

2. β -Glucosid des epi-Koprosterins.

Das erhaltene Tetraacetyl- β -glucosid des epi-Koprosterins wurde analog dem Koprosterin-Derivat verseift. Das rohe Glucosid des epi-Koprosterins schmolz bei 155—158°. Es wurde aus Feinsprit umkristallisiert und schmolz dann bei 188—193°. Trotz einstündigem Trocknen bei 110° im Hochvakuum (0,02 mm Hg) enthielt es noch etwa 1 Mol Wasser.

4,150 mg Subst. gaben 10,65 mg CO₂ und 3,83 mg H₂O
C₃₃H₅₈O₆ + H₂O Ber. C 69,67 H 10,63%
Gef. „ 69,99 „ 10,33%

3. β -Glucosid des *c*-Androsterons.

100 mg Tetraacetyl- β -glucosid des *c*-Androsterons wurden analog dem Koprosterin-Derivat verseift. Das rohe β -Glucosid des *c*-Androsterons wurde aus Aceton umkristallisiert. Es schmolz bei 228—229°.

2,941 mg Subst. gaben 7,16 mg CO₂ und 2,40 mg H₂O
C₂₅H₄₀O₇ Ber. C 66,34 H 8,90%
Gef. „ 66,39 „ 9,14%

Die Analysen wurden unter der Leitung von Hrn. Dr. Gysel in unserer analytischen Abteilung ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Ciba* in
Basel, Pharmazeutische Abteilung.

112. Über die Freilegung und Dickenmessung von Eloxalschichten auf Reinaluminium

von W. D. Treadwell und A. Obrist.

(28. VII. 41.)

Kürzlich hat O. Werner¹⁾ eine neue Methode zur Bestimmung von Oxyd in Aluminium beschrieben, welche darin besteht, dass das Metall in absolutem Methanol durch Zusatz von Brom oder Jod gelöst wird, wobei das Oxyd keine Veränderung erfährt. Durch eine Reihe von Versuchen wird die Leistungsfähigkeit der Methode gezeigt.

Diese Mitteilung veranlasst uns, über ein analoges Verfahren zur Bestimmung des Oxyds in reinem Aluminium zu berichten, das wir seit einem Jahr in unserem Institut benützen. Dasselbe beruht auf der Lösung des Metalls durch Chlorwasserstoff in absolutem Äther.

¹⁾ Z. anal. Ch. 121, 385 (1941).

Orientierende Versuche hatten ergeben, dass sich Aluminium von seinen oxydischen Verunreinigungen durch Einwirkung von vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoff bei 250° C abtrennen lässt, wobei das verdampfende Aluminiumchlorid zweckmässig auf einem in das Rohr der abziehenden Gase eingebauten, demontierbaren Kühler gesammelt wird. Nur mit vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoff können nach dieser Methode brauchbare Werte für den Oxydgehalt erzielt werden. Weitere Versuche mit *A. Märki* im hiesigen Laboratorium zeigten dann, dass die Weglösung des Aluminiums von seinen oxydischen Verunreinigungen durch Einleiten von Chlorwasserstoff in absolutem Äther mit wesentlich einfacherer und weniger Sorgfalt erheischender Einrichtung bewerkstelligt werden kann. Im Folgenden soll über die Verwendung der Äther-Chlorwasserstoff-Methode zur Freilegung von Eloxalschichten bekannter Herstellung auf Reinaluminium berichtet werden.

Zur Charakterisierung der Oxydschichten, die sich in bekannter Weise durch anodische Oxydation auf Aluminium erzeugen lassen, beabsichtigten wir, die Dicke der Oxydschichten und ihre dielektrische Konstante mit einfachen Mitteln zu messen. Insbesondere sollte geprüft werden, ob sich bei der Eloxierung, im Verlaufe des Dickenwachstums der Schicht, ihre dielektrische Konstante ändert.

Hierzu wurden Elektroden aus 99,5-proz. Aluminiumblech in Oxalsäure mit gemessenen Strommengen anodisch oxydiert, wobei sich die Bleche mit einer allseitigen, lückenlosen Oxydschicht bedeckten. Nach sorgfältiger und gleichartiger Trocknung der Elektroden wurden dieselben in reines Quecksilber getaucht und nun die Kapazität der Kombination: Aluminiumblech-Oxydschicht-Quecksilber, deren Grösse von der Art und Dicke der Oxydschicht bestimmt wurde, gemessen.

Hierauf wurde mit einer Schere aus dem mittleren Teil der Elektrode ein Quadrat von 1 cm² herausgeschnitten und der Metallkern mit dem Äther-Chlorwasserstoff-Verfahren entfernt. An einigen Parallelproben wurde die Weglösung des Aluminiums mit der Werner'schen Methanol-Brom-Methode vorgenommen und die Schichtdicken der resultierenden Oxydblättchen verglichen.

