ETH zürich

ETH Library

Ueber die Bildung und Bestimmung von Oxydschichten auf Aluminium

Doctoral Thesis

Author(s):
Obrist, Andreas Ulrich

Publication date:
1944

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000103551

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Ueber die Bildung und Bestimmung von Oxydschichten auf Aluminium

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

Andreas Ulrich Obrist
aus Aarwangen

Referent: Prof. Dr. W. D. Treadwell
Korreferent: Prof. Dr. A. Guyer

Buchdruckerei Carl Meyer, Rapperswil · 1944

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. D. TREADWELL

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausgeführt habe, danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen und das grosse Interesse, das er ihr entgegenbrachte.

Leer - Vide - Empty

Inhalt

Seite

Einleitung 9

I. Verfahren zur Bildung von Oxydschichten auf Aluminium . . 9

A. Die Oxalsäure-Gleichstromverfahren 9
1. Das GX-Verfahren 9
2. Das GXh-Verfahren 9

B. Das Oxalsäure-Wechselstromverfahren (WX-Verfahren) . . 10

C. Das kombinierte Wechselstrom-Gleichstromverfahren (WGX-Verfahren) 10

D. Das Schwefelsäure-Gleichstromverfahren (GS-Verfahren) . . 10

E. Die chemischen Oxydationsverfahren 11

II. Verfahren zur Oxydbestimmung in Aluminium 12

A. Die nassen Verfahren 12
1. Bromwasser-Verfahren 12
2. Brom-organisches Lösungsmittel-Verfahren 12
3. Natronlauge-Verfahren 13
4. Verfahren mit wässeriger Salzsäure 13
5. Kupfersalz-Verfahren 14
6. Zentrifugier-Methode 16
7. Merkurinitrat-Weinsäure-Verfahren 16
8. Brom-Methanol-Verfahren 17

B. Die trockenen Verfahren 19
1. Halogendampf-Verfahren 19
2. Chlorwasserstoffgas-Verfahren 20

III. Kritik der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium 22

IV. Formierung, Freilegung und Dickenmessung von Eloxalschichten auf Reinaluminium 23

1. Die Freilegung der Eloxalschichten 25
2. Die Messung der Schichtdicke auf mechanischem Wege . . 26
3. Die Messung der elektrischen Kapazität der Oxydschicht . . 26
4. Zusammenstellung und Vergleich der Messungen 29
a) Das Wachstum in Abhängigkeit von der Eloxierdauer . . 29
b) Die Kapazität in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . 30
5. Oxydationsversuche in Schwefelsäure 31
6. Beschreibung der Apparatur für die Mikrobestimmung der Tonerde in Aluminium 36

Seite

V. Die kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums 40
1. Reagenzien 41
2. Arbeitsvorschrift 41
3. Die Eichkurve 42
4. Eigene Dichtebestimmungen an Eloxalschichten 45

VI. Dickenbestimmung der natürlichen Oberflächenoxydhaut . . 47

VII. Oxydbestimmung in Avional-Legierungen 49

VIII. Die thermische Oxydation von Aluminiumfolie 51
1. Das Aussehen dieser Schichten 54
2. Diskussion der Ergebnisse 54

IX. Die Aenderung der Dicke eines Aluminiumbleches während des Eloxierens 55

X. Wasserbestimmung in Eloxalschichten 57

XI. Untersuchung mit Röntgenstrahlen 59

Zusammenfassung 62

Curriculum vitae 64

Einleitung

Um das Aluminium als Werkstoff voll ausnützen zu können, musste nach Verfahren gesucht werden, um dasselbe vor Korrosion durch die Atmosphäre zu schützen. Hierbei hat nun die Anbringung von oxydischen Deckschichten durch elektrolytische Oxydation grosse Bedeutung erlangt.

I. Verfahren zur Bildung von Oxydschichten auf Aluminium

Nach A. *Jenny*[1]) haben sich folgende Verfahren in der Industrie eingeführt:

A. Die Oxalsäure-Gleichstromverfahren

1. Das GX-Verfahren

Die Oxydschicht wird in einer 0,16-m Oxalsäurelösung bei 18—20° mit Gleichstrom von ca. 60 Volt Klemmenspannung formiert. Die Schichten weisen eine gelbe bis braune Eigenfarbe auf. Der Korrosionsschutz genügt den höchsten Ansprüchen.

2. Das GXh-Verfahren

Das GXh-Verfahren unterscheidet sich vom GX-Verfahren durch die erhöhte Temperatur des Bades (35°). Der Elektrolyt

[1]) Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen. Dresden und Leipzig 1938.

besteht aus 0,16-m Oxalsäure und die Klemmenspannung beträgt 30—35 Volt. Die so erzeugten Schichten sind heller als die nach dem GX-Verfahren formierten. Doch ist ihre Härte geringer.

B. Das Oxalsäure-Wechselstromverfahren

(Das WX-Verfahren)

An Stelle von Gleichstrom wird mit Wechselstrom von 50 Perioden gearbeitet. Die Temperatur des Bades, das die gleiche Zusammensetzung hat, wie dasjenige beim Gleichstrom-Oxalsäureverfahren, wird auf 18° gehalten. Die Spannung wird nach und nach von 20 auf 50—60 Volt gesteigert. Die WX-Schichten sind erheblich weicher als die vorerwähnten und lassen sich ohne Rissbildung biegen. Ihr Aussehen ist messing- bis bronzefarbig.

C. Das kombinierte Wechselstrom-Gleichstromverfahren

(Das WGX-Verfahren)

Durch die Kombination einer Wechselstrombehandlung mit einer nachfolgenden Gleichstrombehandlung können die Eigenschaften und das Aussehen der Schichten in weiten Grenzen variiert werden, je nachdem das eine oder das andere Verfahren vorherrscht. Die Badtemperatur beträgt 18° und die Spannung 30—60 Volt. Die Zusammensetzung des Elektrolyts ist dieselbe wie bei den vorerwähnten Verfahren.

D. Das Schwefelsäure-Gleichstromverfahren

(Das GS-Verfahren)

Als Elektrolyt wird hier Schwefelsäure verwendet. Die häufigste Konzentration beträgt 10—20 %, die Badspannung 15—25 Volt und die Temperatur 20°. Die Oxydschichten weisen eine sehr hohe Härte und ein glasklares Aussehen auf.

E. Die chemischen Oxydationsverfahren

Von den rein chemischen Verfahren hat nur das modifizierte Bauer-Vogel-Verfahren (MBV-Verfahren) praktische Bedeutung erlangt. Das Bad besteht aus einer alkalischen Natriumchromatlösung, deren Temperatur 90—100° beträgt. Normalerweise werden 60 g Chromat pro Liter angewendet. Doch ist das Bad auch noch bei 40facher Verdünnung gebrauchsfähig. Die zu oxydierenden Gegenstände werden während 2 Stunden im Bad gelassen. Das Aussehen der Schichten, deren Dicke 2—3 Mikron beträgt, ist hellgrau bis schiefergrau und undurchsichtig. Infolge der geringen Dicke und mässigen Härte ist der Korrosionsschutz viel kleiner als bei Eloxalschichten.

Der Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium wurde erst in den letzten Jahren eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt, seitdem man erkannt hatte, dass selbst kleine Oxydgehalte die Eigenschaften des Werkstoffs stark zu beeinflussen vermögen. Ein hoher Oxydgehalt des Aluminiums macht die zum Guss bestimmten Schmelze zähflüssig und die Werkzeuge verlieren bei der Bearbeitung von festen Stücken ihre Schärfe, während schon ein kleiner Gehalt durch Verstopfen der Kanäle im erstarrenden Gusstück das Nachsaugen der Restschmelze und das Entweichen der Gase verhindert und damit die Bildung von Hohlräumen begünstigt. Trotzdem fehlten bis in die neuere Zeit zuverlässige Verfahren zur Bestimmung des Oxyds in Aluminium und seinen Legierungen.

Die Herstellung von reinstem Aluminium durch Raffination einerseits und die Aufbringung von künstlichen Oxydschichten andererseits verlangten nach einem Analysenverfahren, das gestattet, Oxydmengen von den Grössenordnungen, wie sie bei der elektrolytischen Oxydation auftreten, bis hinab zu den kleinen Mengen von einigen γ, wie sie in Raffinal vorkommen, zu bestimmen.

Die Oxydbestimmungen in Aluminium ist auf nassem und trockenem Wege versucht worden. Im folgenden soll eine kurze Uebersicht über die wichtigsten Verfahren gegeben werden:

II. Verfahren zur Oxydbestimmung in Aluminium

A. Die nassen Verfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium

1. Bromwasser-Verfahren

Die ersten Angaben über eine brauchbare Analysenmethode stammen von *A. Blair*[2]) aus dem Jahre 1891. Er setzte die zu untersuchende Aluminiumprobe dem Angriff einer wässerigen Bromlösung aus. Die zurückbleibende Tonerde sollte abfiltriert und auf gravimetrischem Wege bestimmt werden. *W. H. Withey* und *H. E. Millar*[3]) haben 1926 im Verlaufe einer gründlichen Ueberprüfung der damals bekannten Oxydbestimmungsmethoden auch das Verfahren von *A. Blair* näher untersucht. Obschon das Aluminiumoxyd durch den Angriff des Broms im Rahmen der Fehlergrenze intakt blieb, musste diese Arbeitsweise verworfen werden. Denn die Forscher stellten fest, dass mit dem Wasserstoff eine beträchtliche Menge Sauerstoff entwich. So besteht die Möglichkeit einer weiteren Oxydation und der Bildung von basischem Salz. Zudem muss berücksichtigt werden, dass durch die Hydrolyse des Aluminiumbromids ein Angriff durch die entstandene Säure auf das Oxyd stattfinden kann.

2. Brom-organische Lösungsmittel-Verfahren

Um die Uebelstände, die der obigen Methode anhaften, zu beseitigen, schlugen *W. H. Withey* und *H. E. Millar* vor, das Wasser durch ein organisches Lösungsmittel zu ersetzen, das keinen Sauerstoff enthält.

Tetrachlorkohlenstoff schien diesen Anforderungen zu entsprechen, und so wurden eine Reihe von Proben mit Lösungen verschiedener Brom-Konzentration behandelt. Eine Reaktion trat erst nach mehreren Tagen ein. Durch die Unlöslichkeit des Aluminiumbromids in Tetrachlorkohlenstoff konnte eine weitere Re-

---

[2]) Chem. Analysis of Iron S. 78 (1891).
[3]) J. Soc. Chem. Ind. **45**, 170 (1926).

aktion nur durch Schütteln und Erhitzen aufrecht erhalten werden.

Schwefelkohlenstoff schien daher geeigneter zu sein, da darin sowohl Brom als auch Aluminiumbromid löslich ist. Aber auch hier konnte noch nach mehreren Tagen keine Reaktion festgestellt werden. Erst nach Zusatz von einem Tropfen Wasser entstand eine sichtbare Auflösung des Aluminiums. Die Autoren hatten vorgesehen, das Lösungsmittel mitsamt dem Aluminiumbromid in einem inerten Gas zu destillieren und den Rückstand als Oxyd zu wägen. Wie man sieht, ist aber für eine ausreichende Reaktion Wasser notwendig. Aus diesem Grunde musste die Methode der Lösung von Brom in einem wasserfreien Lösungsmittel vorläufig wieder fallen gelassen werden.

3. Natronlauge-Verfahren

Das von *J. G. H. Rodin*[4]) vorgeschlagene Natronlaugeverfahren besteht darin, dass die zu untersuchende Probe mit 10prozentiger Natronlauge behandelt und der Rückstand gewogen wird. *W. H. Withey* und *H. E. Millar* haben auch darüber genauere Untersuchungen durchgeführt und beobachtet, dass die Menge des Rückstandes von der Konzentration der verwendeten Lauge abhängig ist. Infolge der Aluminatbildung muss also dieses Verfahren als ungeeignet betrachtet werden.

4. Verfahren mit wässeriger Salzsäure

Eine kritische Betrachtung der von *A. Steinheil*[5]) vorgeschlagenen Methode, wonach die zu untersuchende Aluminiumprobe mit Salzsäure 1 : 5 bei 30—40° C behandelt wird, stammt von dem russischen Forscher *J. A. Kljatschko*[6]). Er findet, dass nicht unbeträchtliche Mengen des Oxyds durch diese saure Behandlung in Lösung gehen. Der Verfasser zieht den sauren Verfahren diejenigen vor, bei denen das Aluminium in Lauge gelöst

[4]) Faraday **14**, 134 (1919).
[5]) A. Phys. **19**, 465 (1934).
[6]) C. **108**, II, 2563 (1937).

wird, da die Löslichkeit des Oxyds darin geringer sein soll. Zweckmässig erscheine ein Ersatz der wässerigen Lösung durch eine nichtwässerige.

In Anlehnung an das Natronlauge-Verfahren schlägt *A. Mankowich*[7]) das *Differenzverfahren* vor. Wenn in einer Aluminiumprobe der Gehalt an Verunreinigungen bekannt ist, so ist die Differenz zwischen 100 % und der Summe aller Verunreinigungen plus gesamtes Aluminium gleich dem gebundenen Sauerstoff. Daraus lässt sich der Aluminiumgehalt im Oxyd errechnen, und durch Subtraktion vom gesamten Aluminium ergibt sich das metallisch vorliegende Aluminium. Hier wird also auf eine Freilegung des Oxyds vom Metall verzichtet, um sich auf eine genaue Bestimmung des gesamten Aluminiums zu verlassen.

Eine ganz neue Oxydbestimmungsmethode, die alle Mängel der bisherigen Verfahren (auch der trockenen) ausschliessen soll, wird von *W. Ehrenberg*[8]) im

5. Kupfersalz-Verfahren

vorgeschlagen. Die Methode gründet sich auf die chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiumoxyds. Die Legierung wird in konz. Kupferchloridlösung aufgenommen, wobei etwa vorhandenes Aluminiumcarbid und alle Metalle, die unedler sind als Kupfer, in Lösung gehen. Das entstandene schwammige Kupfer geht mit überschüssiger Kupferchloridlösung in den einwertigen Zustand über und bildet so bei Siedehitze eine klare, braunschwarze Lösung. Das nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Salpetersäure noch vorhandene Silicium wird mit Flussäure abgeraucht und der Rückstand, der nur noch das Aluminiumoxyd enthält, geglüht und gewogen.

Die so ermittelten Resultate liegen etwa um eine Zehnerpotenz höher als die durch Erhitzen im Gasstrom erhaltenen. Der Verfasser führt diese Abweichung darauf zurück, dass durch das Verweilen der Legierung in hoher Temperatur die Oxyde,

---

[7]) Ch. Analyst **27**, 62 (1938).
[8]) Z. anal. Ch. **91**, 1 (1933).

die eventuell aus verschieden reaktionsfähigen Produkten bestehen, angegriffen und verflüchtigt werden.

