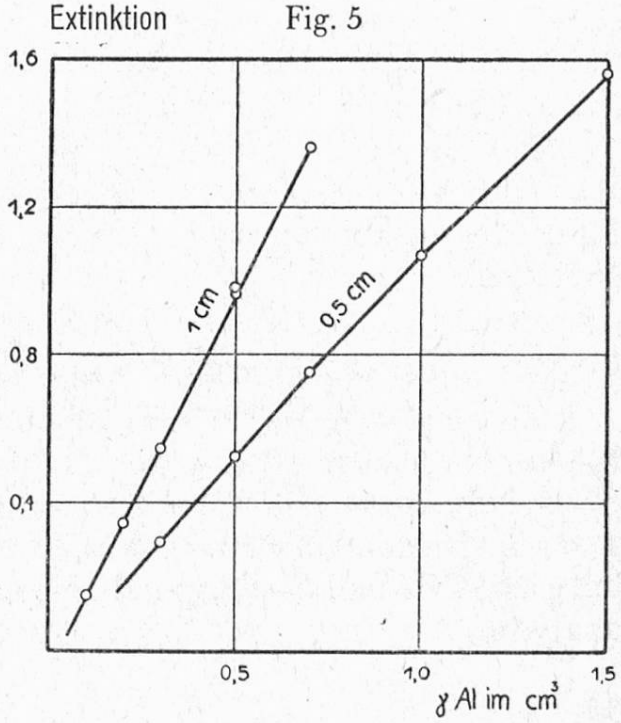
Die Farbreaktion ist ausserordentlich empfindlich. Bei Verwendung einer 2 oder 3 cm-Küvette könnten noch Bruchteile eines Gamma, bis zirka 0,1 γ Aluminium genau bestimmt werden. Diese Empfindlichkeit kann aber nicht voll ausgenützt werden, weil die Trennung kleinster Mengen Aluminium (unter 5 γ Aluminium) von den übrigen Aschenbestandteilen nicht mehr quantitativ gelingt.

In der Tabelle 1 sind die den Eichkurven zu Grunde liegenden Zahlenwerte aufgeführt. Die Eichkurven für 0,5 und 1 cm Schichtdicke sind in Fig. 5 dargestellt.

Tabelle 1

γ Aluminium im cm^3	Extinktion bei Schichtdicke	
	1 cm	0,5 cm
0,1	0,150	—
0,2	0,342	—
0,3	0,548	0,293
0,5	0,980	0,526
0,7	1,360	0,750
1,0	—	1,070
1,5	—	1,56

Fig. 5



V. *Überprüfung der Methode*

a) Aluminium-Zusatz zu «künstlicher Aschenmischung»

Zu je 0,050 g künstlicher Aschenmischung, gelöst in 5 cm^3 n-HCl, wurden bekannte Mengen Aluminium zugesetzt. Diese Mischung wurde nach der eben beschriebenen Methode analysiert. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Da die meisten Reagenzien Spuren von Aluminium enthalten, war anzunehmen, dass auch die «künstliche Asche» etwas Aluminium enthielt. Es wurden folgende Werte gefunden:

in 0,100 g Asche = 4,85 γ Aluminium = 4,85 mg %
in 0,050 g Asche = 2,45 γ Aluminium = 4,90 mg %

Dieser Aluminiumgehalt ist in der Bilanz in Tabelle 2 berücksichtigt worden.

Tabelle 2

Aluminiumzusatz zu «künstlicher Asche»

Al-Zusatz	Al in 0,050 g Asche	Vorhandene Gesamtmenge	Gefunden	Fehler		Vol. der Endlösung
γ	γ Al	γ Al	γ Al	γ Al	in %	cm^3
2	2,4	4,4	2,9	— 1,5	— 34	10
3	2,4	5,4	4,9	— 0,5	— 9	10
5	2,4	7,4	7,2	— 0,2	— 2,7	10
7	2,4	9,4	9,6	+ 0,2	+ 2,1	20
20	2,4	22,4	23,0	+ 0,6	+ 2,7	50
50	2,4	52,4	49,0	— 3,4	— 6,5	50
70	2,4	72,4	68,0	— 4,4	— 6,1	50

Das zugesetzte Aluminium wurde, mit Ausnahme der ganz geringen Zusätze, durchwegs nahezu quantitativ wieder gefunden. Um einigermassen genaue Resultate zu erhalten, sollte die zu bestimmende Aluminiummenge nicht unter 5 γ liegen.

b) Aluminiumzusatz zu Lebensmitteln

Zu abgewogenen Proben des Lebensmittels wurden vor der Veraschung bekannte Mengen Aluminium in Form einer verdünnten Aluminiumchlorid-Lösung zugesetzt. Die Kartoffel wurde ohne Zusatz, die Weizenkeime nach Zusatz von Natronlauge verascht. Die erhaltene Asche wurde in allen Fällen mit 0,2 g Na_2CO_3 und einer Spur Salpeter geschmolzen und weiter nach Vorschrift analysiert.

Kartoffel	1 g Trockensubstanz enthält		9,5 γ Aluminium
	verascht wurden 0,407 g Substanz	=	3,87 γ Aluminium
	zugesetzt als $AlCl_3$	=	3,0 γ Aluminium
	Summe	=	6,87 γ Aluminium
	gefunden	=	6,95 γ Aluminium
Weizenkeime	1 g Substanz enthält		14,0 γ Aluminium
	verascht wurden 0,100 g Substanz	=	1,40 γ Aluminium
	zugesetzt als $AlCl_3$	=	10,0 γ Aluminium
	Summe	=	11,40 γ Aluminium
	gefunden	=	11,2 γ Aluminium

In beiden Fällen wurde das zugesetzte Aluminium wieder gefunden.

Die eben beschriebenen Kontrollversuche und zahlreiche Parallelbestimmungen mit wechselnder Einwaage, die fast immer gut übereinstimmende Resultate ergaben, beweisen, dass die Methode zuverlässige Werte liefert.

II. Anwendung der analytischen Methoden auf Naturprodukte

A. Diskussion der Analysenresultate

Die nach der eben beschriebenen Methode erhaltenen Resultate von verschiedenen pflanzlichen und tierischen Produkten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Da zur Kontrolle der Methode bei Doppelbestimmungen in der Regel ziemlich verschiedene Mengen Material verwendet wurden, ist die Einwaage ebenfalls angegeben. Die Übereinstimmung der Werte ist meistens recht gut.

In der Tabelle 4 sind die gefundenen Zahlen mit den von anderen Autoren angegebenen Werten verglichen. Zu den hier angeführten Untersuchungsmethoden und den Angaben der Verfasser sind folgende Bemerkungen zu machen:

Langworthy und *Austen* [20]) untersuchten bereits 1904 viele Substanzen nach einer nicht näher beschriebenen Methode. Ihre Werte stimmen befriedigend mit denjenigen neuerer Autoren und auch mit den eigenen überein.

