

Immerhin geht aus allen Versuchen hervor, dass auch die langkettigen Farbstoffmolekeln der Polymethinreihe, die allgemein als Ultrarot-Sensibilisatoren verwendet werden, den Sensibilisierungsvorgang ebenso wie die im sichtbaren Spektralgebiet benutzten Farbstoffe in einer beträchtlichen Anzahl von sukzessiven Einzelvorgängen durchzuführen imstande sind.

Die Arbeit ist in den Jahren 1942 bis 1944 entstanden. Herstellung und Belichtung der Schichten erfolgte in der *Agfa-Film-Fabrik*; die Analysen wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durchgeführt. — Eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse wurde der Festschrift zum 60. Geburtstage für *Robert Pohl*-Göttingen (bisher nicht im Druck erschienen) beigegeben.

Zusammenfassung.

1. An vier für das Ultrarot sensibilisierten Schichten wird die mit steigender Belichtung in den entsprechenden Spektralgebieten ausgeschiedene Silbermenge gemessen.

2. Durch das Verhältnis der Anzahl je cm^2 gebildeter Silberatome zu der Anzahl in der Schicht je cm^2 anwesender Farbstoffmolekeln wird ermittelt, wie oft jede Molekel den Sensibilisierungsvorgang verursacht hat.

3. Diese „Übertragungszahl“ erreicht folgende, als untere Grenzen aufzufassende Werte:

Infrarot-Rapid-Platte	700 μ :	etwa 15
Infrarot-Rapid-Platte	850 μ :	etwa 90
Infrarot-Rapid-Platte	950 μ :	etwa 160
Infrarot-Rapid-Platte	1050 μ :	etwa 8

4. Bei Verdoppelung der Farbstoffkonzentration sinken die Werte der Übertragungszahl, bei Halbierung steigen sie teilweise etwas an.

Photographisches Institut der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

157. Etude de la couche d'oxyde d'aluminium sur les anodes en aluminium des condensateurs électrolytiques

par E. Brandenberger et R. J. Häfeli.

(23 IV 48)

Introduction.

La couche d'oxyde d'aluminium obtenue électrochimiquement sur les anodes d'aluminium et servant de diélectrique dans les condensateurs, a été étudiée à maintes reprises et par plusieurs méthodes différentes.

Dans celles-ci, on peut toujours distinguer deux stades principaux; le premier consiste en la séparation de l'oxyde d'aluminium de son métal de base et le second en l'étude de l'oxyde proprement dit.

La littérature à ce sujet étant très abondante, nous ne citerons que quelques exemples qui nous ont semblé donner une vue générale de ces méthodes.

La plupart des études publiées indiquent les méthodes propres à séparer l'oxyde d'aluminium de son métal de base, l'oxyde restant inattaqué.

Les méthodes les plus importantes sont:

a) Elimination du métal de base par fusion de ce dernier dans la flamme d'un bec Bunsen. Cette méthode, indiquée par *R. Seligman*¹⁾, est peu exacte du fait que les conditions ne sont pas bien déterminées.

b) Elimination du métal au moyen d'acide chlorhydrique dilué. On trouve une étude critique à ce sujet dans la thèse de *A. U. Obrist*²⁾.

c) Elimination du métal à l'aide d'un courant de gaz chlorhydrique absolument sec et à des températures variant entre 220° et 450°.

Au moyen de cette méthode indiquée pour la première fois par *Jander*³⁾, *W. Hermann*⁴⁾ a séparé l'aluminium de son oxyde. Par l'analyse aux rayons X, cet auteur a trouvé que l'oxyde était constitué en grande partie par l'oxyde γ , résultat qui concorde avec ceux de *W. G. Burgers*, *A. Claassen*, *J. Zernike*⁵⁾ et *Tanaka* et *Kono*⁶⁾. Ces derniers ont employé la diffraction des électrons pour leurs études. *Hermann* a ensuite constaté des exceptions à cette règle en analysant l'oxyde venant d'anodes «gravées»⁷⁾ et d'anodes formées à des tensions très élevées. Dans certains cas, il a été impossible d'interpréter les interférences aux rayons X. Dans d'autres cas, celles-ci semblaient indiquer l'oxyde d'aluminium. Travaillant selon cette méthode, à des températures variant entre 220° et 250°, *Hermann* a constaté que ni l'oxyde γ ni l'oxyde α ne subissaient de transformation cristalline.

Lorsque l'aluminium contient beaucoup d'eau, *Brook* et *Waddington*⁸⁾ proposent de le dissoudre dans un courant de gaz chlorhydrique à 450°.

d) Elimination du métal de base par attaque de ce dernier par un courant de chlore absolument sec (*F. L. Hahn*)⁹⁾.

Cette méthode est plus délicate que celle au gaz chlorhydrique.

e) Elimination du métal de base par l'action de gaz chlorhydrique absolument sec, dissous dans de l'éther anhydre.

