

164. Über die Bestimmung und Bildung von oxydischen Deckschichten auf Aluminium

von W. D. Treadwell und A. Obrist.

(28. VII. 43.)

Kürzlich haben wir hier eine neue Methode zur Bestimmung von oxydischen Deckschichten auf Reinaluminium beschrieben, welche auf der Weglösung des Metalls in wasserfreier Äther-Chlorwasserstoffsäure beruht¹⁾. Im Folgenden sollen noch einige Bemerkungen zu diesem Verfahren gemacht, ein verbesserter Extraktionsapparat und die Anwendung des Verfahrens zur Messung des Wachstums von anodisch und durch Oxydation an der Luft erzeugten Oxydschichten auf Aluminium beschrieben werden.

G. Jander und *F. Baur*²⁾ hatten versucht, das Aluminium von dem anhaftenden Oxyd durch Erhitzen in einem Chlorwasserstoffstrom bei 300—400° C zu entfernen, wobei jedoch anfänglich infolge des noch vorhandenen Luftgehaltes in dem angewandten Chlorwasserstoffgas zu hohe Resultate erhalten wurden. Um reproduzierbare Werte mit dieser Methode zu bekommen, muss eine sehr sorgfältige Reinigung des Chlorwasserstoffs von Luftsauerstoff vorgenommen werden. Nach den genannten Autoren mischt man zu diesem Zweck dem Chlorwasserstoff ca. 10 % Wasserstoff zu, leitet das Gas über einen erhitzten Platinkontakt und trocknet über geschmolzenem Calciumchlorid. Mit dem so gereinigten Chlorwasserstoffgas wurde zuerst das Aluminiummetall aus der Probe entfernt und hierauf das noch zurückgebliebene Eisen durch Überleiten von Chlorgas. Auf diese Weise konnten reproduzierbare Oxydbestimmungen in Aluminium ausgeführt werden.

*F. L. Hahn*³⁾ erhielt bei der Entfernung des Aluminiums aus Gusslegierung durch Chlorierung bei heller Rotglut Oxydrückstände von 0,78—0,83 %. Er befürchtet indessen, dass das zurückbleibende Oxyd unter der Mitwirkung des vorhandenen Carbids vom Chlor angegriffen wird.

Für die Bestimmung grösserer Oxydmengen in Aluminium ziehen *G. B. Broock* und *A. G. Waddington*⁴⁾ die Zersetzung mit Chlorwasserstoffgas, dem 10 % Wasserstoff zugemischt sind, allen andern Oxydbestimmungen vor. Zur Ausführung erhitzen die Autoren die Metallprobe in einem Quarz- oder Platinschiffchen im

¹⁾ Helv. **24**, 999 (1941).

²⁾ Z. angew. Ch. **40**, 488 (1927).

³⁾ Z. anal. Ch. **80**, 192 (1930).

⁴⁾ J. Inst. Metals **61**, Pap. Nr. 772 (1937).

Chlorwasserstoffstrom bei 450° C. Nach der Zersetzung wird das Schiffchen bei 900° C geglüht, gewogen und der Rückstand mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. In der Lösung wird das Eisen bestimmt und aus der Differenz gegenüber dem Glührückstand des Schiffchens das Aluminiumoxyd berechnet. An Proben mit Oxydgehalten im Bereich von 65 bis unter 1% haben die Autoren befriedigende Resultate erhalten.

Bei dieser Arbeitsweise wird es sich aber kaum vermeiden lassen, dass kleine Flöckchen von Tonerde von dem Gasstrom mitweggeführt werden. In diesem Zusammenhang interessiert die Angabe von *T. Harada*¹⁾, wonach bis zu 0,38% Aluminiumoxyd im Aluminium gelöst sein können. *Harada* gelangte auf Grund von metallographischen Untersuchungen zu dieser Feststellung. Hierzu müsste offenbar die sehr hohe Verdampfungswärme des Aluminiumoxyds vom System aufgebracht werden, was nicht ohne tiefgreifende Änderung seiner mechanischen Eigenschaften möglich wäre. Diese Voraussage wird jedoch von der Erfahrung nicht bestätigt, so dass es sich bei den Proben von *Harada* wohl im Wesentlichen um äusserst fein zerteilte Tonerdeinschlüsse in Aluminium gehandelt haben dürfte.

Beim Abbau einer solchen Metallprobe im Chlorwasserstoffstrom müsste ein äusserst feiner Oxydstaub hinterbleiben, der nur bei sorgfältigster Filtration der Gase quantitativ zurückgehalten werden könnte.

In unserm Laboratorium hat *M. Villat*²⁾ einige Versuche mit der Chlorwasserstoffgas-Methode ausgeführt.