Das Kupfersalzverfahren hat im Laufe der Jahre verschiedene Verbesserungen erfahren. *J. A. Kljatschko*[9]) fand, dass vor allem die ungenügende Löslichkeit von Kupfer-I-chlorid einen störenden Einfluss hat. Er schlug daher vor, nach Beendigung der Auflösung des Aluminiums Salpetersäure 1 : 5 zuzusetzen, um das schwerlösliche Salz schon bei Zimmertemperatur in Lösung zu bringen. Aluminiumoxyd soll durch diese Behandlung nicht wesentlich angegriffen werden. Er fand in Aluminiumgussstücken Oxydgehalte von 0,45—0,47 %.

K. Strauss[10]) schlägt für die von Ehrenberg angegebene Methode zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium folgende Abänderung vor: Zum Lösen der Probe wird an Stelle von Kupferchlorid Cupriammoniumchlorid verwendet, um der Gefahr zu begegnen, dass sich beim Abkühlen der Lösung Kupfer-I-chlorid ausscheidet, wodurch der Ansatz unbrauchbar wird. Ferner wird das Aluminiumoxyd nicht aus der Differenz der Gewichte des mit dem in Cupriammoniumchlorid unlösbaren Rückstand beschickten Platintiegels bestimmt, sondern zur Kontrolle auch durch Schmelzen des Rückstandes mit Kaliumbisulfat und direkter Bestimmung des Aluminiums mit Oxychinolin.

S. J. Ssuchow und *B. M. Korotewskaya*[11]). Ausgehend von der *Ehrenberg*-Methode haben diese Autoren folgendes Verfahren entwickelt: Die Probe wird zuerst in der Kälte und dann in der Wärme mit Cuprikaliumchlorid-Lösung behandelt, bis alles Aluminium in Lösung gegangen ist. Der aus Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Eisenoxyd bestehende Rückstand wird abfiltriert, mit heisser verdünnter Salpetersäure und anschliessend mit heissem Wasser gewaschen, und das Filter im Platintiegel verascht. Kieseläure wird mit Flussäure vertrieben, der Rückstand zur Entfernung von Eisenoxyd zuerst mit konz. Salzsäure und dann mit Königswasser behandelt, das zurückbleibende Alumi-

[9]) C. **105 II**, 3013 (1934).
[10]) C. **109 I**, 4695 (1938).
[11]) C. **107 II**, 4241 (1936).

niumoxyd abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Die Resultate sollen mit denjenigen anderer Autoren gut übereinstimmen.

Neben der Methode von *Ehrenberg* empfiehlt *J. A. Kljatschko*[12]) den Aufschluss mit Wismutchlorid-Lösung (7—8%ig) durchzuführen. Das ausgeschiedene Wismut, sowie eventuell vorhandenes Kupfer, wird in Salzsäure plus Wasserstoffsuperoxyd gelöst, und die für den Aufschluss benötigte Menge Wismutchlorid-Lösung dabei regeneriert.

Die Löslichkeit des Aluminiumoxyds in Salzsäure plus Wasserstoffsuperoxyd soll geringer sein als in Salpetersäure, wie sie für das Lösen von Kupfer bei der Methode von Ehrenberg verwendet wird.

J. A. Kljatschko und *S. J. Gurewich*[13]) Der experimentelle Vergleich der bekannten Methoden zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium ergab, dass diese entweder zu hohe oder zu niedrige Resultate ergeben, sodass ihre Empfindlichkeit zur Bestimmung des Oxyds für den Produktionsbetrieb ungenügend ist. Als empfindlichere Methode wird eine neue

6. Zentrifugier-Methode

vorgeschlagen, die darin besteht, dass 0,05—0,1 g Aluminium in besonderen Reagenzgläsern in Salzsäure 1 : 1 gelöst, das Ganze zentrifugiert, und der erhaltene Niederschlag mit einer geeichten Skala ausgemessen wird.

7. Merkurinitrat-Weinsäure-Verfahren

Dieses Verfahren, das sich heute noch einer relativ grossen Beliebtheit, vor allem in Deutschland, erfreut, stammt von *W. P. Ochotin* und *N. N. Subarewa*[14]). Die Probe wird mit einem Gemisch aus 5%iger Merkurinitrat-Lösung und 15%iger Weinsäurelösung behandelt. Das Metall löst sich innerhalb einiger

---

[12]) C. **107 I**, 2150 (1936).
[13]) C. **107 II**, 1341 (1939).
[14]) C. **106 I**, 2414 (1935).

Stunden vollständig auf, und als Rückstand verbleibt Aluminiumoxyd neben anderen Verunreinigungen und ausgeschiedenem Quecksilber. Man filtriert und wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Aluminiumreaktion, entfernt vorsichtig das Quecksilber vom Filter und verbrennt dieses im Platintiegel. Der Rückstand wird mit Soda und Pottasche aufgeschlossen und auf kolorimetrischem Wege mit alizarinsulfosaurem Natrium der Aluminiumgehalt bestimmt.

Diese Methode hat gegenüber allen anderen nassen Verfahren, die bis jetzt beschrieben wurden, den Vorteil, dass das zurückbleibende Oxyd nicht mit einer starken Säure oder mit einer Lauge behandelt werden muss, wodurch messbare Oxydmengen in Lösung gehen können. Doch scheint die mechanische Entfernung des zurückbleibenden Quecksilbers einige Schwierigkeiten zu bereiten.

8. Brom-Methanol-Verfahren

Bei den nassen Verfahren ist es, im Gegensatz zu den trockenen Chlorwasserstoff- und Chlorgasmethoden, nötig, die Probe sehr fein zu zerteilen, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. *Ehrenberg* empfiehlt sogar, aus der Probe hergestellte Dreh- oder Sägespäne noch durch Zerreiben im Mörser weiter zu zerkleinern. Dadurch wird aber die freie Aluminiumoberfläche stark vergrössert, sodass mit einem merklichen Ansteigen der Oxydwerte zu rechnen ist. Tatsächlich liegen auch die Resultate von Ehrenberg sehr hoch gegenüber analogen Bestimmungen mit trockenen Methoden. Eine klare Beurteilung, ob diese zu hoch oder jene zu niedrig sind, ist jedoch vorläufig nicht möglich.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, hat *O. Werner*[15]) ein neues Analysenverfahren entwickelt, das sich an den, von der Rückstandsanalyse von Stahl und Eisen bekannten Aufschluss mit alkoholischer Jodlösung anlehnt.[16]).

Behandelt man eine Aluminiumprobe mit einer methylalkoholischen Lösung von Brom, so geht das Aluminium unter star-

[15]) Z. anal. Ch. **121**, 385 (1941).
[16]) Z. anal. Ch. **92**, 126 (1933).

ker Wasserstoffentwicklung in Lösung, während das Aluminiumoxyd intakt bleibt. Hierbei spielen sich folgende Vorgänge ab:

$$2\,Al + 3\,Br + 3\,CH_3OH \rightarrow AlBr_3 + Al(OCH_3)_3 + 3/2\,H_2$$

Ein Teil des hierbei entstehenden Wasserstoffs wirkt voraussichtlich auf überschüssiges Halogen unter Bromwasserstoffbildung. (Im Gegensatz zu der Jodwasserstoffsäure ist bei der Bromwasserstoffsäure die Bildungswärme positiv und zwar + 8,5 Kal.)

$$2\,Br + H_2 \rightarrow 2\,HBr + 8{,}5\ Kal.$$

Möglicherweise setzen sich noch Aluminiumbromid und Aluminiumethylat unter Bildung einer Additionsverbindung um, die von *J. H. Gladstone* und *A. Tribe*[17]) folgendermassen formuliert worden ist:

$$[(CH_3O)_3 \equiv Al_2 \equiv Br_3]$$

Entscheidend ist jedoch, dass diese Umsetzungen sich nur zwischen dem metallischen Aluminium und der alkoholischen Bromlösung vollziehen, während das Aluminiumoxyd unangegriffen bleibt. Der Beweis hierfür wurde in der Weise erbracht, dass aus metallischem Aluminium durch Anätzen mit Quecksilberchlorid bei Zimmertemperatur hergestelltes Aluminiumoxyd nach längerer Behandlung mit der erwähnten Bromlösung quantitativ wieder gewonnen werden konnte.

Diese Methode hat den Nachteil, dass der Feuchtigkeitsgehalt des Alkohols eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Vom Verfasser wurde nachgewiesen, dass Wasserzusätze von 0,5 % zu Methylalkohol schon eine erhebliche hydrolytische Spaltung des Aluminiumbromids bewirkte.

Andererseits kann gesagt werden, dass die anwesende Bromwasserstoffsäure der Hydrolyse entgegentritt. Doch sind hier die genauen Verhältnisse nicht eindeutig festgelegt, und eine genaue Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methode ist daher erschwert. Trotzdem hat sich diese neue Arbeitsweise in der Alu-

---

[17]) Jahresberichte für Chemie **1876**, S. 329.

miniumindustrie sehr gut eingeführt. Dies ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass sie in der Durchführung, auch apparativ, keine grossen Schwierigkeiten bietet. Nach den Angaben des Autors ist es nicht notwendig, dass unter Feuchtigkeitsabschluss gearbeitet wird. Sogar die Filtration und das Auswaschen wird an der freien Luft durchgeführt.

Unbestreitbar hat die Brom-Methanol-Methode allen bis jetzt bekannt gewordenen Verfahren gegenüber sehr grosse Vorteile. Da wir es mit einem Aluminiumoxyd zu tun haben, das bei relativ niedriger Temperatur entstanden ist (Schmelztemperatur 700 bis 800° C), müssen wir mit einer erheblichen Aktivität allen sauren und alkalischen wässerigen Lösungen gegenüber rechnen. Im Gegensatz zu den früheren Arbeitsweisen, wo unlösliche Rückstände mit Mineralsäure oder mit Lauge entfernt werden mussten, ist mit der Brom-Methanol-Methode ein grosser Fortschritt erzielt worden.

B. Die trockenen Verfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium

1. Halogendampf-Verfahren

Im Verlaufe der eingehenden Studien, die *W. H. Withey* und *H. E. Millar*[18]) über die Oxydbestimmung im Aluminium durchführten, wurde, nachdem alle im Jahre 1924 bekannten Verfahren zu unbefriedigenden Ergebnissen führten, ins Auge gefasst, die nassen Analysenmethoden zu verlassen, um dafür das Metall durch Erhitzen in einem trockenen Halogenstrom in das Halogenid überzuführen und wegzudestillieren.

Der an und für sich eleganten Methoden stellten sich aber vorerst erhebliche apparative Schwierigkeiten entgegen. Zudem sollte das Halogen in absolut reiner und trockener Form dargestellt werden, was nur sehr schwer gelingt. Während vorübergehender Zeit kam im Lautawerk die von *V. Fuss* eingeführte

[18]) l. c.

Joddampfmethode zur Anwendung. Auch die Möglichkeiten von Brom und vor allem Chlor wurden eingehend untersucht. Die ersten Erfahrungen führten jedoch zu Enttäuschungen, da keine reproduzierbaren Werte erhalten wurden.

Withey und *Millar* fanden, dass ausser der grossen Schwierigkeit, das Halogen in absolut reiner Form darzustellen, der in Aluminium immer vorhandene Kohlenstoff die Hauptschuld daran trug, dass die Methode versagte. Denn bei der Sublimationstemperatur von ca. 500° C wird das Aluminiumoxyd im Sinne der folgenden Gleichung

$$Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,CO$$

merklich angegriffen und als $AlCl_3$ verflüchtigt

H. Löwenstein[19]) hat eine Reihe von Aluminiumproben auf den Kohlenstoffgehalt untersucht und gefunden, dass dieser den Oxydgehalt um das 5—6fache übertrifft. In Gegenwart von Al_4C_3 soll der oben beschriebene Angriff des Al_2O_3 durch Bildung von Phosgen als Zwischenprodukt begünstigt werden.

Auch das Zusammenschmelzen der zu untersuchenden Proben mit Silberchlorid ermöglichte keine befriedigende Bestimmung des Oxydgehaltes der Aluminiumproben.

2. Chlorwasserstoffgas-Verfahren

Zu diesem Zwecke wurde eine Apparatur konstruiert, in der eine Aluminiumprobe bei einer Temperatur von 300—400° C einem Strom von reinem Chlorwasserstoffgas ausgesetzt werden konnte. Bei dieser Temperatur entwich das Aluminiumchlorid mit dem frei gewordenen Wasserstoff und konnte in einer Kühlvorrichtung aufgefangen werden. Der Chlorwasserstoff wurde in einem Kippapparat aus Ammoniumchlorid und Schwefelsäure entwickelt und zur Reinigung durch konz. Schwefelsäure geleitet.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von *G. Jander* und *F. Baur*[20]) durchgeführt, die aber zu Enttäuschungen

[19]) Z. anorg. Ch. **199**, 48 (1931).
[20]) Z. angew. Ch. **40**, 488 (1927).

führten, da die Oxydgehalte in Reinaluminium viel zu hoch ausfielen. Dies war auf eine mangelnde Reinheit des Gases zurückzuführen. Deshalb wurde für die weiteren Versuche dem Chlorwasserstoff 10 % reiner Wasserstoff zugesetzt und zur Entfernung des Sauerstoffs über einen glühenden Platinkontakt und hernach durch einen Trockenturm geleitet. Doch waren die Resultate immer noch zu hoch. Erst als die Autoren das Gas durch geschmolzenes Calciumchlorid leiteten und in kombiniertem Verfahren erst Aluminium im Chlorwasserstoffstrom und hernach das Eisen im Chlorstrom austrieben, erhielten sie reproduzierbare Werte.

Doch steht *F. L. Hahn*[21]) diesen Bestimmungsmethoden äusserst skeptisch gegenüber. Er fand, dass die Oxydrückstände, je nachdem sie bei eben beginnender Rotglut, bei etwas höherer Temperatur oder bei heller Rotglut im Chlorwasserstoffstrom erhalten wurden, die Rückstände schwärzlich, grau oder weiss aussahen und ein verschiedenes Gewicht aufwiesen. Der Unterschied beruht offenbar darauf, dass die Carbide der Legierung mehr oder weniger angegriffen werden. Wenn aber Kohlenstoff durch den Gasstrom mitgenommen wird, so besteht auch die Möglichkeit, dass Sauerstoff in Form von Phosgen entweicht. Es wurden Resultate von 0,78 bis 0,83 % der chlorierten Legierung gefunden.

Obschon die trockenen Aluminiumoxyd-Bestimmungsmethoden sehr viele Nachteile aufweisen, haben sie sich doch in der Industrie jahrelang grosser Beliebtheit erfreut. So ist einem Bericht von *G. B. Brook* und *A. G. Waddington*[22]) zu entnehmen, dass diese Verfasser die Chlorwasserstoffstrom-Methode allen anderen vorziehen. Sie haben sie an Beispielen von weniger als 1 % bis zu 65 % Oxydgehalt ausprobiert und sehr befriedigende Resultate gefunden. Sie vertreten den Standpunkt, dass die oft angewendete Methode, wonach das Aluminiumoxyd durch vollständige Oxydation der Einwage aus der Gewichtszunahme in-

---

[21]) Z. anal. Ch. 80 192 (1930).
[22]) Chem. Fabrik 10 453 (1937).

direkt ermittelt wird, unrichtige Resultate ergebe, da wechselnde Mengen des Oxyds als Hydrat vorliegen.