1915 gibt *Ragnar Berg* [22]) eine grosse Anzahl von Aluminiumbestimmungen in Nahrungs- und Genussmitteln bekannt. Auffallend hoch sind seine Werte für verschiedene Kohlarten. In den äusseren, grünen Blättern dieser Gemüse werden aber tatsächlich sehr hohe Aluminiumgehalte gefunden, was durch *Bertrand* und *Levy*, sowie durch eigene Versuche bestätigt wurde.

Tabelle 3

	Einwaage (Trockensubstanz) g	Trockensubstanz %	Aluminiumgehalt im frischen Material mg/kg	Aluminiumgehalt in der Trockensubstanz mg/kg
Pflanzliche Produkte				
Ontario-Apfel Fruchtfleisch	1,019	14,3	1,1	7,7
	2,024		1,1	7,7
Schale dünn abgezogen	0,203	31,3	5,6	18,0
2,12 % des Apfels	0,739		5,8	18,7
Kartoffel geschält	0,971	19,8	1,9	9,8
	0,521		1,8	9,2
	1,094		2,2	11,0
Schale dünn abgezogen	0,0154	16,4	284	1730
1,73 % der Kartoffel	0,0237		308	1880
	0,0516		238	1450
Kohl, äussere, grüne Blätter	0,0745	8,36	22,0	263
	0,1003		19,6	234
	0.1727		21,8	261
Kohl, innere Blätter	0,492	5,73	0,45	7,8
Weisskraut (Kabis) innere Blätter	1,175	6,1	0,67	11,1
Petersilie	0,0925	12,0	44,8	373
	0,338		42,8	356
Pfälzerrübe	1,522	12,8	0,33	2,6
	3,129		0,36	2,8
Mais, gelb, geschält	1,522	88,0	2,8	3,2
	3,928		2,6	3,0
Weizenkeime (Ekra)	0,100	95,5	15,0	15,7
	0,500		14,0	14,7
Erbsen, gelb, geschält	0,516	88,0	44,8	50,9
	4,289		42,6	48,5

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Einwaage (Trockensubstanz) g	Trockensubstanz %	Aluminiumgehalt im frischen Material mg/kg	Aluminiumgehalt in der Trockensubstanz mg/kg
Tierische Produkte				
Hühnerei				
Eigelb	2,00	50,8	0,33	0,66
	3,077		0,31	0,60
Eigelb, anderes Ei	2,140		1,6	3,1
Eiweiss	2,521	14,3	0,99	6,9
Membran (unter der Schale)	0,123	38,5	14,9	38,8
Membranen von mehreren Eiern	0,263	32,0	29,1	91
Kalbsleber	1,420	28,2	1,2	4,4
	2,197		1,1	3,9
Tierische Membranen getrocknet und entfettet				
Brustfell von Kalb	1,047	—	—	9,7
Brustfell von Kuh	1,075	—	—	14,8
Bauchfell von Kuh	1,059	—	—	7,6
Mineralwässer				
Helenenquelle Passugg b. Chur	100 cm³	—	58 γ/l	—
	250 cm³	—	54 γ/l	—
Ulriensquelle Passugg	720 cm³ (ganze Flasche)	—	24,7 γ/l	—
Luziusquelle Tarasp-Schuls-Vulpera	722 cm³ (ganze Flasche)	—	48,4 γ/l	—

Myers und Voegtlin [23]) geben dann 1914 wieder eine Reihe von Resultaten von Aluminiumbestimmungen bekannt, die ganz aus dem Rahmen fallen. Über die verwendete Methode war in der mir zur Verfügung stehenden Literatur nichts zu finden.

Ganz unvereinbar mit den in Tabelle 4 aufgeführten Arbeiten sind die von *Gonnermann* [24]) in menschlichen und tierischen Organen ermittelten Aluminiumgehalte. Er fand beispielsweise in der Leber Werte von 1540 bis 11800 mg Aluminium im kg Trockensubstanz. Diese Werte sind recht unglaubwürdig und werden daher in die Tabelle 4 nicht aufgenommen.

Gray [25]) benutzt die kolorimetrische Methode von *Atack* [29]) (mit Alizarinsulfosäure) und findet ähnilche Werte wie die neueren Autoren. Er stellt fest, dass der Aluminiumgehalt in Hühnereiern recht grossen Schwankungen unterworfen ist.

Ausführliche Untersuchungen von *Myers, Mull* und *Morrison* [26]) mittels einer kolorimetrischen Methode (Aurintrikarbonsäure) ergaben beständigen, geringen Aluminiumgehalt in allen Tierorganen. Die Werte für Leber (2,4—8 mg/kg) stimmen mit den von *Lehmann* gefundenen, sowie den eigenen Zahlen gut überein.

Massatsch [27]) hat das Aluminium nach einer etwas rohen, gravimetrischen Methode als Phosphat bestimmt, findet aber brauchbare Werte.

Underhill und *Petermann* [28]) arbeiteten kolorimetrisch nach *Atack* [29]) mit Alizarinsulfosäure. Ihre Werte stimmen gut mit denjenigen der neueren Autoren und den eigenen Zahlen überein. Für Leber wird ein unwahrscheinlich hoher Wert angegeben.

Winter und *Bird* [30]) gingen ebenfalls kolorimetrisch vor und zwar mit Aurintrikarbonsäure.

Bertrand und *Levy* [2]) arbeiteten gravimetrisch nach einer verbesserten Phosphatmethode. Ihre Arbeitsweise ist bereits früher beschrieben worden.

Lehmann [1]) hat ein ziemlich umständliches, aber genaues gravimetrisches Verfahren mittels Oxychinolin benützt.

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Werte der neueren Autoren (seit 1924) wenigstens in der Grössenordnung miteinander übereinstimmen.

Grössere Differenzen treten bei einigen Stoffen mit niedrigem Aluminiumgehalt auf. Gerade diese Analysen sind aber besonders schwierig, weil hier nur Spuren Aluminium neben sehr grossen Mengen anderer Elemente zu bestimmen sind. *Bertrand* und *Levy* finden in Erbsen und im Mais auffallend niedrige Aluminiumgehalte von 1 resp. 0,5 mg/kg. *Lehmann* findet nach der Oxychinolinmethode in diesen beiden Samen 30 bis 40 mal höhere Werte. Erbsen und Mais verbrennen sehr schwer und geben eine saure Asche. *Levy* hat die Substanzen ohne Zusatz von Alkali in einer Platinschale verbrannt. Wahrscheinlich ist dabei ein Teil des Aluminiums unlöslich geworden und der Bestimmung

Tabelle 4

Vergleich der erhaltenen Resultate mit den von andern Autoren publizierten Werten

(Die Zahlen geben mg im kg Trockensubstanz an)