Die Zersetzung erfolgte bei 260° C in einem vertikal gestellten Jenaerrohr mit Siebboden, und das entweichende Gas musste ebenfalls eine poröse Filterplatte passieren, wodurch verhindert werden sollte, dass kleine Oxydflocken mit dem Gasstrom weggeführt werden. Das entweichende Aluminiumchlorid wurde auf einem demontierbaren Innenkühler abgeschieden, um den Apparat ohne Anwendung eines Lösungsmittels rasch wieder für einen neuen Versuch bereitstellen zu können.

Um den Verlauf der Zersetzung messend zu verfolgen, wurde die Wärmeleitfähigkeit des abziehenden Gases gemessen. Zu dem Zweck wurden die Endgase durch einen 40 cm langen Wasserkühler abgeleitet, in welchem ein stromdurchflossener dünner Platindraht gespannt war (Temp. ca. 50°), dessen Widerstand in einer empfindlichen *Wheatstone*-Schaltung gemessen wurde. Solange die Probe noch merkliche Mengen von Aluminium enthält, entweicht fast reiner Wasserstoff. Die Zunahme des viel schwereren Chlorwasserstoffs im Endgas, am Ende der Zersetzung, wird daher durch die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches sehr empfindlich angezeigt.

Ein Aluminium des Handels von 99,5% ergab 0,46% Rückstand und einen auf das Metall bezogenen Oxydgehalt von 0,022%. Der

¹⁾ Z. anal. Ch. 90, 49 (1932).

²⁾ Diss. E.T.H. 1942.

für die Zersetzung benötigte Chlorwasserstoff wurde in einem 3 Liter fassenden Kolben aus groben Stücken von Ammoniumchlorid durch Zutropfen von konz. Schwefelsäure erzeugt. Nachdem die Entwicklung eine Zeitlang in Gang gewesen und der Zersetzungskolben durch das entweichende Gas entlüftet war, enthielt der Chlorwasserstoff nur noch 0,04 % nicht absorbierbare Gase. Mit dem Gas von dieser Reinheit wurden auch noch 20 g Raffinal zersetzt, wobei eine winzige, unwägbare Menge eines bläulichweissen Rückstandes erhalten wurde, in welchem Spuren von Kupfer nachgewiesen werden konnten. Um kleinste Oxydmengen in reinem Aluminium quantitativ bestimmen zu können, müsste der Chlorwasserstoff noch nach *G. Jander* und *F. Baur* gereinigt werden.

Die Frage, ob sich die Chlorwasserstoffgas-Methode zur technischen Bestimmung kleinster Oxydmengen in reinem Aluminium eignet, ist daher durch die oben zitierten Untersuchungen nicht gelöst. Weitere Literatur über die Bestimmung von Tonerde im Aluminium, aus welcher die wichtigsten Entwicklungsstufen der Methode ersichtlich sind, hat *A. Obrist* zusammengestellt¹⁾.

Es schien uns wegen der apparativen Schwierigkeiten nicht lohnend, auf die Chlorwasserstoffgas-Methode zurückzugreifen, sondern zweckmässiger, die Apparatur zur Zersetzung der Metallproben mit Äther-Chlorwasserstoff für die Bestimmung kleinster Oxydmengen weiter auszubauen. Hierfür musste eine besondere Einrichtung getroffen werden, damit auch kleinste Spuren von Tonerde von der Extraktionsflüssigkeit nicht weggeführt werden und damit die quantitative Sammlung des Rückstandes zum Zwecke seiner kolorimetrischen Bestimmung möglich wurde.

Um das bei der Äther-Chlorwasserstoffmethode sich bildende Aluminiumchlorid ohne Verluste an Tonerdeflocken vollständig vom Rückstand trennen zu können, wurde aus dem anfänglich benutzten einfachen Zersetzer²⁾ der in Fig. 1 dargestellte Zersetzungsapparat weiter entwickelt, mit welchem noch Oxydproben von einigen γ freigelegt und quantitativ erfasst werden konnten.

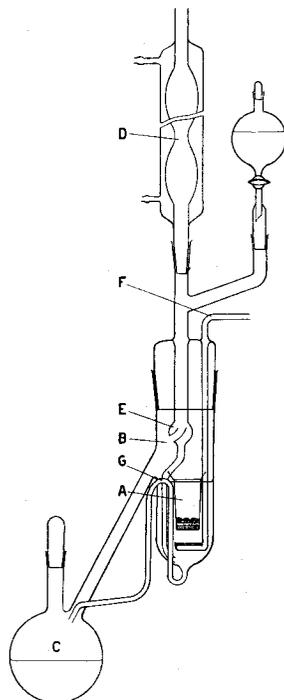


Fig. 1.

¹⁾ In der demnächst erscheinenden Diss. E.T.H. (1943).

²⁾ Helv. 24, 1001, Fig. 1 (1941).