Ces dernières années, *Treadwell*¹⁰⁾ et ses collaborateurs ont développé une méthode de séparation qui est caractérisée par une attaque de l'aluminium de base à basse température. Le gaz chlorhydrique soigneusement séché attaque l'aluminium dans de l'éther anhydre et forme le corps AlCl_3H_3 un peu soluble dans l'éther et constituant une substance huileuse qui comme telle se sépare facilement de l'oxyde non attaqué.

Méthode appliquée et choix des échantillons.

Pour nos recherches, nous avons choisi la méthode de *Treadwell*. L'appareil utilisé est basé sur le principe de l'appareil à extraction de *Soxhlet*. Il est décrit explicitement par *Treadwell* et *Obrist*¹¹⁾.

¹⁾ *R. Seligman* et *P. Williams*, *J. Inst. Met.* **23**, 169 (1920).

²⁾ *A. U. Obrist*, Thèse E. P. F. Zurich 1944.

³⁾ *G. Jander*, *Z. angew. Ch.* **35**, 244 (1922); **36**, 587 (1923); **40**, 488 (1927); **41**, 702 (1928).

⁴⁾ *W. Hermann*, *Wiss. Veröffentl. Siemenswerke, Werkstoffsonderheft* **1940**, 188.

⁵⁾ *W. G. Burgers*, *A. Claassen* et *J. Zernike*, *Z. Phys.* **74**, 532 (1932).

⁶⁾ *Tanaka* et *Kano*, *Kyoto Coll. Science. Mem.* **21**, 1 (1938).

⁷⁾ C'est-à-dire ayant subi un traitement augmentant le développement de la surface.

⁸⁾ *G. B. Brook* et *A. G. Waddington*, *J. Inst. Met.* **61**, 245 (1937).

⁹⁾ *F. L. Hahn*, *Z. anal. Ch.* **80**, 192 (1930).

¹⁰⁾ *W. D. Treadwell* et *A. U. Obrist*, *Helv.* **24**, 998, (1941); **26**, 1816 (1943); *F. Liechti* et *W. D. Treadwell*, *Helv.* **30**, 1204 (1947).

¹¹⁾ *W. D. Treadwell* et *A. U. Obrist*, loc. cit.

Au lieu d'employer le creuset filtre prescrit par *Treadwell*, nous avons trouvé utile de le remplacer par un tube de verre ayant comme fond une plaque de porcelaine percée d'une quantité de petits trous. Cette plaque est fixée au verre par une matière plastique polymérisable. Ce système laisse couler plus facilement le AlCl_3H_3 sous forme de substance huileuse.

Pour ces recherches, nous avons employé comme échantillons des anodes techniques d'aluminium telles qu'elles sont utilisées pour la fabrication des condensateurs électrolytiques. L'aluminium, sous forme gravée, est d'une pureté de 99,85 %. Ces bandes ont été formées dans un bain technique à base d'acide borique. La tension de formation varie de 0 à 600 volts.

Résultats.

Notre étude radiocristallographique a eu comme but d'élucider l'influence de la tension électrique sur la constitution cristalline des oxydes d'aluminium obtenus par électrolyse. Nous avons constaté que cette influence existe. Les couches d'oxyde d'aluminium formées aux basses tensions donnent d'autres effets de diffraction aux rayons X que celles obtenues aux hautes tensions. Ainsi, les couches d'oxyde d'aluminium obtenues à des tensions de 0,5 et 20 volts donnent des diagrammes de diffraction semblables, et sont caractérisées par les raies suivantes:

R	3,18	2,34	1,84 ₅	1,44	1,31	1,13 Å
I	m	m	m ⁺	mf	f	f

R = distance interréticulaire. I = intensité;

m = moyenne. mf = moyenne à faible. f = faible.

Ce système d'interférences a une grande analogie avec celui qui est indiqué pour la boehmite artificielle ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$)¹⁾ (autrefois ces raies d'interférences furent attribuées au « $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ » et elles sont également propres aux aluminés hydratées obtenues par la méthode de *Willstätter*).

Les interférences principales de la boehmite artificielle sont caractérisées par leurs valeurs respectives de R et I:

R	3,16	2,34	1,849	1,452	1,306	1,131 Å
I	7	9	10	8	9	5

Or, les préparations de *Willstätter*²⁾ donnent les raies suivantes:

R	3,16	2,34	1,85	1,43	1,31	1,13 Å
I	7	8	10	8	6	2

Ce qui est pratiquement le même système d'interférences que celui résultant de nos couches d'oxyde obtenues à basse tension.

Par contre, les couches d'oxyde d'aluminium formées aux tensions de 580 et 600 volts donnent un autre diagramme de diffraction.

¹⁾ «X-Ray Diffraction Data Cards A.S.T.M.» Carte II—3183 (1,85; 2,34; 1,31).

²⁾ *H. B. Weisen* et *W. O. Milligan*, *J. Phys. Chem.* **36**, 3010 (1932), spécialement p. 3021.

Celui-ci présente les raies d'interférence caractéristiques du γ - Al_2O_3 et qui sont d'un réseau de $a_w = 7,90 \text{ \AA}$: (311), (400), (533), (444), (800), (840). Comme on trouve également des interférences avec indices impairs (311) et (533), les couches d'oxyde d'aluminium doivent être formées soit d'un mélange de Al_2O_3 γ et γ' , soit de γ pur.

