

und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert beim Erkalten aus. Er wird mit viel siedendem Petroläther aufgenommen, abfiltriert und stehen gelassen. Die Nitrothiazolverbindung krystallisiert beim Abkühlen in schönen gelben Nadeln vom Smp. 60–61° aus. Ausbeute 4,5 g (30% der Theorie).

4,710 mg Subst. gaben 5,75 mg CO<sub>2</sub> und 1,15 mg H<sub>2</sub>O

2,592 mg Subst. gaben 0,461 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (30°, 739 mm)

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 33,33 H 2,80 N 19,43%

Gef. „ 33,32 „ 2,73 „ 19,48%

Die Mikroanalysen verdanken wir zum Teil der *CIBA-Aktiengesellschaft*, mikroanalytisches Laboratorium (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Chemischen Anstalt.

Universität Basel,  
Anstalt für anorganische Chemie.

## 156. Zur Kenntnis elektrolytisch erzeugter Oxydschichten auf Aluminium

von Fritz Liechti und W. D. Treadwell.

(19. VI. 47.)

Bei der anodischen Oxydation von Aluminium in schwefelsaurer Lösung erfolgt anfänglich das Dickenwachstum der Oxydschicht recht genau der angewandten Strommenge proportional. Verfolgt man als Mass der anodischen Oxydation das Gesamtdickenwachstum des Bleches, so kann man in der schwefelsauren Lösung nach einer bestimmten Zeit eine plötzliche Änderung im Zuwachs beobachten, ohne dass das makroskopische Aussehen der Oxydschicht eine merkliche Änderung erkennen lässt. *A. Jenny*<sup>1)</sup> und *S. Wernick*<sup>2)</sup> haben bereits auf diese Erscheinung hingewiesen, ohne eine nähere Erklärung dafür zu geben.

Im folgenden soll nun an Hand von Analysen der wachsenden Schichten versucht werden, die Erscheinung der plötzlichen Änderung im Wachstum der Schicht zu deuten.

### Ausführung der elektrolytischen Oxydation.

Die Anode wurde durch Behandlung mit Alkohol von der oberflächlich anhaftenden Fettschicht befreit, dann 1 Minute in 15-proz. Natronlauge behandelt, mit Wasser abgespült und zur Neutralisation von anhaftenden Laugespuren 30 Sekunden in 15-proz. Salpetersäure getaucht. Hierauf wurde die Anode gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt.

In einer Glaswanne mit den Innenmassen von 300 × 200 × 160 mm wurde an beiden Schmalseiten je eine Kathode aus Aluminiumblech von 100 × 150 mm eingesetzt.

<sup>1)</sup> Die elektrolyt. Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen, 116/17 (Dresden und Leipzig 1938).

<sup>2)</sup> Metal Ind. London 45, 63 (1934).

In der Mitte der Wanne war die Anode aus Aluminiumblech mit den Abmessungen  $40 \times 25 \times 0,5$  mm angeordnet. Für die Oxydation stand die beidseitige Oberfläche des Bleches von  $20 \text{ cm}^2$  zur Verfügung. Die Oxydationen wurden jeweils mit konstanter Stromdichte von  $0,01 \text{ Amp./cm}^2$  ausgeführt. Im Verlauf der Oxydation musste entsprechend die Badspannung eingestellt werden, und zwar bei den schwefelsauren Bädern im Bereich von 14–18 Volt, bei den oxalsauren Bädern im Bereich von 50–120 Volt.

Es wurden Versuche mit und ohne Rührung des Bades durchgeführt.

Zur Messung der Versuchsbleche diente ein Mikrometer<sup>1)</sup>, mit welchem die Dicke auf  $0,5 \times 10^{-3}$  mm bestimmt werden konnte.

Der bekannte, kurzdauernde Anstieg der Badspannung in den ersten Sekunden der Oxydation zu einem Maximum mit darauffolgendem spontanen Abfall auf einen nachher annähernd konstant bleibenden Wert konnte sowohl in der schwefelsauren wie auch in der oxalsauren Lösung regelmässig beobachtet werden.

### Die Freilegung der Oxydschichten.

Um zu beurteilen, in welchem Verhältnis sich die Gesamtdickenänderung der Anode auf die Erzeugung der Oxydschicht und den Verbrauch des Metalls verteilt, wurde die Oxydschicht durch schonende Auflösung des Metalls freigelegt und für sich gemessen. Die hierzu geeigneten Verfahren sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

Für die Ablösung von Oxydschichten auf Aluminium eignet sich Brom in absolutem Alkohol nach dem Verfahren von *Werner*<sup>2)</sup>. In der dunkel gefärbten Lösung kann die freigelegte Oxydlamelle nicht gut beobachtet werden. Wir zogen es daher vor, die Auflösung in absolutem Äther-Chlorwasserstoff vorzunehmen. Hierzu wurde der von *Treadwell* und *Obrist*<sup>3)</sup> vorgeschlagene Extraktionsapparat in verschiedenen Punkten verbessert. Alle mit Ätherdämpfen in Berührung kommenden Schliffe wurden als Haubenschliffe ausgeführt, da diese gefettet werden dürfen; das Fett kann auch bei etwaiger Lösung nur nach aussen, nicht aber in das Reaktionsgefäss gelangen. Zur Absorption des überschüssigen Chlorwasserstoffes wurde dieser in einem Glasrohr in Wasser, das durch eine Brause in feiner Verteilung einströmt, aufgefangen und als stark verdünnte wässrige Salzsäure über einen Siphon abgeleitet.