Der Zersetzer für die Freilegung der Tonerde in Aluminium: Das Auflösgefäß von Fig. 1 besteht aus einem 20 cm langen und 5 cm weiten Reagenzglas mit eingeschlifftem Deckel. In den Deckel sind die Zuleitungen für den Chlorwasserstoff, der Rückflusskühler und ein Tropftrichter eingeschmolzen. Ein Glasfilitertiegel dient zur Aufnahme der Metallprobe. Dieser wird mit 2 Platinhäkchen im Reaktionsgefäß derart aufgehängt, dass die Zersetzungsflüssigkeit nur durch den Siebboden eintreten kann. Hierzu wird aus dem Tropftrichter nur so viel absoluter Äther in das Zersetzungsgefäß eingefüllt, dass das Flüssigkeitsniveau 2—3 mm unter dem oberen Tiegelrand steht. So lässt sich verhindern, dass aufgewirbelte feine Oxydflockchen von der Lösung fortgespült werden.

Damit die Oxydteilchen sich in dem porösen Filterboden nicht verschlüpfen, wird dieser mit einer 2 mm hohen Schicht aus fein verriebenem und getrocknetem Kaliumsulfat bedeckt. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung setzen sich die Oxydflockchen auf dem Substanzträger nieder und können dann leicht und vollständig mit einem Platinspatel entfernt werden.

Nach der Beschickung des Zersetzers mit der Metallprobe und dem trockenen Äther wird durch das mit einer Glasfritte versehene Einleitungsrohr ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Die gebildete Äther-Chlorwasserstoffsäure diffundiert rasch durch den porösen Tiegelboden zu der Metallprobe, worauf der Angriff des Metalls alsbald unter Wasserstoffentwicklung einsetzt. Die Auflösung von 1 g Spänen dauert ca. 1 Stunde. Bei kompakten Eloxalschichten kann der Angriff nur von der freien Kante des Bleches her erfolgen. In diesem Fall werden die ersten Wasserstoffblasen erst nach ca. 10 Min. sichtbar und die vollständige Zersetzung einer Probe von 1 g dauert 2—3 Stunden. Ähnlich verhalten sich auch thermisch oxydierte Aluminiumfolien. 0,5 g oxydierte Folie von 10^{-2} mm Dicke benötigten ca. 30 Min. für die vollständige Zersetzung.

Einige Zeit nach dem Beginn der Zersetzung scheidet sich das gebildete Aluminiumchlorid (H_3AlCl_6) als ölige Flüssigkeit aus¹⁾ und passiert in Form von feinen Tröpfchen den Boden des Filitertiegels. Am Boden des Zersetzungsgefäßes bilden die Tröpfchen eine klar abgegrenzte ölige Phase. Das Ende der Zersetzung lässt sich leicht am Aufhören der Wasserstoffentwicklung erkennen. Nun wird der Chlorwasserstoffstrom abgestellt und so viel frischer, trockener Äther zufließen gelassen, dass sich das Gefäß durch den Überlauf in den Destillierkolben C entleert.

Um den Rückstand völlig von Aluminiumchlorid zu befreien, wird derselbe 5—6mal mit 50 cm³ reinem Äther ausgewaschen durch Überdestillieren von frischem Äther aus dem Kolben C. Jedesmal wenn der Waschäther das Niveau G erreicht, fließt derselbe in den Destillierkolben C ab und gelangt durch Destillation wieder in das Zersetzungsgefäß zurück. Nun ist der Rückstand vollständig vom anhaftenden Aluminiumchlorid befreit und wird zur Entfernung der anhaftenden Äther- und Chlorwasserstoffdämpfe in einen Vakuumexsikkator über Calciumchlorid gebracht. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde sind die Gase abgesaugt, daran erkennbar, dass der Rückstand nun vollkommen geruchlos geworden ist.

Eloxalschichten bis zu 10^{-3} mm bilden kompakte Folien. Unterhalb von dieser Dicke beginnen die Folien sich zusammenzurollen. Nach der Entfernung der anhaftenden Dämpfe werden die Folien im Wägegglas gewogen, da sie nach der beschriebenen Trocknung sehr hygroskopisch sind. Zur Bestimmung ihres Wassergehaltes wird die Probe in einem Quarzschiffchen bei 1000—1100° C in einem trockenen Stickstoffstrom erhitzt und die entweichenden Wasserdämpfe in einem mit Magnesiumperchlorat (Anhydron) beschickten Adsorptionsröhrchen für Mikrobestimmungen aufgefangen und gewogen.

¹⁾ Löslichkeit ca. 0,45 g/100 cm³.

