

fassen wir als homogene chemische Reaktion auf. Es bildet sich eine Verbindung, die die Erhöhung der Festigkeit bewirkt; die Verbindung wird vom vorliegenden Mischkristall in fester Lösung aufgenommen, wodurch die Widerstandserhöhung sich erklärt. Bei höheren Temperaturen, wo Entfestigung eintritt, zerfällt die Verbindung. — Bei Temperaturen in der Gegend von  $100^{\circ}$  tritt die Verbindungsbildung im heterogenen System auf, ist also mit einem Diffusionsvorgang verknüpft, und verläuft langsamer. Widerstandsänderung tritt höchstens in erheblich geringerem Maße auf. — Abschreckung verhindert das Heterogenwerden um so mehr, je wirksamer die Abschreckung erfolgt. Die Abschreckung in kochendem Wasser ist nach Benedix eine sehr wirksame. Verweilen bei  $100^{\circ}$  dagegen bringt vergrößerte Heterogenität mit sich; bei  $100^{\circ}$  ist das heterogene System das stabile. Daher die starke Verzögerung der Vergütung, wenn durch längeres Erhitzen die Ausscheidungen gröber geworden sind. Auch die S-Kurve findet dadurch eine ungezwungene Erklärung.

So würde sich also der durch Lagern bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte verfestigte Zustand darstellen als Verbindung, die als Mischkristall gelöst ist, und wäre als stabil aufzufassen. Der verfestigungsfähige Zustand ist dann als ein Mischkristall anzusehen, in dem durch die Abschreckung die Komponenten in instabiler, also reaktionsfähiger Form vorliegen. Der ausgeglühte und dadurch entfestigte Zustand stellt ein heterogenes Gebilde dar, in dem eben wegen der Heterogenität die Verbindungsbildung bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr mit merklicher Geschwindigkeit eintritt. Die Annahme, daß beim Übergang von höheren zu tieferen Temperaturen erst ein Mischkristallgebiet, dann ein heterogenes System und bei weiterem Temperaturfall wieder eine feste Lösung auftritt, stellt einen durchaus nicht unwahrscheinlichen Fall dar. — Auch diese Versuche sind ausgeführt im Institut für physikalische Chemie und Metallurgie der Universität Frankfurt a. M.

## SCHWÄRZUNGSERSCHINUNGEN AN ALUMINIUMGESCHIRR

Von J. Czochralski

### I. Vorgang

<sup>410</sup> Es ist eine bekannte Tatsache, daß Aluminium häufig nach kurzem Gebrauch an der Innenwandung schwarz wird. Am leichtesten tritt diese Erscheinung dann auf, wenn das Geschirr nur zum Warmhalten von Wasser benutzt wird. Proben, die diese Erscheinung in hohem Maße zeigten, erwiesen sich sowohl in chemischer als auch mechanischer Beziehung als einwandfrei. Auf Grund zahlreicher Versuche konnte auch gezeigt werden, daß die Schwärzung nicht mit der Qualität des Aluminiums, sondern mit einem kritischen Alkalinitätsgrad des Wassers im Zusammenhang steht. Ein geringerer oder größerer Eisen- und Siliziumgehalt des Aluminiums ist auf die Erscheinung praktisch ohne Einfluß. Möglichkeiten zur unbedingten Verhütung der Schwarzfärbung scheinen sich nicht zu ergeben. Je nach dem Alkalinitätsgrad des Leitungswassers wird die Erscheinung an verschiedenen Orten in verschiedenen

starkem Maße auftreten. Durch Zusatz größerer Mengen Alkali ist es möglich, die Intensität der Schwarzfärbung stark herabzusetzen, das Aluminium wird aber dadurch stark angegriffen. Ferner kommen Zusätze von Säuren, wie Essigsäure, Zitronensäure usw. in Frage. In einzelnen Haushaltungen wird von diesen Mitteln auch Gebrauch gemacht. Geschirr, das im Haushalt abwechselnd für verschiedene Zwecke gebraucht wird, zeigt diese Erscheinung in irgend welchem nennenswerten Maße nicht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß viele Nahrungsmittel erhebliche Azidität oder Alkalinität aufweisen, so daß das Auftreten der Schwärzung unterdrückt wird. Die Ansicht, daß die Schwärzung dadurch vermieden wird, daß in dem Aluminiumgeschirr bei der ersten Verwendung Milch oder fetthaltige Speisen gekocht werden, ist unzutreffend. Da die Erscheinung nur beim Warmhalten von Wasser auftritt, nicht aber in allen anderen stark überwiegenden Verwendungsfällen, so dürfte sie nur selten zu Beanstandungen Anlaß geben. Bedenken in nahrungsmittelchemischer Hinsicht bestehen nicht.

Die Untersuchung erfolgte im Auftrage der Vereinigten Aluminiumwerke, Lauta. Die Bekanntgabe der Ergebnisse ist durch deren freundliche Genehmigung der Veröffentlichung ermöglicht.

## II. Beschaffenheit der eingesandten Probe

Die eingesandte Probe des Aluminiumtopfes weist an dem Boden und an den Wandungen einen braunschwarzen glänzenden Niederschlag auf (Plakette 1, Tabellen-Nr. 1), der an dem Aluminium sehr stark haftet und sich nur schwer entfernen läßt. Die oberen Randpartien des Topfes zeigen merkliche Ansätze von Kesselstein. Die Kesselsteinbildung läßt deutlich erkennen, daß die in dem Topf gekochten Flüssigkeiten geschäumt oder gewällt haben.

## III. Untersuchung des Bleches und des Niederschlages

Das Aluminiumblech und der schwarze Niederschlag wurden zunächst einer chemisch-metallographischen Untersuchung unterworfen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

Tabelle

Nr.	Material	Chemische Prüfung				Metallographische Prüfung		
		Fe %	Si %	S %	Al %	Gefüge	Flächen %	Korngröße qmm
1	Blankes Blech	0,84	0,40	geringe Spuren	Rest (neben etwas O)	Al + Fe Al <sub>3</sub>	97 3	0,012 — } *)
2	abgeschabter schwarzer Belag	2,45	1,25	0,13	dgl.	Al + Fe Al <sub>3</sub>	96 4	0,012 —
3	synthetisch erzeugter Belag	2,25	2,01	vorhanden	dgl.	*) unmittelbar unter der schwarzen Schicht		

Das Aluminiumblech ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung als normal zu bezeichnen (es enthält etwa 0,8 % Eisen und 0,4 % Silizium, daneben Spuren Schwefel), wenn auch der Eisengehalt sich an dem oberen Grenzwert bewegt. Während des Krieges wurde aber fast durchweg Aluminium von dem gleichen und sogar noch höheren Eisengehalt verarbeitet. Auch hinsichtlich des Gefügebauaufbaus ist das Aluminium als normal zu bezeichnen. Der Anteil an dem Eisenutektikum beträgt etwa 3 bis 4 Flächenprozent (vergl. Abb. 1 u. 2).

