

## 298. Christian Göttig:

**Ueber das Verhalten des Aluminiums zu Ammoniumverbindungen und ein hierauf begründetes Verfahren zur chemischen Veränderung der Oberfläche des käuflichen Aluminiums<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 18. Juni.)

Die bekannte Thatsache, dass durch alkalische Basen sowie Flusssäure und andere Stoffe eine oberflächliche Farbenveränderung des im Handel vorkommenden Aluminiums durch theilweise Entfernung der mit diesem Metall vereinigten Nebenbestandtheile hervorgerufen wird, veranlasste mich, in Erwägung zu ziehen, ob nicht auch in umgekehrter Weise, also durch Beseitigung freien Aluminiums von der Metallocberfläche, ohne Auflösung der Nebenbestandtheile, eine Einwirkung erzielt werden kann, um die Oberfläche kieselreicher und hierdurch in mechanischer und chemischer Beziehung widerstandsfähiger zu machen.

Eine solche Veränderung, welche im Allgemeinen von einer bräunlichen Färbung des Metalles begleitet wird, ist mir dadurch gelungen, dass ich in Gestalt von wässrigem Ammoniak — aber nur in gewissen Concentrationsverhältnissen — ein bisher unbekanntes, auf Silicium wenig einwirkendes Lösungsmittel für Aluminium fand und dass ferner durch Anwendung von löslichen Salzen gleichzeitig mit Ammoniak bzw. Gemischen von gelösten Ammoniaksalzen und Ammoniak auch eine Abscheidung von Eisen sowie eine schnellere Lösgung des Aluminiums bewirkt werden konnte.

In welcher Weise die genannten Stoffe auf das Aluminium wirken, werde ich im Folgenden kurz ausführen:

**A. Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Aluminium ohne Gegenwart von Salzen und die hierdurch bewirkte dunkle Brünirung.**

Die wässrige Ammoniaklösung übt in der gewöhnlichen zehnprozentigen Form auf Aluminium kaum einen sichtlichen Einfluss aus, indem sie nur sehr langsam einwirkt, und daher mag es sich erklären, dass die hier zu besprechenden chemischen Vorgänge der Aufmerksamkeit der Forscher bisher entgangen sind. Erst bei erheblicher Verdünnung zeigt sich nach gewisser Einwirkungsdauer eine Entwicklung von Wasserstoff, deren Stärke je nach Qualität und Quantität der Nebenbestandtheile des Aluminiums und der Lösungsconcentration variiert und welche bei einem Ammoniakgehalt von  $\frac{1}{40}$  Procent noch recht lebhaft sich vollzieht, während das Metall zunächst in Lösung bleibt, sich aber allmälich als Thonerdehydrat abscheidet.

<sup>1)</sup> In Deutschland (D. R.-P. 86610) und im Auslande patentirt.

Um über die Beteiligung des Aluminiums an dieser Entwicklung Aufschluss zu erhalten, wurde vorher gewogenes käufliches Aluminiumblech<sup>1)</sup> in der Weise unter einem Glastrichter verdünnter Ammoniaklösung ausgesetzt, dass der entwickelte Wasserstoff aus dem Trichterhals in eine graduirte Eudiometerröhre gelangte. Nach angemessener Zeit wurde das Blech von den noch anhaftenden Gasblasen unter dem Trichter sorgfältigst befreit und sodann aus der Lösung entfernt, getrocknet und gewogen, worauf die volumetrische Messung des angesammelten Wasserstoffes stattfand.

Dieser Versuch wurde mehrfach wiederholt und ergab die nachstehend verzeichneten Resultate, bei deren Berechnung Temperatur und Druck in gewöhnlicher Weise, sowie die Spannung des sich aus der sehr verdünnten Ammoniaklösung ergebenden Gases als Wasserdampftension berücksichtigt wurden, während die Menge des zurückgehaltenen Wasserstoffes ausser Betracht blieb.

Das Volumen des Wasserstoffes ist für 0° C. bei einem Druck, welcher einer Quecksilbersäule von 760 mm entspricht, berechnet, und zwar in Spalte I auf der Grundlage, dass bei Auflösung eines Atoms Aluminium 3 Atome Wasserstoff frei werden, in Spalte II aus dem abgemessenen Volumen.