Es mag noch interessieren, dass *T. Harada*[23]) versucht hat, den Oxydgehalt in Aluminium durch mikroskopische Gefügeuntersuchungen zu bestimmen. Er glaubt hierbei festgestellt zu haben, dass bis zu 0,38 % Aluminiumoxyd in fester Lösung im Metall vorhanden sein können, und dass das Umschmelzen des Aluminiums den Oxydgehalt über diese Grenze steigen lässt.

III. Kritik der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium

Bei allen nassen Aluminiumoxydbestimmungs-Methoden wird (ausgenommen die *Werner*'sche Brom-Methanol-Methode) in einer wässerigen Säure- oder Alkalilösung gearbeitet. So muss in jedem einzelnen Fall die Löslichkeit des Oxyds in der betreffenden Lösung berücksichtigt werden. Bei der Brom-Methanol-Methode muss mit einer hydrolytischen Spaltung des entstandenen Aluminiumbromids gerechnet werden, wenn das Methanol Spuren von Wasser enthält. Andererseits entstehen durch den Angriff des frei werdenden Wasserstoffs auf überschüssiges Halogen Bromwasserstoffsäure, die eine lösende Wirkung auf das Aluminiumoxyd ausüben kann.

Gegen die mit Chlor- und Chlorwasserstoffgas arbeitenden Verfahren kann man einwenden, dass eine zuverlässige Reinigung und Trocknung der Gase auf erhebliche Schwierigkeiten stösst. Daneben besteht die Möglichkeit, dass trotz Einhaltung der verhältnismässig niedrigen Reaktionstemperatur von 300 bis 400° C im Reaktionsraum doch lokal, an der Probe selbst, infolge der Reaktionswärme höhere Temperaturen auftreten können, bei denen die Gefahr eines Angriffs des Chlorwasserstoffs auf das Aluminiumoxyd nicht ganz von der Hand zu weisen ist. Zudem wirkt der im Aluminium vorhandene Kohlenstoff reduzierend auf das Oxyd, wodurch auch Verluste entstehen kön-

[23]) Z. anal. Ch. 90 49 (1932).

nen. Schliesslich kann die stets in geringen Mengen vorhandene Kieselsäure sich mit dem Aluminium zu Oxyd umsetzen, wobei wieder ein zu hoher Gehalt an Aluminiumoxyd vorgetäuscht wird.

Umfangreiche Versuche in unserm Laboratorium hatten ergeben, dass die Entfernung des Aluminiums in einem Chlorwasserstoffstrom nur bei äusserst vorsichtigem Arbeiten zum Ziele führt. (Erfordernisse: ein vollständig trockener und von Sauerstoff befreiter Chlorwasserstoffstrom und geeignete Vorkehrungen, um die Mitführung der übrigbleibenden feinsten Oxydflöckchen zu verhindern.)[24]) Für ein bequemes Arbeiten ist es wichtig, das entstehende $AlCl_3$ auf einem leicht entfernbaren Innenkühler zu kondensieren.

Auf Veranlassung von Prof. Dr. W. D. Treadwell habe ich es daher unternommen, die Weglösung des Aluminiums mit Chlorwasserstoff in Aether zum Zwecke der Oxydbestimmung auszuarbeiten. Es sollte hiermit versucht werden, zu einem technischen Verfahren zu gelangen, das möglichst einwandfreie und exakte Resultate zu liefern vermag.

IV. Formierung, Freilegung und Dickenmessung von Eloxalschichten auf Reinaluminium*)

Auf Aluminium entsteht schon unter natürlichen Bedingungen in kürzester Zeit eine dünne, kaum merkbare Oxydhaut. Die korrosionsverhütende Wirkung dieser autogenen Oxydhaut ist darauf zurückzuführen, dass das Aluminiumoxyd ein grösseres Volumen als das des Metalls einnimmt und dadurch dichte, zusammenhängende Ueberzüge bildet. Es kommt aber nicht nur auf die Dichtigkeit, sondern auch auf das Festhaften des schützenden Ueberzuges an, da lockere und abblätternde Oxydschichten, wie sie z. B. auf Eisen entstehen, einer Schutzwirkung entbehren, obschon hier das Volumenverhältnis zwi-

[24]) **M. Villat,** Diss. E. T. H. 1942.

*) **Eloxal** = eine von den Vereinigten Aluminium-Werken A. G. geschützte Markenbezeichnung.

schen Oxyd und Metall, ebenso wie beim Aluminium, grösser als 1 ist.

Die hohe Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff und die Eigenschaft, festhaftende und dichte Oxydüberzüge mit guter korrosionsschützender Wirkung zu bilden, gaben die Möglichkeit, durch elektrochemische Oberflächenbehandlung künstliche Oxydüberzüge von grösserer Stärke und Widerstandsfähigkeit als die der natürlichen zu erzeugen.

Es sollte nun versucht werden, nach einem bekannten Verfahren eine Serie von Oxydschichten herzustellen, deren Dicke nach verschiedenen Methoden zu messen und mit dem theoretischen Betrag, der aus der Grösse des durchgeflossenen Stromes und der Zeit errechnet werden kann, zu vergleichen. Zu dem Zwecke wurden folgende Versuche unternommen:

In einer Glaswanne mit den Innenmassen 30×20×15 cm wurde an den Stirnflächen je eine rechteckige Kathode aus Aluminiumblech von 10×14 cm eingesetzt. Dazwischen wurde im Abstand von 12 cm die aus 99,5prozentigem Metall bestehende Aluminiumanode mit den Abmessungen 40×25×0,5 mm angeordnet. Beim Ausschnitt der Anode wurde an der oberen Kante ein 3 mm breiter Bügel ausgespart, der der Stromzuleitung diente. Zur Entfernung von Fett wurden die Anoden mit Alkohol gewaschen, dann 1 Minute in 15prozentige Natronlauge getaucht, mit Wasser abgespült, hierauf noch 1 Minute in 30prozentige Salpetersäure getaucht und dann sofort mit Wasser gewaschen.

Die Eloxierung erfolgte in 0,16-m Oxalsäure mit einer auf 0,01 Amp./cm² konstant gehaltenen Stromdichte. Das Bad wurde während des Versuches mit Hilfe einer wasserdurchflossenen Kühlschlange auf 18° gehalten. Als Stromquelle diente Batteriestrom von 120 Volt.

In den ersten Minuten zeigte die Badspannung ein deutliches Maximum von 62—63 Volt. Nach etwa 20 Sekunden war die Spannung wieder auf 56 Volt gesunken und stieg nun von da an im Verlaufe von etwa 2½ Stunden auf 59 Volt.

Nach 2—3 Minuten langer Dauer der Eloxierung konnten die Farben dünner Blättchen an der Oberfläche beobachtet wer-

den. Die ersten Ringe zeigten eine Breite von etwa 2 cm (einer Dicke der Oxydschicht von etwa 2—3 Mikron entsprechend). Bis zu einer Oxydationsdauer von etwa 45 Minuten blieben die Schichten farblos und durchsichtig. Später veränderten sie sich zu einem durchscheinenden gelblichen Ton.

1. Die Freilegung der Eloxalschichten

Nun wurde aus dem mittleren Teil der Anode mit Hilfe einer Schere ein quadratisches Blättchen von 1 cm Seitenlänge herausgeschnitten, wobei es sich allerdings nicht vermeiden liess, dass die dickeren Oxydschichten am Rande etwas splitterten. Nur die Blättchen mit den dünnsten Schichten, welche sich beim Weglösen des Metalls noch zu rollen vermochten, konnten ganz ohne Splitterung der Schicht zugeschnitten werden. Die quadratischen Blättchen wurden nun in einem 3,5 cm weiten und 8 cm hohen Reagenzglas auf ein Sieb aus Platindrahtnetz gelegt. Dann wurde das Glas mit absolutem, über Natrium getrocknetem Aether bis zur Hälfte aufgefüllt, der nun mit reinem Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Die Einleitung des Chlorwasserstoffs erfolgte im Tempo von 1—2 Blasen pro Sekunde. Das entweichende Gas passierte einen aufsteigenden Kühler, in welchem die mitgeführten Aetherdämpfe zurückgehalten wurden. Ausserdem wurde das Zersetzungsgefäss selbst mit Wasser gekühlt, wodurch das Tempo des Angriffs reguliert werden konnte. Aus dem gekühlten Gefäss entwich nur sehr wenig Aether mit dem Chlorwasserstoffstrom. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt.

Zur Entwicklung des Chlorwasserstoffs wurde anfänglich ein Zersetzer gewählt, in welchem gekörntes Ammoniumchlorid durch eine eng bemessene Zuleitung mit konz. Schwefelsäure in Berührung gebracht wurde. Ueber dem Vorratsgefäss der Schwefelsäure wurde eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff aufrecht erhalten, um eine Verunreinigung des entweichenden Chlorwasserstoffs durch Spuren von Luft zu vermeiden. Zu den späteren Versuchen wurde mit gutem Erfolg komprimierter Chlorwasserstoff in einer Stahlbombe, bezogen von der I. G. Farben-

industrie A.-G., verwendet, das praktisch reiner Chlorwasserstoff war und nur 0,02 % Fremdgas enthielt.

Anfänglich kann der Angriff des Chlorwasserstoffs auf das Aluminium nur von der 0,5 mm breiten Seitenkante her erfolgen. Es dauerte jeweils etwa 1 Stunde, bis die Wasserstoffentwicklung an den Kanten deutlich sichtbar wurde. In dem Mass, wie sich die Angriffsfläche vergrössert, steigt dann auch die Geschwindigkeit des Angriffs.

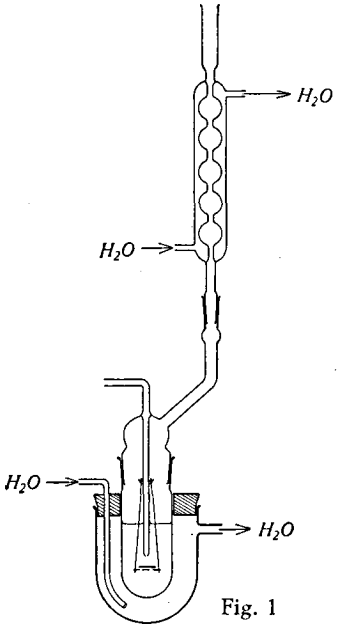


Fig. 1

Die Weglösung des Aluminiumkerns dauerte jeweils 3—4 Stunden, wobei die beidseitigen Oxydschichten der Anode als gelblich durchscheinende Blättchen zurückblieben. Die Blättchen wurden nun auf dem Platindrahtnetz schnell herausgehoben, sofort gründlich mit Aether gewaschen und in einem gut verschlossenen Reagenzglas aufbewahrt.

2. Die Messung der Schichtdicke auf mechanischem Wege

Zur Messung der Schichtdicke diente ein Mikrometer der Firma Micromécanique S. A. in Neuchâtel. In dem Instrument wurden die Blättchen zwischen zwei horizontalen, planparallelen Stahlstiften von 1,5 mm Durchmesser mit solchem Druck eingespannt, dass dieselben eben in vertikaler Lage gehalten werden konnten. Die Dicke konnte leicht auf 1 Mikron genau abgelesen werden.

3. Die Messung der elektrischen Kapazität der Oxydschicht

In einer Notiz von *H. Fischer*[25]) wird darauf hingewiesen, dass die Firma Siemens und Halske versuchte, Dickenmessun-

[25]) Aluminium **19**, 358 (1937).

gen mit Hilfe von Kapazitätsmessungen durchzuführen. Doch waren die Streuungen so gross, dass keine brauchbaren Resultate festgehalten werden konnten. Da uns aber diese Methode als die einfachste und schnellste erschien, ohne dass der oxydierte Gegenstand zerstört werden muss, unternahmen wir eine Reihe weiterer Versuche, um einen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und elektrischer Kapazität zu finden. Weiter sollte geprüft werden, ob sich bei der Eloxierung im Verlaufe des Dickenwachstums der Schicht ihre dielektrische Konstante ändert.

Da es sich bei den Eloxalschichten um hochaktive γ—Tonerde handelt, ist es von ausserordentlich grosser Wichtigkeit, dass die zu prüfenden Blättchen nach ihrer Oxydation alle in genau derselben Weise getrocknet und aufbewahrt werden. Wir gingen dabei so vor, dass die formierten Blättchen gleich nach dem Herausnehmen aus dem Bad, mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen wurden. Um nun das absorbierte Wasser wieder zu entfernen, wurden die gewaschenen Blättchen mit Filtrierpapier roh abgetrocknet und hierauf in einem Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bei einem Druck von 13 mm Hg während mehreren Stunden liegen gelassen.

Wurden die Eloxalschichten in Abweichung von der vorgeschriebenen Trocknung mit Aether und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, so zeigten sie Kapazitäten, welche um ein Vielfaches höher lagen als die normalen Werte. Es war aber durch nachheriges Trocknen im Vakuumexsikkator möglich, wieder auf die ursprünglichen Resultate zu kommen.

Um die Kapazität zu messen, wurden die eloxierten und gleichartig getrockneten Elektroden in reines Quecksilber getaucht. Für die Kapazität der Kombination: Aluminiumblech-Oxydschicht-Quecksilber ist die Art und Dicke der Oxydschicht massgebend. Als Messinstrument stand uns ein Philoskop zur Verfügung, ein Röhreninstrument der Firma Philips zur Messung von Widerständen und Kapazitäten. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 1000 Schwingungen pro Sekunde durchgeführt. Die erhaltenen Werte konnten in der Regel auf wenige Prozente genau abgelesen werden.

Die sehr dünne Schicht gestattet uns, zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten aus der Dicke und der zugehörenden Kapazität folgende Formel des Plattenkondensators anzuwenden:

$$C_{cm} = \frac{F \cdot D}{4\pi\ d_{cm}} \quad ; \quad C_{m\mu F} = \frac{F \cdot D \cdot 10^2}{4\pi\ 9 \cdot d_{\mu}}$$

Hierin bedeutet C_{cm} die Kapazität in cm, $C_{m\mu F}$ den entsprechenden Wert in Millimikrofarad. F stellt die Fläche der Kondensatorplatte in cm^2 dar, d_{μ} ihre Dicke in Mikron.

Wenn man die reziproken Kapazitäten eines Plattenkondensators als Funktion des Plattenabstandes, in unserm Falle also die Funktion der Schichtdicke aufträgt, so ergibt sich eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht. (Y_1)

Trägt man zum Vergleich die analoge Gerade ein, welche die aus den Abmessungen des Kondensators berechneten reziproken Kapazitäten mit der willkürlich angenommenen dielektrischen Konstanten 10 darstellt (Y_2), so ergibt sich aus dem Quotient der Ordinaten die gesuchte Dielektrizitätskonstante.

