

184. Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten.

4. Mitteilung.

Die polarisationsoptische Analyse der dispersen Struktur oxydischer Deckschichten auf Aluminium

von K. Huber.

(4. X. 45.)

Nachdem die Untersuchung der Formdoppelbrechung von anodisch erzeugten, oxydischen Deckschichten auf Zink interessante Ergebnisse¹⁾ gezeigt hatte, war es naheliegend, dieselbe Methodik auf die nach elektrochemischen Verfahren hergestellten Deckschichten auf Aluminium, die ja als Korrosionsschutz von hoher Bedeutung sind, anzuwenden. Im Vergleich zur elektronenmikroskopischen Erforschung solcher Schichten, die in letzter Zeit²⁾ für geringe Schichtdicken zu einem recht genauen Bilde der Struktur geführt hat, bietet die Untersuchung der Formdoppelbrechung den Vorteil, auch bei dickeren Schichten, wie sie technisch wichtig sind, anwendbar zu sein.

Von den Elektrolyten, die in der Praxis im Vordergrund stehen, Schwefelsäure (S) und Oxalsäure (X), versprach von vorneherein die Oxalsäure eher Erfolg, da die in Oxalsäurebädern erzeugten Schichten (X-Schichten) wie die Zinkoxydschichten eine charakteristische gelbe bis bräunliche Eigenfarbe³⁾ besitzen, die bei den S-Schichten fehlt. Die bisherigen Versuche bestätigten diese Vermutung: Die X-Schichten zeigen sehr ausgeprägte Formdoppelbrechung, während ihr Nachweis bei den S-Schichten bis jetzt nicht gelang. Die folgenden Ausführungen beziehen sich daher ausschliesslich auf X-Schichten.

Experimentelles zur Herstellung der Schichten: Vor der anodischen Behandlung wurden passend zugeschnittene Aluminiumbleche (0,5 mm, Qualität „Reinst-Al“) zunächst rekristallisiert, so dass die einzelnen Krystallite bis zu Durchmessern von einem bis mehreren mm heranwachsen, hierauf zur Feststellung der Krystallitgrenzen mit einem Gemisch von Salzsäure und Flußsäure geätzt, und entweder in diesem Zustand oder nach anschließender elektrolytischer Glättung nach *Jacquet*⁴⁾ in die elektrolytische Zelle eingesetzt.

Die Oxydation erfolgte meist bei Raumtemperatur — wenn nötig unter Kühlung — und stets mit Gleichstrom (sog. GX-Verfahren) bei einer Badspannung von 48 Volt. Die eingetauchte Oberfläche der Anoden betrug etwa 8 cm², die Kathode war ein Pt-Blech derselben Grösse. Das Bad bestand aus 2-proz. Oxalsäure und wurde mechanisch gerührt. Die anodische Behandlung dauerte zwischen zwei Stunden und einem Tag.

¹⁾ K. Huber, Z. El. Ch. **48**, 26 (1942); Helv. **26**, 1037 (1943); **26**, 1253 (1943); **27**, 1443 (1944).

²⁾ Vgl. z. B. H. Fischer und F. Kurz, Korros. und Metallschutz **18**, 42 (1942).

³⁾ Vgl. z. B. neuerdings H. Fischer und N. Budiloff, Korros. und Metallschutz **20**, 115 (1944). Zur Frage nach der Ursache der Färbung soll hier nicht Stellung genommen werden.

⁴⁾ P. A. Jacquet, C. r. **205**, 1251 (1937); Mét. et Corros. **13**, 86 (1938).

Die Schichten wurden entweder durch kathodische Polarisation der Elektrode¹⁾, oder nach der Sublimatmethode, oder endlich, und zwar in den meisten Fällen und mit sehr guten Ergebnissen, nach dem Vorgehen von *Treadwell*²⁾ isoliert. Die Art der Isolierung scheint auf die optischen Eigenschaften der Deckschichten keinen Einfluss zu haben.