Substanz	*Langworthy* und *Austen*[20] 1904	*Ragnar Berg*[22] 1913	*Myers* und *Voegtlin*[23] 1914	*Gray*[25] 1924	*Massatsch*[27] 1929	*Underhill* und *Petermann*[28] 1929	*Winter* und *Bird*[30] 1929	*Bertrand* und *Levy*[2] 1931	*Lehmann*[1] 1929—1931	Eigene Analysen 1947
Gelbe Erbsen	19	1,4 (junge, grüne)	—	—	—	3,5	11 (grün) 5,8 (gelb)	1	31	44
Mais	Spuren	—	850–2090	—	—	2,9	2–4	0,5	19–24	2,8
Weizen	—	—	3160	—	—	—	4,5	4	16	—
Weizenkeime	—	—	—	—	—	—	—	14,3	—	14
Kartoffeln (geschält)	Spuren	2,0	1260	13	—	15–88	11	76	38	9–11
Gelbe Rüben	—	—	3010	—	0,0	—	21–91	22–30	21	2,7
Weisskraut (Kabis)	—	201	—	—	7	—	—	—	60	11,1
Kohl (äussere Blätter) (innere Blätter)	—	225	—	—	—	—	—	{ 232 8 }	34	{ 260 7,8
Äpfel (geschält)	13	3,3	—	—	19	1–5,3	8,4	12,7	18	7,7
Leber (Kalb)	—	—	—	—	—	51	—	—	2–5	4
Hühnerei (Eiweiss)	—	—	—	1,4–2,8	—	—	—	—	1–6	6,9
(Eigelb)	—	—	—	4,4–23	—	—	—	—	8–12	0,6–3,1
(Vollei)	—	1,9	—	—	—	0,6–0,7	12	—	21	—

entgangen. Bei der Methode von *Lehmann*, wo die Substanz nass mit Salpetersäure-Schwefelsäuremischung verbrannt wird, fällt diese Fehlermöglichkeit weg. Meine Zahlen für gelbe Erbsen passen gut zu denjenigen von *Lehmann*. In Mais habe ich nur 2,8 mg/kg gefunden, ein Wert, der mit den Zahlen von *Underhill* und *Petermann*, sowie denen von *Winter* und *Bird* gut übereinstimmt. *Lehmann* findet höhere Werte, 19—24 mg/kg. Da der Aluminiumgehalt in pflanzlichen Produkten ziemlich stark schwanken kann, können alle diese Werte richtig sein. Das von mir untersuchte Muster war ein feines Maisgries. Die Samenschale, die wahrscheinlich ziemlich aluminiumreich ist, war entfernt worden.

In einer gut gereinigten und geschälten Pfälzerrübe habe ich nur 2,7 mg/kg Aluminium gefunden, während andere Autoren bedeutend höhere Werte (21 bis 91 mg/kg) angeben. Auch in Kartoffeln, die im gleichen Boden wie die Rüben in Allmendingen bei Bern gewachsen waren, fand ich ziemlich niedrige Aluminiumgehalte. Der Aluminiumgehalt der Pflanze ist nach *v. Faber* [31]) sehr stark vom löslichen Aluminiumgehalt des Bodens abhängig.

In der Asche finden sich:	in aluminiumreichem Boden (Solfatare)	in gewöhnlichem Boden
Blätter von Symplocos spicata	68,12 % Al_2O_3	2,15 % Al_2O_3
Melastoma setigerum	13,35 % Al_2O_3	3,50 % Al_2O_3

In Eigelb habe ich ebenfalls sehr wenig Aluminium gefunden. Bei einem Kontrollversuch, wo zu 2 g Trockeneigelb 10 γ Aluminium zugesetzt wurden, habe ich das zugesetzte Aluminium quantitativ wieder gefunden, wodurch bewiesen wird, dass kein grober Analysenfehler vorliegt. Es ist aber bekannt, dass von einem Ei zum andern sehr grosse Schwankungen auftreten können.

Weizenkeime enthalten nach *Levy* [3]) 14,3 mg/kg. In der Arbeit von *Bertrand* und *Levy* [2]) wird der Wert 143 angegeben. Meine Analyse ergab 14,5 mg/kg. was sehr gut mit dem Wert, den *Levy* in ihrer Dissertation angibt, übereinstimmt. In der Arbeit von *Bertrand* und *Levy* muss es sich daher um einen Druckfehler handeln. Leider ist dieser zehnmal zu hohe Wert im Handbuch der Lebensmittelchemie [32]) aufgenommen worden.

Untersuchung von Mineralwässern auf Aluminium

Die neue Methode wurde auch zur Analyse einiger Mineralwässer herangezogen.

Eine abgemessene Menge des Wassers wurde mit HCl schwach angesäuert und in einer Platinschale auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft. Ein event. entstandener unlöslicher Rückstand von Gips wurde abfiltriert und mit verdünnter HCl ausgewaschen. Das salzsaure Filtrat wurde nun genau wie bei den anderen Analysen weiter verarbeitet.

Die erhaltenen Werte stimmten im allgemeinen gut mit den Aluminiumgehalten der betreffenden Quellen überein, die *W. D. Treadwell, O. Gübeli* und *Y. Schaeppi* vom anorganisch-analytischen Laboratorium der E.T.H. bei der Neuanalyse von Mineralwässern gefunden haben. Dabei hat Frl. Dr. *Schaeppi* das Aluminium nach einer anderen kolorimetrischen Methode bestimmt. Das Prinzip jener, noch nicht veröffentlichten Methode war folgendes:

1 bis 2 Liter Wasser wurden mit HCl schwach angesäuert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Zur Entfernung der Hauptmenge der Salze wurde die Lösung mit Alkohol versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit einem Überschuss von Natronlauge versetzt, der entstandene Eisenhydroxyd-Niederschlag abgetrennt und das Aluminium im Filtrat kolorimetrisch mit Eriochromcyanin bestimmt.

Bei der Mineralwasseranalyse muss berücksichtigt werden, dass sich beim Aufbewahren in Flaschen aus gewissen Mineralwässern schwer lösliche Verbindungen abscheiden. Diese Niederschläge enthalten beträchtliche Mengen Aluminium. Durch Schütteln der Flasche und Aufwirbeln des Niederschlags gelingt es jedoch nicht immer, diesen gleichmässig im Wasser zu suspendieren, weil er sich zum Teil als dünner Überzug an der Flasche ansetzt. In diesem Fall muss der ganze Flascheninhalt angesäuert und zur Analyse verwendet werden. Die Flasche ist gut mit HCl auszuspülen.

Die nachstehenden Beispiele sollen zeigen, welch grosse Fehler entstehen können, wenn diese Verhältnisse nicht berücksichtigt werden:

Helenenquelle (Passugg bei Chur)

Das Wasser wurde vom Ortsexperten in Chur gefasst und dem E.G.A. zugestellt. Es war nach dem Transport durch Eisenverbindungen, die sich als feiner, gelbbrauner Schlamm ausgeschieden hatten, stark getrübt. Die Flaschenwand war ohne sichtbaren Überzug. Ein Ausspülen der Flasche mit HCl war daher nicht nötig.

Es wurden folgende Werte gefunden:

In 100 cm³ Wasser	=	5,80 γ Aluminium	=	58 γ/l
In 250 cm³ Wasser	=	13,50 γ Aluminium	=	54 γ/l

Aluminiumgehalt der Helenenquelle Passugg nach Untersuchungen von Frl. Dr. Schaeppi, anorgan. analyt. Laboratorium der E.T.H. = 52—56 γ/l.