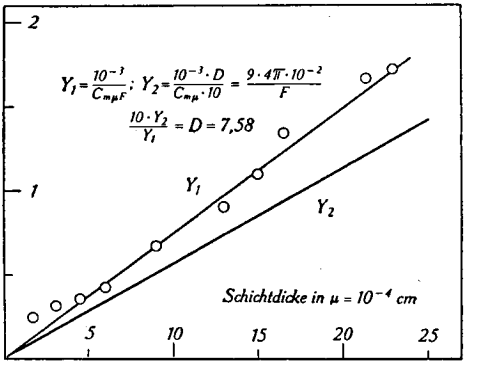


Fig. 2

Wir tragen daher in Fig. 2 als Ordinaten auf:

$$Y_1 = \frac{10^{-3}}{C_{m\mu F}} \quad \text{und}$$

$$Y_2 = \frac{10^{-3} \cdot D}{10 \cdot C_{m\mu F}}$$

Daraus erhalten wir die dielektrische Konstante zu:

$$D = \frac{10 \cdot Y_2}{Y_1}$$

4. Zusammenstellung und Vergleich der Messungen

a) Das Wachstum in Abhängigkeit von der Eloxierdauer:

Tabelle 1

Schichtdicke in Mikron	2,0	4,5	6,0	9,0	11,0	13,0	13,8	18,0	21,0	23,0	26,5
Oxydationsdauer in Min. mit 0,01 Amp./cm²	6	10	16	30	45	60	65	100	130	150	180

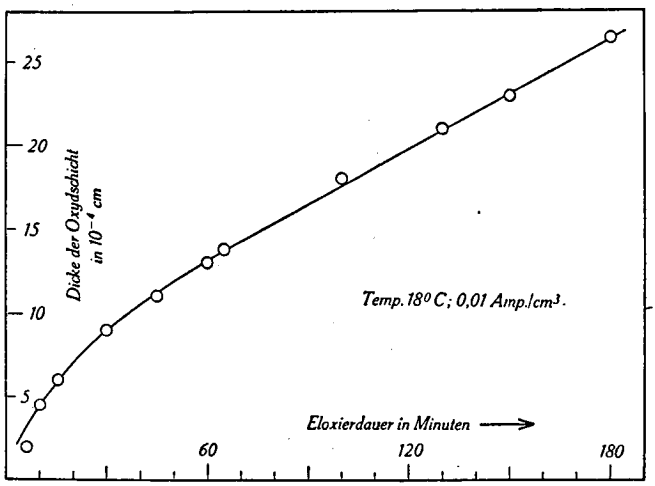


Fig. 3

Wie man sieht, steigt von etwa 60 Minuten an die Schichtdicke proportional mit der Elektrolysendauer. Die etwas raschere Zunahme der Dicke mit der Strommenge, welche in den ersten Minuten vorgetäuscht wird, rührt wahrscheinlich davon her, dass die Anodenbleche bei der angewandten Beizung, welche für die Entwicklung einer gleichmässigen Schicht notwendig ist, bereits einen Oxydbelag von 1—2 Mikron erhalten. Der elektrolytische Oxydationsprozess benötigt einige Minuten, bis er ein stationäres Stadium erreicht hat.

b) Die Kapazität in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In Tabelle 2 sind für eine Anzahl von Proben die Strommenge (Oxydationsdauer bei 0,01 Amp./cm²), die Kapazitäten der Beläge, und ihre gemessenen Dicken nach der Weglösung des Metalls zusammengestellt.

Tabelle 2

Oxidationsdauer in Min.	3	7	10	15	30	60	80	90	130	150
Kapazität in Millimikrofarad	39,5	31,0	27,8	23,0	15,0	11,0	9,15	7,45	6,0	5,8
Schichtdicke in Mikron .	1,6	3,2	4,5	6,0	9,0	13,0	15,0	16,5	21,4	23,0

In Fig. 2 sind gemäss der Formel:

$$Y_1 = \frac{10^{-3}}{C_{m\mu F}} \quad ; \quad Y_2 = \frac{10^{-3} \cdot D}{C_{m\mu F} \cdot 10}$$

die gemessenen reziproken Kapazitäten der Tabelle 2 (als Kreise gezeichnet) gegen die Schichtdicke aufgetragen. Wie man sieht, lassen sich die Werte befriedigend durch die Gerade Y_1 darstellen, welche durch den Nullpunkt geht. Zum Vergleich ist die analoge Gerade Y_2 gezeichnet, welche die, aus den Abmessungen der Schicht berechneten reziproken Kapazitäten mit der willkürlich angenommenen dielektrischen Konstanten 10 nach der obigen Formel darstellt.

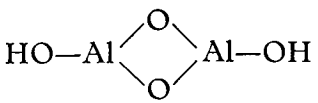
Nun ergibt sich aus dem Verhältnis der Ordinaten der beiden Geraden die dielektrische Konstante der Schicht nach:

$$10 \cdot \frac{Y_2}{Y_1} = D \quad \text{zu } \underline{D = 7{,}58}$$

Der Umstand, dass die beobachteten reziproken Kapazitäten (die Kreise in Fig. 2) in bezug auf die Schichtdicke durch die Gerade Y_1 dargestellt werden können, besagt, dass die Dielektrizitätskonstanten der Eloxalschichten im Verlaufe ihres Dickenwachstums konstant bleiben, was auf einen vollkommen gleichartigen chemischen Bau der Schichten hinweist. Wäre nämlich das in den Eloxalschichten vorhandene Wasser nur an der Ton-

erde absorbiert, so würde ohne Zweifel ein deutlicher Gang der Dielektrizitätskonstanten auftreten.

Unsere Kapazitätsmessungen scheinen darauf hinzuweisen, dass die Eloxalschichten aus einem bestimmten Hydrat der Tonerde bestehen. Auf jeden Fall enthalten die Schichten das Wasser nicht in locker absorbierter Form. *Jenny*[26]) gibt für die Zusammensetzung der Schicht die Formel $Al_2O_3 \cdot H_2O$ mit 15,05% H_2O an, was gut zu der leichten Bildung des dimeren Oxydhydrates



passt, welches bei der Neutralisation von basischem Aluminiumsalz mit elektrometrischer Titration beobachtet werden kann.[27])

Um unser Auflöseverfahren mit der *Werner*'schen Methanol-Brommethode[28]) zu vergleichen, wurde aus eloxierten Blechen nach beiden Verfahren das Aluminium weggelöst, und die Dicken der verbliebenen Eloxalschichten gemessen. Die beiden Löseverfahren hinterlassen die Oxydschicht des Aluminiums in praktisch derselben Dicke.

Tabelle 3

Oxydationsdauer in Min. mit 0,01 Amp./cm²	16	30	65	180
Dicke der Oxydschicht in Mikron nach Entfernung des Al mit Aether-HCl	6	9	13,5	26,5
Dicke der Oxydschicht in Mikron nach Entfernung des Al mit CH_3OH + Br nach *Werner*	6	11,5	14,5	27,0

5. Oxydationsversuche in Schwefelsäure

Alle bis jetzt beschriebenen Versuche wurden an Schichten durchgeführt, die in 0,16-m Oxalsäure bei einer Temperatur von 18° C oxydiert wurden. Da aber in den letzten Jahren in der Schweiz und auch in Deutschland das GS-Verfahren (Gleich-

[26]) l. c. S. 130.
[27]) vgl. W. D. Treadwell und M. Zürcher, Helv. **15**, 980 (1932).
[28]) Z. anal. Ch. **121**, 385 (1941).

strom-Schwefelsäure-Verfahren) immer mehr zur Anwendung gebracht wurde, stellten wir uns die Aufgabe, die oben beschriebenen Versuche in analoger Weise zu wiederholen. Insbesondere sollte untersucht werden, ob auch in Schwefelsäure eine homogene Oxydschicht mit einer gleichartigen dielektrischen Konstanten wächst, oder ob durch die Schwefelsäure ein basisches Aluminiumsalz eingeschlossen wird, das eine Aenderung der Kapazität zur Folge haben müsste.

Weiter sollte das Verhältnis bestimmt werden, das zwischen dem effektiven und dem theoretischen Wachstum (bezogen auf die durchgeflossene Strommenge) besteht.

Die Dimensionen des Elektrolysenbades waren dieselben, wie bei den Oxalsäure-Versuchen. Auch die Anoden waren von derselben Grösse und vom selben Material. Der Elektrolyt bestand aus reiner 10prozentiger Schwefelsäure. Die Temperatur wurde mit Hilfe einer Kühlschlange aus Glas konstant auf 18° C gehalten.

Sämtliche Anoden wurden doppelt ausgeführt. An einem Exemplar wurden Kapazitätsmessungen durchgeführt, vom zweiten wurde die Oxydschicht mit der Aether-Chlorwasserstoff-Methode freigelegt, und die Dicke mechanisch bestimmt. Auch hier wurden diejenigen Elektroden, die zu Kapazitätsmessungen bestimmt waren, nach der Oxydation gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bis zur Kapazitätskonstanz getrocknet. Auch die übrigen Elektroden bedurften einer Trocknung, da sonst bei der Behandlung mit Aether-Chlorwasserstoff Hydrolyse eintritt. Jedoch genügt hier ein längeres Stehen über Calciumchlorid bei Normaldruck. Alle Elektroden wurden vor der Oxydation zur Entfernung der Fettschicht mit Alkohol gewaschen, hierauf während 60 Sekunden in 15prozentiger Natronlauge geätzt und, um einer Oxydation vorzubeugen, durch Salpetersäure von 30 % durchgezogen.

In der folgenden Tabelle 4 werden die Daten der Oxydationsdauer, der Dicke, der Kapazität und der reziproken Kapazität gegenübergestellt.

Tabelle 4

Oxydationsdauer in Minuten	Dicke in Mikron	Kapazität in Millimikrofarad	Reziproke Kap. mal 10^5
5	2	53,0	1,9
7	2,5	43,0	2,3
12,5	4,0	37,0	2,7
15,0	5,0	29,0	3,4
17,5	6,0	22,0	4,6
20,0	7,0	20,0	5,0
22,5	8,0	16,5	6,0
30,0	10,0	13,0	7,7
35,0	11,0	12,0	8,2
40,0	12,0	11,8	8,5
45,0	15,0	8,7	11,5
50,0	17,0	7,8	12,8
60,0	19,0	7,2	13,9
90,0	27,0	4,9	20,4

In den Fig. 4 und 5 sind die gefundenen Werte graphisch dargestellt. Man sieht, dass das Wachstum der Oxydschicht in 10prozentiger Schwefelsäure bei 18° C in einem linearen Ver-

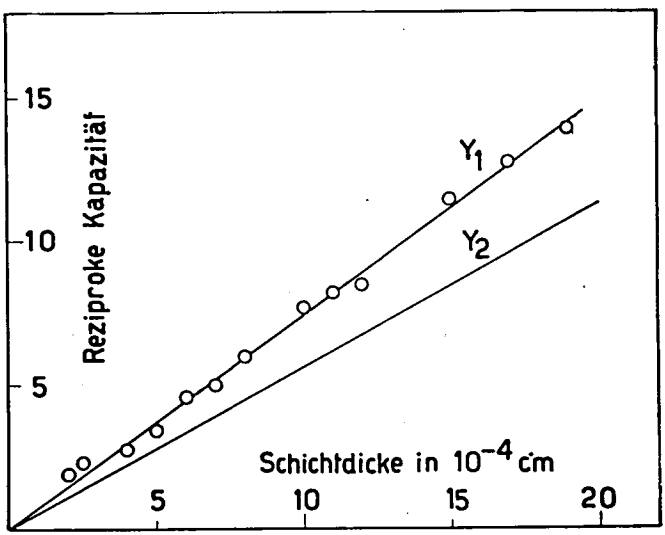


Fig. 4

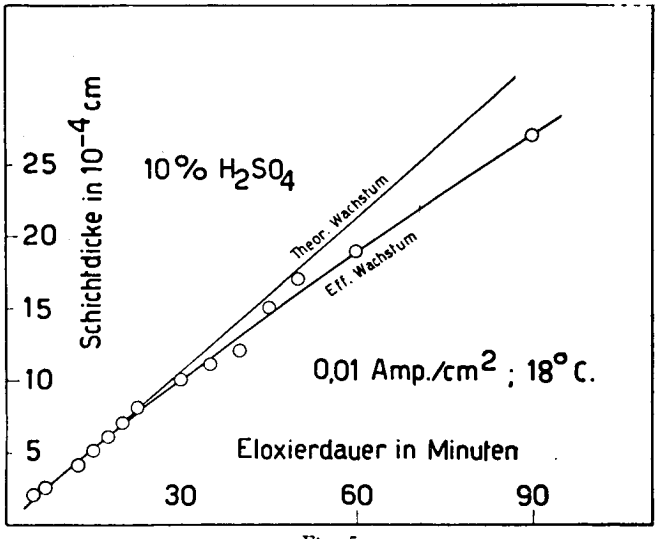


Fig. 5

hältnis zu der Oxydationszeit steht. Zum Vergleich ist das theoretische Wachstum eingetragen, das 100%iger Ausbeute an Al_2O_3 entspricht. Durch den Elektrolyten soll kein Oxyd in Lösung gehen. Aus dem Quotient der Ordinaten von Fig. 5 ergibt sich das Verhältnis zwischen dem effektiven und dem theoretischen Wachstum der Oxydschicht zu 86,9 %.

Nach den Gleichungen $Y_1 = \frac{10^{-3}}{C_{m\mu F}}$; $Y_2 = \frac{10^{-3} \cdot D}{C_{m\mu F} \cdot 10}$

sind in Fig. 4 die reziproken Kapazitäten gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die Werte lassen sich sehr gut durch die Gerade Y_1 darstellen, die durch den Nullpunkt geht. Die Gerade Y_2 kennzeichnet die aus den Abmessungen der Schicht berechneten reziproken Kapazitäten mit der willkürlich angenommenen dielektrischen Konstanten 10.

Aus dem Quotient der Ordinaten kann wiederum die dielektrische Konstante nach der Formel

$$D = \frac{10\, Y_2}{Y_1}$$

berechnet werden. Es ergibt sich ein Wert für *D von 7,67.*

Da auch bei der Oxydation in Schwefelsäure die reziproken Kapazitäten in bezug auf die Schichtdicke durch eine Gerade dargestellt werden können, ist der Beweis erbracht, dass die Dielektrizitätskonstante D im Verlaufe des Dickenwachstums immer konstant bleibt, und dass somit die Oxydschicht einen homogenen Habitus aufweist.

Es sei noch angefügt, dass die Stromausbeuten bei der anodischen Oxydation sehr hohe sind. Um diesbezügliche Messungen durchführen zu können, wurde die Anode unter einer Glasglocke oxydiert, die gestattete, den freigewordenen Sauerstoff aufzufangen und in eine Messbürette zu leisten. Aus der durchgeflossenen Strommenge konnte nach dem Faraday'schen Gesetz das Volumen des durch Elektrolyse freigewordenen Sauerstoffs berechnet werden.