Der schwarze Niederschlag, der mit dem Messer abgeschabt wurde, besteht im wesentlichen aus wenig über 2 % Eisen und wenig über 1 % Silizium. Er enthält

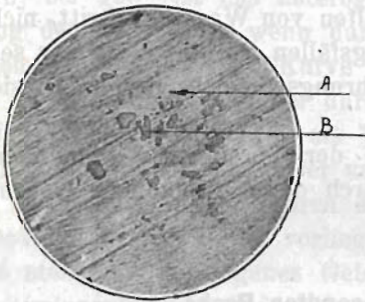


Abb. 1. Lineare Vgr. = 125.  
Gefüge der eingesandten Probe, ungeätzt.  
a) Aluminium-Grundmasse  
b) Eisenaluminiumverbindung ( $\text{FeAl}_3$ ).

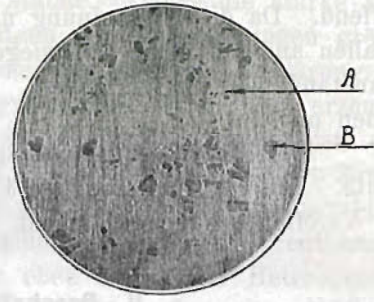


Abb. 2. Lineare Vgr. = 125.  
Gefüge unmittelbar unter der schwarzen Schicht, ungeätzt.  
a) Aluminium-Grundmasse  
b) Eisenaluminiumverbindung ( $\text{FeAl}_3$ ).

also ziemlich 3 mal mehr an diesen Stoffen, als das Aluminiumblech selbst. Außerdem konnte in dem Niederschlag Schwefel nachgewiesen werden und zwar in der nicht unbeträchtlichen Menge von 0,13 %. Es ist anzunehmen, daß das Eisen teils in Form von Oxyden, teils als Schwefeleisen und wohl auch in metallischer Form in dem Niederschlag vorhanden ist, da die Partikel des Niederschlags teilweise magnetisch sind.

#### IV. Ursachen der Schwärzung

##### a) Erklärung der Schwärzung durch den elektrolytischen Lösungsdruck (Versuch Nr. 2 bis 7)

Über die Ursachen der Schwärzung wurden von fremder Seite einige Erklärungen gegeben, von denen die Ansicht, daß die Schwarzfärbung mit der Lösungstension des Aluminiums im Zusammenhang steht, noch am wahrscheinlichsten erschien, so daß die ersten Versuche in dieser Richtung eingeleitet wurden.

Dieser Erklärung liegt zugrunde, daß das Aluminium infolge seines elektrolytischen Lösungsdruckes im Wasser, das als Elektrolyt wirkt, in Lösung geht und dabei eine dem gelösten Aluminium äquivalente Menge des im Wasser vorhandenen Eisens auf dem Aluminium, das als Niederschlags-Elektrode dient, niederschlägt. Die Annahme hat also zur Voraussetzung, daß der Schwärzungsvorgang mit dem Eisengehalt des Wassers in Zusammenhang steht.

Es wurde daher eine Reihe von Eisensalzen auf ihr Verhalten gegenüber dem Aluminium geprüft. Bei diesen und bei allen weiteren Versuchen wurde das Aluminium in Streifen von  $40 \times 80$  mm geschnitten und die Streifen stehend in Leitungswasser gekocht.

Aus der ersten Versuchsreihe (Versuch Nr. 2 bis 7) geht hervor, daß weder verdünnte noch konzentriertere Eisenchloridlösungen das Aluminium schwarz färben; das gleiche Resultat lieferten auch die neutralisierten Lösungen (Plakette 2 bis 5).

An der Berührungszone der Flüssigkeit mit der Luft (Wasserlinie) kann allerdings streifenartige Schwarzfärbung des Aluminiums beobachtet werden. Die Versuchsbedingungen sind aber hierbei wesentlich andere, so daß die Erscheinung zur Erklärung der Schwarzfärbung nicht herangezogen werden kann.

Stärkere Niederschläge können in konzentrierten, stark salzsauren Lösungen erzeugt werden, eine Tatsache, die in der Literatur bekannt ist. Die auf diese Weise erzeugten Niederschläge sind sehr locker und lassen sich durch den Wasserstrahl abspülen. Die darunterliegende Aluminiumoberfläche ist deutlich geschwärzt (Plakette 6), wenn auch weniger intensiv als die eingelieferte Probe (Plakette 1). Durch Eisensulfatlösungen wurde nur ein leichter gelblicher Anflug auf dem Aluminium erzeugt (Plakette 7).

Wenn diese Versuche auch ergeben haben, daß in konzentrierten, stark salzsauren Eisenchloridlösungen gewisse Schwärzungseffekte erzeugt werden können, so ist die Beschaffenheit der Schwärzungen doch eine wesentlich andere. Die Schwärzung kommt dadurch zustande, daß das Aluminium von den Lösungen sehr intensiv angegriffen und dadurch eine starke Tiefenätzung erzeugt wird, die eine starke Aufrauhung und Lockerung der Oberfläche mit sich bringt. Dadurch wird eine größere Intensität der Schwärzung vorgetäuscht, während es zur Bildung eines charakteristischen Niederschlages dabei nicht kommt. Die Erklärung der Schwarzfärbung durch das elektrolitische Niederschlagen von Eisensalzen aus dem Wasser erweist sich demnach als unzutreffend.

#### b) Erklärung der Schwärzung durch Verwendung ungeeigneter Reinigungsmittel (Versuch Nr. 8 bis 12)

Nachdem die Versuche Nr. 2 bis 7 zu negativen Ergebnissen geführt haben, lag die Vermutung nahe, daß die Schwärzung durch Verwendung von ungeeigneten Reinigungsmitteln vielleicht bedingt worden ist. In erster Linie kämen Reinigungsmittel wie Soda und das als Sodaersatz vielbenutzte Bisulfat und dergleichen in Frage. In der Versuchsreihe 8 bis 12 sind Ergebnisse u. a. mit diesen Agenzien niedergelegt. Den Versuchen gemäß wurde nur bei Probe Nr. 12 eine ganz geringfügige Bräunung beobachtet. Auch dieser Weg führte demnach zu keiner Erklärung des Schwärzungsprozesses. Plakette wurden von dieser Versuchs-Serie nicht angefertigt.