Die Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte ist gut.

Ulricus-Quelle (Passugg bei Chur)

Dieses Wasser wurde ebenfalls vom Ortsexperten frisch von der Quelle gefasst und dem E.G.A. zugestellt. Es war nur leicht getrübt, an der Flaschenwand hatte sich aber ein festhaftender Überzug gebildet.

In einem 1. Versuch wurden 500 cm^3 Wasser aus einer Flasche abgemessen und unter Vernachlässigung des Überzugs an der Flasche analysiert. Es wurden 5,25 γ Aluminium entsprechend 10,5 γ/l gefunden.

In einer 2. Probe wurde eine ganze Flasche (720 cm^3) zur Analyse verwendet. Der Ansatz wurde durch Ausspülen der Flasche mit verdünnter HCl gelöst und mit dem Wasser vereinigt. Es wurden 17,8 γ, entsprechend 24,7 γ/l gefunden.

Mehr als die Hälfte des Aluminiums hatte sich demnach in 2 Tagen aus dem Wasser abgeschieden.

Luzius-Quelle (Tarasp-Schuls-Vulpera)

Das Wasser wurde in einer Originalflasche bezogen, die wahrscheinlich schon längere Zeit gelagert war. Es war ziemlich trüb, an der Flasche hatte sich ein Ansatz gebildet.

In 100 cm^3 des aus einer Flasche abgemessenen Wassers wurden 2,65 γ Aluminimum, entsprechend 26,5 γ/l gefunden.

In einem 2. Versuch bei dem eine ganze Flasche (722 cm^3) untersucht und der Ansatz durch HCl abgelöst worden war, fand ich 17,8 γ, entprechend 48,4 γ/l.

Auch bei dieser Wasserprobe war mehr als die Hälfte des Aluminiums bereits ausgeschieden. Es wurde daher im ersten Ansatz ohne Ausspülung der Flasche mit HCl nicht alles Aluminium erfasst.

Der zweite Ansatz ergab ziemlich übereinstimmend den Aluminiumgehalt der Luzius-Quelle, wie dieser bei der Neuanalyse im anorganisch-analytischen Laboratorium der E.T.H. gefunden wurde. Aluminiumgehalt der Luzius-Quelle nach Untersuchungen von Frl. Dr. Schaeppi = 59—69 γ/l.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass auch sehr verdünnte, neutrale Lösungen von Aluminium-Salzen nicht beständig sind. Beim Aufbewahren der Lösungen in Flaschen scheidet sich das Aluminium als hauchdünner, nicht sichtbarer Überzug an der Glaswand ab.

Eine Lösung von Kalium-Aluminiumalaun, in dest. Wasser, die im Liter 1 mg Aluminium enthielt, wurde in einer Glasflasche aufbewahrt. Nach 4 Tagen war der Aluminiumgehalt der Lösung auf nahezu die Hälfte gesunken. Durch schwaches Ansäuern der Testlösungen mit HCl können diese stabilisiert werden und ihr Aluminiumgehalt bleibt während Monaten unverändert.

B. Die Verbreitung des Aluminiums in pflanzlichen und tierischen Geweben

Das Aluminium findet sich in wechselnden Mengen in allen pflanzlichen und tierischen Geweben.

Wie schon *Bertrand* und *Levy* festgestellt haben, enthalten die grünen Pflanzenteile, in denen die Assimilation erfolgt, viel mehr Aluminium, als die gelben oder weissen. Die gewaltigen Unterschiede zwischen grünen und weissen Blättern derselben Pflanze veranschaulichen folgende Zahlen (mg Al im kg Trockensubstanz).

	nach Levy (1931)	eigene Werte (1947)
Kohl, äussere grüne Blätter	232	260
innere, gelbe Blätter	8	7,8
Löwenzahn, grüne Blätter	135	
weisse Blätter	7,4	

Da das Aluminium immer mit dem Chlorophyll vergesellschaftet vorkommt, liegt die Vermutung nahe, dass ihm eine biologische Bedeutung, etwa als Katalysator, zukommt, wie dies für andere Metalle beispielsweise Eisen, Magnesium und Mangan bewiesen ist.

Stengel und Holz enthalten stets weniger Aluminium als die Blätter.

Die Wurzel enthält hauptsächlich in den äusseren Zellschichten viel Aluminium. Der innere Wurzelteil, besonders bei Pflanzen, wo er gut ausgebildet ist, wie beispielsweise bei der Rübe, ist aluminiumarm.

Die Samen enthalten im allgemeinen wenig Aluminium. *Bertrand* und *Levy* haben gezeigt, dass im Weizenkorn das Aluminium im Keimling (14,3 mg/kg) und im Tegument (12,4 mg/kg) lokalisiert ist, während der Mehlkörper nur Spuren Aluminium enthält.

Die Anreicherung des Aluminiums in den äusseren Zellschichten der Pflanze scheint eine allgemeine Regel zu sein. Sehr ausgeprägt sind die Verhältnisse bei der Kartoffel, wo nach eigenen Untersuchungen die gut gereinigte Korkschicht 100 bis 150 mal mehr Aluminium enthält, als der innere Teil der Knolle.

Kartoffel geschält	=	10 mg/kg Trockensubstanz
Schale dünn abgezogen	=	1600 mg/kg Trockensubstanz

Hier besteht die Möglichkeit, dass das Aluminium sekundär aus dem Boden in die Korkschicht eingedrungen ist.

Aber auch beim Apfel, der nirgends mit Aluminiumverbindungen in Berührung gekommen ist, enthält die dünn abgezogene Haut mehr Aluminium als das Furchtfleisch. Ich habe in einem Ontario-Apfel folgende Zahlen gefunden:

Fruchtfleisch	=	7,7 mg/kg Trockensubstanz
Schale dünn abgezogen	=	18 mg/kg Trockensubstanz

Im tierischen Organismus ist das Aluminium ebenfalls in allen Geweben, jedoch in sehr geringer Menge vorhanden. *Myers* und *Mull* [35]) haben zahlreiche Organe von Ratten und von 14 menschlichen Leichen untersucht. In der Rattenleber wurden 2,1—8,2, in der menschlichen Leber 1,77—5,0 mg Aluminium pro kg Trockensubstanz gefunden. Die anderen Organe, wie Milz, Gehirn, Lunge und Herz weisen ähnliche Aluminiumgehalte auf, doch wurden grosse Schwankungen beobachtet.

In jungen Ratten wurden Aluminiumgehalte von 0,6—3,3 mg/kg lebender Substanz gefunden, was ungefähr 2,4—13 mg/kg Trockensubstanz entspricht.

Hühnereier enthalten ebenfalls geringe und stark schwankende Aluminiummengen.

Herr Dr. *von Fellenberg* hat mich auf die interessante Tatsache aufmerksam gemacht, dass die direkt unter der Schale liegende Eimenbran ziemlich viel Aluminium enthält. Es wurden Werte von 39—91 mg/kg Trockensubstanz gefunden. Dies sind die höchsten bisher in einem natürlichen tierischen Gewebe festgestellten Aluminiumgehalte.