Zehn oder mehr Proben von  $10 \times 25$  mm wurden mit Bleistift angeschrieben und konnten zur Entfernung des Metalls gleichzeitig in den Auflösetiegel gebracht werden, da die Schrift auch nach der Auflösung auf der Oxydschicht erhalten blieb. Zur schnelleren Auflösung wurde an Stelle des Filtertiegels ein Glastiegel angewandt, der mit einem Boden aus Platindrahtnetz versehen war, wodurch ein sehr rascher Zutritt des Lösungsmittels und der Abschluss der öligen Reaktionsprodukte erreicht wurde. Die vollständige Entfernung der Metallunterlage mittels Äther-Chlorwasserstoff dauerte 2–4 Stunden bei Zimmertemperatur.

<sup>1)</sup> Firma *Micromécanique S. A.*, Neuchâtel.

<sup>2)</sup> Z. anal. Ch. **121**, 385 (1941).

<sup>3)</sup> Helv. **26**, 1818 (1943).

Zur Schichtmessung genügte es, den Abbau so weit zu treiben, dass die beiden Oxydschichten gut zugänglich wurden, durch einen kleinen Aluminiumkern indessen noch zusammengehalten waren.

Nach beendeter Auflösung des Metalls wurde das anhaftende Lösungsmittel sofort durch gründliches Waschen mit absolutem Äther entfernt und sodann die Dicke der beidseitig freigelegten Oxydschichten gemessen. Das Mittel der Ablesungen, die meist nicht um mehr als 1 Mikron differierten, wurde als Schichtdicke notiert.

Die in obiger Weise isolierten Oxydschichten sind stark hygroskopisch. Sie nehmen rasch die Feuchtigkeit der Zimmerluft auf, was als Hinweis dafür gelten kann, dass die Schichten eine grosse Zahl von ultramikroskopischen Poren besitzen, in welchen die Feuchtigkeit durch Kapillarkondensation festgehalten wird. Es zeigt sich, dass dieses Kondensationswasser durch Erwärmen und Anwendung von Vakuum leicht wieder entfernt werden kann.

### Oxydationsversuche in Schwefelsäure

Als Elektrolyt diente bei diesen Versuchen 10-proz. Schwefelsäure. Bei einer konstanten Stromdichte von  $0,01 \text{ Amp./cm}^2$  wurde bei  $18-20^\circ \text{ C}$  anodisch oxydiert. Vorerst wurden 3 Versuche mit Blechen aus Reinaluminium (99,5%) im stationären Elektrolyten ausgeführt.

Zur Messung der Gesamtdicke wurden die in der beschriebenen Art vorbehandelten Bleche nach in geeigneter Weise bemessenen Oxydationszeiten dem Bad entnommen, mit Wasser gewaschen, zur schnelleren Trocknung noch mit Alkohol nachgespült und dann mit dem Mikrometer die Gesamtdickenänderung als Zwischenmessung notiert. Hierauf wurde die anodische Oxydation in der gleichen Weise fortgesetzt und weitere Zwischenmessungen in gegebenen Abständen ausgeführt.

In Tabelle 1 sind die beobachteten Gesamtdicken der Anodenbleche und ihr Dickenzuwachs in  $\mu = 10^{-3} \text{ mm}$  aufgeführt. Fig. 1 zeigt die graphische Darstellung dieser Messungen.

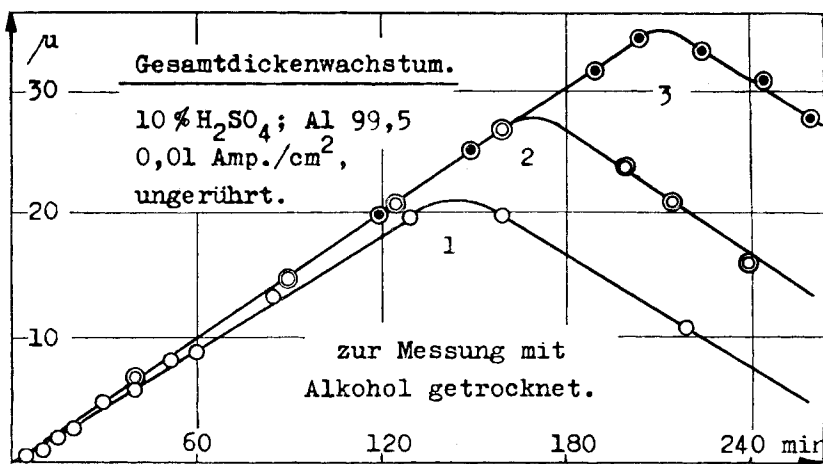


Fig. 1.

Tabelle 1.

Versuch 1			Versuch 2			Versuch 3		
Dauer	Dicke	Zuwachs	Dauer	Dicke	Zuwachs	Dauer	Dicke	Zuwachs
Min.	$\mu$	$\mu$	Min.	$\mu$	$\mu$	Min.	$\mu$	$\mu$
0	485	0	0	483	0	0	480	0
5	485,5	0,5	—	—	—	—	—	—
10	486	1	—	—	—	—	—	—
15	487	2	—	—	—	—	—	—
20	488	3	—	—	—	—	—	—
30	490	5	—	—	—	—	—	—
40	491	6	40	490	7	—	—	—
52	493,5	8,5	—	—	—	—	—	—
60	494	9	—	—	—	—	—	—
85	498,5	13,5	—	—	—	—	—	—
—	—	—	90	498	15	—	—	—
—	—	—	—	—	—	120	500	20
—	—	—	125	504	21	—	—	—
130	505	20	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	150	505,5	25,5
160	505	20	160	510	27	160	506,5	26,5
—	—	—	200	507	24	—	—	—
—	—	—	—	—	—	205	514,5	34,5
—	—	—	215	504	21	—	—	—
220	496	11	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	225	513,5	33,5
—	—	—	240	499	16	—	—	—
—	—	—	—	—	—	245	511	31
—	—	—	—	—	—	260	508	28
—	—	—	270	496	13	—	—	—
280	486	1	—	—	—	—	—	—