Tabelle 5

Durchgeflossene Strommenge in Coulomb	Sauerst.$_{theor.}$ cc	Sauerst.$_{eff.}$ cc	Ausbeute in %
3240	188	5,8	96,9
6210	360	7,5	97,9
8640	502	6,9	98,6

Die Stromausbeute liegt also zwischen 96 und 98 %. Wenn nun das effektive Wachstum der Oxydschicht, gemessen an den isolierten Schichten, nur 86,9 % von demjenigen des theoretischen beträgt, so entspricht dieses Manko dem Teil des Aluminiumoxyds, der durch den Angriff des sauren Elektrolyten in Lösung gegangen ist.

Alle Eloxalschichten, die wir bis jetzt freilegten, wiesen Dicken in der Grössenordnung von 1—30 Mikron auf. Die Schichten mit einer Dicke von 1 Mikron erheischten aber in der Handhabung, die zur Dickenmessung mit dem Mikrometer erforderlich war, eine ausserordentlich grosse Sorgfalt. Obschon diese sehr dünnen Schichten noch schön gleichmässig und zusammenhängend sind und sich eben erst zu rollen beginnen, schien uns hier eine natürliche Grenze in der mechanischen

Messmöglichkeit gesetzt zu sein. Zudem sind Ablesungen unter 1 Mikron an unserm Mikrometer kaum mehr möglich.

Auch die Methode mit der Kapazitätsmessung beginnt hier zu versagen, da die überaus feine Oxydhaut keine vollkommene Isolation mehr zwischen Metallkern und Quecksilberschicht ermöglicht. Durch Risse oder Poren in der Oxydschicht entsteht metallische Verbindung zwischen Aluminiumkern und Quecksilber, wodurch die Kapazitätsmessung unmöglich wird.

Wenn wir aber das Teilstück unserer Wachstumskurve, die das Verhältnis der Oxydschicht zur Oxydationsdauer wiedergibt, in dem Bereiche zwischen dem Nullpunkt und 1 Mikron ergänzen wollen, so müssen wir eine Analysenmethode suchen, mit der Oxydmengen bis zu einem Bruchteil eines Milligrammes bestimmt werden können.

Da die Oxydschichten, die in diesem Grössengebiet liegen, sich bei der Freilegung aufzurollen und zu zerreissen beginnen, so musste die Methode der Oxydbestimmung entsprechend verfeinert werden.

6. Beschreibung der Apparatur für die Mikrobestimmung der Tonerde in Aluminium

Das Auflösegefäss besteht aus einem 20 cm langen und 5 cm weiten Reagenzglas, das mit einem eingeschliffenen Deckel verschlossen ist. In den Deckel sind zwei Glasröhren von 9 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die eine dient zur Einleitung von Chlorwasserstoff und die andere leitet den im Rückflusskühler D kondensierten Aether in das Reaktionsgefäss zurück. Diese Röhre ist in der Mitte zu einer kugelförmigen Erweiterung aufgeblasen. In dieses Kügelchen mündet eine kurze Abzweigung, die den aus dem Gefäss C ankommenden Aetherdämpfen den Durchgang zum Rückflusskühler D ermöglicht. Der zurückfliessende Aether strömt der Kugelwand E entlang und wird so bis auf den Grund des Gefässes B geleitet. Der Glasfiltertiegel, der die zu untersuchende Probe enthält, kann mit Hilfe von zwei Platindrähten in das Gefäss hineingehängt werden. Nun wird durch den Tropftrichter soviel absolut trockener Aether

in das Gefäss B gegeben, dass der obere Rand des Glasfiltertiegels noch etwa 2 mm über dem Flüssigkeitsniveau steht. Der jetzt in ziemlich lebhaftem Strom durch die Röhre F eintretende trockene Chlorwasserstoff passiert zum Zwecke einer guten Verteilung und raschen Auflösung im Aether eine Glasfilterbrause. So kann erreicht werden, dass der Aether schon in einer Minute mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Diese gesättigte Lösung diffundiert durch den Boden des Glasfiltertiegels und kommt mit der zu analysierenden Probe in Berührung. Je nach dem Mass der Oxydation ist die Oxydschicht in 1—5 Minuten vom Aether-Chlorwasserstoff durchbrochen, und die Weglösung des Aluminiumkerns beginnt, was an der Wasserstoffentwicklung zu erkennen ist. Da die Löslichkeit von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Aether nur sehr gering ist, scheidet sich dieses im Tiegel bald als ölige Flüssigkeit aus. Nun ist von ausserordentlich grosser Wichtigkeit, dass die Porosität des Glasfilterbodens so bemessen ist, dass einerseits das wasserfreie Aluminiumchlorid durch sein Eigengewicht den Boden passieren und in das Gefäss B gelangen kann, und dass andererseits die überaus dünnen Oxydhäutchen zurückgehalten werden. Dieser Forderung wurde in sehr befriedigendem Masse ein Glasfiltertiegel (G_3) der Firma Schott u. Gen., Jena, gerecht.

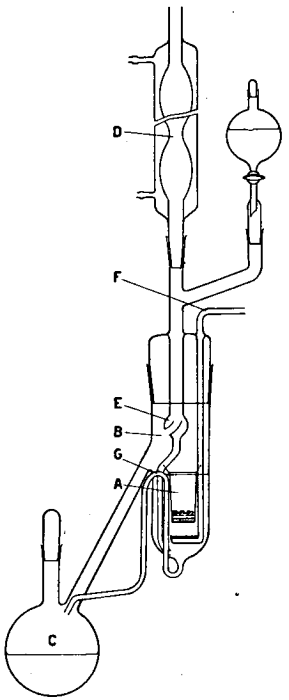


Fig. 6

Da eine gravimetrische Bestimmung des Aluminiumoxyds bei den normalerweise sehr geringen Mengen zu grosse Fehler mit sich bringen würde, wurde die *kolorimetrische Analyse* gewählt.

Diese Methode stellte an unsere Apparatur zwei neue Anforderungen: Nach Beendigung der Auflösung des Aluminiums musste der mit Aluminiumchlorid gesättigte Aether unter Luftabschluss entfernt und das zurückgebliebene Oxyd mit frischem, trockenem Aether ausgewaschen werden können, ohne dass die Probe aus der Apparatur entfernt wurde. Nachdem dadurch die Gefahr der Hydrolyse des vorhandenen $AlCl_3$ beseitigt war, mussten die Oxydteilchen quantitativ in einen Platintiegel gebracht werden können. Dies schien besondere Schwierigkeiten zu bieten, da sich Spuren des Oxyds leicht im Filterboden des Tiegels verschlüpfen.

Die Auswaschung mit frischem Aether konnte so bewerkstelligt werden, dass die blosse Auflöseapparatur nach dem Prinzip von Soxhlett in eine Extraktionsapparatur erweitert wurde. Zu Beginn der Auflösung wird das Aetherniveau so gewählt, dass zum Abhebern noch etwa 5 mm fehlen. Wenn die Wasserstoffentwicklung beendet ist, stellt man den Chlorwasserstoffstrom aus der Stahlbombe ab und lässt aus dem Tropftrichter soviel Aether zufliessen, bis der Stand G erreicht ist. Nun fliesst sämtliche Flüssigkeit infolge der Heberwirkung in den Rundkolben C hinüber. Auch der mit Aluminiumchlorid gesättigte Aether im Tiegel kann durch den Filterboden entweichen und gelangt in den Kolben C. Nun wird mit einer elektrischen Heizvorrichtung der Aether verdampft und durch den Rückflusskühler wieder in das Gefäss B befördert. Nach 6maligem Ausspülen war im Reaktionsgefäss kein Aluminium mehr nachzuweisen.

Um eine Heizung von Gefäss C durch eine Gasflamme zu umgehen, wurde in unserm Laboratorium folgende *elektrische Einrichtung* konstruiert, die sich sehr gut bewährte:

Ein feinmaschiges Eisendrahtnetz wurde zu einem Kegel von 8 cm Durchmesser und 6 cm Höhe geformt und innen und aussen mit Asbestkarton verkleidet. Aus Asbest und Wasserglas wurde ein zweiter Kegel so hergestellt, dass er eben in denjenigen aus Drahtnetz hineinpasste. Darauf wurde spiralförmig eine elektrische Heizwindung gelegt und mit Asbestpapier +

Wasserglas isoliert. Diese, nach dem Prinzip des Babotrichters gebaute Einrichtung gestattete eine gleichmässige, gefahrlose und mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes in allen Stufen regulierbare Heizung des Aethers.

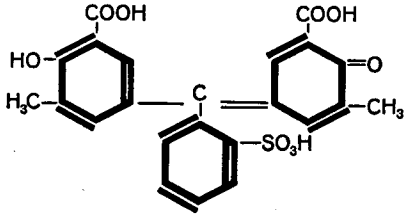
Um nun die feinen Oxydteilchen, die gewöhnlich Bruchteile von einem Milligramm betragen, quantitativ aus dem Tiegel entfernen zu können, wurde folgendermassen verfahren: Bevor der Tiegel mit der zu untersuchenden Substanz beschickt wird, bedeckt man den Filterboden mit einer 2 mm hohen Schicht aus fein zerriebenem und getrocknetem Kaliumsulfat. Nach dem Weglösen des Aluminiums und nach der Extraktion des Chlorids setzt sich das Oxyd, das vorwiegend aus Oberflächenoxyd besteht, als feines Häutchen auf dem Substanzträger aus Kaliumsulfat nieder. Nun wird der Tiegel aus dem Gefäss B entfernt, in einem Vakuumexsikkator von den anhaftenden Aether- und Chlorwasserstoffdämpfen befreit und durch leichtes Schütteln und Kratzen kann die Kaliumsulfatschicht samt dem Oxyd auf ein aschenfreies Filter (Schleicher und Schüll) gebracht werden. Die Trägersubstanz wird mit warmem Wasser ausgewaschen, das Filter in einem Platintiegel verbrannt, und der Rückstand mit wenig Kaliumbisulfat aufgeschlossen.

Um sicher zu sein, dass durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumsulfat keine Chlorsulfonsäure entsteht, wurde ein Teil des Aethers in der Vorlage zur Trockene eingedampft, in wenig Wasser aufgenommen und auf SO_4'' geprüft. Das Ergebnis war negativ, und ein Angriff in dieser Richtung auf das Aluminiumoxyd ist nicht zu befürchten.

Die einzelnen Teile der Apparatur waren alle durch Schliffverbindungen zusammengesetzt. Diese hielten so dicht, dass ein Einfetten, mit Ausnahme der Glashahnen, nicht nötig war. Gewöhnliches Hahnenfett wäre dort dem Angriff des Chlorwasserstoffs ausgesetzt. Daher wurde mit sehr gutem Erfolg ein Gemisch aus Naphtalin und p-Dichlorbenzol als Schmiermittel verwendet. Von beiden Komponenten wurden gleiche Teile gemischt, bis zum Schmelzen erwärmt und abgeschreckt.

V. Die kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums

Der empfindlichste kolorimetrische Nachweis für Aluminium ist die Bestimmung mit *Eriochromcyanin-R.* Dieser Farbstoff von der Formel



bildet mit Aluminium-Jonen einen intensiv violett gefärbten Farblack, der wasserlöslich und beständig ist, und dessen Färbung dem Beer'schen Gesetz gehorcht. Die Empfindlichkeit der Methode wurde besonders von *Alten, Wandrowski* und *Hille*[29]) und *Millner*[30]) untersucht. Diese Forscher konnten noch $0{,}05.10^{-6}$ g Aluminium in 1 ccm Lösung sicher nachweisen.

Eisen, Mangan, Magnesium und Beryllium geben ähnliche Färbungen. Doch ist ihre Intensität viel geringer als beim Aluminium. Nach *Alten, Weiland* und *Knippenberg*[31]) entspricht die Färbung von 1 mg Eisen derjenigen von 7 γ Aluminium, die Färbung von 5 mg Magnesium entspricht 10 γ Aluminium. Mangan verhält sich wie Eisen. Phosphate und organische Substanzen vermindern die Farbintensität. Diese störenden Stoffe müssen daher zuvor entfernt werden.

Eisen und Mangan lassen sich mit einem Ueberschuss von Lauge fällen, wobei das Aluminium als Aluminat in Lösung bleibt. Für die Abtrennung von Phosphation von Spuren $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ sollte noch ein geeignetes Verfahren ausgearbeitet werden. Ob eine hinreichende Entfernung von PO_4''' mit LiOH möglich ist, konnte aus Zeitmangel nicht mehr geprüft werden.

---

[29]) Z. angew. Chem. **48**, 273 (1935).
[30]) Z. anal. Chem. **113**, 83 (1938).
[31]) Z. anal. Chem. **96**, 91 (1934).

1. Reagenzien

1. Eine wässerige, 0,1%ige Lösung von Eriochromcyanin-R. Die Lösung soll mindestens drei Wochen im Dunkeln stehen, bevor sie benutzt wird. Auch weiterhin soll sie im Dunkeln aufbewahrt werden.
2. 2-n Natronlauge aus Natrium hydricum in rotulis (E. Merck). Die Natronlauge soll in paraffinierten Flaschen aufbewahrt werden.
3. 0,2-n Essigsäure.
4. Pufferlösung vom p_H-Wert 5,4. Sie enthält im Liter 14,2 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ und 1,74 g CH_3COOH.

2. Arbeitsvorschrift

Eine Arbeitsmethode, die für die Bestimmung kleinster Aluminiummengen im Bereich von 1—15 γ mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,25 γ ist von *T. Millner* und *F. Kunos*[32]) entwickelt worden.

In einem 25 ccm Messkolben fügt man zu der, nicht mehr als 15 γ enthaltenen, sauren Aluminiumlösung aus einer Mikrobürette 1,5 ccm Eriochromcyanin-R Lösung (1) hinzu, versetzt tropfenweise mit 2-n Natronlauge (2) bis zur Erreichung einer blassgrauen Färbung, gibt noch einen weiteren Tropfen der 2-n Natronlauge hinzu und setzt zu der blau-violett gefärbten Lösung unter dauerndem Schütteln tropfenweise 0,2-n Essigsäure (3) bis zur Erreichung einer blassgelben Färbung hinzu. Nun versetzt man die Lösung mit 15 ccm Pufferlösung (4) und füllt bis zur Marke auf. So erhält man die Farblacklösung. Dann bereitet man in einem zweiten Kolben nach derselben Vorschrift eine Farbstofflösung, aber ohne Aluminium. Diese wird als Blindprobe verwendet.

Man lässt die Lösungen genau 30 Minuten stehen und bestimmt dann im Pulfrich Stufenphotometer von Zeiss mit einer 5 cm Küvette und dem Farbfilter Hg 578 die Extinktion der

[32]) Z. anal. Ch. **113**, 102 (1938).

Farblacklösung gegen reines Wasser. Die der Extinktion entsprechende Aluminium-Menge entnimmt man einer Eichkurve. Das Aluminium-Wert der Blindprobe wird in Abzug gebracht.