Da vermutet wurde, das Aluminium könnte in tierischen Membranen angereichert sein, um durch eine Art von Gerbung das Gewebe zu verfestigen, wurden auch andere tierische Membranen untersucht. Brustfell und Bauchfell von Kalb und Kuh enthalten jedoch nicht wesentlich mehr Aluminium als andere Organe (7,6—14,8 mg/kg fettfreier Trockensubstanz).

Dadurch, wie übrigens auch durch die Tatsache, dass das Aluminium selbst in der Eimenbrane mengenmässig nur sehr wenig ausmacht (0,004—0,01 %), wird die Hypothese einer Gerbwirkung des Aluminiums recht unwahrscheinlich gemacht.

III. Über die angebliche toxische Wirkung des Aluminiums

A. Der natürliche Aluminiumgehalt unserer Nahrung

Aus den Analysenzahlen der einzelnen Lebensmittel lässt sich die Aluminiummenge berechnen, die mit einer normalen Nahrung täglich aufgenommen wird.

E. E. Smith [21]) druckt in seinem Buch: «Aluminium compounds in Food» umfangreiche Berechnungen des Chemikers *B. R. Jacobs* in Chicago ab. Das Resultat dieser Berechnungen, wonach mit einer nach amerikanischem Geschmack zusammengestellten Nahrung täglich 470 mg Aluminium aufgenommen werden, ist sicher unrichtig. Es sind z. B. 19 mg Aluminium für ein Ei angenommen, was viel zu hoch ist. Nach *Lehmann* enthält ein Ei zirka 0,25 mg Aluminium, nach eigenen Untersuchungen nur 0,05 mg.

In 100 g Maisbrot sollen nach *Jacobs* 96 mg Aluminium enthalten sein. Nach anderen Autoren enthalten 100 g lutftrockener Mais nur 0,05—2,4 mg Aluminium; meine Analyse ergab 0,3 mg. Der normaler Weise in unserer Nahrung vorhandene Aluminiumgehalt ist gering. Er beträgt pro Tag nur wenige Milligramme. Mit einigen besonders aluminiumreichen Nahrungsmitteln wie z. B. Spinat oder Kohl werden jedoch grössere Aluminiummengen aufgenommen. Frischer Spinat enthält zirka 7 mg Aluminium im kg, grüne Blätter von Kohl 27,7 mg im kg. Wenn pro Mahlzeit 250 g dieser Gemüse genossen werden, so beträgt die damit aufgenommene Aluminiummenge nach obigen Angaben 2 resp. 7 mg. Auch gelbe Erbsen sind reich an Aluminium (44 mg/kg). Bei einer Mahlzeit werden etwa 75—100 g davon gegessen, was einer Aluminiumaufnahme von 3—4 mg entspricht.

In der Tabelle 5 ist ein Speisezettel für einen Tag zusammengestellt. Der Aluminiumgehalt ist für jede einzelne Speise berechnet worden. Es wurden absichtlich einige aluminiumreiche Lebensmittel aufgenommen.

Tabelle 5

Speise	Al-Gehalt mg/kg	Nahrungsmittel-Menge pro Person	Al-Gehalt in mg
Tagesmenge			
Ruchbrot (für den ganzen Tag)	3—4	300 g	1
Milch (für den ganzen Tag)	Spur	4 dl	—
Frühstück			
Café complet			
Mittagessen			
Erbssuppe (Erbsen)	42	50 g	2,1
Salzkartoffeln	2—3	250 g	0,5
Leber	1,2	100 g	0,1
Spinat	7	250 g	1,8
1 Ei	10	50 g	0,1
Nachtessen			
Apfelmus	1,2	200 g	0,2
Mais	3	60 g	0,2
Milchkaffee			
Total	—	1660 g	6,0

Der natürliche Aluminiumgehalt obiger Nahrung berechnet sich zu 6 mg pro Tag. Eine bedeutend höhere Aluminiummenge wird wohl mit einer natürlichen Nahrung kaum aufgenommen. Hingegen wird sie beträchtlich reduziert, wenn Gemüse und Hülsenfrüchte durch Fleisch und Teigwaren (Weissmehl) und das Ruchbrot durch Weissbrot, ersetzt werden.

Der Aluminiumgehalt, der natürlicher Weise in der Nahrung vorkommt, dürfte etwa zwischen 1,5 und höchstens 10 mg pro Tag schwanken.

B. Welche Mengen Aluminium gelangen durch die Zubereitung vom Aluminiumgeschirr in die Speisen?

Verschiedene Forscher haben experimentell festgestellt, welche Mengen Aluminium vom Kochgeschirr an verschiedene Speisen und unter wechselnden Bedingungen abgegeben werden.

Von Fellenberg [33]) hat zahlreiche Kochversuche mit verschiedenen Speisen in Aluminiumpfannen und -töpfen durchgeführt und jeweils die von den Speisen aufgenommene Menge Aluminium bestimmt. Diese ist in der Regel sehr gering. Beim Eindampfen von 500 cm³ Brunnenwasser von 19,5 franz. Härtegraden bis auf ein kleines Volumen wurden im Rest 0,9—4,9 mg Aluminium gefunden. Milch nimmt nur Spuren Aluminium auf. Nach zwei Stunden langem Kochen von 200 g gesalzenem Fleisch mit 500 cm³ Wasser unter zeitweiser Ergänzung des verdampften Wassers wurden von der Brühe 0,9, vom Fleisch 1,5 mg Aluminium aufgenommen. Kochsalz greift das Aluminiumgeschirr beim Kochen kaum an.

Etwas stärker wird das Aluminium beim Kochen von sauren Speisen angegriffen. Nach dreistündigem Kochen von 150 g Sauerkraut mit 350 cm³ Wasser gingen 2,2 mg Aluminium in Lösung. Bei Kochversuchen mit 200 g sauren Äpfeln gingen 1,2—2,2 mg Aluminium in Lösung. Nach 15 Stunden langem Stehen der gekochten Äpfel in der Pfanne fand man darin 4,5 mg Aluminium.

Massatsch [27]) hat durch Kochversuche mit verschiedenen Leitungswässern ermittelt, welche Aluminiummengen vom Kochgeschirr abgegeben werden. Bei kurzem Aufkochen gingen nur Spuren in Lösung. Bei längerem Sieden lassen (5 Minuten bis 2 Stunden) wurden je nach Kochzeit und je nach der Zusammensetzung des Wassers Werte von 0,7—17 mg Aluminium pro Liter festgestellt.

In Speisen, die in Aluminiumtöpfen gekocht wurden, findet *Massatsch* ähnliche Aluminiumgehalte wie *von Fellenberg*. Fetthaltige Speisen schützen das Aluminium vor dem Angriff. Es werden daher nur Spuren Metall gelöst. Saure Speisen greifen dagegen das Aluminium merklich an. In 1 kg Apfelmus wurden von *Massatsch* 24—29 mg Aluminium gefunden.