Die Kurven, in welche nur ein Teil der gemessenen Punkte aufgenommen werden konnte, zeigen anfänglich eine lineare Zunahme der Gesamtdicke bis zu einem scharfen Umschlagspunkt, dann folgt plötzlich eine lineare Abnahme der Gesamtdicke. Das Wachstum erfolgt anfänglich bei allen Versuchen mit einer sehr hohen Stromausbeute, die wohl über 90 % beträgt, da nur Spuren von Sauerstoffentwicklung wahrnehmbar sind. Da auch in der Oxydationsperiode, in welcher die Gesamtdicke abnimmt, keine grössere Sauerstoffentwicklung an der Anode sichtbar wird, muss geschlossen werden, dass der anodische Angriff des Metalls auch in dieser Phase der Oxydation unverändert weitergeht. Der Abbau der Oxydschicht erfolgt indessen sehr angenähert proportional mit der zugeführten Strommenge und muss somit in engem Zusammenhang mit der elektrolytischen Ionenbewegung in der Anodennähe stehen.

Regelmässig erscheint das Maximum des Gesamtdickenwachstums bei demjenigen Oxydationsversuch zuerst, bei welchem die grösste Zahl von Unterbrechungen mit Trocknung der Schicht vorgenommen worden waren. Wenn die Versuchsbleche nur mit Wasser abgespült und feucht gemessen wurden, trat der Umschlagspunkt 15–20 Minuten später ein als bei Alkoholtrocknung. Um diese durch die Zwischentrocknungen verursachten Störungen auszuschalten, wurde weiterhin zur Bestimmung jedes Kurvenpunktes ein besonderer Versuch ohne Unterbrechung mit der gewünschten Versuchsdauer angesetzt. Von diesen Blechen wurde dann die Schicht abgelöst und ihre Dicke gemessen. Versuchsbleche aus Reinaluminium, Anticorrodal und Raffinal zeigten ähnliches Verhalten, nur die Grösse des erreichten Gesamtdickenzuwachses und der Schichtdicke waren etwas verschieden. Es zeigte sich, dass Schichten auf Anticorrodal gegenüber solchen auf Raffinal bei gleichen Bedingungen der Oxydation dünner ausfielen. Auch bei diesen Versuchen wurde keine Sauerstoffentwicklung beobachtet. Die Bildung der dünnen Schichten rührt offenbar davon her, dass die Legierungsmetalle zu löslichen Salzen oxydiert werden, wobei die entstehenden Lücken vom Verband der Oxyhydrate des Aluminiums ausgefüllt werden.

Durch Rührung des Elektrolyten während der Oxydation kann das Dickenwachstum der Oxydschicht beeinflusst werden.

Es zeigte sich, dass das Wachstum im gerührten Bade etwas länger andauert als im stationären Elektrolyten, wie aus den Daten der Tabelle 2 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 2 zu sehen ist. Die obern beiden Kurven zeigen den Verlauf des Wachstums der Oxydschicht, während die beiden untern Kurven den Verlauf des Gesamtdickenwachstums mit dem charakteristischen Maximum darstellen.

Tabelle 2.

a) im stationären Elektrolyten:

Dauer in Stunden. . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	16
Gesamtdickenzuwachs in $\mu$	10	20	31	20	0	-15	-31	-45	-190
Schichtdicke in $\mu$ . . .	15	30	44	50	54	58	61	64	80

b) im gerührten Elektrolyten:

Dauer in Stunden . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Gesamtdickenzuwachs in $\mu$	10	21	32	43	26	0	-16	-37
Schichtdicke in $\mu$ . . .	15	32	47	64	70	69	72	68

Im stationären Elektrolyten erscheint das Maximum des Gesamtdickenwachstums zu einem Zeitpunkt, wo die Schichtdicke noch stetig weiter wächst, jedoch langsam einem stationären Werte zustrebt. Viel deutlicher ist die Richtungsänderung im Wachstum der Schichtdicke beim gerührten Elektrolyten zu beobachten. Die Schichtdicke wächst hier stetig an und geht ziemlich unvermittelt

in einen stationären Wert über. Im Gesamtdickenwachstum ist dieser Punkt entsprechend durch das Maximum gekennzeichnet.

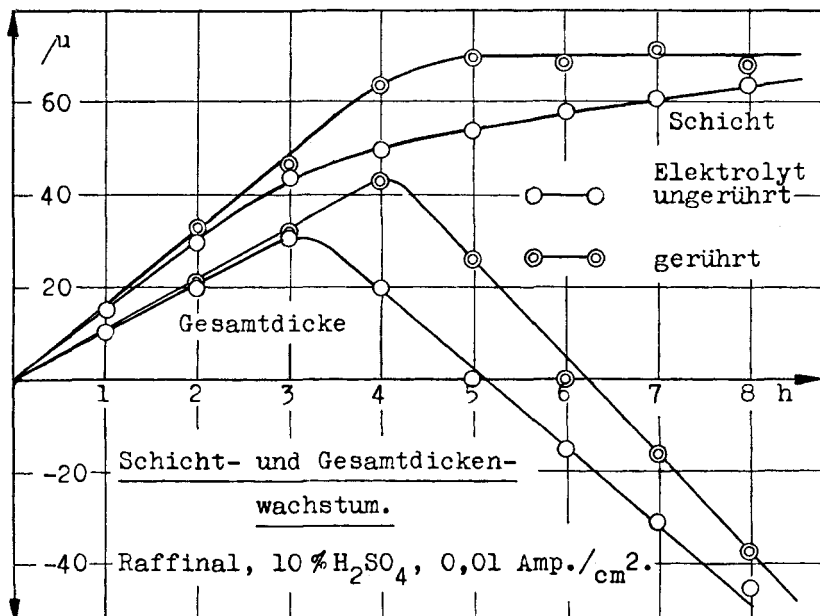


Fig. 2.