Fig. 1 legt dar, dass die Doppelbrechung nicht auf Eigendoppelbrechung der die Schicht aufbauenden, festen Substanz, sondern auf der geordneten dispersen Struktur der Deckschicht beruht, da die Stärke der Doppelbrechung vom Einbettungsmittel der Schicht abhängt. Gleichzeitig geht hervor, dass der Brechungsindex der festen Substanz nahe dem des α -Bromnaphtalins liegen muss. Die Doppel-

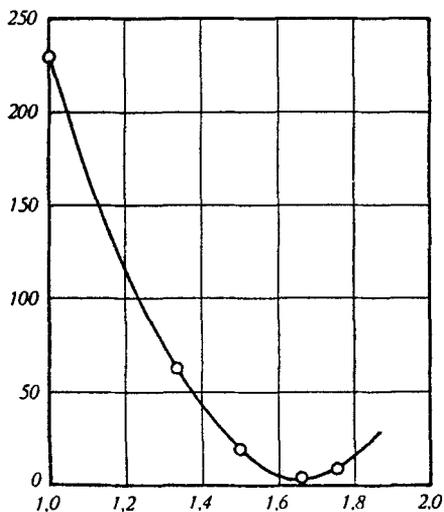


Fig. 1.

Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Imbibitionsmittel. Abszisse: Brechungsindex des Imbibitionsmittels. Ordinate: Gangunterschied in $m\mu$ (gemessen mit *Berek*-Kompensator. Messungen für Luft, Wasser, Toluol, α -Bromnaphtalin, Methylenjodid). Na-Licht. Schichtdicke 0,10 mm, Metall vor der Oxydation gegläntzt, Zeitdauer der Oxydation 16 h. Übrige Bedingungen vgl. Text.

brechung der Schicht kann übrigens schon deshalb nicht Eigendoppelbrechung sein, weil die Substanz der Deckschicht – Aluminiumoxyd neben einigen Prozenten Aluminiumhydroxyd³⁾ – isotrop ist; auf *Debye-Scherrer*-Diagrammen waren nur, in Übereinstimmung mit dem Befund von *Roth* (l. c.), äusserst diffuse Reflexe der Flächen 220 und 440, allenfalls noch von 400 des kubisch krystallisierenden γ -Aluminiumoxydes festzustellen. Die Stärke der Doppelbrechung steigt mit der Dicke der Schicht, somit auch mit der Zeitdauer der Oxydation, und hängt ausserdem wahrscheinlich von der Vorbehandlung der Metalloberfläche ab.

¹⁾ *E. Liebreich* und *W. Wiederholt*, *Z. El. Ch.* **31**, 6 (1925).

²⁾ *W. D. Treadwell* und *A. Obrist*, *Helv.* **24**, 998 (1941).

³⁾ Vgl. *A. Roth*, *Z. anorg. Ch.* **244**, 48 (1940).

Wie beim Zink ist die Doppelbrechung der Deckschicht von der krystallographischen Orientierung der Krystallite im Aluminiummetall abhängig, auf dem die Schicht gewachsen war. Stärke der Doppelbrechung sowie Auslöschungsrichtung sind in der Deckschicht für die Bereiche der einzelnen Krystallite im Metall konstant. Vgl. Fig. 2. Während nun aber beim Zink die oxydische Deckschicht stets einachsig doppelbrechend ist, wobei die optische Achse parallel zur sechszähligen Achse im Metall steht, kann die Deckschicht auf dem Aluminium je nach der Orientierung der Metallkrystallite ein- oder zweiachsig sein (Fig. 2).