Lehmann [34]) hat in Proben von je 250 g Tomatensalat, der 18 Stunden in Aluminiumgeschirren aufbewahrt worden war, eine Vermehrung des Alumi-

niumgehalts von 0—0,4 mg gefunden. Er weist, wie schon *von Fellenberg*, darauf hin, dass die gelöste Aluminiummenge stark von der Qualität des Aluminiums abhängt. Je reiner das Aluminium ist, desto geringer ist der Angriff.

Diese Zahlen zeigen, dass bei normaler Zubereitung von Speisen in Aluminiumgeschirr nur unbedeutende Mengen Aluminium gelöst werden, die den natürlichen Aluminiumgehalt der Nahrung nicht wesentlich übersteigen. Unter Umständen werden bei einer einzigen Mahlzeit allein mit dem Gemüse grössere Mengen von «natürlich vorkommendem» Aluminium aufgenommen. Die genannten Autoren sind alle der Ansicht, dass die aus dem Geschirr stammenden, geringen Mengen unmöglich schädlich wirken können. Sie empfehlen jedoch, saure Speisen nicht zu lange in Aluminiumgeschirr zu kochen. Auf jeden Fall sollten sie nicht darin aufbewahrt werden, weil sie das Aluminium mehr oder weniger angreifen.

C. Angebliche Fälle von Aluminiumvergiftungen

In der Literatur sind eine Reihe von angeblichen Schädigungen durch Aluminium beschrieben worden. Die mit Aluminium «vergifteten» Speisen sollen Darmreizungen, Stuhlverstopfung, Übelkeit, Schwindel- und Ohnmachtsanfälle verursachen. Der allgemeine Gesundheitszustand soll beeinträchtigt, ja es soll sogar Krebs erzeugt werden.

In der Deutschen Ärzte-Zeitung (1931) ist dieses Problem in einer ganzen Reihe von Arbeiten von verschiedenen Ärzten, Biologen und Chemikern eingehend behandelt worden. Betreffend Schädigungen und Krankheiten, die angeblich durch Aluminium verursacht wurden, sei auf diese Arbeiten verwiesen.

Lehmann [34]) diskutiert in einer zusammenfassenden Arbeit eine Reihe von Krankheitsfällen, die in der Literatur ausführlich beschrieben und auf Schädigung durch Aluminium zurückgeführt worden sind. Er kommt zum Schluss, dass eigentlich kein einziger dieser Fälle beweisend ist. Oft wird es sich bei «akuten Vergiftungen», wo fast augenblicklich nach dem Genuss von Speisen, die mit Aluminium in Berührung waren, Krankheitssymptome (Schwindelanfälle, Sehstörungen!) aufgetreten sind, um psychisch, etwa durch Autosuggestion bedingte Krankheitserscheinungen gehandelt haben. Auch jene Fälle, wo von «chronischer Aluminiumvergiftung» gesprochen wird, sind nach *Lehmann* keineswegs beweisend.

Die Frage, ob es vereinzelte Personen gibt, die auf kleinste Mengen von Aluminium überempfindlich sind, wird offen gelassen. Nach *Lehmann* kann dies durchaus möglich sein, da es ja auch Personen gibt, die auf alle möglichen andern Stoffe, wie z. B. Erdbeeren, Sauerkraut, Hühnereiweiss, Kuhmilch, Jod und eine Reihe von Arzneimitteln überempfindlich reagieren. Dies ist aber kein Grund, gegen das praktische, saubere und in hygienischer Hinsicht einwandfreie Aluminiumgeschirr einzuschreiten.

D. Versuche an Tieren und Menschen mit grösseren Aluminiummengen

Es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, um festzustellen, ob grössere Aluminiummengen, die mit der Nahrung genossen werden, schädlich wirken können.

Diese Versuche sind von besonderem Interesse, weil in Amerika grosse Mengen von Gebäck mit Aluminiumbackpulvern hergestellt werden. Durch diese Backpulver gelangt wesentlich mehr Aluminium in die Nahrung als beim Kochen von stark sauren Speisen in Aluminiumtöpfen.

Nach *Smith* enthält ein mit Aluminiumbackpulver hergestelltes Biskuit im Mittel 50 mg % Aluminium. Eine Person, die täglich ½ Pfund Brot isst, das mit Aluminiumbackpulver hergestellt wurde, nimmt nach *Smith* täglich 115 mg Aluminium auf, das aus dem Backpulverrückstand stammt. In einer Woche macht das rund 1 g aus.

Da das Aluminium in allen tierischen Organen nachgewiesen werden kann, muss dieses Ion, wenn auch in sehr geringer Menge, durch den Verdauungskanal aus der Nahrung aufgenommen werden. Von grossem Interesse war es deshalb, zu untersuchen, wie sich Aluminiumsalze bei der Verdauung verhalten. Diese Fragen haben *Myers* und *Killian*[36]) bei menschlichen Versuchspersonen besonders studiert. An Spitalpatienten wurden Backwaren verabreicht, die mit aluminiumhaltigen Triebmitteln hergestellt waren.

Eine Stunde nach der Mahlzeit wurde der Mageninhalt entnommen und untersucht. Die Gesamtmenge des aus dem Backpulverrückstand stammenden Aluminiums schwankte zwischen 15 und 92 mg. Davon hatten sich 1,4—21,6 % im Magensaft gelöst. Bei vier Patienten wurde auch der Inhalt des Duodenums entnommen, um zu untersuchen, ob in diesem Abschnitt des Verdauungstraktus Aluminium resorbiert werde. Im Duodenum waren ebenfalls beträchtliche Mengen Aluminium in löslicher (filtrierbarer) Form vorhanden. Die Autoren schliessen aus ihren Resultaten, dass im Magen und im Duodenum höchstens kleine Mengen Aluminium resorbiert werden.

Andererseits zeigen gerade diese Versuche, dass die Resorption des Aluminiums im Magen und Duodenum möglich ist, weil das Aluminium hier teilweise in löslicher Form vorhanden ist.

Myers und *Mull*[37]) haben Fütterungsversuche an Ratten 1. mit einer Kontrolldiät, 2. einer aluminiumreichen Kost und 3. mit einer möglichst aluminiumfreien Diät durchgeführt und anschliessend verschiedene Organe der Kontroll- und Versuchstiere untersucht. Bei aluminiumreicher Ernährung (2 mg Aluminium täglich während 100 Tagen) steigt der Aluminiumgehalt in den Geweben nur ganz unbedeutend. Bei aluminiumfreier Kost verharrt das Aluminium in den Organen. Es wurde nur eine geringe allmähliche Abnahme festgestellt. Am grössten waren die in verschiedenen Organen beobachteten Änderungen des

Aluminiumgehalts bei allen Versuchen in der Leber. Bei den verschiedenen Versuchsserien ergaben sich folgende Mittelwerte in mg/kg frischer Leber:

1. Kontrolldiät = 1,4. *2.* Aluminiumreiche Diät = 1,8. *3.* Aluminiumfreier Diät = 0,8.

Bei intraperitonealer Einspritzung von Aluminiumlösungen nehmen die Ograne, vor allem die Leber, ziemliche Mengen Aluminium auf. Diese werden aber langsam, wahrscheinlich durch die Eingeweide, wieder ausgeschieden. Bei einem Versuchstier, dem 4 mg Aluminium intraperitoneal eingespritzt wurden, enthielt die Leber 2 Tage nach der Injektion 92 mg Al/kg.