Zur analytischen Bestimmung wird der Rückstand in eine Platinschale gebracht, durch Zusatz von wenig Wasser die Hauptmenge des Kaliumsulfats gelöst und die Lösung durch eine mit Wattebausch verschlossene Filterkapillare abgesaugt. Das Wattfilter wird verascht und dem Rückstand zugesetzt. Nun setzt man vorsichtig 3—4 Tropfen frisch destillierte Schwefelsäure zu und raucht dieselbe bis zur Bildung von Hydrogensulfat ab, wodurch die vorhandene Tonerde aufgeschlossen wird. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in wenig Wasser gelöst, in ein Messkölbchen von 50 cm³ gespült und mit reinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In einem aliquoten Teil dieser Lösung wird das Aluminium kolorimetrisch bestimmt durch Bildung des Farblackes mit Eriochromcyanin nach der Vorschrift von *T. Millner* und *F. Kunos*¹⁾. Die Farbstarkeiten wurden absolutkolorimetrisch mit einem *Pulfrich*-Stufenphotometer unter Verwendung eines Gelbfilters Hg 578 gemessen. Im günstigsten Konzentrationsbereich von 1—15 γ Al pro 25 cm³ Lösung zeigte die Extinktion einen linearen Verlauf gemäss der Gleichung:

$$x_{\gamma \text{ Al}} = 35,9 \cdot E - 12,7 \quad (1)$$

wobei $E = \log I_0/I$ die Extinktion gegenüber reinem Wasser bedeutet. Fig. 2 zeigt den Verlauf der Extinktion. Die Messung erfolgte in Kuvetten von 50 mm Schichtlänge.

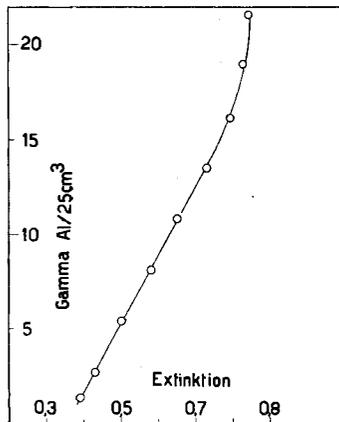


Fig. 2.

Auf diese Weise konnte eine sehr genaue Aluminiumbestimmung ausgeführt werden, so dass auch noch Totalmengen von 2—3 mg Aluminiumoxyd durch Verwendung eines passenden aliquoten Teils der Lösung des Aufschlusses hinreichend genaue Bestimmungen lieferten.

Zur Prüfung der beschriebenen Oxydbestimmung in Aluminium handelte es sich nun darum, Oxydproben von bekannter Menge auf Reinaluminium herzustellen und diese mit Hilfe der Äther-Chlorwasserstoff-Methode zu bestimmen. Orientierende Versuche hatten ergeben, dass Eloxalschichten auf Reinaluminium bis zu sehr geringen Dicken herab der angewandten Strommenge proportional erzeugt werden können. Es wurde daher versucht, Aluminiumoxyd von bekannter Menge durch anodische Oxydation zu erzeugen. Hierzu

¹⁾ Z. anal. Ch. **113**, 102 (1938).

wurden auf 10^{-2} mm dicken Folien aus 99,8-proz. Aluminium Eloxalschichten mit gemessener Strommenge erzeugt und die Oxydmenge auf einer bekannten Oberfläche mit der Äther-Chlorwasserstoff-Methode bestimmt. Die Grösse der Folie wurde so gewählt, dass Oxydmengen von 0,1—1,0 mg resultierten. Der anfängliche Oxydgehalt auf der Folie wurde zu $0,513 \times 10^{-2}$ mg Al_2O_3 pro cm^2 ermittelt. Die Eloxierung erfolgte in einem Bad von 10-proz. Schwefelsäure bei 18° mit 0,01 Amp./ cm^2 , wobei die Folie in je 10 cm Abstand zwischen zwei grössere Aluminiumkathoden geschaltet wurde. Die Eloxierzeit wurde mit der Stoppuhr gemessen.

Um aus den Gewichten der freigelegten Oxydschichten ihre Dicke berechnen zu können, wurde die Dichte der Schichten an hinreichend dicken Oxydschichten durch Ausmessung und Wägung derselben zu $d = 3,1$ bestimmt. Dieser Wert wird durch Bestimmungen von *Burgers, Claassen* und *Zernike*¹⁾ gestützt. Von diesen Autoren wurde an Eloxalschichten aus Borsäure-Boraxlösung nach der Schwebemethode in Bariumtetrajodomercurat(II)-Lösung und in Methylenjodid + Benzol, eine Dichte der Schicht von $d = 3,10 \pm 0,05$ 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 $d = 3,10$ berechnet. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe von sehr dünnen Oxydschichten, deren Dicken aus der kolorimetrischen Bestimmung des freigelegten Oxyds berechnet worden sind, finden sich in Tab. 1 zusammengestellt. Ihre graphische Darstellung zeigt Fig. 3.