Während der Zeit des linearen Wachstums der Gesamtdicke, erweist sich sowohl für den stationären wie den gerührten Elektrolyten das Verhältnis von der Zunahme der Schichtdicke zu der entsprechenden Änderung der Gesamtdicke als konstant. In Fig. 2 beträgt dieser Quotient beim gerührten Elektrolyten z. B. bei 2-stündiger Oxydationsdauer 1,52; beim ungerührten bei derselben Oxydationsdauer 1,50.

Bis in die Nähe des Maximums der Gesamtdickenzunahme kann daher die Schichtdicke mit Hilfe des erwähnten Quotienten aus der Gesamtdickenzunahme berechnet werden. Für die Praxis ist dies besonders wichtig, da man sich auf diese Weise über die vorliegende Schichtdicke orientieren kann, ohne das Objekt zu zerstören. Die praktisch verwendeten Schichtdicken liegen im linearen Teil der Kurve wesentlich unterhalb des Umkehrpunktes im Gesamtdickenwachstum. Bis zum Gesamtdickenmaximum gilt für die beidseitige Schicht:

$$\text{Schichtdicke} = 1,5 \cdot \text{Gesamtdickenzunahme.}$$

Wird die halbe Gesamtdickenänderung, also die einseitige Dickenänderung, in Abhängigkeit der Oxydationsdauer aufgetragen und die

Schichtdicken von den entsprechenden Punkten nach unten abgetragen, so erhalten wir die Tiefenwirkung beim Schichtwachstum. Für Raffinal sind die Werte aus Tabelle 2 in dieser Art in Fig. 3 aufgezeichnet.

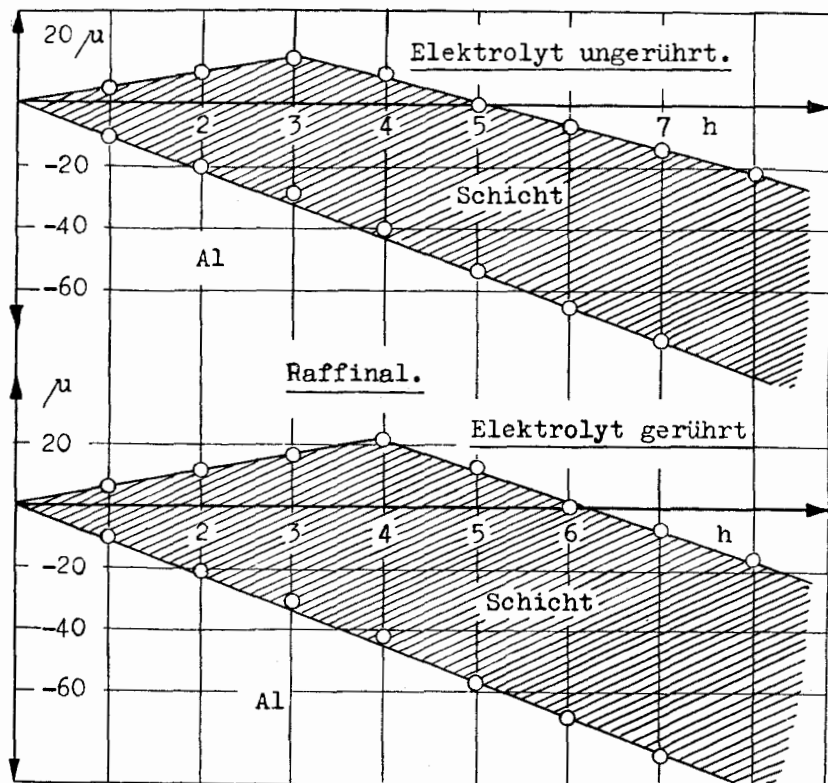


Fig. 3.

Fig. 3 lässt erkennen, dass nach der Überschreitung des Gesamtdickenmaximums keine Änderung in der stetigen Bildung der Oxydschicht eintritt, in bester Übereinstimmung mit dem chemischen Befund, dass sich die spurenweise anodische Sauerstoffentwicklung am Umkehrpunkt nicht merklich ändert.

### Oxydationsversuche in Oxalsäure.

Es wurden nun zum Vergleich mit den Oxydationen in Schwefelsäure analoge Versuche in 0,16-m. Oxalsäure bei derselben Stromdichte von 0,01 Amp./cm<sup>2</sup> durchgeführt, wobei Badspannungen bis 120 Volt benötigt wurden.

Es wurden im gerührten Elektrolyten 11 Versuche mit stetig verlängerter Oxydationsdauer durchgeführt und hierauf die erhaltenen Änderungen der Gesamtdicke  $G$  und die Oxydschichtdicke  $S$  gemessen. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 3 dargestellt. Fig. 4 zeigt die graphische Darstellung derselben.

Tabelle 3.

Versuch . . . . .	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Dauer in Minuten . . . .	45	60	90	135	150	160	180	195	220	250	300
Gesamtdickenzuwachs in $\mu$	5	7	10	17	20	21	24	25	29	32	40
Schichtdicke des Oxyds in $\mu$	10	16	22	32	36	39	45	48	55	59	73

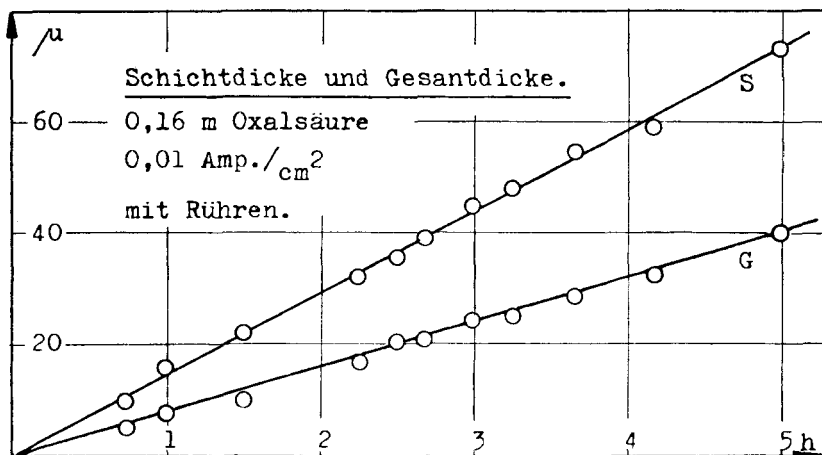


Fig. 4.