3. Die Eichkurve

Mit bekannten Aluminium-Mengen wird nach dem oben beschriebenen Verfahren eine Eichkurve aufgenommen. Zu diesem Zwecke muss eine reine Aluminiumchloridlösung von bekannter Konzentration hergestellt werden. Das handelsübliche Aluminiumchlorid wird vorerst gereinigt, indem es auf folgende Weise zweimal umkristallisiert wird: In eine konzentrierte, wässerige Lösung leitet man so lange reinen Chlorwasserstoff, bis der Sättigungsgrad bei Zimmertemperatur erreicht ist. Dabei fällt das Aluminiumchlorid quantitativ aus, während die Begleitstoffe wie

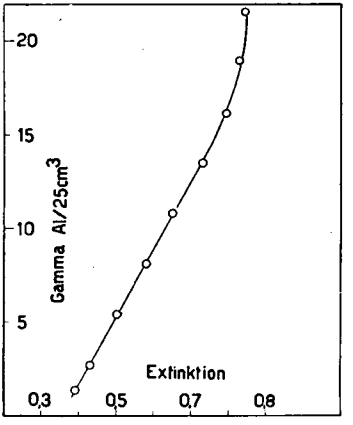


Fig. 7

Eisen und Mangan in Lösung bleiben. Die reinen, weissen Kristalle werden durch eine Glasnutsche filtriert und im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

2,7 g des trockenen reinen Aluminiumchlorids werden abgewogen, in dreifach destilliertem Wasser gelöst, zum Liter aufgefüllt und auf gravimetrischem Wege der Faktor bestimmt.

Von dieser Lösung wird 1 ccm in einen 1-Liter-Messkolben gegeben und mit dreifach destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung enthält pro ccm 2,70 γ Aluminium.

An einer Versuchsreihe mit Aluminiumgehalten von 1,35 bis 13,5 γ wurden die Extinktionswerte bestimmt und in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Die Werte liegen gut auf einer Geraden, was bestätigt, dass die Farblacklösung mit Eriochromcyanin-R dem Beer'schen Gesetz[33])

$$E = \log \frac{I_o}{I} = a \cdot c \cdot s$$

gehorcht. Darin bedeuten E = Extinktion, I_o = Strahlungsintensität am Anfang der durchstrahlten Strecke, I = Strahlungsintensität am Ende der durchstrahlten Strecke, s = Schichtdicke in cm und c die Konzentration in Mol/Liter. Die Konstante a ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient und entspricht dem reziproken Wert derjenigen Schichtdicke in cm, die eine l-molare Lösung besitzen muss, um das durch sie hindurch gehende Licht auf den zehnten Teil seiner Eintrittsintensität zu schwächen.

Nachdem nun die Voraussetzungen für eine Bestimmung kleinster Aluminiummengen gegeben waren, konnte an die Aufgabe herangetreten werden, die Wachstumskurve, die das Verhältnis der Oxydschichtdicke zur Oxydationsdauer wiedergibt, in dem Bereiche zwischen dem Nullpunkt und einem Mikron zu ergänzen.

In Abweichung von unsern früheren Versuchen wurden die Anoden nicht mehr aus Aluminiumblech, sondern aus Reinstaluminiumfolie von 10 Mikron Dicke angefertigt. Dies geschah lediglich zur Erreichung einer Zeitersparnis beim Weglösen des Aluminiumkerns. Die Gesamtoberfläche betrug auch wieder 20 cm². Die Dimensionen des Bades und die Zusammensetzung waren dieselben wie bei den auf S. 24 beschriebenen Versuchen.

[33]) Ann. Physik. 86, 78 (1852).

Tabelle 6

Oxydationsdauer in Sekunden	Anzahl Coulomb	mg Al_2O_3 auf 20 cm^2	Schichtdicke in 10^{-4} cm
1	0,2	0,116	0,0187
3	0,6	0,157	0,0253
7	1,4	0,322	0,0519
8	1,6	0,388	0,0545
10	2	0,286	0,0461
30	6	0,956	0,154
60	12	1,98	0,319
90	18	2,85	0,560
120	24	3,88	0,626

Alle Elektroden hatten dieselbe Fläche von total 20 cm^2 und wurden mit einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm^2 eloxiert.

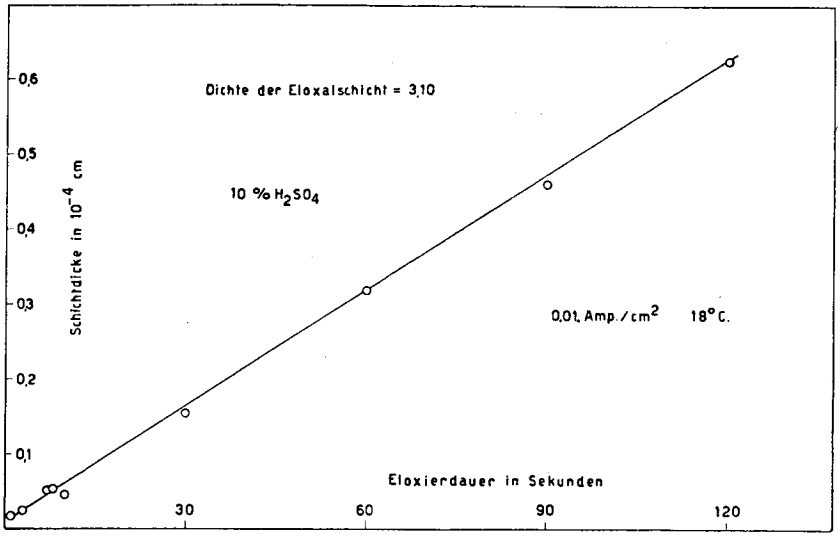


Fig. 8

Um von dem auf photometrischem Wege bestimmten Gewicht des Oberflächenoxyds auf die Schichtdicke schliessen zu können, war die Kenntnis des spezifischen Gewichts nötig.

Kordes[34]) hat unter der Annahme, dass es sich bei den oxydierten Oberflächenschichten von Aluminium um eine γ-Tonerde von spinellartiger Struktur handelt, folgende Dichte errechnet:

$$D_{\text{röntg.}} = \frac{10{,}666 \cdot 101{,}94}{7{,}895^3 \cdot 0{,}606} = \underline{3{,}646}$$

Nach den röntgenographischen Untersuchungen von *Kordes*, sind in einer spinellartig gebauten Elementarzelle von Aluminiumoxyd 10,666 Moleküle Al_2O_3 enthalten. Die Gitterkonstante wurde zu 7,895 Å bestimmt. $0{,}606 = N_L \cdot 10^{-24}$; 1 Mol Al_2O_3 = 101,94.

Wie später noch gezeigt werden soll, handelt es sich bei den Eloxalschichten nicht um ein kristallisiertes Gebilde. Auch ist das Oxyd nicht in wasserfreiem Zustande vorhanden, wie in den obigen Berechnungen angenommen wurde. Zudem gehen die Angaben der Autoren hinsichtlich der Gitterkonstanten und der Anzahl Moleküle Al_2O_3 pro Elementarzelle auseinander. *A. Steinheil*[35]) erhitzte Aluminiumfolie in Luft, trennte die Oxydschicht ab durch Lösen des Aluminiums und untersuchte die kristallographische Struktur mit Hilfe von Elektronendiffration. Seine Berechnungen ergaben 8 Oxyd-Moleküle pro Elementarzelle. So resultiert eine Dichte von 3,96. *Rinne*[36]) gibt einen Wert von 3,64 und *Biltz*[37]) einen solchen von 3,42 an.

4. Eigene Dichtebestimmungen an Eloxalschichten

Da wir das Wachstum der Eloxalschicht im Verhältnis zu der durchgeflossenen Strommenge genau kennen, ist es möglich, die Dichte auf folgende Weise zu bestimmen:

Die Dicke der Schicht auf einer genau bekannten Elektrodenfläche in Abhängigkeit von der durchgeflossenen Strommenge kann der Fig. 5 entnommen werden. Mit der Aether-Chlorwasser-

[34]) Z. Krist. **91**, 193 (1935).
[35]) Ann. Physik (5) **19**, 465 (1934).
[36]) Jahrbuch Mineral. (A) **58**, 43 (1928).
[37]) Z. anorg. Chem. **186**, 373 (1930).

stoffmethode wird die Schicht freigelegt und photometrisch deren Gewicht bestimmt.

Nun ergibt sich die Dichte zu:

$$\varrho = \frac{\text{Gewicht der Eloxalschicht}}{\text{Fläche} \cdot \text{Dicke}}$$

An Hand einiger Beispiele wurden nach dieser Methode die Dichten der Eloxalschichten bestimmt, die in 10%iger Schwefelsäure bei 18° C und einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² formiert wurden. Die Messungen ergaben für ϱ einen Wert von 3,10. Dieser Wert wird durch Bestimmungen von *Burgers, Claassen* und *Zernicke*[38]) gestützt. Von diesen Autoren wurden aus Eloxalschichten aus Borsäure-Boraxlösung nach der Schwebemethode in Bariumtetrajodomercurat (II)-Lösung und in Methyljodid + Benzol, eine Dichte der Schicht von $\varrho = 3{,}10 \pm 0{,}05$ beobachtet.

In der Annahme, dass die bei Zimmertemperatur gleichmässig gewachsenen Eloxalschichten, unabhängig von ihrer Dicke, eine praktisch konstante Dichte aufweisen, wurden im folgenden sämtliche Dicken von Eloxalschichten aus gemessenen Oxydmengen mit Hilfe des Dichtewertes $\varrho = 3{,}10$ berechnet.

Extrapoliert man die Daten von Tabelle 6 in Fig. 8 nach höheren Werten, so findet man eine glatte Anpassung an die Daten von Tabelle 4 in Fig. 5, woraus geschlossen werden darf, dass auch die dünnsten Schichten unter denselben Bedingungen entstehen, wie das spätere Wachstum erfolgt. Für die dünnen Schichten der Fig. 8 wurde ein effektives Wachstum von 81,4 % des theoretischen Wertes erhalten, während die Bildung der dicken Schichten mit 86,9 % erfolgt.

Aus Tabelle 6 in Fig. 8 ersieht man, dass bei den kurzen Oxydationszeiten von 1—8 Sekunden die effektive Oxydschichtdicke sehr nahe bei der theoretischen liegt oder sie sogar noch übertrifft. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass wir uns hier bereits im Gebiete der natürlichen Oxydhaut befinden. Um diese Werte genau festhalten zu können, wurden folgende Versuche durchgeführt.

---

[38]) Z. Phys. **74**, 593 (1932).

VI. Dickenbestimmung der natürlichen Oberflächenoxydhaut

In den vorhergehenden Messungen erhielten wir Oxydmengen von der Grössenordnung 1/10 mg, die auf eine Fläche der Elektrode von 20 cm^2 verteilt waren. Obschon mit Hilfe der photometrischen Analyse solche Mengen noch sehr gut bestimmt werden können, schien doch hier die grösste Quelle für Analysenfehler zu liegen. Denn beim Herausnehmen der Substanz aus dem Tiegel, beim Filtrieren und beim Aufschliessen besteht die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Reagenzien, und diese wirkt sich bei so geringen Mengen in verstärktem Masse aus.

Um dieser Fehlerquelle möglichst entgehen zu können, wurden Folien von etwa 100 bis 200 cm^2 Oberfläche aufgelöst. Die so anfallende Oxydmenge fiel auch für die photometrische Analyse in einen günstigen Bereich. Bei der Auflösung konnte beobachtet werden, dass von der Oxydschicht nicht mehr eine zusammenhängende Haut übrigbleibt. Es lösen sich einzelne feine Schüppchen ab, die sich dann nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung auf der Trägersubstanz aus Kaliumsulfat ansammeln.

Zuerst wurden die Versuche an einer Hartfolie aus Reinstaluminium durchgeführt, die pro Gramm eine Oberfläche von 675,47 cm^2 aufwies.

Versuch 1

Oberfläche der Folie 115,1 cm^2
Oxyd gefunden 0,582 mg

$$\text{Dicke der natürlichen Oxydschicht} = \frac{0{,}582 \cdot 10^{-3}}{3{,}10 \cdot 115{,}1} = 1{,}629 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$
$$= \underline{162{,}9\ \text{Å}}$$

L. Tronstad[39]) gibt die Dicke der natürlichen Oxydschichten mit 100—150 A an.

[39]) Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection S. 76, London (1937).

Versuch 2

Oberfläche der Folie 109,56 cm^2
Oxyd gefunden 0,544 mg

$$\text{Dicke der natürlichen Oxydschicht} = \frac{0{,}544 \cdot 10^{-3}}{3{,}10 \cdot 109{,}56} = 1{,}599 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$
$$= \underline{159{,}9\ \text{Å}}$$

Versuch 3

Oberfläche der Folie 240,0 cm^2
Oxyd gefunden 1,32 mg

$$\text{Dicke der natürlichen Oxydschicht} = \frac{1{,}32 \cdot 10^{-3}}{3{,}10 \cdot 240{,}0} = 1{,}770 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$
$$= \underline{177{,}0\ \text{Å}}$$

Zum Vergleich wurden die analogen Bestimmungen mit der *Werner*'schen Brom-Methanol-Methode[40]) durchgeführt.

Versuch 1

Oberfläche der Folie 157,2 cm^2
Oxyd gefunden 0,828 mg

$$\text{Dicke der natürlichen Oxydschicht} = \frac{0{,}828 \cdot 10^{-3}}{3{,}10 \cdot 157{,}2} = 1{,}758 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$
$$= \underline{175{,}8\ \text{cm}}$$

Versuch 2

Oberfläche der Folie 192,3 cm^2
Oxyd gefunden 1,072 mg

$$\text{Dicke der natürlichen Oxydschicht} = \frac{1{,}072 \cdot 10^{-3}}{3{,}10 \cdot 192{,}3} = 1{,}795 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$
$$= \underline{179{,}5\ \text{Å}}$$

---

[40]) Z. anal. Ch. **121**, 385 (1941).

Versuch 3

Oberfläche der Folie 177,8 cm²
Oxyd gefunden 0,972 mg

$$\text{Dicke der natürlichen Oxydschicht} = \frac{0{,}972 \cdot 10^{-3}}{3{,}10 \cdot 177{,}8} = 1{,}769 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$
$$= \underline{176{,}9\ \text{Å}}$$

Versuch 4

Oberfläche der Folie 216,5 cm²
Oxyd gefunden 1,04 mg

$$\text{Dicke der natürlichen Oxydschicht} = \frac{1{,}04 \cdot 10^{-3}}{3{,}10 \cdot 216{,}5} = 1{,}549 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$
$$= \underline{154{,}9\ \text{Å}}$$

Einige weitere Oxydbestimmungen wurden an einer unbehandelten Weichfolie durchgeführt. Wie wir sehen werden, sind die Resultate sehr stark von den vorhergehenden verschieden. Das Mass der Oberflächenoxydhaut ist also in sehr starkem Grade abhängig von der Art und Weise der Bearbeitung.

Die nachfolgenden Bestimmungen wurden mit der Aether-Chlorwasserstoff-Methode durchgeführt.