#### c) Studium des Schwärzungsprozesses (Versuch Nr. 13 bis 30)

Nachdem sich die unter IVa) und IVb) gegebenen Erklärungen als völlig unzulänglich erwiesen haben, blieb nur der Weg übrig, den Schwärzungsprozeß selbst einem genaueren Studium zu unterziehen.

Es ist eine in vielen Haushaltungen bekannte Tatsache, daß das Aluminiumgeschirr beim Warmhalten von Wasser geschwärzt wird. In der Versuchsreihe 13 bis 22 sind die Ergebnisse der Versuche in dieser Richtung wiedergegeben. Es konnte dabei festgestellt werden, daß durch die Verwendung von Leitungswasser allein in sehr kurzer Zeit (etwa 10 bis 30 Minuten) tiefschwarze Niederschläge auf dem Aluminium erzeugt werden können (vergl. Plakette 9).

Um zu prüfen, wann die Schwärzungsfähigkeit des Wassers erschöpft wird, wurde 1 Liter Wasser auf etwa 400 ccm eingedampft und dieses Volumen durch Nachfüllen von

destilliertem Wasser während des ganzen Versuchs dann konstant erhalten (Versuch Nr. 13). Darauf wurden Schwärzungsversuche von je 30 Minuten Dauer durch Einsetzen immer neuer Bleche durchgeführt. Bei etwa der zwölften Probe war die Fähigkeit des Wassers, das Aluminium zu schwärzen, praktisch erschöpft. Die Ergebnisse von der 1., 4., 6., 8. und 10. Probe sind in den Plaketten 8 bis 12 wiedergegeben.

Der Schwärzungsprozeß in Leitungswasser verläuft in der Weise, daß zunächst die Kohlensäure und die übrigen in Wasser gelösten Gase vertrieben werden. In der Regel setzt der Schwärzungs Vorgang zu gleicher Zeit mit dem Siedeprozeß ein, erreicht nach etwa 20 Minuten ein Maximum und geht dann später, nach etwa halbstündigem Sieden, etwas zurück.

Nach einer Kochdauer von 10 Minuten werden aus dem Wasser Salze niedergeschlagen, die eine Trübung erzeugen und in der Hauptsache aus kohlensaurem Kalk und Aluminiumhydroxyd bestehen.

Um ferner festzustellen, ob das wirksame Agens, durch das die Schwärzung hervorgerufen wird, in den ausgefällten Salzen noch enthalten ist, wurde der Niederschlag nach dem Abfiltrieren in destilliertem Wasser aufgenommen und einerseits diese Lösung, andererseits das Filtrat für einen Schwärzungsversuch verwendet. Wie aus den Versuchen 14a und 14b hervorgeht, wurde in beiden Fällen Schwarzfärbung beobachtet, allerdings erforderte der Versuch mit dem wiedergelösten Niederschlag eine längere Schwärzungsdauer (Plakette 13 und 14).

Durch qualitative Versuche konnte festgestellt werden, daß die Alkalinität des Wassers in dem Maße, wie die freie Kohlensäure vertrieben wird, anfangs etwas zunimmt und dann durch Einwirkung des Alkalis auf das Aluminium langsam zurückgeht. Weitere Ergebnisse in dieser Richtung sind in den Versuchen Nr. 15 bis 20 niedergelegt.

Angesäuertes und mit Kalkwasser wieder alkalisch gemachtes Wasser ruft gleich dem Leitungswasser Schwärzungen hervor (Plakette 15, Versuch Nr. 16). Spuren freier Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Chromsäure und dergleichen) genügen aber schon, um Schwärzungen zu verhindern; gleiches Verhalten zeigt völlig neutralisiertes Leitungswasser (vergl. Plakette 16, Versuch Nr. 17).

Es wurde auch Wasser verschiedener Provenienz geprüft. Dabei konnte festgestellt werden, daß fast alle natürlichen Quellwasserarten sich ähnlich dem Leitungswasser verhalten (vergl. Versuch Nr. 21 und 22, Plakette 17 und 18), während Regenwasser, destilliertes Wasser und Wasser in dampfförmigem Zustand keinerlei Schwärzungen hervorrufen (Versuch Nr. 23 bis 25, Plakette 19 und 20).

Bei den Versuchen Nr. 15 bis 20 konnte also festgestellt werden, daß es von wesentlichem Einfluß auf den Schwärzungsprozeß ist, ob man neutrales, alkalisches oder angesäuertes Leitungswasser für die Schwärzungsversuche verwendet. Als Ergebnis dieser Versuche ist zu betrachten, daß ein gewisser Alkalitätsgrad des Wassers zur Erzeugung der Schwärzung notwendig ist und daß in angesäuertem Wasser die Schwärzung ausbleibt, desgleichen bei Wasserarten, die weder alkalisch sind, noch gelöste Salze enthalten, wie Regenwasser und destilliertes Wasser.

Der Umstand, daß die Schwarzfärbung nur von Wasserarten erzeugt wurde, bei denen mit der Anwesenheit organischer Substanzen gerechnet werden konnte, ließ es ratsam erscheinen, noch einige Versuche durchzuführen, bei denen die organischen Stoffe des Leitungswassers durch Oxydationsmittel zerstört wurden. Die Fähigkeit des Wassers, das Aluminium zu schwärzen, wurde durch diese Behandlung aber nicht beeinträchtigt (Versuch Nr. 26 bis 29, Plakette 21 und 22). Um ganz sicher zu gehen, wurde auch ein Versuch mit einem Filtrat von humussäurehaltiger Erde und destilliertem Wasser durchgeführt. Eine Schwärzung des Aluminiums trat nicht auf (Versuch Nr. 30). Demnach können an der Schwarzfärbung die in Frage kommenden organischen Substanzen keinen Anteil haben.

d) Durch eisensäurehaltige Lösungen vorgetauschte Schwärzungen und ihre Erklärung (Versuch Nr. 31 bis 52)

Wenn auch bereits die früheren Versuche mit Eisensalzen (Versuch Nr. 2 bis 7) zu negativen Ergebnissen geführt haben, war es notwendig, noch einige Ergänzungsversuche mit Eisensalzen, entsprechend ihrem natürlichen Vorkommen in den Wässern, durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden zuerst Eisenbikarbonatlösungen verwendet. Die Versuche führten zu keinem Ergebnis (Versuch Nr. 31). Die Schwärzung blieb auch aus, nachdem das Aluminium in den Eisenbikarbonatlösungen der Elektrolyse unterzogen wurde (Versuch Nr. 32).

Um das Eisen auch in Verbindung mit Säuren zu prüfen, die nur geringe Verwandtschaft zu Aluminium haben und die Ergebnisse daher nicht durch zusätzliche Wirkungen eine Trübung erfahren, wurden noch weitere Versuche durchgeführt, für die Eisensäure verwendet wurde (Versuch Nr. 33 bis 38).