Bis zu einer Formierungsdauer von 5 Stunden zeigten die Gesamtdicke und die Schichtdicke des Oxyds eine stetige Zunahme ohne Andeutung eines Grenzwertes. Im Verlauf der Versuche stieg die Badspannung nach dem spontanen Abfall in den ersten Sekunden stetig von 50–120 Volt. Bei Fortsetzung der Elektrolyse bis ca. 15 Stunden wurde nur eine konstante Zunahme der G- und S-Kurve, jedoch kein Knickpunkt beobachtet.

In der oxalsauren Lösung erweist sich das Schichtwachstum und das Gesamtdickenwachstum im Vergleich zu den Verhältnissen in der schwefelsauren Lösung geringer; es könnte dies davon herrühren, dass die Schicht aus dichterem Oxyd besteht und weniger Hydratwasser und Oxalationen enthält. Hier besteht die Möglichkeit, dass eine Teil der zur Anode wandernden Oxalationen durch Oxydation zu Kohlendioxyd zerstört werden, wodurch die Bildung eines dichten und relativ hydratarmeren Oxyds begünstigt würde.

Zur Stützung dieser Vermutungen wurde versucht, den Gehalt an Wasser, Sulfation und Oxalation der wachsenden Schichten analytisch zu bestimmen. Bei der Untersuchung der anodisch erzeugten Oxydschichten auf Aluminium darf der Glühverlust nicht als Mass für den Wassergehalt der Schichten verwendet werden, da sie stets auch noch das Anion des Elektrolyten enthalten. Der durch einfachen Glühverlust ermittelte Wassergehalt liefert daher zu hohe Werte.



So fand *A. Obrist*<sup>1)</sup> in Oxydschichten, welche er durch Oxydation in Schwefelsäure erhalten hatte, einen Glühverlust von 12,6%, den er als Wasser berechnet. Ohne vorherige Trocknung im Exsikkator erreichte der Glühverlust 20% und zeigt, dass ein Teil des Wassers in der feuchten Schicht durch Kapillarkondensation festgehalten wird. Nach *A. Jenny*<sup>2)</sup> sollen die Schichten 15% Wasser enthalten, was auf das Monohydrat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hindeuten würde. Diese Angabe wird von *E. Kortés*<sup>3)</sup> gestützt. Im Widerspruch dazu zeigen aber solche Schichten kein Röntgenbild. Aufnahmen, die wir dem Entgegenkommen von Herrn Prof. *Brandenberger* verdanken, geben in Übereinstimmung mit *E. Schmid* und *G. Wassermann*<sup>4)</sup> kein Strukturbild des Monohydrates von  $\gamma$ -Tonerde. Sowohl für Schwefelsäure- als auch für Oxalsäureschichten gibt *N. D. Pullen*<sup>5)</sup> den Wassergehalt des Monohydrates an, während mit Chromsäure erzeugte Oxydschichten aus wasserfreiem Aluminiumoxyd bestehen sollen. *W. Baumann*<sup>6)</sup> gibt für Oxalsäure- und Schwefelsäureschichten einen Wassergehalt von höchstens 5–7% an.

Die eigenen Untersuchungen ergaben folgende Trocknungs- und Glühverluste: Im Gegensatz zu *A. Obrist* wurde mit einer Einwäge von ca. 100 mg Oxyd gearbeitet und direkt der Gewichtsverlust bestimmt.

Gewichtsverlust nach:	Oxydschichten erzeugt in	
	Schwefelsäure	Oxalsäure
24 St. Exsikkator .	1,0%	0,4%
3 St. 130° . . . .	4,0%	0,1%
3 St. 1000° . . . .	15,1%	8,5%
Gewichtsabnahme total:	20,1%	9,0%
freies Wasser . . .	5,0%	0,5%
gebundenes Wasser .	15,1%	8,5%

Aus dem Glühverlust schien zu folgen, dass die Oxydschichten aus Schwefelsäure fast doppelt soviel gebundenes Wasser enthalten sollen als Schichten aus Oxalsäure. In der Tat schien das Analysenresultat der Schwefelsäureschichten genau auf das Monohydrat zu deuten. Der grosse Unterschied gegenüber den Schichten aus Oxalsäure ist aber nicht verständlich. Daher wurden die Schichten auf ihren Gehalt an  $\text{SO}_4''$  resp.  $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Ion untersucht.

### 1. Oxalsäuregehalt der Oxydschichten.

Nach *N. D. Pullen*<sup>5)</sup> beträgt der Oxalsäuregehalt etwa 3%. Bei den folgenden Versuchen wurden die Schichten in starker Natronlauge gelöst, neutralisiert und mit Kalkwasser die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt, das in bekannter Weise mit Permanganat titriert wurde. Hierbei wurden Oxalsäuregehalte von 3,0–3,3% erhalten, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *N. D. Pullen*.

<sup>1)</sup> Helv. **26**, 1824 (1943).

<sup>3)</sup> Z. Kr. **91**, 193 (1935).

<sup>2)</sup> L. c. 129/30.

<sup>4)</sup> Aluminium **4**, 130 (1932).

<sup>5)</sup> Metal Ind. London **34**, 327/29 (1939).

<sup>6)</sup> Z. Physik **111**, 711 (1939).

## 2. Der Sulfatgehalt von Oxydschichten.

*A. Jenny* und *N. D. Pullen* geben einen Schwefeltrioxydgehalt von 13 % an. Ganz ähnliche Resultate sind auch von uns für den durchschnittlichen Sulfatgehalt der gesamten Schicht erhalten worden, über die weiter unten noch näher berichtet wird.