Die Dicke der verbliebenen Oxydblättchen wurde sodann mit einem Mikrometer gemessen. Damit waren die Abmessungen des angewandten Kondensators bekannt, so dass nun die Kapazität der Oxydschichten bestimmt werden konnte. Die sehr dünne Schicht gestattete, die Kapazität mit Hilfe der einfachen Formel des Plattenkondensators zu berechnen:

$$C_{\text{cm}} = \frac{F \cdot D}{4 \pi \cdot d_{\text{cm}}} ; \quad C_{\text{m}\mu\text{F}} = \frac{F \cdot D \cdot 10^2}{4 \pi \cdot 9 \cdot d_{\mu}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

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. Nun setzen wir:

$$Y_1 = \frac{10^{-3}}{C_{m\mu F}}; \quad Y_2 = \frac{10^{-3} \cdot D}{C_{m\mu F} \cdot 10} \quad \dots \dots \dots \quad 2)$$

so dass:

$$10 \cdot \frac{Y_2}{Y_1} = D \quad \dots \dots \dots \quad 3)$$

Die Herstellung der Eloxalschichten: In einer Glaswanne mit den Innenmassen $30 \times 20 \times 15$ 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 99,5-proz. Metall bestehende Aluminumanode mit den Abmessungen $40 \times 25 \times 0,5$ mm angeordnet. Beim Ausschnitt der Anode wurde an der oberen Kante ein 3 mm breiter Steg ausgespart, der als Stromzuleitung diente.

Um eine gleichmässige Entwicklung der Oxydschicht zu bekommen, wurden die Anoden vor dem Einsatz in das Eloxierbad in folgender Weise behandelt: Zur Entfernung von Fett wurden die Anoden mit Alkohol gewaschen, dann 1 Minute in 30-proz. Natronlauge getaut, mit Wasser abgespült, hierauf noch eine Minute in 30-proz. Salpetersäure getaut und dann sofort mit Wasser gewaschen.

Die Eloxierung erfolgte in 0,16-m. Oxalsäure mit einer auf 0,01 Amp./ cm^2 konstant gehaltenen Stromdichte. Das Bad wurde während des Versuches mit Hilfe einer wasserdurchflossenen Kühlslange auf 18°C 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 Minuten war die Spannung wieder auf 56 Volt gesunken und stieg nun von da an im Verlauf von etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 59 Volt.

Nach 2—3 Minuten langer Dauer der Eloxierung konnten die Farben dünner Blättchen an der Oberfläche beobachtet werden. 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 durchscheinend gelblichen Ton.

Messung der elektrischen Kapazität der Oxydschicht: Um die Kapazität der Oxydschicht zu bestimmen, wurde die formierte Anode zunächst mit reinem Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Es zeigte sich, dass zur Erlangung von vergleichbaren Werten ein gleichartiges Waschen und Trocknen der Schichten unerlässlich

war. Mit Alkohol und Äther behandelte Schichten zeigten stark veränderliche, abnorm hohe Kapazitätswerte. Nach der Verflüchtigung der absorbirten Dämpfe ging dann aber die Kapazität wieder auf den ursprünglichen, normalen Wert zurück.

Zur Messung der Kapazität wurde die Anode nach dem Trocknen in einen 8 cm weiten Becher, welcher 6 cm hoch mit frisch destilliertem Quecksilber beschickt war, eben untergetaucht. Der Oxydbelag bildete zwischen dem Aluminiumkern und dem Quecksilber eine vollständig isolierende Schicht, deren Kapazität nun mit Hilfe eines Philoskops¹⁾ bei der Frequenz von 1000 Schwingungen pro Sekunde gemessen wurde. Die erhaltenen Werte konnten in der Regel auf wenige Prozente genau abgelesen werden.

Messung der Schichtdicke: 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 Metalles noch zu rollen vermochten, konnten ganz ohne Splitterung der Schicht zugeschnitten werden.

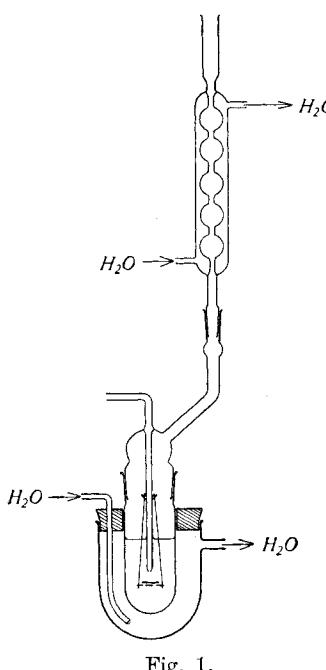


Fig. 1.