Tabelle 1.

Oxydationsdauer in Sek.	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	0,460
120	24	3,88	0,626

¹⁾ Z. Physik 74, 593 (1932).

Die in obiger Tabelle angeführten dünnen Schichten konnten mit unserm Mikrometer nicht mehr gemessen werden. Unter $0,1 \times 10^{-4}$ cm dünne Schichten rollen sich bei der Freilegung zusammen und neigen zum Zerfallen in kleine Flöckchen.

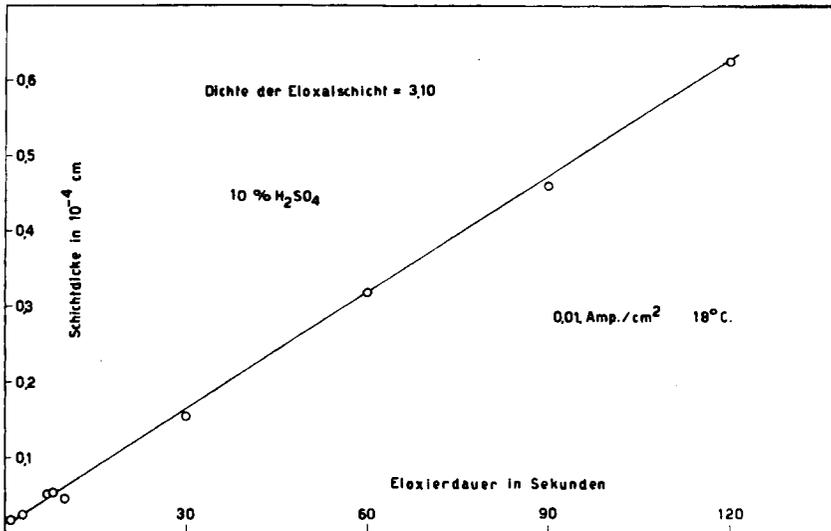
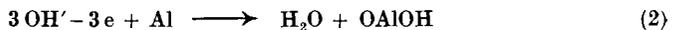


Fig. 3.

Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, entstehen die Eloxalschichten bis zu 120 Sek. mit praktisch konstanter Stromausbeute und können daher gut als Eichsubstanz für die Bestimmungsmethode des Oxyds verwendet werden. Am Anfang der Kurve macht sich die anfänglich schon vorhandene Oxydschicht eben bemerkbar. Durch Extrapolation bis zu einer Zeitdauer von 6 Minuten erhält man eine Schichtdicke von $1,88 \times 10^{-4}$ cm, während unsere früheren Versuche die direkt gemessene Dicke von $2,0 \times 10^{-4}$ cm ergeben hatten¹⁾.

Bei fortgesetzter anodischer Polarisation einer Aluminiumelektrode tritt jedoch schliesslich, wie schon *A. Jenny*²⁾ erwähnt, ein stationärer Zustand ein, wo sich die Neubildung und die Auflösung der Oxydschicht die Wage halten.

Die Entladung der Hydroxylionen der porenreichen Oxydhydrat-schicht an der Metallgrenze nach der Gleichung:

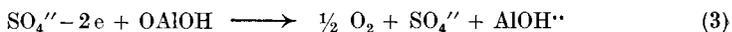


wobei wahrscheinlich das gebildete Wasser durch die Poren der Eloxalschicht ausgepresst wird, bedingt offenbar das primäre Dickenwachstum. Mit steigender Dicke der Oxydschicht wird die Wanderung der Hydroxylionen in derselben so weit erschwert, dass nun

¹⁾ Helv. 24, 1002 (1941).

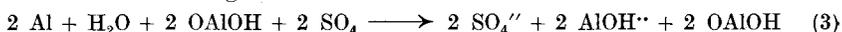
²⁾ Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (1938).

auch andere Anionen zur Entladung gelangen. In erster Linie ist hierbei an die SO_4'' -Ionen der Lösung zu denken. Wegen ihrer Grösse werden diese Anionen aber kaum durch die Oxydhydratschicht hindurchwandern, sondern müssen an ihrer Oberfläche entladen werden, wobei Tonerde im Sinne der Gleichung:



gelöst wird. In der Tat beobachtet man in der Nähe des Umkehrpunktes eine Zunahme der Sauerstoffentwicklung und Aufrauung der anfänglich glatten Eloxalschicht.

Im stationären Zustand können sich Bildung und Auflösung des Oxyds auch ohne Sauerstoffentwicklung die Waage halten gemäss der Gleichung:



Es lässt sich daher die Stromausbeute der Oxydbildung aus der Sauerstoffentwicklung der Anode nicht genau berechnen, auch wenn ein chemischer Angriff durch den Elektrolyten nicht in Frage kommt. Wir fanden bei einigen Eloxierungen mit den oben erwähnten Versuchsbedingungen, Stromausbeuten von 96—98% aus der Sauerstoffentwicklung der Anode und nur 87% aus der Dicke der freigelegten Oxydschicht.