Tabelle 7

Oberfläche der Folie in cm²	Oxyd gefunden in mg	Schichtendicke in Å
230,4	0,364	46,2
249,0	0,420	49,3
226,0	0,387	50,1

VII. Oxydbestimmung in Avional-Legierungen

Bei der Anwendung der Aether-Chlorwasserstoff-Methode auf Avional-Legierungen konnte ich feststellen, dass Aluminium, Zink und Magnesium, ferner auch die vorhandenen klei-

nen Mengen Mangan vollständig gelöst wurden. Das Eisen ging teilweise in Lösung. Im Rückstand befand sich das Kupfer, das kristallisierte Silicium und das Aluminiumoxyd. Um das letztere zu bestimmen, wurde in folgender Weise verfahren:

Feilspäne oder feine Drehspäne wurden in dem Apparat von Fig. 6 mit Aether-Chlorwasserstoff zersetzt, bis keine Wasserstoffentwicklung zu sehen war, und dann in der früher beschriebenen Weise das Aluminiumchlorid durch Aether verdrängt.

Der vom Aether befreite, trockene Rückstand wurde nun in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben mit 100 ccm l-n. NH_3 übergossen und nach Zusatz von 1 g NH_4Cl unter Zutritt von Luft kräftig geschüttelt, wodurch das Kupfer gelöst wurde, während das krist. Silicium, die Tonerde und kleine Mengen von Eisen als Rückstand blieben. Mit Hilfe eines eingetauchten Filterrohrs mit Baumwollfilter wurde nun die Lösung vom Rückstand abgesaugt und dieser in ein kleines Platinschälchen gebracht und mit dem Baumwollfilter verglüht. Dann wurde der Rückstand mit reinstem Bisulfat aufgeschlossen, das Eisen mit Lauge gefällt und mit Eriochromcyanin-R im Filtrat das Aluminium kolorimetrisch bestimmt. Wegen der grossen Empfindlichkeit dieser Bestimmung genügen Einwaagen von ca. 0,5 g für die Bestimmung.

Die ausgeführten orientierenden Versuche ergaben Oxydgehalte im Avional von 0,48 bis 0,63 %, die uns reichlich hoch erscheinen. Dies könnte davon herrühren, dass beim Aether-Chlorwasserstoff-Aufschluss kleine Mengen von Ferroaluminium ungelöst zurückbleiben und erst beim Aufschluss mit Bisulfat in Lösung gehen, wodurch dann zu hohe Tonerdewerte vorgetäuscht werden können. Derselbe Fehler könnte auch leicht bei der Zersetzung des Avionals nach dem Kupfersalzverfahren von *J. A. Kljatschko*[41]) eintreten. In der Tat findet der Autor in Aluminiumstücken die auffallend hohen Oxydgehalte von 0,45—0,47 %.

---

[41]) C. 105, II, 3013 (1934).

VIII. Thermische Oxydation von Aluminiumfolie

Es hat sich gezeigt, dass die Dicke der Oberflächenoxydhaut sehr stark abhängig ist von der Behandlungsart des Aluminiums. Da unsere Analysenmethode erlaubt, auch die allerfeinsten Oxydhäutchen freizulegen und zu bestimmen, konnte die oberflächliche Oxydbildung als Funktion der Temperatur und der Reaktionszeit verfolgt werden.

Zu diesem Zwecke wurden Aluminiumfolien von bekannter Oberfläche in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, in dem eine Sauerstoffatmosphäre aufrecht erhalten wurde, während bestimmter Zeit auf eine mittels Nickel-Nickelchrom-Thermoelement gemessene Temperatur erhitzt. Zur Heizung des Rohres diente ein zylinderförmiger elektrischer Ofen. Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und mit konz. Schwefelsäure gewaschen, so dass Feuchtigkeit ausgeschlossen war. Die Folie wurde in locker gerolltem Zustande in den Ofen gebracht, um dem Sauerstoff den Zutritt zu der gesamten Oberfläche zu ermöglichen. Durch einen Stufenvorschaltwiderstand und eine Feinregulierung konnte die Temperatur von Zimmertemperatur bis 600° C variiert werden. Die Schichten wurden in Aether-Chlorwasserstoff freigelegt und das Oxyd auf photometrischem Wege bestimmt. Die daraus mit einer Dichte von 3,1 errechneten Schichten ergaben folgende Werte:

Versuchsreihe durchgeführt bei 600° C.

Tabelle 8

Oberfläche der Folie in cm²	Glühdauer in Stunden	Oxyd gef. in mg	Dicke der Oberflächenschicht in Å
62,15	1	0,752	358,6
55,86	2	1,058	552,1
61,03	4	1,518	727,0
63,90	6	1,665	762,3
60,79	12	1,683	790,0
48,23	24	1,376	834,2
53,50	48	1,727	944,0
57,89	96	1,995	1103,9
54,24	288	2,517	1356,8

Versuchsreihe durchgeführt bei 500° C.

Tabelle 9

Oberfläche der Folie in cm²	Glühdauer in Stunden	Oxyd gef. in mg	Dicke der Oberflächenschicht in Å
76,47	1	0,724	276,8
70,65	2	0,920	380,9
61,60	4	1,122	533,0
64,71	6	1,376	621,8
54,98	12	1,332	708,5
59,10	24	1,523	753,1
49,78	48	1,443	848,0

Versuchsreihe durchgeführt bei 360° C.

Tabelle 10

Oberfläche der Folie in cm²	Glühdauer in Stunden	Oxyd gef. in mg	Dicke der Oberflächenschicht in Å
76,05	2	0,818	307,6
67,01	6	1,043	455,1
60,86	12	1,174	564,0
58,97	24	1,373	680,5
62,23	48	1,661	779,2

Versuchsreihe durchgeführt bei 250° C.

Tabelle 11

Oberfläche der Folie in cm²	Glühdauer in Stunden	Oxyd gef. in mg	Dicke der Oberflächenschicht in Å
85,71	1	0,461	157,1
87,70	2	0,489	163,3
133,52	4	0,822	179,8
182,00	15	1,047	168,2
74,13	48	0,470	185,5

Eine weitere Versuchsreihe wurde bei Zimmertemperatur im Ozonstrom durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 12 ersichtlich. Ein Angriff auf das Aluminium durch Ozon findet nicht statt.

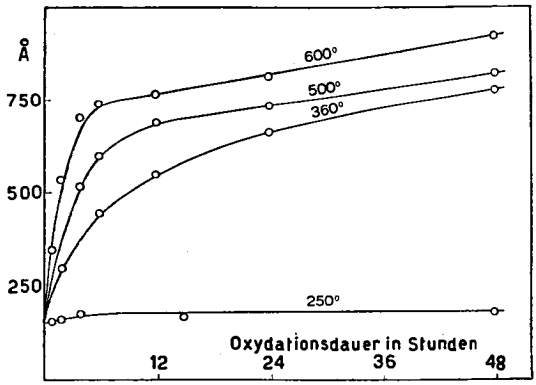


Fig. 9

Tabelle 12

Oberfläche der Folie in cm²	Behandlungsdauer in Std.	Oxyd gef. in mg	Dicke der Oberflächenschicht in Å
67,49	6	0,360	156,0
77,62	8	0,388	146,3
62,61	15	0,324	151,2
87,38	48	0,441	147,4

Um unser Auflöseverfahren mit der *Werner*'schen Brom-Methanol-Methode vergleichen zu können, wurden aus thermisch oxydierten Folien nach beiden Verfahren das Aluminium weggelöst und aus dem bestimmten Oxyd die Dicken der Oxydhäutchen ermittelt.

Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle 13

Oxidationsdauer in Stunden	1	2	4	2	4
Temperatur in °C	250	250	250	500	500
Dicke der Oxydschicht nach Entfernung des Al mit Aether-HCl, in Å	179,8	163,3	157,1	381,0	532,5
Dicke der Oxdyschicht nach Entfernung des Al mit CH_3OH + Br nach *Werner* in Å	190,0	184,2	158,1	410,9	529,8

Wie man sieht, ergeben die beiden Methoden praktisch dieselben Resultate. Bei der Mehrzahl der Versuche jedoch liegen die Werte nach der Brom-Methanol-Methode um einen kleinen Betrag höher als die nach der Aether-Chlorwasserstoff-Methode gefundenen.

1. Das Aussehen dieser Schichten

Durch die thermische Oxydation im Sauerstoffstrom wurde das Aussehen der Folien in keiner Weise verändert. Die Oxydschicht war vollkommen durchsichtig und klar. Beim Weglösen des Aluminiums nach der Aether-Chlorwasserstoff-Methode wurden Schichten bis zu der Dicke von etwa 200 Å in einzelne Schüppchen zerrissen. Die dickeren Oxydschichten blieben als zusammenhängende Haut erhalten und konnten in der wasserklaren Flüssigkeit sehr gut beobachtet werden. Im Gegensatz zu den dickeren, auf elektrolytischem Wege erzeugten Schichten, konnte hier die Erscheinung der Farben dünner Blättchen nicht beobachtet werden. Bei der Brom-Methanol-Methode wurden alle Oxydschichten in einzelne Schuppen zerrissen. Auch war eine Beobachtung durch die dunkle Farbe der Flüssigkeit sehr erschwert.

2. Diskussion der Ergebnisse

Durch die Bearbeitung (Walzen) der Folie wird an ihrer Oberfläche eine Oxydschicht erzeugt, die je nach dem Arbeitsvorgang zwischen 48 und 150 Å liegt.

Eine thermische Behandlung im Sauerstoffstrom hat erst bei einer Temperatur von über 250° C ein messbares Wachstum der Oberflächenoxydschicht zur Folge. Temperaturen im Gebiete von 500° C verursachen anfänglich einen sehr raschen Anstieg der Oxydschicht. Von 6 Stunden Oxydationsdauer an wird die Wachstumskurve flacher, bis sie in eine Gerade von konstantem Steigungsmass übergeht.

Diese letztere Beobachtung deutet darauf hin, dass die thermisch erzeugte Oxydschicht eine ähnliche, von Poren durch-

setzte Struktur aufweist, wie die Eloxalschichten. Diese Poren gestatten dem Sauerstoff den Zutritt zu dem darunterliegenden Metall und ermöglichen so ein Wachstum der Oxydschicht nach innen, bis durch die Abdichtung der Poren das Wachstum der Schicht praktisch zum Stillstand kommt.

Die mathematische Erfassung der Wachstumskurve war weder nach einer e^x noch nach einer tx^2 oder tx^3 Funktion möglich, wie sie von *F. N. Mott*[42]) vorgeschlagen wurde.

IX. Die Aenderung der Dicke eines Aluminiumbleches während des Eloxierens

Alle Versuche, die bisher durchgeführt wurden, bezogen sich nur auf das Wachstum der anodischen Aluminiumoxydschicht, und auf deren Freilegung. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen lag nun darin, die Gesamtdickenänderung eines Aluminiumbleches während des Eloxierens zu verfolgen.

Das Elektrolysenbad und die Formierungsbedingungen blieben dieselben, wie in den vorhergehenden Versuchen:

Elektrolyt: 10%ige Schwefelsäure
Stromdichte: 0,01 Amp./cm²
Temperatur: 18° C.

Die Dimensionen der Anoden betrugen 40×25×0,5 mm. Beim Herausschneiden der Elektroden wurde an der Breitseite ein Bügel von 3 mm Breite ausgespart, der als Stromzuleitung diente.

Um die Gesamtdickenänderung der Anode verfolgen zu können, wurde diese zu Beginn der Formierung in Intervallen von 5 Minuten und dann später in grösseren Zeitabständen aus dem Bad entfernt, mit dest. Wasser gespült, getrocknet und mit einem Mikrometer die Dicke gemessen. In Fig. 10 sind die Eloxierzeit als Abszisse, die zugehörige Dickenänderung (Kreise) und die

[42]) Trans. Faraday Soc. 36, 472 (1940).

analytisch bestimmte Oxydmenge (Dreiecke) als Ordinaten aufgetragen.

Während 160 Minuten liess sich mikrometrisch ein lineares Wachstum der Gesamtdicke des Aluminiumbleches feststellen, wie aus Fig. 9 ersichtlich ist. Die anodische Bildung der Tonerde erfolgte mit ca. 86% Stromausbeute.

Bei der weiteren Fortsetzung der Eloxierung trat dann aber überraschenderweise eine, linear mit der Zeit zunehmende Schwindung der totalen Schichtdicke ein, während die Masse der

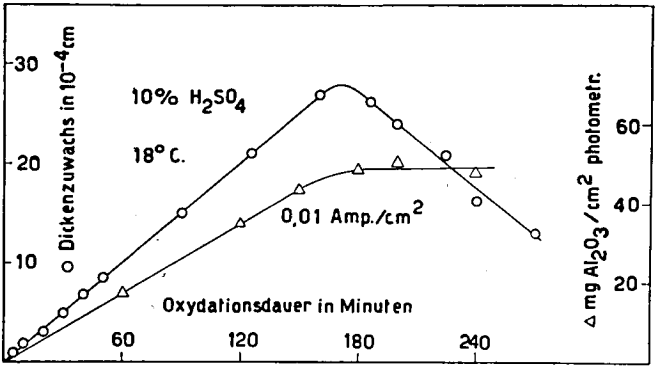


Fig. 10

Oxydschicht annähernd konstant blieb. Dieses merkwürdige Verhalten ist wohl dadurch zu erklären, dass sich die Poren der Oxydschicht ständig mehr schliessen, sodass der anodische Angriff des Aluminiums immer mehr erschwert wird, und nun ein Teil der SO_4-Ionen an der Oberfläche der Tonerde unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von H_2SO^4 nach

$$SO_4'' + H_2O - 2\ominus \rightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2$$

entladen werden, wobei die gebildete Schwefelsäure ihr Aequivalent an Tonerde auflöst. Aus Fig. 9 ist zu ersehen, dass von der 180. Minute an der Anodenvorgang etwa hälftig in einer Neubildung und Auflösung der Tonerde besteht; die Oxydschichtdicke hat hier einen Betrag von 48 Mikron erreicht.

X. Wasserbestimmung in Eloxalschichten

A. Jenny[43]) gibt für die Zusammensetzung der Oxydschicht die Formel $Al_2O_3 \cdot H_2O$ mit 15,06 % Wasser an. Auch unsere Kapazitätsmessungen scheinen darauf hinzuweisen, dass die Eloxalschichten aus einem bestimmten Hydrat der Tonerde bestehen. Auf jeden Fall enthalten die Schichten das Wasser nicht in locker adsorbierter Form.