Die quadratischen Blättchen wurden nun in einem 3,5 cm weiten und 8 cm hohen Reagenzglas auf ein Sieb aus Platin-drahtnetz gelegt. Dann wurde das Glas bis zur Hälfte mit absolutem, über Natrium getrocknetem Äther gefüllt, 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 mitgeföhrte Ätherdämpfe zurückgehalten wurden. Außerdem wurde das Zersetzungsgefäß selbst mit Wasser gekühlt, wodurch das Tempo des Angriffes reguliert werden konnte. Aus dem gekühlten Gefäß entweicht nur sehr wenig Äther mit dem Chlorwasserstoffstrom. In Fig. 1 ist das Lösegefäß schematisch dargestellt.

Zur Entwicklung des Chlorwasserstoffes wurde anfänglich ein Zersetzer ge-

¹⁾ Ein Röhreninstrument der Firma Philips zur Messung von Widerständen und Kapazitäten.

wählt, in welchem gekörntes Ammoniumchlorid durch eine eng bemessene Zuleitung mit konz. Schwefelsäure in Berührung gebracht wurde. Über dem Vorratsgefäß der Schwefelsäure wurde eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff aufrecht erhalten, um eine Verunreinigung des entweichenden Chlorwasserstoffs durch Spuren von Luft zu vermeiden¹⁾. Zu den späteren Versuchen wurde mit gutem Erfolg komprimierter Chlorwasserstoff in einer Stahlbombe²⁾ verwendet.

Anfänglich kann der Angriff des Aluminiums durch den Chlorwasserstoff 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 Angriffes.

Die Weglösung des Aluminiumkernes dauerte jeweils 3 bis 4 Stunden, wobei die beidseitigen Oxydschichten der Anode als gelblich durchscheinende Blättchen zurückblieben. Die Blättchen wurden nun auf dem Platindrahtnetz herausgehoben, gründlich mit reinem Äther gewaschen und in gut verschlossenen Reagenzgläsern aufbewahrt. Zur Messung der Dicke diente ein Mikrometer der *Micromécanique S.A.*, 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.

In Fig. 2 sind die Daten der Tabelle 1 graphisch dargestellt.

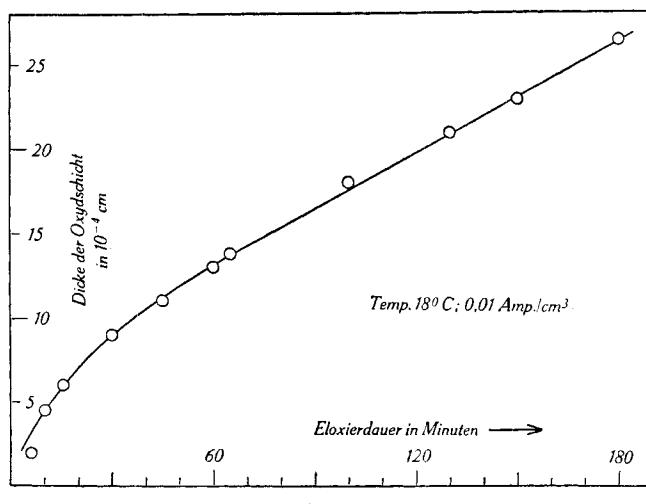


Fig. 2.

¹⁾ Eine Abbildung des angewandten Zersetzers siehe bei *Treadwell*, Tabellen zur quant. Analyse, Fig. 50. ²⁾ Bezogen von der *I.G. Farbenindustrie A.G.*.

Aus der folgenden Tabelle 1 ist das Wachstum der Schichtdicken mit steigender Eloxierungsdauer zu ersehen:

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./cm ² . . .	6	10	16	30	45	60	65	100	130	150	180

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, röhrt wahrscheinlich davon her, dass die Anodenbleche bei der angewandten Beizung, welche für die Entwicklung einer gleichmässigen Oxydschicht erforderlich ist, bereits einen Oxydbelag von 1—2 Mikron erhalten. Der elektrolytische Oxydationsprozess benötigt einige Minuten, bis er ein stationäres Stadium erreicht hat.

In der folgenden 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.

Oxydationsdauer in Minuten	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

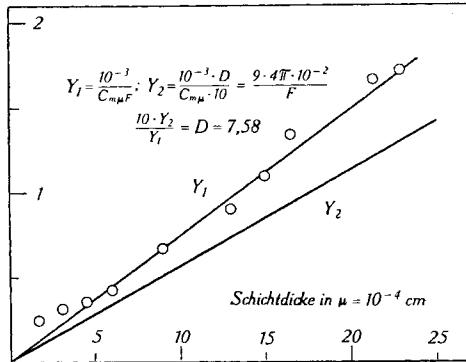


Fig. 3.

In Fig. 3 sind gemäss der Formel 2) 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 Formel 2) darstellt.