Es überraschte, daß durch diese Lösungen intensive Schwärzungen des Aluminiums hervorgerufen wurden (Plakette 23, Versuch Nr. 33). Die Schwärzung trat schon bei geringer Erwärmung auf. Die Lösungen waren von um so größerer Wirksamkeit, je größer ihr Alkalinitätsgrad war. In sauren Lösungen traten keine Schwärzungen auf; Lösungen, in denen die Eisensäure durch Alkohol reduziert war, zeigten geringere Wirksamkeit. Lösungen von kolloidalem Eisenoxydhydrat waren dagegen ohne Einfluß (Versuch Nr. 39).

Da nunmehr die Wahrscheinlichkeit bestand, daß gewisse Eisenverbindungen (Eisensäure) die Fähigkeit besitzen, das Aluminium zu schwärzen, müßte in dem Falle, daß die Schwärzungsfähigkeit des Leitungswassers mit dem Eisen im Zusammenhang steht, die Schwärzung ausbleiben, wenn das Wasser völlig vom Eisen befreit worden ist. Zu diesem Zwecke wurden die Versuche Nr. 40 bis 42 durchgeführt. Die Schwärzungen traten aber auch in dem völlig von Eisen befreiten Leitungswasser auf (Versuch Nr. 40 und 41, Plakette 24).

Wenn also das Eisen in Form von Eisensäure auch bei der Schwärzung eine gewisse Rolle spielen kann, so geht aus den Versuchen Nr. 40 und 41 eindeutig hervor, daß Schwärzungen auch in Abwesenheit des Eisens auftreten können. Die Grunderscheinung beim Leitungswasser muß also noch andere Ursachen haben. Die Lösungen der Eisensäure enthielten von ihrer Herstellung her beträchtliche Mengen Alkali und Nitrate. Es war daher bei Anwesenheit von Aluminium die Möglichkeit zu der bekannten Reduktion der Nitrate zu Ammoniak gegeben. Nun ist es bekannt, daß etwa 1%ige Ammoniaklösungen in der Kälte dunkle Niederschläge auf dem Aluminium erzeugen (Versuch Nr. 43, Plakette 25). Die Schwärzungen konnten immerhin also auch durch diese intermediäre Reaktion vorgetauscht werden.

In der Tat konnten auch in eisenfreien alkalischen Nitrat- und Nitritlösungen ähnliche Schwärzungen erzeugt werden (Versuch Nr. 44 und 45, Plakette 26).

Wurde der Nitrat-(Nitrit-)zusatz entsprechend der geringen Konzentration in Leitungswasser bemessen, so blieben die Schwärzungen aus, desgleichen in reinen Nitrit-(Nitrat-)lösungen (Versuch Nr. 46 und 47, Plakette 27). Demnach kann auch dem Ammoniak nur eine bedingte Rolle bei dem Schwärzungsvorgang zugeschrieben werden.

Dies wird dadurch bestätigt, daß 1%ige Ammoniaklösungen in der Siedehitze das Aluminium nicht schwärzen (Versuch Nr. 48, Plakette 28), während sie in der Kälte charakteristische Schwärzungen erzeugen. Diese Erscheinung kann nur so gedeutet werden, daß die Schwärzungsfähigkeit des Ammoniaks an gewisse Bedingungen gebunden ist. Es konnte denn auch festgestellt werden, daß sie lediglich mit dem Alkalinitätsgrad im Zusammenhang steht und daß auch andere Alkalien unabhängig von ihrem chemischen Charakter die gleichen Wirkungen erzeugen müssen, wenn sie nur den kritischen Alkalinitätsgrad aufweisen.

Da die alkalischen Lösungen keinerlei Stoffe enthielten, die in irgend einer Form auf dem Aluminium Niederschläge und Schwärzungen hervorrufen konnten, mußte es als ziemlich offenkundig angesehen werden, daß der gesamte Schwärzungsprozeß nur in elektrolytischen Vorgängen seinen Grund hat. Das Gefüge des Aluminiums besteht, wie aus der Abbildung 3 hervorgeht, neben den Aluminiumkristallen noch aus einer Eisenaluminiumverbindung  $\text{FeAl}_3$  (Gefügebestandteil B). Infolge des verschiedenen elektrolytischen Potentials der beiden Bestandteile können sich leicht elektrolytische Prozesse abspielen. An den Stellen, an denen die Eisenaluminiumverbindung auftritt, entstehen auf diese Weise Lokalelemente, so daß der eine Bestandteil als Lösungselement, der andere als Niederschlags- oder Anoden- (Kathode)elemente, so daß der eine Bestandteil als Lösungselement, der andere als Niederschlags- oder Anoden-

dient. Wie durch weitere Versuche festgestellt werden konnte, kommt der Eisenaluminiumverbindung die Rolle der Lösungselektrode zu, während das Aluminium die Stelle der Niederschlagselektrode übernimmt. Es war nunmehr vorauszusehen, daß der Schwärzungsprozeß sich in der Weise abspielt, daß die Eisenverbindung in Lösung geht und das anteilige Eisen auf den benachbarten Zonen des Aluminiums niedergeschlagen wird. Die angestellten Kontrollversuche mit Leitungswasser haben diese Annahme vollauf bestätigt. In Abbildung 4 ist der Vorgang in seinem ersten Stadium an einem Schliffbild wiedergegeben. Die Eisen-

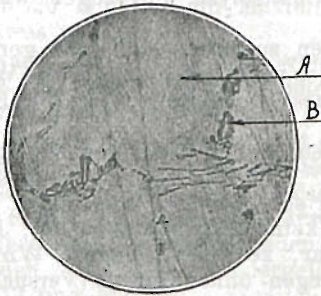


Abb. 3. Lineare Vgr. = 125.  
Gefüge von gegossenem Aluminium, ungeätzt.  
a) Aluminium-Grundmasse  
b) Eisenaluminiumverbindung ( $\text{FeAl}_3$ ).

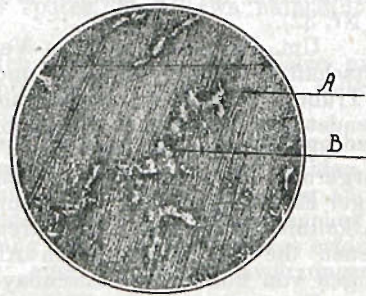


Abb. 4. Lineare Vgr. = 125.  
Gefüge von gegossenem Aluminium.  
Erstes Stadium der Schwärzung.