An Hand von einigen Vorversuchen, die durch Glühen von Eloxalschichten in einem elektrischen Glühofen bei 1000° C durchgeführt wurden, konnte beobachtet werden, dass ca. 14 % Wasser abgegeben wurden. Doch war ein Wägen der geglühten Schichten ausserordentlich schwierig, da diese bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht wieder Wasser aufnahmen. Auch wenn der Tiegel mit der Substanz in ein verschlossenes Wägeglas gebracht wurde, konnten keine befriedigenden Resultate erhalten werden. Ich habe daher folgende Apparatur zur Bestimmung von Wasser in Eloxalschichten konstruiert:

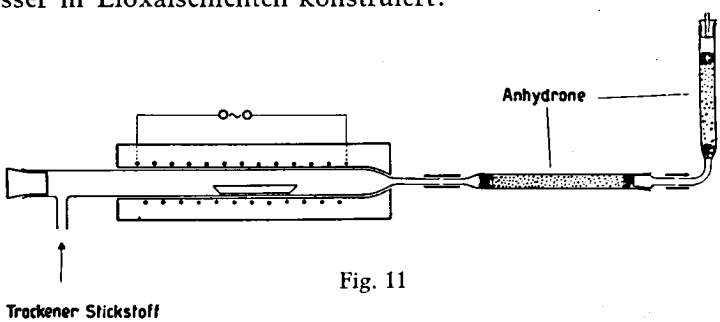


Fig. 11

Die zu untersuchende, eingewogene Oxydprobe wird in einem Porzellanschiffchen in den Ofen geschoben, dessen Einschieböffnung sofort wieder verschlossen werden kann. Der Ofen besteht aus einem Quarzrohr von 2 cm Durchmesser und 20 cm Länge und kann auf 1000° bis 1100° C elektrisch geheizt werden. Das eine Ende ist zu einer Kapillare ausgezogen und mit einem kurzen Stück Vakuumschlauch mit einem Absorptionsröhrchen verbun-

[43]) l. c.

den. Dieses ist beschickt mit einer Füllung Anhydrone (Magnesiumperchlorat). Ein langsamer, gleichmässiger Stickstoffstrom, der zuerst durch konz. Schwefelsäure und dann noch durch ein U-Röhrchen mit Anhydrone streicht, gelangt in den heissen Ofen, nimmt das freigewordene Wasser auf und gibt es in dem nachfolgenden kalten Absorptionsröhrchen wieder ab, durch dessen Gewichtszunahme der Wassergehalt der Tonerde ermittelt werden kann.

Die Wasserbestimmungen wurden an Eloxalschichten durchgeführt, die in 10%iger Schwefelsäure bei 18° C mit einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² formiert, in Aether-Chlorwasserstoff freigelegt, mit Wasser gewaschen und bei Normaldruck über Calciumchlorid während 24 Stunden getrocknet waren.

1. Beispiel:

Einwage = 13,51 mg
Gewichtsverlust beim Glühen = 1,70 mg = 12,58 % Wasser

2. Beispiel:

Einwage = 15,69 mg
Gewichtsverlust beim Glühen = 1,98 mg = 12,62 % Wasser

3. Beispiel:

Einwage = 10,87 mg
Gewichtsverlust beim Glühen = 1,36 mg = 12,51 % Wasser

Eine weitere Probe wurde nach dem Trocknen über Calciumchlorid während 6 Stunden an der Zimmerluft liegen gelassen. Die Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

Einwage = 6,52 mg
Gewichtsverlust beim Glühen = 1,46 mg = 22,55 % Wasser.

Einwage = 8,23 mg
Gewichtsverlust beim Glühen = 1,62 mg = 19,41 % Wasser.

Wie man sieht, handelt es sich bei den Eloxalschichten um eine aktive Form der Tonerde. Ueber Calciumchlorid wird ein Teil des Wassers abgegeben und zwar mehr, als der Zusammensetzung des Monohydrates entspricht. (Monohydrat von der Formel $Al_2O_3 \cdot H_2O$ = 15,06 % H_2O.) Es verhält sich also elektrolytisch erzeugte Tonerde ähnlich wie ein Gel, das sich mit dem Wasserdampfdruck der Umgebung ins Gleichgewicht setzt. Dieser Wasseraufnahme- und Abgabe sind aber Grenzen gesetzt. Auch bei der extremsten Trocknung im Vakuumexsikkator bleiben immer noch 12,5 % Wasser gebunden, die nur durch Erhitzen auf 1000° nachgewiesen werden konnten. Wenn es sich hier um ein Monohydrat handelt, bleiben also noch 2,5 % Wasser in der Eloxalschicht, die auch durch mehrstündiges Glühen bei 1000° C nicht ausgetrieben werden können.

Einen näheren Einblick in die Struktur der Eloxalschichten gibt die

XI. Untersuchung mit Röntgenstrahlen

Es wurden zwei Präparate für diese Untersuchung vorbereitet:

Eine Schicht aus schwefelsaurer Lösung und
eine Schicht aus oxalsaurer Lösung.

Herr Prof. Dr. E. Brandenberger vom röntgenographischen Institut der E. T. H. hatte die Freundlichkeit, die Proben der beiden Oxydpulver zu untersuchen, welche im Achatmörser fein zerrieben wurden. Fig. 12 zeigt das Ergebnis seiner Aufnahmen.

Die beiden Oxydpulver der ungeglühten Tonerdeschicht lieferten ein vollständig amorphes Pulverdiagramm. Zum Vergleich füge ich die Aufnahmen von Reinaluminium, reiner γ Tonerde und eines anodisch erzeugten Oxydpulvers, welches ½ Stunde bei 900° C geglüht wurde, hinzu, die mir ebenfalls Prof. Dr. E. Brandenberger zur Verfügung stellte.

Wie mir Herr Prof. Dr. Brandenberger mitteilte, hat er auch an Eloxalschichten anderer Herkunft amorphe Struktur durch die Röntgenaufnahme feststellen können. Um eine Vergrösserung der Aluminiumoxyd-Kristalle zu bewirken, hat er eine solche Probe während einer halben Stunde auf 900° C erhitzt (Fig. 15). Aus der Verbreiterung der Linien konnte er schliessen, dass es sich immer noch um Kristalle von unter 10^{-5} cm handelt.

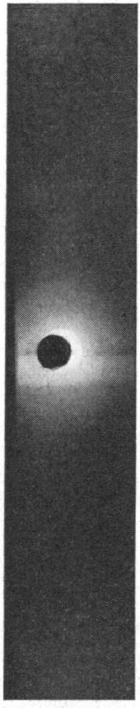


Fig. 12

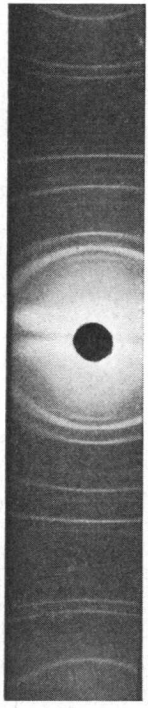


Fig. 13

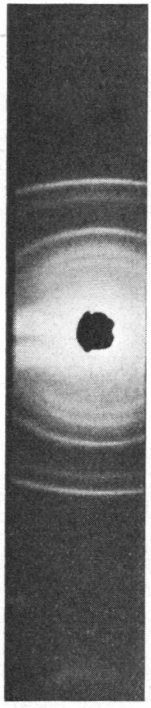


Fig. 14

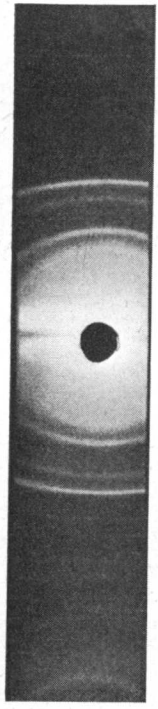


Fig. 15

Weitere Untersuchungen über die Struktur von elektrolytisch erzeugtem Oxyd auf Aluminium wurden von *W. G. Burgers, A. Claassen* und *J. Zernicke*[44]) durchgeführt. Danach wurden

[44]) Z. Phys. **74,** 593 (1932).

elektrolytisch erzeugte Oxydschichten durch Lösen des Metalls in mässig verdünnter Säure freigelegt und bei 1000° C getrocknet. Die so behandelten Häutchen gaben beim Glühen auf 1000° C noch 5 % Wasser ab.

Die von den obgenannten beschriebenen Röntgenaufnahmen wurden so hergestellt, dass die Proben zuerst auf bestimmte Temperatur erhitzt wurden. Erst jetzt konnten charakteristische Linien erkannt werden, die alle auf ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten a = 7,90 Å schliessen lassen. Das Aluminiumoxyd liegt also in der γ-Modifikation vor.

Von besonderem Interesse scheint uns die Angabe von *A. Güntherschulze* und *H. Betz*[45]), dass beim Glühen ein Uebergang vom Oxydhydrat über γ-Tonerde in α-Tonerde dadurch erkannt werden konnte, dass die Lage und das Intensitätsverhältnis von mehreren Linien Unterschiede aufwiesen.

Nach *J. W. Müller* und *W. Machu*[46]) kann die Natur des Röntgenbildes durch die Formierungsbedingungen wie Stromdichte, Elektrolyt und Temperatur beeinflusst werden.

Danach waren an einem, in Bichromat-Schwefelsäure formierten Häutchen, von dem die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot H_2O$ angenommen wurde, die γ-Tonerde-Linien der Debye-Scherrer-Aufnahme sehr schwach wahrnehmbar, während eine, mit einer Stromdichte von 0,08 Amp./cm² in 4%iger Oxalsäure formierte Probe zu gar keiner Aufnahme führte.

Verwey[47]) nennt das Oxyd, das bei der anodischen Oxydation von Aluminium entsteht, γ'-Tonerde. Vom selben Autor[48]) wird nachgewiesen, dass es sich bei der γ-Tonerde um eine Spinellstriktur handelt, bei der im Einheitsparallelepiped 32 Sauerstoffatome vorhanden sind. Die Gitterkonstante beträgt 7,90 Å.

Der Unterschied zwischen γ und γ'-Tonerde liegt im Unterschied des Grades der Anordnung der Moleküle zu Kristallen begründet. Die beiden Oxyde weisen eine gleiche kubische Struktur auf. Die Sauerstoffionen bilden ein flächenzentriertes

[45]) Z. Phys. **68** 145 (1931).
[46]) Z. physikal. Ch. Bodenstein Festband S. 687 (1931).
[47]) Z. Krist. **91** 317 (1935).
[48]) Z. Krist. **91** 65 (1935).

Gitter, worin bei der γ'-Tonerde die Kationen statistisch über die Zwischenräume verteilt sind, während im Falle der γ-Struktur pro Einheitsparallelepiped 24 Kationen an ganz bestimmte Plätze des Spinellgitters gebunden sind.

Die teilweise amorphen Strukturen der Kationen sind dadurch begründet, dass es bei einem Verhältnis Kation : Anion = 2 : 3 nicht möglich ist, eine bestimmte Anzahl Kationen in das kubische Gitter der Anionen zu placieren, ohne dass das Parallelepiped unwahrscheinlich gross angenommen wird. Eine kubische Anordnung kann in diesem Falle nur dadurch zustande kommen, dass die Kationen in einem unvollständig geordneten Zustand vorliegen. Eine vollständig bestimmte Anordnung von Kationen und Anionen lässt sich hier nur in einer niedrigeren Symmetrie oder im Falle einer 6-zähligen Packung des Sauerstoffs denken. Dieser letztere Fall wird verwirklicht bei der Umwandlung von γ-Tonerde in α-Tonerde beim Glühen über 1000°.

Zusammenfassung

1. Nach einer eingehenden Literaturübersicht über die vorhandenen Methoden zur Bestimmung von Tonerde in Aluminiumlegierungen wurde ein neues Verfahren entwickelt, das gestattet, zusammenhängende Eloxalschichten freizulegen und deren Dicke zu bestimmen. Mit dieser Methode wurde das Wachstum von anodisch erzeugten Aluminiumoxydschichten in oxalsaurer und schwefelsaurer Lösung untersucht.

2. Es wurde eine Apparatur zur Mikrobestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium entwickelt, die gestattet, Oxydmengen bis zu der Grössenordnung des natürlichen Oberflächenoxyds des Aluminiums zu bestimmen. Die Dicke der natürlichen Oberflächenoxydhaut einer Aluminiumfolie wurde damit zu 145 bis 150 Å bestimmt.

3. Durch Messungen der elektrischen Kapazität konnte die Dielektrizitätskonstante von Eloxalschichten zu 7,58 bestimmt werden.

4. Es wurde gezeigt, dass bei 250° C die anfänglich vorhandene Deckschicht von 145—150 Å auch bei tagelangem Erhitzen keine merkliche Zunahme erfährt.

Bei 360° C kann dagegen ein anfangs rasch verlaufendes, dann langsamer werdendes Dickenwachstum beobachtet werden. Anzeichen für einen stationären Endwert sind nicht vorhanden. Nach 24 Stunden zeigte sich ein linearer Anstieg, der bis zu einer Schichtdicke von über 1000 Å verfolgt werden konnte.

Ganz analog verlief das Dickenwachstum der Schicht bei 500° und 600° C, nur mit dem Unterschied, dass der anfängliche Anstieg viel rascher erfolgte. Der lineare Anstieg der Schichtdicke wurde hier schon bei 16 Stunden (500° C) resp. 12 Stunden (600° C) erreicht.

5. An einem Aluminiumblech von 0,5 mm Dicke wurde die Dickenänderung während des Eloxierens mikrometrisch bestimmt. Es wurde gezeigt, dass bis zu 160 Minuten ein lineares Wachtstum stattfindet, worauf dann in gleichem Masse eine Abnahme der Gesamtdicke stattfindet, während die Menge des vorhandenen Oxyds konstant wird.

Diese Erscheinung rührt davon her, dass die Eloxalschicht anfänglich mit ca. 87%iger Ausbeute gebildet wird. Mit zunehmender Schichtdicke vermindert sich jedoch die Stromausbeute auf etwa 50 %, während die restlichen 50 % durch Säurebildung eine Auflösung der Tonerde an der Oberfläche bewirken. Dadurch ergibt sich eine Abnahme der mikrometrisch gemessenen Blechdicke, bei annähernd konstantem Tonerdegehalt der Eloxalschicht.

6. An Eloxalschichten, die bei Zimmertemperatur erzeugt worden waren, wurden Wasserbestimmungen durchgeführt und dabei ein Wassergehalt der Oxydschicht von ca. 13 % gefunden, entsprechend der Formel AlOOH. Röntgenaufnahmen von Prof. Brandenberger hatten ergeben, dass diese Eloxalschichten praktisch amorph sind. Die bei ca. 900° C entwässerten Proben zeigten die Struktur von γ-Tonerde.

Curriculum vitae

Als Sohn des Werner Obrist, Müllermeister, von Aarwangen, und der Gertrud Obrist, geb. Buri, wurde ich, Andreas Ulrich Obrist, am 6. Juli 1917 in Aarwangen geboren.

Nach vier Jahren Primarschule und fünf Jahren Sekundarschule trat ich in die Realabteilung des städtischen Gymnasiums in Bern ein, wo ich im Herbst 1936 die Maturitätsprüfung nach dem Typus C ablegte.

Im Oktober 1937 begann ich meine Studien an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erwarb nach Normalstudienplan im April 1941 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Von diesem Zeitpunkt an arbeitete ich als Assistent von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell am analytisch-chemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Zürich, Juli 1943.