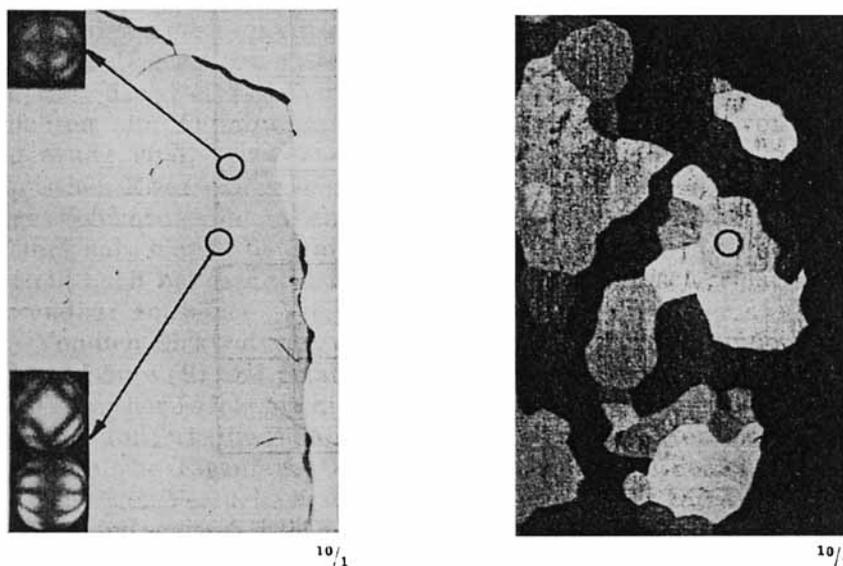


Fig. 2.

Isolierte Deckschicht in Luft als Einbettungsmittel; links im gewöhnlichen Licht, rechts zwischen gekreuzten Nicols. Metall vor der Oxydation geätzt, Oxydationsdauer 16 h. Übrige Bedingungen vgl. Text. Bezirke gleicher Doppelbrechung entsprechen den einzelnen Krystalliten im Muttermetall. Die beigegebenen Achsenbilder sind an den beiden mit Kreisen bezeichneten Stellen aufgenommen worden.

Einachsig ist die Deckschicht auf Krystalliten, deren eine vierzählige Achse senkrecht, eine Würfelfläche also parallel zur Metalloberfläche steht. Die optische Achse in der Deckschicht verläuft dann parallel zur vierzähligen Achse im Metall und zur Normalen auf die Schichtfläche.

Dies liess sich wie folgt nachweisen: Ein polykrystallines Blech wurde mit Salzsäure/Flussäure geätzt; Ätzflächen sind dann die Würfelflächen, wie neuerdings elektronenmikroskopische Bilder nach dem Abdruckverfahren¹⁾ wieder gezeigt haben. Wird ein so vorbehandeltes Blech im senkrechten Auflicht photographiert, so erscheint nur jene Auswahl von Krystalliten hell, bei denen gerade eine Würfelfläche parallel zur Metallober-

¹⁾ Vgl. z. B. H. Mahl und I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. [B] 51, 319 (1942).

fläche liegt¹⁾. Auf einem photographierten Blech wurde nun eine Deckschicht erzeugt, die mit dem Bild des Metalls zu vergleichen war. Dabei zeigte sich, dass die reflektierenden Krystallite und nur diese eine Deckschicht entstehen liessen, die zwischen gekreuzten Nicols nicht aufhellte und das Achsenbild eines optisch einachsigen Körpers lieferte.

Die Doppelbrechung in diesen einachsigen Bezirken trägt positiven Charakter; infolgedessen müssen hier in der Schicht parallele Stäbchen oder parallele Poren vorhanden sein, die senkrecht zur Schichtebene stehen. Die Stäbchenrichtung liegt damit auch parallel zu einer Hauptachse im Metallkrystallit, oder senkrecht auf einer einfachen Gitterebene, genau wie beim Zink.

Stehen die vierzähligen Achsen eines Aluminiumkrystalliten schief zur Metalloberfläche, ist also eine Fläche der allgemeinen Lage hkl parallel zur Metalloberfläche, dann wird die Deckschicht optisch zweiachsig, wobei die spitze Bisektrix, innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit und soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, senkrecht zur Schichtebene steht; Abweichungen davon können höchstens wenige Grade ausmachen. Der Achsenwinkel wechselt von Krystallit zu Krystallit. Wiederum ist die Doppelbrechung positiv; es dürften also auch hier Stäbchenstrukturen vorliegen²⁾, aber das Bild wird wesentlich komplizierter sein. Diese Tatsache wird insofern verständlich, als im allgemeinen Falle offenbar ein Stäbchenwachstum in drei einander gleichwertigen Richtungen, den drei Würfelflächennormalen, möglich ist³⁾, während beim einachsigen Falle ebenso wie beim Zink nur eine ausgezeichnete Richtung vorliegt.