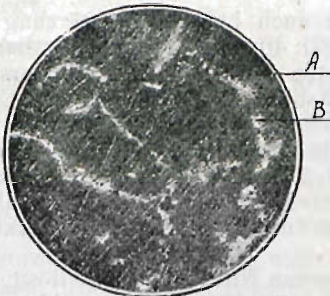


Abb. 5. Lineare Vgr. = 125.  
Gefüge von gegossenem Aluminium.  
Maximum der Schwärzung.



Abb. 6. Lineare Vgr. = 125.  
Gefüge von gegossenem Aluminium.  
Endstadium der Schwärzung.

aluminiumverbindung B ist durch die durch den Lösungsvorgang bedingte andauernde Erneuerung ihrer Oberfläche noch metallisch blank, während auf dem Aluminium bereits die ersten Ansätze des Niederschlages sichtbar sind. Abbildung 3 zeigt das gleiche Material vor dem Schwärzungsprozeß. Die beiden Gefügebestandteile zeigen normale Beschaffenheit.

In Abbildung 5 ist der Schwärzungsprozess in bereits weiter vorgeschrittenem Stadium wiedergegeben. Die Eisenaluminiumverbindung ist bereits sichtbar angegriffen, das Maximum der Schwärzung ist erreicht. Abbildung 6 zeigt den Vorgang in sehr vorgeschrittenem Stadium, die Eisenaluminiumverbindung ist fast völlig aufgelöst (an den Ausfressungen zu erkennen) und die Intensität der Schwärzung zeigt bereits einen Rückgang.

Sehr instruktiv sind auch die Schliffbilder der mit Ammoniak (1%ig kalt) geätzten Proben von den Berührungszonen der Flüssigkeit mit der Luft. In Abbildung 7 bis 9 ist das Gefüge solcher Zonen wiedergegeben. Man sieht deutlich an den ausgeprägten Niveaulinien (Abbildung 7 C), daß bei dem Vorgang elektrolytische Prozesse im Spiele sind.

Wenn alle diese Voraussetzungen richtig sind, so müßte erwartet werden, daß der Schwärzungsprozess mit Leitungswasser eine sehr erhebliche Verzögerung erfährt bei Zusätzen von Stoffen, die die Leitfähigkeit des Wassers herabsetzen, beispielsweise Alkohol. Dies wurde durch einen Versuch bestätigt (Versuch Nr. 50, Plakette 29). Bei einem Alkohol-

zusatz von 20% traten die ersten Anzeichen erst nach etwa einer halben Stunde auf und nachdem der Alkohol zum größten Teil wieder aus der Lösung vertrieben war, während bei den normalen Versuchen schon nach etwa 5 Minuten intensive Schwärzungen erzielt werden.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Beobachtung bot auch der Versuch, bei dem das Aluminium einer Elektrolyse unterzogen wurde. Auf diese Weise wird die Wirkung der Lokalelemente aufgehoben. Das an der Lösungselektrode gelöste

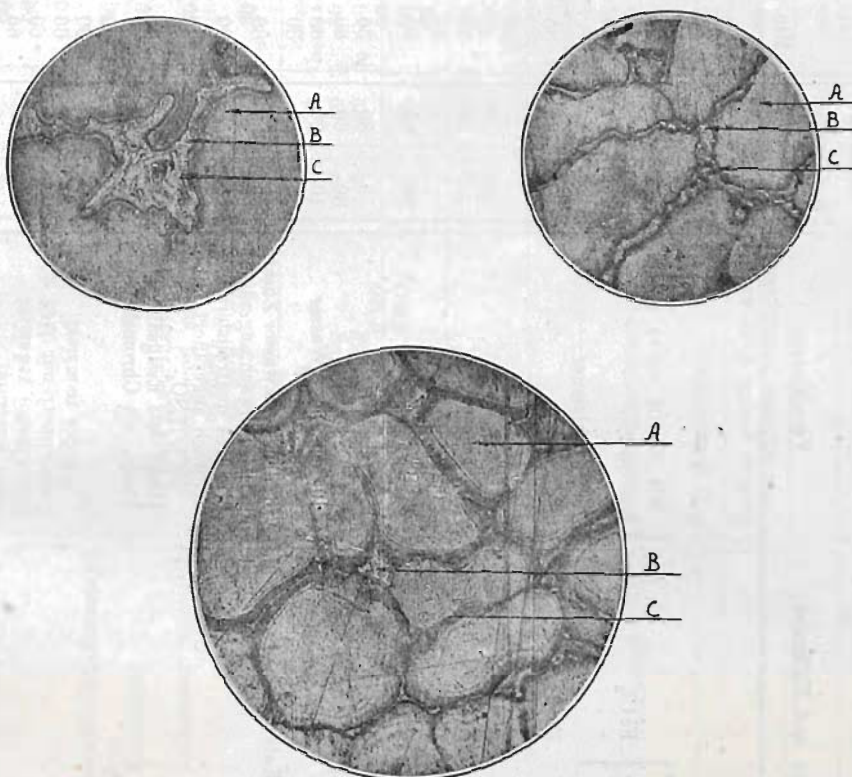


Abb. 7 bis 9. Lineare Vgr. = 250.

Durch Ammoniak hervorgerufene Schwärzungen;  
Berührungszonen der Ätzflüssigkeit mit der Luft.

- A) Aluminium-Grundmasse
- B) Eisenaluminiumverbindung ( $\text{FeAl}_3$ )
- C) Niveaulinien des elektrischen Spannungsfeldes.

Eisen wird ungehindert zu der Niederschlagselektrode transportiert, ohne sich auf der Lösungselektrode niederzusetzen. Durch Versuch Nr. 51 konnte dies bestätigt werden (Plakette 30). Dem Vorgang entsprechend mußte eine Schwärzung der Niederschlagselektrode eintreten, da das gelöste Eisen, statt auf der Lösungselektrode niedergeschlagen zu werden, nach der Niederschlagselektrode transportiert worden ist, was durch Versuch Nr. 52 belegt wird (Plakette 31).