Beobachtungen während vier Generationen haben ergeben, dass sich die mit aluminiumreicher Diät ernährten Ratten, ausser durch unbedeutende Unterschiede in den Wachstumskurven, in nichts von den Kontrolltieren unterschieden.

Myers und *Morrison* [37]) haben analoge Versuche an Hunden durchgeführt und kommen zu ähnlichen Resultaten. Durch tägliche Verabreichung von 0,23 g resp. 1,55 g Aluminium in Form von Alaun während 3 Monaten wurde praktisch keine Änderung des Aluminiumgehalts der Organe erzielt. Einzig in der Leber war der Aluminiumgehalt etwas erhöht worden. Durch intravenöse und intraperitoneale Einspritzung von täglich 5 mg Aluminium während 14 Tagen (= 70 mg) wurde dagegen der Aluminiumgehalt in den Geweben deutlich erhöht.

Massatsch [27]) hat grössere Mengen salzsäurelöslicher Aluminiumpräparate, wie Kochrückstände von Wasser aus Aluminiumtöpfen, reinem Aluminiumhydroxyd und Aluminiumhydroxyd-Paste an Ratten und Hunde verfüttert. Tiere, die täglich 132,6 mg Aluminium erhielten, zeigten nach einer Versuchszeit von 118 Tagen, nach dem sie insgesamt 15,63 g Aluminium mit der Nahrung eingenommen hatten, keinerlei Schädigung. Gesundheitszustand, Wachstum und Fresslust waren gleich wie bei den Kontrolltieren. Die Sektion der Tiere und die histologische Untersuchung von Lunge, Leber, Milz, Niere, Nebenniere und Hoden ergaben völlig normale Bilder. Nach den Versuchen von *Massatsch* sind auch wesentlich grössere Mengen Aluminium, als sie durch Aluminium-Kochgeschirr in die Speisen gelangen können, absolut unschädlich.

Zusammenfassende Erörterungen über die angeblich schädliche Wirkung des Aluminiums

Bei der Zubereitung von Speisen in Aluminium-Geschirr gehen nur sehr kleine Mengen Aluminium in Lösung. Bei fetthaltigen und neutralen Speisen ist eine Aluminiumaufnahme kaum nachweisbar. Saure Nahrungsmittel dagegen nehmen merkliche Mengen Aluminium auf. Die Gesamtmenge des Aluminiums, das vom Geschirr an die Speisen abgegeben wird, ist meistens viel geringer, in einigen Fällen nur wenig grösser als der natürliche Aluminiumgehalt unserer Nahrung. Dies geht deutlich aus den Zahlen der Tabelle 6 hervor.

Tabelle 6

	Aluminiumaufnahme
Normale Aluminiumaufnahme in reiner Nahrung pro Tag (ohne Aluminiumgeschirr)	1,5—10 mg
Vermehrung durch die Zubereitung in Aluminiumgeschirr *) 2 Mahlzeiten mit stark sauren Speisen)	0,1—8* mg
Aluminiumaufnahme beim Genuss von mit Aluminiumbackpulver hergestelltem Gebäck (250 g)	115 mg
Unschädliche Menge (nach Versuchen verschiedener Autoren)	ca. 1000 mg
Toxische Menge	mehrere Gramm

Versuche verschiedener Autoren haben übereinstimmend ergeben, dass die Aufnahme selbst beträchtlicher Mengen Aluminium (bis 1 g im Tag) unschädlich ist. Grössere Mengen (mehrere Gramm pro Tag) löslicher Aluminiumverbindungen verursachen akute Vergiftungen (Durchfall, Erbrechen), wie übrigens auch andere durchaus harmlose Verbindungen, wenn sie im Übermass genossen werden. In der Literatur sind zwar verschiedene Fälle von Aluminiumvergiftungen, die durch Speisen, die in Aluminiumgeschirr zubereitet wurden, beschrieben. Nach *Lehmann* sind diese Fälle aber keineswegs beweisend, weil die beschriebenen Krankheitssymptome psychisch, z. B. durch Autosuggestion bedingt sein können.

Die Frage, ob es einzelne Personen gibt, die auf kleine Mengen Aluminium empfindlich sind, muss offen gelassen werden. Im allgemeinen ist der Gebrauch von Aluminium-Kochgeschirr und -Geräten als unschädlich anzusehen.

Während durch die Zubereitung der Speisen in Aluminiumgeschirr der Aluminiumgehalt unserer Nahrung normaler Weise kaum, in extremen Fällen nur unwesentlich vermehrt wird, steigt er beim Genuss von Gebäck, das mit Aluminiumbackpulver zubereitet wurde, auf das Vielfache, ohne dass Gesundheitsstörungen beobachtet werden konnten.

Zusammenfassung

1. Es werden verschiedene Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in organischem Material diskutiert und zum Teil experimentell überprüft.

Die theoretischen Grundlagen der Eriochromcyaninmethode und die verschiedenen Fehlerquellen dieses empfindlichen kolorimetrischen Verfahrens werden erörtert.

2. Eine neue Methode zur Aluminiumbestimmung wurde ausgearbeitet, bei welcher das Aluminium mittels Kupferron (Ammoniumsalz des Nitroso-phenylhydroxylamins) von den andern Elementen getrennt und dann kolorimetrisch mit Eriochromcyanin bestimmt wird.

3. Verschiedene Naturprodukte wurden analysiert und die gefundenen Werte mit den Zahlen anderer Autoren verglichen. Die Angaben verschiedener Forscher wurden bestätigt. Ferner wurde gezeigt, dass einige Literaturangaben über den natürlichen Aluminiumgehalt von Lebensmitteln unrichtig sind.

4. Betrachtungen über die Verbreitung des Aluminiums in pflanzlichen und tierischen Geweben, sowie über den natürlichen Aluminiumgehalt unserer Nahrung werden angestellt. Aluminium kommt in geringer Menge in allen Geweben vor. In gewissen Pflanzenteilen, vor allem in den grünen Blättern und den äussern Wurzelschichten ist das Aluminium angereichert. Tierische Organe sind arm an Aluminium.

5. Anhand einiger Literaturangaben wird die Frage erörtert, ob Aluminium-Kochgeschirr gesundheitsschädlich wirken kann. Die vom Aluminiumgeschirr beim Kochen und Aufbewahren von Speisen abgegebenen Aluminiummengen sind gering. Sie sind in der Regel kleiner, in ungünstigen Fällen (saure Speisen) nicht wesentlich grösser als der natürliche Aluminiumgehalt unserer Nahrung.

6. Einige Arbeiten, bei denen Ernährungsversuche mit Ratten, Hunden und in einem Fall mit Menschen beschrieben wurden, gelangen zur Besprechung. In keinem dieser Versuche, bei denen jeweils grössere Mengen Aluminium verabreicht worden waren, konnte irgend eine Schädigung durch Aluminium nachgewiesen werden.