Les couches d'oxyde d'aluminium obtenues à des tensions moyennes (par exemple 50 et 200 volts) nous montrent un diagramme de diffraction ayant des interférences superposées des deux types décrits, c'est à dire d' α - Al_2O_3 , H_2O et de γ - Al_2O_3 . A 50 volts il n'y a que peu de γ - Al_2O_3 alors que pour la couche d'oxyde obtenue à 200 volts, les interférences de la γ -alumine sont déjà plus accentuées que celles de la boehmite. Il résulte que les couches d'oxyde d'aluminium que nous avons analysées, révèlent des constitutions cristallines dépendant de la tension de formation.

Les couches formées aux basses tensions sont composées entièrement ou en quantité fortement prédominante d' α - Al_2O_3 , H_2O (boehmite); par contre, celles formées à de hautes tensions consistent en γ - Al_2O_3 ou en un mélange de γ - et de γ' -alumine. Finalement, celles obtenues aux tensions moyennes possèdent une constitution hétérogène, c'est à dire qu'elles se composent de boehmite et de γ - Al_2O_3 (ou γ - et γ' -alumine). Dans ce dernier cas, la teneur en boehmite est d'autant plus grande que l'on s'approche des basses tensions et inversement, la teneur en γ -alumine augmente d'autant plus que la tension de formation est plus élevée. D'autre part, il est à constater que d'après les diagrammes de diffraction obtenus, les couches d'oxyde d'aluminium sont de même constitution des deux côtés des bandes d'aluminium; ceci a été prouvé par l'analyse des oxydes d'aluminium préparés séparément.

Pour confirmer nos observations, nous avons soumis à un traitement thermique des couches d'oxyde d'aluminium obtenues à 20 et 50 volts, nous avons déterminé la diminution de poids et analysé à nouveau l'oxyde obtenu. Nous avons constaté qu'après un traitement à 200° , il n'y avait pas de changement de diagramme de diffraction appréciable malgré une diminution notable de poids. Par contre, un traitement thermique à 400° change complètement le diagramme. Les raies d'interférence de la boehmite ont disparu et à leurs places apparaissent des interférences fortement élargies du γ - ou plutôt du γ' - Al_2O_3 . Leur intensité augmente en même temps que leur netteté, mais ceci seulement par un traitement thermique à 800° .

Comme nos observations nous le montrent, les pertes de poids suivent à peu près linéairement les températures, mais à 400° il y a un point d'inflexion. Les pertes de poids sont plus petites à des températures plus élevées.

Finalement nous insistons sur le fait que les couches d'oxyde d'aluminium obtenues à différentes tensions sont dissemblables non

seulement par leurs sortes de cristaux mais aussi par la taille et les imperfections de ces derniers. Il est frappant de constater que les cristaux de boehmite sont de dimensions remarquablement petites pour toutes les couches d'oxyde d'aluminium analysées. Ils ont en outre passablement d'imperfections cristallines. Par contre, les cristaux de γ -, c'est à dire de γ - et γ' -alumine, obtenus à des tensions élevées, sont constitués de cristaux plus grands et mieux développés.

RÉSUMÉ.

Dans les condensateurs électrolytiques, les couches d'oxyde d'aluminium se trouvant sur des anodes d'aluminium sont composées:

pour les anodes formées aux basses tensions, entièrement ou en grande partie d'alumine α - Al_2O_3 , H_2O (boehmite);

pour celles formées aux hautes tensions, de γ - Al_2O_3 , au plutôt d'un mélange de γ - et de γ' - Al_2O_3 ; et

pour celles formées aux tensions moyennes, de boehmite et de γ -alumine, c'est à dire de deux sortes de cristaux.

Laboratoire radiocristallographique
de l'Institut de Minéralogie de l'Ecole Polytechnique Fédérale
et du Laboratoire Fédéral d'essai des matériaux;
Laboratoire chimique, *Standard Téléphone et Radio S.A.*, Zürich.

158. Etudes sur les matières végétales volatiles LXV¹⁾.

Sur la lactone $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$, isolée par *Ukita* de la racine de costus

par Yves-René Naves.

(7 V 48)

En 1939, *Ukita* a isolé de la racine de costus une lactone $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ F. 60,5°, fixant trois molécules d'hydrogène²⁾. Dans une communication qui vient de paraître, *Crabalona* décrit cette même lactone, dont il a préparé l'acide F. 122° et dont il a, lui aussi, obtenu par l'hydrogénation catalytique un dérivé $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ³⁾.

Cette dernière publication m'incite à faire connaître les observations que j'ai faites en 1941, à la suite du travail d'*Ukita* et de l'isolement de quantités importantes de la lactone $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$, d'autres travaux requérant depuis lors et dans le proche avenir toute mon attention.

¹⁾ LXIVème communication: *Helv.* **31**, 932 (1948).

²⁾ *J. Pharm. Soc. Japan* **59**, 80 (1939).

³⁾ *Bl. mars/avril 1948*, 357.