- e) Der Schwärzungsvorgang in Abhängigkeit vom kritischen Alkalinitätsgrad des Wassers (Versuch Nr. 53 bis 57)

Nachdem als sicher gelten kann, daß der Schwärzungsprozeß von einem kritischen Alkalinitätsgrad abhängig und rein elektrolytischer Natur ist, lag es nahe,

Nr.	Art des Wassers (bezw. Materials)	Menge ccm	Zusätze		Schwärzung nach Minuten		Koch- dauer Min.	Grad der Schwärzung 1 = mini- mum 10 = maxi- mum	Plakett Nr.
			Eisen und Kalksalze	Verschiedene	Be- ginn	Maxi- mum			
1	Eingesandte Topfprobe	—			—	—	—	10	1
2	Destilliertes Wasser	500	$0,5\%$ $1\%$ $2\%$ $5\%$ $10\%$ $5\%$	$\left. \begin{array}{l} \text{Mit NaOH etwas abge-} \\ \text{stumpft} \\ \text{Stark salzsauer} \end{array} \right\}$	—	—	30	—	2
3		500			—	—	30	—	3
4		500			—	—	30	—	4
5		500			—	—	30	—	5
6		500			—	—	30	—	6
7		500	5%	FeSO <sub>4</sub>	10	30	30	2	7
8	Destilliertes Wasser	400	$50\%$ NaOH $2\%$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> $0,2\%$ NaHSO <sub>4</sub> $0,2\%$ NaHSO <sub>3</sub> $0,2\%$ Na <sub>2</sub> S		—	—	30	—	—
9		400			—	—	30	—	—
10		400			—	—	30	—	—
11		400			—	—	30	—	—
12		400			20	60	60	schwache Braunung	—
13	Leitungswasser	1000	$5\%$ Kalkwasser	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vor dem Kalkwasser-Zusatz} \\ \text{mit HCl schwach angesäuert} \\ \text{Mit HCl neutralisiert} \\ \text{Schwach angesäuert mit} \\ \text{HCl, H}_2\text{SO}_4 \\ \text{Desgl. mit Essigsäure} \\ \text{Desgl. mit Chromsäure} \end{array} \right\}$	5	30	je 30	3-9	8-12
14a	Leitungs- { n. Fällung d. Kalksalze	1000			30	60	60	9	13
b	wasser { davon das Filtrat	—			10	20	30	7	14
15	Leitungswasser	400			5	20	30	8	—
16	Leitungswasser	400			5	20	30	8	15
17	Leitungswasser	400	$5\%$ Kalkwasser	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vor dem Kalkwasser-Zusatz} \\ \text{mit HCl schwach angesäuert} \\ \text{Mit HCl neutralisiert} \\ \text{Schwach angesäuert mit} \\ \text{HCl, H}_2\text{SO}_4 \\ \text{Desgl. mit Essigsäure} \\ \text{Desgl. mit Chromsäure} \end{array} \right\}$	—	—	30	—	16
18	Destilliertes Wasser	400			—	—	30	—	—
19	Destilliertes Wasser	400			—	—	30	—	—
20	Mineral- { Kaiser Friedrich-Quelle	400			—	—	30	—	—
21	wasser { Wildunger-Helene "	400			—	—	30	—	—
22	Regenwasser	400			40	50	60	4	17
23	Destilliertes Wasser	400			10	30	30	7	18
24	Destilliertes Wasser	1000			—	—	60	—	19
25	Wasserdampf	—			—	—	60	—	20
26	Leitungswasser	400	$5\%$ Kalkwasser	$\left\{ \begin{array}{l} 1\% \text{ H}_2\text{O}_2 \\ 1\% \text{ Bromwasser} \\ 0,1\% \text{ KMnO}_4\text{-Lösung} \\ \text{Digestion m. humushalt. Erde} \end{array} \right\}$	5	20	30	3	21
27	Leitungswasser	400			10	30	30	5	22
28	Leitungswasser	400			10	30	30	5	—
29	Destilliertes Wasser	400			—	—	30	gelbl. Aufzug	—
30	Destilliertes Wasser	400			—	—	30	—	—

	Destilliertes Wasser		1 % Eisenbikarbonat					60 Elektrolyse		
31		400	1 % Eisenbikarbonat							
32		400								
33		400								23
34		400							8	
35		400								
36		400								
37		400								
38		400								
39		400								
40		400								
41		400								
42		400								
43		400								
44		400								
45		400								
46		400								
47		400								
48		400								
49		400								
50		400								
51		400								
52		400								
53		400								
54		400								
55		400								
56		400								
57		400								
58		400								
59		400								
60		400								
61		400								

Neutralisiert mit HCl

Schwach salzsauer

Stark salzsauer

Mit Alkohol reduziert

Neutralisiert mit HCl u. mit

Alkohol reduziert

Vor Kalkwasserzusatz m. HCl

angesäuert und mit Brom-

wasser oxydiert

50 ccm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> halt. Ammoniak

(1 %ig)

1 % Ammoniak

1 % KNO<sub>3</sub>-Lösung1 % KNO<sub>3</sub>-LösungGeringste Spuren KNO<sub>3</sub>Geringste Spuren KNO<sub>3</sub>

1 % Ammoniak

20 % Alkohol

Mit CO<sub>2</sub> übersättigt

2 % Ammoniak

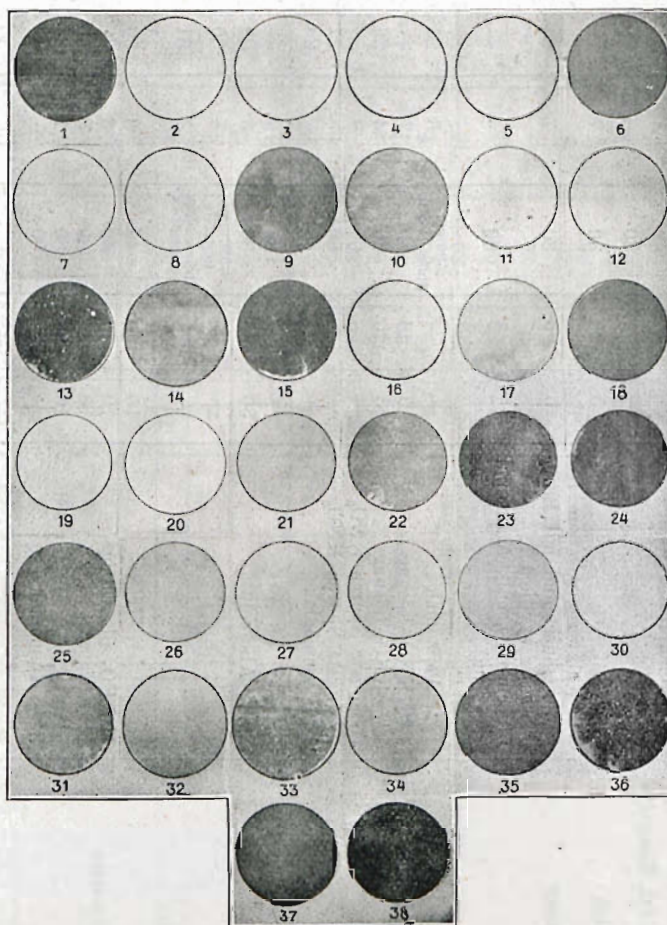
Zusätze gemäß einer Analyse

des Material-Prüfungsamtes

Al-Blech vorh. in Milch gekocht

Al-Blech vorh. in fetthaltigen

Speisen gekocht



Aluminiumblech-Plaketten Nr. 1 bis 38.