Die Annahme, dass der Löseprozess von Gleichung 3 allmählich zunimmt, in dem Masse, wie die Wanderung der Hydroxylionen in der Oxydhydratschicht erschwert wird, kann jedoch nach den Versuchen von *F. Liechti* in unserm Laboratorium das Auftreten der stationären Schichtdicken noch nicht befriedigend erklären. Das Einsetzen des Lösevorganges von Gleichung 3 scheint auch noch durch spontan eintretende Strukturänderungen in der Oxydhydratschicht begünstigt zu werden.

Bei ungestörter Eloxierung in 10-proz. Schwefelsäure bei 18° und 0,01 Amp./cm² erschien der Umkehrpunkt bei 220 Minuten. Wurde dagegen die Elektrolyse mehrmals unterbrochen, um die Dickenänderung der Schicht zu messen, so trat der Umkehrpunkt bedeutend früher ein, was offenbar mit einer Störung der hydratischen Struktur der Schicht zusammenhängt. Eine 7-malige Unterbrechung der Elektrolyse zur Dickenmessung der Schicht bewirkte, dass der Umkehrpunkt schon nach 140 Minuten auftrat.

Die Überschreitung des Umkehrpunktes lässt sich an dem Rauwerden der anfänglich spiegelglatten Eloxalschicht erkennen.

Zur Eichung analytischer Bestimmungsmethoden von Tonerde in Aluminium dürfen daher nur solche Eloxalschichten verwendet werden, welche im Bereich der ungestörten Wachstumsperiode der Schicht erzeugt worden sind. Mit dem weiteren Studium des Wachstums der Eloxalschichten und der Vorgänge beim Umkehrpunkt sind wir beschäftigt.

Der Wassergehalt einer Eloxalschicht fällt je nach den Versuchsbedingungen verschieden aus. *W. G. Burgers, A. Claassen* und *J. Zernicke*¹⁾ fanden in Eloxalschichten aus Borax-Borsäure bei 100° C und Anwendung von Badspannungen bis 500 Volt einen Wassergehalt der Oxydschichten von nur 5 %. *Setoh* und *Miyata*²⁾ erwähnen einen Wassergehalt von 15 %, entsprechend der Formel OAlOH, für Eloxalschichten aus oxalsaurer Lösung. Nach *V. Liempt*³⁾ haben die Oxydschichten, welche durch Behandeln von Aluminium mit Dichromat und Schwefelsäure gebildet werden, ebenfalls die Zusammensetzung OAlOH.

Um in den von uns benützten Eloxalschichten, die in 10-proz. Schwefelsäure bei 18° C und 0,01 Amp/cm² erzeugt worden sind, den Wassergehalt zu bestimmen, wurden Proben von 20 × 10⁻⁴ cm Dicke mit der Äther-Chlorwasserstoff-Methode freigelegt, mit Wasser gewaschen und dann während 24 Stunden über Calciumchlorid getrocknet. Diese Proben wurden dann durch Glühen im trockenen Stickstoffstrom bei 1000° C entwässert und die entweichenden Wasserdämpfe in einem für Mikrobestimmungen dienenden, mit Magnesiumperchlorat (Anhydron) beschickten Röhrechen aufgefangen und gewogen. Vor das Wägerohr war noch ein zweites Anhydronrohr geschaltet, um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit von aussen zu verhindern. Tabelle 2 enthält einige nach der oben beschriebenen Methode ausgeführte Wasserbestimmungen.

Tabelle 2.

Einwage in mg	13,51	15,69	10,87
Bei 1000° C abgegebenes Wasser in % .	12,58	12,62	12,51

Weitere Proben wurden nach dem Trocknen über Calciumchlorid während 6 Stunden an der Zimmerluft liegen gelassen und dann ihr Wassergehalt bestimmt. Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten:

Einwage in mg	6,52	8,23
Bei 1000° C abgegebenes Wasser in % .	22,55	19,41

aus denen die grossen Hygroscopizität der nach obiger Vorschrift präparierten Eloxalschichten ersichtlich ist. Aus der Gewichtsabnahme der eingewogenen Proben war es viel schwieriger, brauchbare Wasserbestimmungen zu erhalten.

*Röntgen-Aufnahmen*⁴⁾ vom Pulver der oben erwähnten glatten und durchsichtigen OAlOH-Schichten zeigen amorphe Struktur.

¹⁾ Z. Physik **74**, 593 (1932).

²⁾ Vgl. *H. Röhrig*, Z. El. Ch. **37**, 721 (1931).