Um zu einer Erklärung für das Auftreten der plötzlichen Änderung des Schichtenwachstums im Verlauf der Elektrolyse zu gelangen, wurde der Sulfatgehalt der einzelnen Schichten der Versuche von Tabelle 2 nach der folgenden mikroanalytischen Methode bestimmt.

### a) Die kolorimetrische Bestimmung von Sulfat in Schichten aus Schwefelsäure.

Die Oxydschicht wurde in Lauge gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit einem Überschuss von Bariumchromat versetzt und hierauf wieder alkalisch gemacht. Das in Lösung bleibende Chromation wurde nach Filtration kolorimetrisch bestimmt durch Messung der Gelbfärbung mit Hilfe des Filters Hg 436. Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung mit Diphenylcarbazid nach *P. Cazeneuve*<sup>1)</sup> hatten keine genügend reproduzierbaren Resultate geliefert. Sehr befriedigend erwies sich aber die direkte kolorimetrische Bestimmung der Gelbfärbung des Chromates.

Zur Herstellung des Bariumchromates wurden 25 g Bariumchlorid und 15 g Kaliumdichromat in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, gemischt, das Bariumchromat abfiltriert, mit 1-proz. Essigsäure aufgekocht, abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und bei 110° getrocknet. Von diesem Bariumchromat wurden 1,267 g in 100 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure gelöst und auf den Liter mit Wasser aufgefüllt.

Es wurden nun Eichkurven mit verschiedenen Sulfatmengen im Bereich von 0—2 mg in 25 cm<sup>3</sup> aufgenommen. Die Lösung wurde bei Siedehitze mit 1 cm<sup>3</sup> Bariumchromatlösung versetzt und 5 Min. gekocht.

Tabelle 4.

Kolorimetrische Bestimmung von Sulfat mit Bariumchromat.

Menge SO <sub>4</sub> '' in 25 cm <sup>3</sup>	Zusatz von AlCl <sub>3</sub>	Extinktion
0,4 mg SO <sub>4</sub> ''	0 mg Al'''	0,407
	0,56	0,409
	1,12	0,409
	2,24	0,408
	3,92	0,403
	5,60	0,329
0,8 mg SO <sub>4</sub> ''	0 mg Al'''	0,603
	0,56	0,604
	1,12	0,604
	2,24	0,603
	3,92	0,601
	5,60	0,530

<sup>1)</sup> Bl. [3] 31, 295/96 (1904).

Mit Sulfatmengen von 0–1,2 mg  $\text{SO}_4^{''}$  wurde eine lineare Eichkurve erhalten, wobei die Färbungen während 24 Stunden konstant blieben. Zusätze von Aluminiumchlorid zeigten ihre störende Wirkung erst, wenn die Aluminiummenge mehr als die 10-fache des Sulfates betrug, während in unsern Untersuchungen maximal die 5-fache Aluminiummenge vorkam. Der Aluminiumzusatz verursacht dann Unterwerte, wie aus umstehenden Daten (Tabelle 4) zu ersehen ist.

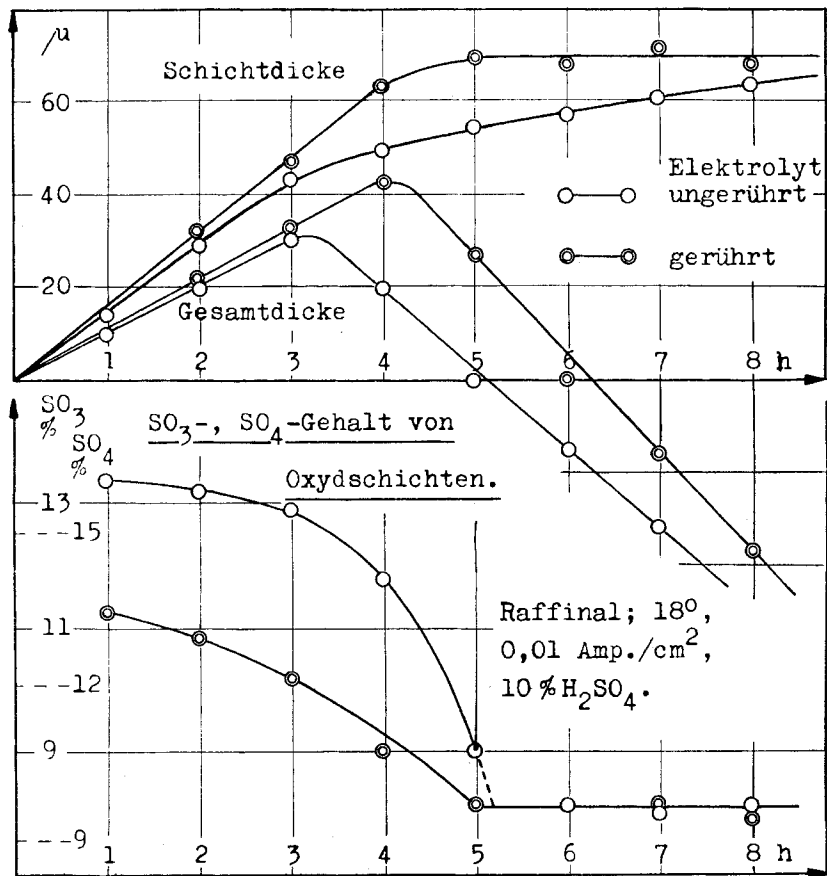


Fig. 5.

## b) Resultate der Sulfatbestimmung in den Oxydschichten.

Es wurden nun eine Reihe von Oxydschichten, welche unter den früher erwähnten Versuchsbedingungen mit steigenden Oxydationszeiten erhalten worden waren, auf ihren Gehalt an  $\text{SO}_4^{''}$  untersucht.