- Nr. 1. Eingesandte Probe. Nr. 2—5. Behandelt in 0,5% bis 5%iger Eisenchloridlösung.  
 Nr. 6. Behandelt in stark salzsaurer 10%iger Eisenchloridlösung.  
 Nr. 7. Behandelt in 5%iger Eisensulfatlösung.  
 Nr. 8—12. Schwärzungsversuche in Leitungswasser; die Proben wurden nacheinander behandelt unter Verwendung der gleichen Flüssigkeit; Versuchsdauer je 30 Minuten.  
 Nr. 13. Behandelt in einer Auflösung von Salzen, die beim Kochen von Leitungswasser ausfallen.  
 Nr. 14. Behandelt mit ausgekochtem von dem Niederschlag befreitem Leitungswasser.  
 Nr. 15. Behandelt in angesäuertem und mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetztem Leitungswasser.  
 Nr. 16. Behandelt in völlig neutralisiertem Leitungswasser.  
 Nr. 17. Behandelt mit Mineralwasser „Kaiser Friedrich-Quelle“.  
 Nr. 18. Behandelt mit Mineralwasser „Wildunger Helenen-Quelle“.  
 Nr. 19. Behandelt mit Regenwasser. Nr. 20. Behandelt mit destilliertem Wasser.  
 Nr. 21. Behandelt mit Leitungswasser, das mit  $H_2O_2$  oxydiert wurde.  
 Nr. 22. Behandelt mit Leitungswasser mit Kalkwasserzusatz, das mit  $H_2O_2$  oxydiert wurde.  
 Nr. 23. Behandelt in alkalischer, eisensäurehaltiger Lösung.  
 Nr. 24. Behandelt in völlig von Eisen befreitem Leitungswasser.  
 Nr. 25. Behandelt 4 Stunden (bei Zimmertemperatur) in 1%iger Ammoniaklösung.  
 Nr. 26. Behandelt in alkalischer Nitritlösung. Nr. 27. Behandelt in sehr verdünnter Kaliumnitritlösung.  
 Nr. 28. Behandelt in 1%iger Ammoniaklösung (in der Siedehitze).  
 Nr. 29. Behandelt in Leitungswasser mit Alkoholzusatz (20%).  
 Nr. 30. In Leitungswasser als Lösungselektrode geschaltet.  
 Nr. 31. In Leitungswasser als Niederschlagselektrode geschaltet.  
 Nr. 32. Behandelt mit Wasser von geringerer als der kritischen Alkalinität.  
 Nr. 33. Behandelt mit Wasser von kritischem Alkalinitätsgrad.  
 Nr. 34. Behandelt mit Wasser von stärkerer als der kritischen Alkalinität.  
 Nr. 35. Behandelt mit synthetischem Leitungswasser.  
 Nr. 36. Schwärzungsversuch mit sehr reinem Aluminium in Leitungswasser.  
 Nr. 37 und 38. Nach dem Auskochen in Milch und Fett in Leitungswasser behandelt.

daß auch andere Alkalien und Erdalkalien die gleiche Wirkung ausüben würden. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit den im Wasser in der Hauptmenge vorhandenen Kalziumsalzen angestellt. In der Versuchsreihe 53 bis 57 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Ist die Konzentration der Alkalilauge geringer als die kritische, so nimmt die Intensität der Schwärzungen ab und zwar umsomehr, je geringer der Alkalinitätsgrad ist (Plakette 32, Versuch Nr. 53).

Lösungen, deren Alkalinitätsgrad die kritische Konzentration übersteigt, geben ebenfalls geringere Schwärzungseffekte und zwar um so geringere, je mehr der Alkalinitätsgrad über die kritische Konzentration hinausgeht (Plakette 34, Versuch Nr. 56).

Die stärksten Effekte werden erzielt mit Kalkwasser 1:10. Diese Konzentration kann als die kritische bezeichnet werden (Plakette 33, Versuch Nr. 55).

Diese auffällige Erscheinung steht zunächst im Widerspruch mit der Deutung des Schwärzungsprozesses, erklärt sich aber auf einfache Weise dadurch, daß durch die stärkere Alkalikonzentration der Angriff des Alkalis auf das Aluminium eine große Bedeutung gewinnt. Dadurch wird das Aluminium in so starkem Maße angegriffen, daß der sich interimistisch bildende schwarze Niederschlag immer wieder an seiner Ausbildung verhindert wird. Auf diese Weise behält das Aluminium in konzentrierten Alkalilösungen eine metallisch reine Oberfläche und wird nicht geschwärzt. Auch bei konzentrierteren Ammoniaklösungen, deren Konzentration den kritischen Wert übersteigt, insbesondere in der Wärme, kann Gleiches beobachtet werden (Versuch Nr. 57).

#### f) Schwärzungsversuche mit synthetischem Leitungswasser (Versuch Nr. 58)

Es blieb nunmehr noch übrig, diese Ergebnisse an synthetisch erzeugtem Leitungswasser zu reproduzieren. Zu diesem Zwecke wurde ein Leitungswasser gemäß einer Analyse des Materialprüfungsamtes hergestellt (IntZMet [1916] S. 157):

	g/L		g/L
Kieselsäure . . . . .	0,015	Schwefelsäure $\text{SO}_3$ . . . . .	0,028
Kalk . . . . .	0,098	Chlor . . . . .	0,034
Magnesia . . . . .	0,010	Kali . . . . .	0,058
Kohlensäure (einfach gebunden) .	0,081	Natron . . . . .	0,058
Kohlensäure (frei u. halbgebunden)	0,111		

Damit die zugegebenen Salze leichter in Lösung gehen, wurde das Wasser mit Kohlensäure gesättigt. Dieses synthetisch erzeugte Leitungswasser hat genau die gleichen Schwärzungen ergeben, wie das natürliche Leitungswasser (Versuch Nr. 58, Plakette 36). Auf Zusatz von Eisensalzen wurde bei diesem Versuch verzichtet. Dieser Versuch beweist also gleichzeitig, daß dem Eisengehalt des Wassers bei der Schwärzung keinerlei Bedeutung zukommt. Im übrigen konnte bei diesem Versuche noch festgestellt werden, daß der Schwärzungsgrad von dem kritischen Alkalinitätsgrad des Wassers ebenso abhängig ist, wie dies bei den Versuchen mit Kalkwasser festgestellt wurde. Vom experimentellen Standpunkt aus kann also die Frage der Schwarzfärbung als gelöst betrachtet werden.