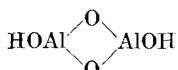
Nun ergibt sich aus dem Verhältnis der Ordinaten der beiden Geraden die dielektrische Konstante der Schicht nach Formel 3) zu:

$$\frac{10 Y_2}{Y_1} = D = 7,58 \dots \dots \dots \quad (4)$$

Der Umstand, dass die beobachteten reziproken Kapazitäten (die Kreise in Fig. 3) in bezug auf die Schichtdicke durch die Gerade Y_1 dargestellt werden können, besagt, dass die Dielektrizitätskonstanten der Eloxalschichten im Verlauf 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 Tonerde absorbiert, so würde ohne Zweifel ein deutlicher Gang der dielektrischen Konstante auftreten.

Wurden die Eloxalschichten, in Abweichung von der vorgeschriebenen Trocknung, mit Äther und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, so zeigten sie Kapazitäten, welche um ein Vielfaches höher lagen als der normale Wert von 7,58. Durch nachheriges Waschen und Trocknen im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid nahmen die Schichten wieder den normalen Wert der dielektrischen Konstanten von 7,6 an.

Unsere Kapazitätsmessungen scheinen darauf hinzuweisen, dass die Eloxalschicht aus einem bestimmten Hydrat der Tonerde besteht. Auf jeden Fall enthalten die Schichten das Wasser nicht in locker adsorbierteter Form. In der Tat gibt A. Jenny¹⁾ für die Zusammensetzung der Eloxalschicht die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 15,06 % H_2O an, was gut zu der leichten Bildung des dimeren Oxyhydrates:



passt, welches bei der Neutralisation von basischem Aluminiumsalz mit elektrometrischer Titration beobachtet werden kann²⁾. An zwei Proben von dünnen Eloxalschichten (Dicke 10—15 μ) fanden wir, passend zu Jenny's Angaben, Wassergehalte von 15,05 und 14,44 %. Besonders dicke Schichten (Dicke ca. 40 μ) zeigten jedoch nur einen halb so grossen Wassergehalt, nämlich 7,50; 7,66; 7,80 %. Es scheint also, dass von einer bestimmten Dicke an eine weitere

¹⁾ Die elektrolyt. Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen, S. 130 (1938).

²⁾ Vgl. W. D. Treadwell und M. Zürcher, Helv. 15, 980 (1932).

kataphoretische Entwässerung auftreten kann. Diese Verhältnisse sollen noch genauer studiert werden.

Der beobachtete Wert der Dielektrizitätskonstante der Eloxalschicht von 7,58 stimmt gut überein mit den Messungen von *Günther-Schulze* und Mitarbeitern¹⁾, welche den Wert 7,45 angeben. *H. Zauscher* gibt Werte zwischen 7,0 und 7,6 an¹⁾.

Um unser Auflöseverfahren mit der *Werner'schen* Methanol-Brom-Methode zu vergleichen, wurde aus exoxierten Blechen nach beiden Verfahren das Aluminium weggelöst und die Dicken der verbliebenen Eloxalschichten gemessen.

Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten:

Tabelle 3.

Oxydationsdauer in Min. mit 0,01 Amp./cm ²	16	30	65	180
Dicke der Oxydschicht in Mikron nach Entfernung des Al mit Äther-HCl . .	6	9	13,5	26,5
Dicke der Oxydschicht in Mikron nach Entfernung des Al mit CH ₃ OH + Br nach Werner	6	11,5	14,5	27,0

Wie man sieht, hinterlassen die beiden Löseverfahren für das Aluminium die Eloxalschichten in praktisch derselben Dicke.

Mit der Untersuchung weiterer Eloxalschichten sind wir beschäftigt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass Aluminium durch die Einwirkung von Äther-Chlorwasserstoff von seinem Oxyd getrennt werden kann.

Die Methode wurde zur Freilegung von Eloxalschichten auf Aluminiumblechen verwendet, worauf die Dicke der Schichten mikrometrisch gemessen wurde. Gleiche Resultate wurden mit der *Werner'schen* Methanol-Brom-Methode erhalten.

2. Es wurden Eloxalschichten auf Aluminiumblech mit gemessenen Strommengen erzeugt und die Kapazität der Schichten im Verlaufe ihres Dickenwachstums messend verfolgt. Hierbei zeigten die Schichten dauernd einen Wert der dielektrischen Konstanten von 7,58, was darauf hinweist, dass das in dem Oxyd enthaltene Wasser in der Form eines einheitlichen Hydrates gebunden vorliegt.

Bei der Durchführung der Vorversuche hat Herr cand. chem. *V. Wenner*, bei den Hauptversuchen hat Frau cand. chem. *A. Pinter* mit grossem Eifer mitgewirkt.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

¹⁾ *A. Jenny*, l. e., S. 145.