Nach der Freilegung der Schichten wurden 10–15 mg abgewogen, in Natronlauge gelöst, mit konz. Salzsäure angesäuert und auf 25 cm³ aufgefüllt. Mit je 10 cm³ wurde der Sulfatgehalt in der beschriebenen Art bestimmt. Die erhaltenen Resultate mit den Versuchen aus Tabelle 2 sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Oxydationsdauer in Stunden	Gesamtdicken- änderung in $\mu$	Schichtdicke des Oxyds in $\mu$	% $\text{SO}_4$	% $\text{SO}_3$
Elektrolyt ungerührt:				
1	10	15	16,10	13,40
2	20	30	15,70	13,20
3	31	44	15,55	12,95
4	20	50	14,15	11,80
5	0	54	10,80	9,00
6	-15	58	9,70	8,10
7	-31	61	9,60	8,00
8	-45	64	9,70	8,10
16	-190	80	9,65	8,05
Elektrolyt gerührt:				
1	10	15	13,50	11,25
2	21	32	13,00	10,85
3	32	47	12,35	10,25
4	43	64	10,80	9,00
5	26	68	9,85	8,20
6	0	69	9,75	8,13
7	-16	72	9,60	8,00
8	-37	68	9,55	7,96

In Fig. 5 ist der erhaltene Durchschnittsgehalt an Sulfat resp.  $\text{SO}_3$  der untersuchten Schichten aufgezeichnet. Es ergibt sich daraus das interessante Resultat, dass der mittlere Sulfatgehalt der gesamten Schicht bald nach dem Maximum des Gesamtdickenwachstums einem konstanten Wert zustrebt, welcher sowohl für den stationären als auch für den gerührten Elektrolyten 9,65 %  $\text{SO}_4$  beträgt.

Der konstante Wert trat ein, wenn die Gesamtdicke wieder den Anfangswert erreicht hatte und bereits ein Teil der Schicht wieder in Lösung gegangen war. Man sieht aus der Figur, dass etwa ein Drittel der Schicht nun in Lösung gegangen ist, also offenbar der zuerst gebildete Anteil, welcher den höchsten Sulfatgehalt aufwies.

Innerhalb der Oxydschicht kommt offenbar das Sulfation an bestimmten Bindungsstellen zum Stillstand, so dass schliesslich ein konstanter Mittelwert resultiert, da kein weiterer Nachschub von aussen erfolgen kann.

Zur Orientierung über die Natur des Sulfatgehaltes dienten noch die folgenden beiden Versuche: Gelbes Methylorange wurde unter Gelbfärbung von der Schicht aufgenommen und zeigte nirgends freie Schwefelsäure an, was die Auffassung stützt, dass das Sulfation in Form von basischem Salz und nicht als freie Säure vorliegt.

Bei kathodischer Schaltung der Schicht gegen eine Platinanode in destilliertem Wasser konnte deutlich Säurewirkung an der Anode erhalten werden, hervorgerufen durch ausgewanderte Sulfationen.

### 3. $\text{SO}_3$ -Entfernung durch Glühen der Schichten.

Die Zersetzung von Aluminiumsulfat beginnt nach *H. Remy*<sup>1)</sup> schon bei  $600^\circ \text{C}$ . Bei  $1000^\circ \text{C}$  konnten wir den Übergang der Schichten in Oxyd feststellen, wobei Wasser und  $\text{SO}_3$  vollständig ausgetrieben wurden.

Zur Analyse wurden Proben von ca. 30 mg verwendet. Diese wurden zunächst ca. 3 St. bei  $130^\circ$  getrocknet und dann in einem Porzellanschiffchen während 2–3 Stunden im Quarzrohr auf  $1000^\circ \text{C}$  erhitzt, wobei zur Wegführung der Gase ein langsamer Stickstoffstrom durchgeleitet wurde. Der Gewichtsverlust wurde genau bestimmt und das  $\text{SO}_3$  nach Absorption in 0,1-n. KOH titrimetrisch bestimmt. Auf diese Weise wurden indessen nicht ganz so genaue Resultate erhalten wie mit der weiter oben beschriebenen kolorimetrischen  $\text{SO}_4$ -Bestimmung.

### 4. Der Wassergehalt der Oxydschichten.

Nach dem Abzug des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes ergaben sich aus dem Glühverlust Wassergehalte von 2–3 %. Die in der Literatur mehrfach zitierten, lediglich aus dem Glühverlust berechneten Wassergehalte von 10–15 % sind also viel zu hoch.

In Oxalsäureschichten beträgt der Wassergehalt 5–6 %; wir fanden, dass 0,7 % davon durch Oxalation ersetzt sein kann.

In Schwefelsäure erzeugte Schichten enthielten nach unsern Versuchen 3–5 % lose gebundenes Wasser, 2–3 % fest gebundenes Wasser und 8–13,5 %  $\text{SO}_3$ . In den Schwefelsäureschichten können somit 2–3 % Hydroxyl durch Sulfation ersetzt sein.

In beiden Schichten ist die Zahl der beweglichen Hydroxyle von sehr ähnlicher Grösse, nämlich etwa 5–6 %. Der grössere Gehalt an lose gebundenem Wasser in den Sulfatschichten bedingt die Transparenz derselben, mit dem höheren Anionengehalt hängt wohl die stärkere Färbbarkeit der Schichten zusammen.

### 5. Die Verteilung des Sulfates in der Oxydschicht.

Die Sulfatwerte der Tabelle 5 (Fig. 5) stellen Durchschnittswerte der ganzen Schicht dar. Bei der 2-stündigen Schicht können wir aus dem Durchschnittswert der ganzen Schicht und dem bekannten Gehalt der einstündigen Schicht den Sulfatgehalt der in der zweiten Stunde gewachsenen Schicht ausrechnen. Auf diese Weise konnte der Sulfatgehalt im stündlichen Zuwachs der Schicht ermittelt werden. Die gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Fig. 6 zeigt die graphische Darstellung der  $\text{SO}_3$ -Werte gegen die Elektrolysendauer.