³⁾ Vgl. Z. Physik **74**, 595 (1932).

⁴⁾ Die Aufnahmen verdanken wir Hrn. Prof. Dr. *E. Brandenberger* vom röntgenographischen Institut der E.T.H.

Einen ähnlichen Befund erwähnt *van Geel*¹⁾ bei einer Aluminiumoxydschicht aus oxalsaurem Lösung. Dies wurde uns auch von Hrn. Prof. *E. Brandenberger* bestätigt.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse von einigen Dickenbestimmungen in *Ångström* der natürlichen Oxydschichten an harten und weichen Aluminiumfolien zusammengestellt, die nach der *Werner*'schen Brommethanol-Methode und nach unserer Äther-Chlorwasserstoff-Methode freigelegt und kolorimetrisch bestimmt worden sind. Zur Berechnung der Dicken wurden die beiden speziell in Frage kommenden Dichten $d = 3,10$ (Eloxalschicht von OAlOH) und $3,42$ (von *W. Biltz*²⁾ pyknometrisch bestimmte Dichte von feinpulvriger γ -Tonerde) verwendet.

Tabelle 3.
Dicke der natürlichen Oxydschicht auf Aluminiumfolien

Art der Bestimmung	Oberfl. der Folie in cm^2	Oxyd gef. in mg	Dicke der nat. Oxydschicht in Å	
			$\delta = 3,42$	$\delta = 3,10$
Weichfolien				
Äther-Chlorwasserstoff-Methode	115,1	0,582	148,0	163,3
	109,5	0,554	145,1	160,1
	240,0	1,320	160,6	177,1
Brom-Methanol-Methode	157,2	0,828	153,9	169,8
	192,3	1,072	162,9	179,7
	177,8	0,972	159,8	176,3
	216,5	1,040	140,4	154,9
Hartfolien				
Äther-Chlorwasserstoff-Methode	230,4	0,364	64,2	51,0
	249,0	0,420	49,3	54,4
	226,0	0,387	50,1	55,3

Die *Werner*'sche Brommethanolmethode gab praktisch dieselben Werte wie die Äther-Chlorwasserstoff-Methode. Bei der ersteren ist der Endpunkt der Zersetzung wegen der dunklen Farbe der Lösung weniger leicht zu erkennen. Zumal wenn es sich um die Bestimmung von Tonerdespuren in Aluminium handelt, ist sorgfältigste Trocknung der Lösungsmittel notwendig.

Der Methylalkohol für die *Werner*'sche Methode wurde erst über Kalk und dann noch über Bariumoxyd destilliert. Der Äther wurde zunächst zur Entfernung von Peroxyd mit Natronlauge geschüttelt, dann 2mal über Natrium destilliert und über frisch gepresstem Natriumdraht aufbewahrt.

In analoger Weise wurde auch versucht, den Oxydgehalt von frisch gedrehten Raffinalspänen zu bestimmen. Bei der Auflösung

¹⁾ Z. Physik **74**, 599 (1932).

²⁾ Z. anorg. Ch. **186**, 373 (1930).

in Äther-Chlorwasserstoffsäure hinterblieben winzige, kaum sichtbare Flöckchen von Tonerde, wahrscheinlich vorwiegend Oberflächenoxyd. Der Gehalt derselben an Aluminium wurde nach Aufschluss mit Natriumhydrogensulfat kolorimetrisch mit Eriochromcyanin bestimmt und daraus die folgenden Gehalte an Al_2O_3 berechnet:

0,0046; 0,0037 und 0,0042%

Mit der Äther-Chlorwasserstoff-Methode haben wir auch das Dickenwachstum von Oxydschichten auf Aluminiumfolien verfolgt, die gemessene Zeiten bei konstanten Temperaturen in einem Strom von trockenem Sauerstoff gehalten wurden. Der Oxydgehalt der freigelegten Oxydschichten wurde kolorimetrisch bestimmt. Aus den erhaltenen Werten und der gemessenen Oberfläche der Folien wurden dann mit Benützung des *Biltz'schen* Dichtewertes von $\delta(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = 3,42$ die Schichtdicken in *Ångström*-Einheiten berechnet. In Tabelle 4 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Fig. 4 zeigt die graphische Darstellung des Oxydationsverlaufes.

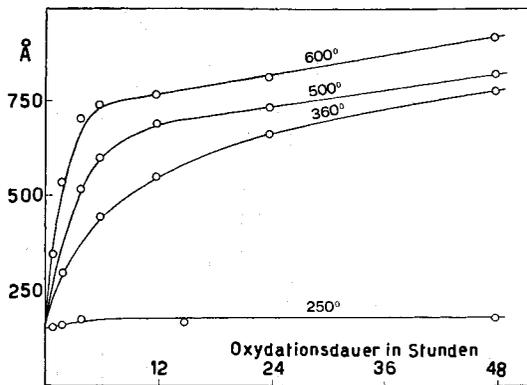


Fig. 4.