	Zink	Aluminium
Krystallstruktur des Metalls	hexagonal	kubisch flächenzentr.
Formdoppelbrechung in der Deckschicht	stets 1-achsig	1- oder 2-achsig
Charakter der Doppelbrechung	positiv	in beiden Fällen positiv
Optische Orientierung in der Deckschicht	a) Metalloberfläche \perp zur hex. Achse: optische Achse \perp zur Schichtebene b) Metalloberfläche bel. schief zur hex. Achse: opt. Achse stets \parallel zur hex. Achse im Metall, also schief zur Schichtebene	a) Metalloberfläche \perp zu einer 4-zähligen Achse: einachsig, opt. Achse \perp zur Schichtebene b) Metalloberfläche \parallel einer Fläche der allg. Lage hkl : zweiachsig, spitze Bisektrix \perp zur Schichtebene

¹⁾ J. Czochralski, Z. anorg. Ch. **144**, 131 (1925).

²⁾ W. J. Schmidt, Koll. Z. **96**, 135 (1941).

³⁾ Dies wird bei grober Ätzung und stärkster Vergrößerung auch unmittelbar sichtbar, indem die Schicht dann optisch nicht mehr homogen erscheint.

In der Tabelle S. 1419 sind die Verhältnisse beim Zink denen beim Aluminium gegenübergestellt.

Es wird die nächste Aufgabe sein, die Abhängigkeit der Lage der Achsenebene in der Deckschicht und der Grösse des Achsenwinkels von der Orientierung der Metallkrystallite bei schieferm Anchnitt herauszufinden und damit das strukturelle Bild der Dispersität der Deckschicht auch für diesen allgemeinen Fall zu präzisieren.

Bern, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.
September 1945.

185. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

35. Mitteilung¹⁾.

3 α -Acetoxy-nor-, bisnor- und -*ä*tio-cholen-(9)-säure-methylester

von A. Lardon und T. Reichstein.

(5. X. 45.)

Für Vergleichszwecke wurden die 3 im Titel genannten, in 9,11-Stellung ungesättigten Gallensäure-ester (VIII), (XII) und (XV) benötigt und aus den entsprechenden 11 α -Oxy-Derivaten durch Einwirkung von POCl₃ in Pyridin bei Zimmertemperatur bereitet, ein Verfahren, das sich früher²⁾ für diesen Zweck als besonders geeignet erwies. Alle 3 Ester konnten in krystallisierter Form erhalten werden und unterschieden sich deutlich von den in 11,12-Stellung ungesättigten Isomeren, mit denen sie jedoch bei der Mischprobe keine oder nur eine sehr geringe Schmelzpunktserniedrigung gaben. Früher wurde gefunden, dass 3 α -Acetoxy-cholen-(9)-säure-methylester und der entsprechende in 11,12-Stellung ungesättigte Ester äusserst ähnlich sind und miteinander Mischkrystalle bilden, sodass bei der Mischprobe keine Smp.-Erniedrigung beobachtet wird³⁾.

Der als Ausgangsmaterial benötigte bereits bekannte⁴⁾ 3 α -Acetoxy-nor-cholen-(11)-säure-methylester (V) wurde aus 3 α ,12 β -Dioxy-nor-cholansäure-methylester (I)⁵⁾ bereitet. Partielle Acetylierung gab das 3-Monoacetat (II), das in den amorphen Anthrachinon- β -carbonester (III) übergeführt wurde. Die thermische Zersetzung lieferte (V), der sich mit dem früher beschriebenen Präparat⁴⁾ als identisch erwies. Aus (V) entstand nach HOBr-Anlagerung, Dehydrierung mit CrO₃

¹⁾ 34. Mitteilung vgl. M. Sorokin, T. Reichstein, Helv. 28, 875 (1945).

²⁾ H. Reich, T. Reichstein, Helv. 26, 562 (1943).

³⁾ E. Seebeck, T. Reichstein, Helv. 26, 536 (1943).

⁴⁾ P. Grandjean, T. Reichstein, Helv. 26, 482 (1943).

⁵⁾ J. Sawlewicz, Roczniki Chemii 18, 755 (1938); C. 1939, II, 2074.