Résumé

1. Diverses méthodes de dosage de petites quantités d'aluminium dans des matières organiques sont exposées et en partie contrôlées expérimentalement.

Les bases théoretiques de la méthode à l'ériochromcyanine et les diverses causes d'erreur de ce procédé colorimétrique sensible sont examinées.

2. Une nouvelle méthode de dosage de l'aluminium a été mise au point. Elle repose sur la séparation de l'aluminium des autres éléments au moyen du cupferron (sel d'ammonium de la nitrose-phenylhydroxylamine) suivie de son dosage colorimétrique par l'ériochromcyanine.

3. La teneur en aluminium de divers produits naturels a été déterminée et les valeurs trouvées comparées avec celles d'autres auteurs. Les indications de divers auteurs ont été confirmées, tandis que d'autres indications de la littérature sur la teneur naturelle en aluminium de divers produits alimentaires se sont révélées inexactes.

4. Diverses considérations sur la répartition de l'aluminium dans les tissus végétaux et animaux ainsi que sur la teneur naturelle de notre nourriture en aluminium sont exposées. L'aluminium se trouve en petite quantité dans tous les tissus. Il y a une augmentation de la teneur en aluminium dans certaines parties des plantes, surtout dans les feuilles vertes et dans les parties externes des racines. Les organes des animaux sont pauvres en aluminium.

5. En se basant sur diverses données de la littérature la question de la toxicité éventuelle des ustensiles de cuisine en aluminium est discutée. La quantité d'aluminium que ces ustensiles cèdent aux aliments est faible et est en général plus petite que celle qu'ils contiennent naturellement. Sans les cas les plus défavorables (aliments acides) cette quantité ne dépasse pas beaucoup la teneur naturelle des aliments en aluminium.

6. Divers travaux traitant d'essais d'alimentation sur le rat, le chien et dans un cas sur l'homme sont discutés. Dans aucun de ces essais — dans lesquels de grandes quantités d'aluminium avaient été données — l'on n'a pu mettre en évidence un dommage quelconque causé par l'aluminium.

Literatur

1) *K. B. Lehmann,* Archiv für Hygiene **106,** 309 (1931).
2) *G. Bertrand* et Mme *G. Levy,* Ann. Inst. Pasteur **47,** 680 (1931).
3) Mme *G. Levy* «La présence, la répartition et le rôle de l'aluminium chez les végétaux». Imprimerie Durand, rue Fulbert, Paris (1931).
4) *E. U. Mc Collum, O. S. Rask* and *J. E. Becker,* The Journ. of Biolog. Chemistry **77**. 753 (1928).
5) *L. Kahlenberg* and *J. O. Closs,* J. Biolog. Chem. **83,** 261 (1929).
6) *E. U. Mc Collum, O. S. Rask* and *J. E. Becker,* J. Biolog. Chem. **85,** 779 (1930).
7) *Dee Tourlotte* and *O. S. Rask,* The amer. J. of. Hygiene **14,** 225 (1931).
8) *P. Meunier,* Compt. rendus Paris **199,** 1250 (1934). Referat in Z. analyt. Chem. **107,** 226 (1936).
9) *F. Richter,* Z. analyt. Chem. **126,** 426 (1944).
10) *Fr. Goppelsroedes,* Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu Basel **19,** 55 (1907), vgl. Z. analyt. Chem. 7, 195 (1868). *Fr. Goppelsroeder:* «Kapillaranalyse» S. 106.

[11]) *E. Eegriwe,* Z. anal. Chem. **76,** 438 (1929) und **108,** 268 (1937).
[12]) *A. Pinkus* und *F. Martin,* Journ. de chim. physique **24,** 83 (1927).
[13]) *K.H. Slotta* und *K. R. Jacobi,* Z. analyt. Chem. **80,** 97 (1930).
[14]) *L. de Brouckère* und *E. Belcke,* Bull. soc. chim. Belg. **36**. 288 (1927).
[15]) *F. Alten, H. Weiland* und *E. Knippenberg,* Z. analyt. Chem. **96,** 91 (1934).
[16]) *Th. Millner,* Z. analyt. Chem. **113,** 83 (1938).
[17]) *Th. Millner* und *F. Kúnos,* Z. analyt. Chem. **113,** 102 (1938).
[18]) *Henriot,* Bull. Soc. chim de Paris **7,** 161 (1892).
[19]) *F. P. Underhill* and *F. I. Petermann,* amer. Journ. of Physiology **90,** 1 (1929).
[20]) *C. F. Langworthy* and *P. T. Austen,* «The Occurence of Aluminium in Vegetable Products, Animal Products and Waters», N. Y. 1904 zitiert nach E. E. Smith «Aluminium Compounds in Food» S. 4 (21).
[21]) *E. E. Smith,* «Aluminium Compounds in Food» Paul B. Hoeber 76 Fifth Avenue New York City (1928).
[22]) *Ragnar Berg* «Die Nahrungs- und Genussmittel» Verlag Emil Pahl, Dresden (1913).
[23]) *C. N. Myers* and *C. Voegtlin,* U. S. Weckly Public Health 1914 zitiert nach Smith: «Aluminium Compounds in Food» S. 9.
[24]) *M. Gonnermann.* Biochem. Ztschr. **88**. 401 (1918).
[25]) *P. R. Gray,* Hearings Docket 540 (1924) U. S. Federal Trade Commission vs. Royal Baking Powder Co, zitiert nach Smith: «Aluminium in Food» S. 12.
[26]) *V. C.Myers, J. W. Mull* and *D. B. Morrison,* Journ. of Biol. Chemistry, **78,** 595—614 (1928).
[27]) *C. Massatsch,* Hauszeitschrift der Verein. Aluminiumwerke und der Erftwerke AG. **1,** 75 (1929).
[28]) *F. P. Underhill* and *F. I. Petermann,* The Amer. Journ. of Physiology **90,** 1 (1929), siehe auch Underhill, Grass and Krause ebenda S. 72.
[29]) *F. W. Atack,* J. Soc. Ind. **34,** 936 (1915).
[30]) *O. B. Winter* and *O. D. Bird,* Journ. of the amer. chem. Soc. **51,** 2964 (1929).
[31]) *F. C. Faber,* Arb. Treub. Labor. **1** (1927), Angabe aus «Tabulae Biologicae» Bd. **5,** 639.
[32]) Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. I, S. 1071.
[33]) *Th. von Fellenberg,* diese Mitt. **19,** 137 (1928), vgl. auch Deutsche Ärztezeitschr. **253** (1931).
[34]) *K. B. Lehmann,* Archiv für Hygiene **106,** 336 (1931).
[35]) *V. C. Myers* and *J. A. Killian,* Journ. of Biol. Chemistry **78,** 591 (1928).
[36]) *V. C. Myers* and *J. W. Mull,* Journ. of Biol. Chemistry **78,** 605 (1928).
[37]) *V. C. Myers* and *D. B. Morrison,* Journ. of Biol. Chemistry **78,** 615 (1928).