*L. Tronstad*¹⁾ erwähnt, dass sich durch Oxydation an der Luft ein Oxydfilm von 100–150 Å auf Aluminium bildet. *W. H. J. Vernon*²⁾ untersuchte die Oxydation von 99,5- und 99,6-proz. Aluminium an der Luft durch Wägung und fand hierbei eine Gewichtszunahme von 0,3–0,45 mg/100 cm², woraus er eine Schichtdicke von ca. 1×10^{-6} cm berechnet. Unsere Bestimmungen von Tabelle 3 bestätigen diese Angaben. Aus Tabelle 4 sieht man, dass die natürliche Oxydschicht die weitere Oxydation durch trockenen Sauerstoff bei 250° C noch verhindert. Bei 360° C tritt dagegen ein rascher Anstieg der Oxydation ein, welcher durch Steigerung der Temperatur auf 500 und 600° C noch bedeutend schneller wird, jedoch verhältnis-

¹⁾ Vgl. *Evans*, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, 76 (1937).

²⁾ *Met. Ind.* London **46**, 239ff. (1935). Siehe auch *A. Jenny*, **44**, 1. c.

mässig nur wenig dickere Oxydschichten erzeugt. *Pilling* and *Bethworth*¹⁾ finden einen etwas höheren Endwert (2000 Å) der Oxydation von Aluminium bei 600° C an der Luft.

Tabelle 4.
Oxydation von Aluminiumfolie im Sauerstoffstrom

Glüh- temperatur	Oberfläche der Folie in cm ²	Glühdauer in Stunden	mg Al ₂ O ₃ gef.	Dicke der Oxydschicht in Å; δ = 3,42
250° C	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
360° C	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
500° C	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
600° C	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

Der zeitliche Verlauf der in Fig. 4 aufgezeichneten Oxydation lässt sich durch die Ansätze von *N. F. Mott*²⁾ nicht befriedigend darstellen. Wir sind damit beschäftigt, den zeitlichen Verlauf der Aluminiumoxydation noch genauer zu untersuchen.

Analog zu den Oxydationsversuchen mit Sauerstoff wurde auch eine Versuchsreihe über die Oxydation des Aluminiums in einem Strom von 10-proz. Ozon bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Berechnung der Schichtdicke aus der kolorimetrisch gemessenen

¹⁾ Chem. Met. Eng. **27**, 72 (1922).

²⁾ Faraday **36**, 472 (1940).

Oxydmenge erfolgte mit Benützung des *Biltz'schen* Dichtewertes für feinpulvrige γ -Tonerde von $d = 3,42$. In Tabelle 5 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 5.
Oxydation von Aluminiumfolie im Ozonstrom
von 10% bei Zimmertemperatur

Oberfläche der Folie in cm^2	Oxydations- dauer in Std. mit 10% O_3	Al_2O_3 in mg	Dicke der Oxydschicht in Å ; $\delta = 3,42$
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

Wenn man berücksichtigt, dass die natürlich vorhandene, in der atmosphärischen Luft entstehende Oxydschicht an sich schon etwa 150 Å beträgt, sieht man, dass die ozonhaltige Luft bei Zimmertemperatur keine merkliche Oxydation bewirkt hat.

Zusammenfassung.

Es wird die Freilegung des Oxyds auf Aluminium durch Weglösen des Metalls mit Äther-Chlorwasserstoffsäure untersucht und hierzu eine Zersetzungsapparatur entwickelt, welche nach dem Prinzip von *Soxhlet* arbeitet, wobei der Äther ständig in den Zersetzer zurückdestilliert und der Chlorwasserstoff aus einer Bombe eingeleitet wird.

Zur Kontrolle der Methode werden dünne Eloxalschichten bestimmt, welche mit genau bemessenen Strommengen erzeugt worden sind.

Bei der Bestimmung von natürlichen Oxydschichten auf Aluminium wurde die Methode mit der *Werner'schen* Brommethanol-Methode verglichen und hierbei übereinstimmende Resultate erhalten.

Es werden Resultate von Oxydbestimmungen an frischen Raffinalspänen mitgeteilt.

Die Oxydierbarkeit von Aluminiumfolie in trockenem Sauerstoff im Temperaturbereich von 250–600° C und in trockenem Ozon bei Zimmertemperatur ist in ihrem zeitlichen Verlauf gemessen worden.

Der Abschluss der obigen Untersuchung konnte durch Mittel aus dem *Aluminiumfonds* gefördert werden, wofür wir auch an dieser Stelle dem Kuratorium unsern besten Dank aussprechen möchten.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule Zürich.