<sup>1)</sup> Lehrbuch der anorganischen Chemie I, 313 (1939).

**Tabelle 6.**  
Elektrolyt: 10-proz. Schwefelsäure gerührt.

Oxydationsdauer in Stunden	Gesamtdicken- zuwachs G in $\mu$	$\frac{1}{2}$ G in $\mu$	Schichtdicke in $\mu$	Mittelwert SO <sub>3</sub> in %	% SO <sub>3</sub> im stdl. Zuwachs
1	10	5	15	11,25	11,25
2	21	10,5	32	10,85	10,50
3	32	16	47	10,25	8,97
4	43	21,5	64	9,17	6,18
5	26	13	68	8,20	7,12

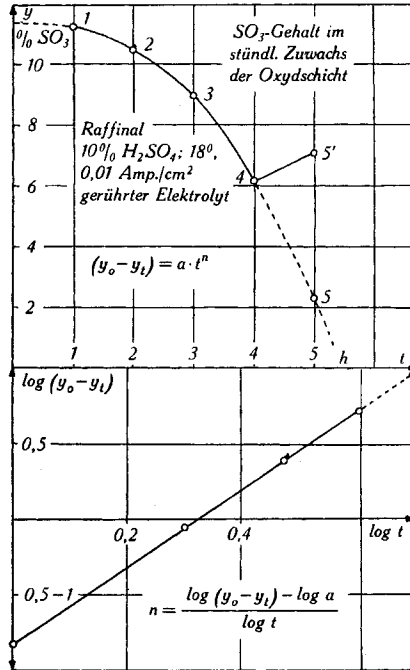


Fig. 6.

Die ersten 4 Punkte lassen sich gut durch den Ansatz:

$$(y_0 - y_t) = a \cdot t^n \quad (1)$$

darstellen, wobei  $y_0$  und  $y_t$  den Prozentgehalt der Oxydschicht an SO<sub>3</sub> bei Beginn (interpoliert) und nach der Zeit  $t$  der Elektrolyse in Stunden darstellt.  $a$  und  $n$  sind Konstanten. Mit  $a = y_0 - y_1 = 0,15$  ergibt sich  $n = 2,56$  mit den geringen Abweichungen von  $\pm 0,02$ .

Die graphische Darstellung in der Form

$$\log(y_0 - y_t) = n \log t + \log a \quad (2)$$

zeigt die Beobachtungspunkte gut auf einer Geraden liegend, wie Fig. 6 zeigt.

Da  $a = y_0 - y_1$  ist, lässt sich Gleichung (2) umformen in

$$\log \frac{y_0 - y_t}{y_0 - y_1} = n \log t \quad (3)$$

Bis zu Punkt 4 reicht das normale Dickenwachstum der Schicht mit der stetigen Abnahme des Sulfatgehaltes im stündlichen Zuwachs der Oxydschicht. Bei gleichsinniger Fortsetzung der Kurve würde nach einer weiteren Stunde Punkt 5 erreicht mit einem  $\text{SO}_3$ -Gehalt im Zuwachs der Schicht von 2,3 %. Nun berechnet sich aber für diesen Zuwachs plötzlich ein Anstieg des Sulfatgehaltes auf Punkt 5', welcher mit dem inzwischen begonnenen äusseren Abbau der Schicht zusammenhängt. Diese unstete Zunahme des Sulfatgehaltes muss durch eine rapide Zunahme des Sulfates in der äusseren Oberfläche des Oxydes entstanden sein. Es ist also eine Stauung der  $\text{SO}_4''$ -Ionen an der Oberfläche der Oxydschicht entstanden und die  $\text{SO}_4''$ -Ionen sind hier schliesslich in so hohem Anteil an die Stelle der  $\text{OH}'$ -Ionen getreten, dass Auflösung der Schicht unter Bildung von basischem Aluminiumsulfat erfolgte. Im Innern der Schicht mussten die  $\text{OH}'$ -Ionen in vermehrter Masse den Stromtransport übernehmen. Der beginnende Abbau der Schicht nach Punkt 4 hängt also offenbar mit dem Einfrieren der  $\text{SO}_4''$ -Ionen in der Schicht und einer Stauung derselben an der Oberfläche zusammen.

#### Zusammenfassung.

Es wurde das Dickenwachstum bei der anodischen Oxydation von Aluminium in schwefelsaurer und oxalsaurer Lösung, mit und ohne Rühren des Bades untersucht und die Bedingungen beim eintretenden Abbau der Schichten im schwefelsauren Elektrolyten durch Analyse ermittelt.

Der Oxydbelag aus dem schwefelsauren Bad wurde schichtenweise analysiert und dabei gezeigt, dass das Sulfation exponentiell nach der Tiefe der Schicht zu abnimmt.

Der beginnende Abbau der Schicht von aussen her wird durch eine Stauung der  $\text{SO}_4''$ -Ionen gedeutet, welche zur Bildung von löslichem basischen Salz führt.

Im oxalsauren Elektrolyten wurde bei der gewählten Versuchsanordnung keine merkliche Auflösung der Schicht beobachtet.

In Oxydschichten aus dem schwefelsauren Elektrolyten wurde ein Wassergehalt von 2—3 % gefunden, neben einem Gehalt an  $\text{SO}_3$  von 8—13,5 %.

Die Oxydschichten aus Oxalsäure-elektrolyten enthielten neben 3—3,3 % Oxalation 5—6 % Wasser.

Ein Teil der benötigten Apparate konnte aus den Mitteln des *Aluminiumfonds* angeschafft werden, wofür wir an dieser Stelle unsern Dank aussprechen möchten.

Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.