## V. Der Schwärzungsvorgang und die Qualität des Aluminiums

Es bleibt nunmehr noch die Frage zu prüfen, inwieweit die Qualität des Aluminiums an dem Schwärzungsvorgang Anteil hat. Der Eisengehalt des eingelieferten Aluminiums ist ziemlich erheblich (0,8%), normal enthält das Aluminium etwa 0,5% Eisen. Es wäre möglich, daß der erhöhte Eisengehalt das Aluminium dazu befähigt, mit Leitungswasser Schwärzungen hervorzurufen oder sie zu begünstigen. Um diesen Punkt aufzuklären, wurden gleichartige Versuche auch mit einer sehr reinen Aluminiumsorte angestellt. Merbliche Unterschiede in der Schwärzungsfähigkeit haben sich dabei nicht ergeben (vergl. Versuch Nr. 59, Plakette 36).

(Bei der Analyse des schwarzen Niederschlages wurde gemäß Absatz 3 eine Anreicherung an Eisen und Silizium festgestellt, auch ein nicht unbeträchtlicher Schwefelgehalt konnte festgestellt werden. Die Anreicherung ist einerseits darauf zurückzuführen, daß durch den elektrolytischen Vorgang zunächst das Eisen von tieferliegenden Stellen herausgelöst und an der Oberfläche wieder niedergeschlagen wird, andererseits darauf, daß durch den Alkali-Angriff Aluminium den Oberflächenschichten entzogen wird. Da in dem Aluminium Spuren Schwefel enthalten sind, wahrscheinlich in Form von Schwefelaluminium, besteht die Möglichkeit, daß der durch Einwirkung des Wassers spurenweise sich bildende Schwefelwasserstoff durch Eisen sofort gebunden und an der Oberfläche als Schwefeleisen angereichert wird.)

## VI. Technologische Schlußfolgerungen

Wie aus Versuch Nr. 59 hervorgeht, steht die Ursache der Schwarzfärbung nicht mit der Qualität des Aluminiums, sondern mit dem kritischen Alkalinitätsgrad des Wassers im Zusammenhang. Ein geringerer oder größerer Eisengehalt des Aluminiums ist auf die Erscheinung praktisch ohne Einfluß. Es wird von einer Amtsstelle auf die Möglichkeit hingewiesen, die Verwendung von eisenhaltigem Aluminium zur Herstellung von Kochgeschirren zu vermeiden. Diese Maßnahme hätte nur dann einen Zweck, wenn es möglich wäre, völlig eisenfreies Aluminium herzustellen. Eisenfreies Aluminium kann aber in technischem Maßstabe bekanntlich nicht erzeugt werden. Diese Forderung scheint in absehbarer Zukunft auch überhaupt nicht erfüllbar.

Es verbleibt nunmehr noch die Frage, welche Möglichkeiten zur Verhütung der Schwarzfärbung sich ergeben. Nach Lage der Dinge besteht für die Bekämpfung dieses Übelstandes nur geringe Aussicht. Je nach dem Alkalinitätsgrad des Leitungswassers wird die Erscheinung an verschiedenen Orten in verschieden starkem Maße auftreten. Durch Zusatz von Alkali ist es zwar möglich, die Intensität der Schwarzfärbung stark herabzusetzen, dafür wird aber das Aluminium in umso stärkerem Maße angegriffen, so daß es in kurzer Zeit durch das Alkali zerstört werden könnte. Andererseits kommen Zusätze von schwachen Säuren (wie Essigsäure, Zitronensäure usw.) in Frage. In einzelnen Haushaltungen wird von diesen Mitteln auch Gebrauch gemacht. Es muß aber auch von der Verwendung dieser Mittel abgeraten werden, da sie ebenfalls das Aluminium stark angreifen. Übrigens tritt diese Erscheinung nur bei Geschirr auf, das zum Warmhalten von Wasser benutzt wird.

Geschirr, das im Haushalt abwechselnd für verschiedene Zwecke gebraucht wird, zeigt diese Erscheinung in irgend welchem nennenswerten Maße nicht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß viele Nahrungsmittel starke Säuren, andere dagegen Alkalien enthalten, so daß eine Schwärzung, die an einen kritischen Alkalinitätsgrad gebunden ist, der zufälligerweise das Leitungswasser kennzeichnet, gar nicht entstehen kann. Die vermeintliche Ansicht, daß die Schwärzung des Aluminiums dadurch vermieden wird, daß in dem Aluminiumgeschirr bei der ersten Verwendung Milch oder fetthaltige Speisen gekocht werden, erweist sich, wie Versuch Nr. 60 und 61 zeigt, als unzutreffend (Plakette 37 und 38). Nach der Sachlage liegen auch gar keine Gründe vor, die diese Schutzwirkung rechtfertigen könnten.

Von der gleichen Amtsstelle ist auch eingewendet worden, daß beim Kochen von gerbsäurehaltigen Nahrungs- oder Genußmitteln, z. B. Bohnen oder Tee, in eisenhaltigem Aluminiumgeschirr sich tintenartige Eisenverbindungen bilden können und somit die Verwendung des Aluminiums für diese Zwecke in Frage gestellt werden kann. Um auch über diesen Punkt Klarheit zu schaffen, wurden Lösungsversuche mit einem eisenarmen und einem eisenreichen Aluminium in 1% iger Salzsäure vorgenommen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Aluminium	Fe-Gehalt des Aluminiumbleches	In Lösung gegangenes Eisen nach 24 stündiger Einwirkung von 1% iger HCl-Lösung
Nr.	%	g/qm
1	0,29	0,25
2	0,82	0,31

Demnach besteht zwischen beiden Aluminiumqualitäten hinsichtlich ihrer Löslichkeit in bezug auf Eisen kein nennenswerter Unterschied. Beide Zahlen sind etwa von der gleichen Größenordnung. Während der Eisengehalt der beiden Aluminiumsorten um mehr als 200% differiert, betragen die Lösungsunterschiede nur rund 20%. Erfahrungsgemäß sind auch Beanstandungen von Aluminiumgeschirr, die mit dem Eisengehalt im Zusammenhang stehen, bisher nicht bekannt geworden.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß der Schwärzungsprozeß nicht mit der Qualität des Aluminiums im Zusammenhang steht. Da die Erscheinung nur beim Warmhalten von Wasser auftritt, nicht aber in allen anderen stark überwiegenden Verwendungsfällen, dürfte sie nur selten zu Beanstandungen Anlaß geben. Auch Anlaß zu Bedenken in nahrungsmittelchemischer Hinsicht dürfte nach den Prüfungsergebnissen nicht bestehen.