Gewicht des aufgelösten Aluminiums	I Volumen des berechneten Wasserstoffes	II Volumen des erhaltenen Wasserstoffes
0.1124	138.3	125.2
0.0972	120.6	111.5
0.092	111.6	103.5
0.081	99.9	91.8

Obwohl die Menge des wirklich gemessenen Wasserstoffes hinter der durch Berechnung gefundenen Menge in höherem Maasse zurückzustehen scheint, als nach der Absorptionsfähigkeit des Wasserstoffes im Wasser zu erwarten wäre, so darf doch angenommen werden, dass die Auflösung des Aluminiums in der Weise erfolgt, wie es bei obiger Rechnung zu Grunde gelegt wurde, da ich bei Controlversuchen mit Kali- und Natronlange fast ganz entsprechende Differenzen beobachtete. Die Auflösung des Aluminiums in Ammoniaklösung vollzieht sich also nach folgender Gleichung:



Das auf solche Weise als Ammoniumaluminat gelöste Metall hält sich bei Abschluss der Luft längere Zeit in aufgelöster Form, zerlegt sich dagegen in offenem Gefässen zunächst an der Oberfläche durch Abgabe von Ammoniak in der Weise, dass sich dieselbe mit einem Häutchen überzieht, dessen Materie sich allmählich auch im Inneren der Flüssigkeit in Gestalt weisser Flocken bemerkbar macht und

<sup>1)</sup> Die Zusammensetzung des hier benutzten Metalles war:  
 $\text{Al} = 99.32$ ,  $\text{Si} = 0.54$ ,  $\text{Fe} = 0.12$ .

unter dem Recipienten einer Luftpumpe sowie im Exsiccator über Schwefelsäure, oder schneller beim Kochen, zur vollständigen Abscheidung gelangt.

Diese weisse, flockige Materie wurde mehrfach untersucht und erwies sich, nach der Bestimmung des Wassergehalts berechnet, zumeist als der Formel  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  entsprechend zusammengesetzt.

Hier nach erfolgt also die Abscheidung des Thonerdehydrats aus der Thonerdeammoniumverbindung unter Zugrundelegung obengenannter Formelgleichung folgendermaassen:



#### B. Durch Ammoniaklösung bei Gegenwart von Ammoniumsalzen<sup>1)</sup> bewirkte helle Brünirung.

Lässt man auf käufliches sogenanntes Reinaluminium oder legiertes Aluminium<sup>2)</sup> eine verdünnte Ammoniaklösung einwirken, der ein Ammoniaksalz oder eine Säure in geringer Menge zugesetzt wird, so vollzieht sich die Veränderung des Aluminiums bedeutend schneller, zumeist in 1 bis 2 Stunden und im Allgemeinen in anderer, bellerer Farbentönung, als bei alleiniger Verwendung des Ammoniaks.

Der Vorgang geht in diesem Falle merkwürdigerweise ohne oder fast ohne Wasserstoffentwicklung von Statten, während Aluminium und Eisen sich als  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , beziehungsweise  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  sichtbar machen.

#### 299. J. A. Leben: Zur Kenntniss des Phenylcumalins.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zu den krystallinischen Bestandtheilen der wahren Cotoïnde gehört das von Ciamician und Silber daraus zuerst dargestellte und als solches seiner Constitution nach erkannte Phenylcumalin.

Jobst und Hesse hatten dasselbe zwar seinerzeit schon unter Händen, jedoch gelang ihnen die Trennung desselben vom Cotoïn nicht, so dass sie diese, wie sich nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber später herausstellte, molekulare Verbindung als Dicotoïn<sup>3)</sup> beschrieben. — Ein ferneres Pseudodicotoïn, d. h. eine Verbindung von Cotoïn mit »Oxyphenylcumalin«, beschrieb dann Hesse<sup>4)</sup> bei Wiederaufnahme seiner Untersuchung über die in der

<sup>1)</sup> An Stelle der Ammoniumsalze können natürlich auch beliebige andere wasserlösliche Salze treten, weil dieselben bei Gegenwart von Ammoniak theilweise in Ammoniaksalze übergeführt werden.

<sup>2)</sup> Einzelne Aluminiumlegirungen erwiesen sich als unvollkommen brünirbar.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 199, 29.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 282, 199.