

Die anodische Oxydation des Aluminiums in verschiedenen zusammengesetzten Oxalsäurelösungen

Von A. VON ZEERLEDER und W. HÜBNER

Mit Ausnahme der in Chromsäure¹ unter speziellen Bedingungen erhaltenen Oxydfilme sind die anodischen Oxydschichten auf Aluminium optisch leer und lassen, wie farbloses Glas oder auch leicht getrübbtes Glas, den metallischen Grund durchscheinen. Durch diese anodischen Oxydschichten bleibt dem Aussehen nach der metallische Charakter des zur anodischen Oxydation gelangten Gegenstandes erhalten.

Für gewisse Zwecke erschien es nun vorteilhaft, anstelle der durchsichtigen anodischen Oxydschichten deckende, undurchsichtige Überzüge auf Aluminium aufzubringen. Diese Schichten treten dann als selbständige und stark verändernde Teile in Erscheinung und lassen den metallischen Charakter des behandelten Stückes sichtlich verschwinden. Solche Effekte lassen sich durch Einlagerung von undurchsichtigen Pigmenten in die Oberflächenschichten erhalten, wie das z. B. bei der Emaillierung des Eisens geschieht, wo die Oberflächenschicht in diesem Falle aus einem Glasfluß besteht. Versuche, Emailsichten auch auf Aluminium zu erzeugen, führten noch zu keinem praktisch verwertbaren Erfolg.

Von der Mattierung der Kunstseide vermittels Titandioxyd ausgehend, wurde ein Verfahren entwickelt, das mit ähnlichen Mitteln auch auf Aluminium unter Verwendung des anodisch aufzubringenden Oxydes als Trägerschicht und von Titandioxyd als Pigment undurchsichtige, opake Überzüge zu erhalten gestattet².

Der gleiche Effekt kann nach verschiedenen Angaben³ z. B. dadurch erreicht werden, daß die anodische Oxydschicht durch in ihr vorgenommene Ausfällung vorzugsweise anorganischer Körper undurchsichtig gemacht wird.

¹ C. SONNINO und A. SASSETTI, Schweiz. Pat. 232 613, Kl. 44 a (1944).

² E. HERRMANN, *Light Metals* 2, Nr. 20, 324—5 (1939); *Aluminium & Non-Ferrous Rev.* 4, 321—2 (1939); *Aluminium* 8, 194 (1939); *Techn. Rdsch. (Bern)* 31, Nr. 33 (1939). R. WALTI, *Techn. Rdsch. (Bern)* 38, Nr. 40, 41, 42 (1946). M. SCHENK, *Light Metals* 9, 575—92 (1946); Schweiz. Pat. 182 415, Kl. 44 a (1936); Schweiz. Pat. 188 228, 188 229, Kl. 44 a (1937).

³ H. K. WORK und M. TOSTERUD, USA-Pat. 2 107 318 (1938); LANGBEIN-PFANHAUSER, Schweiz. Pat. 223 080, Kl. 44 d (1942).

Im Gegensatz zu diesen Verfahren, die bereits vorhandene Oxydschichten durch nachträgliche Behandlung in entsprechenden Lösungen undurchsichtig machen, beruht der vorerwähnte Vorgang darin, daß sich während der Schichtbildung in dem entstandenen und noch entstehenden porösen Oxydfilm gleichzeitig ein wasser- und säureunlösliches, weißes Pigment einlagert. Dieses Verfahren ist unter dem Namen «*Ematal-Verfahren*» bekannt. Diese Bezeichnung soll in der Folge auch in dieser Arbeit verwendet werden.

Die Ematalierung ist eine anodische Oxydation in wässriger Oxalsäurelösung. Damit der Emataleffekt jedoch auftritt, muß der Elektrolyt so zusammengesetzt sein, daß er unter den geeigneten Strombedingungen sowohl der Oxydfilmbildung als auch der Pigmentabscheidung genügen kann. Das verwendete Pigment muß dazu folgenden Anforderungen genügen:

Es muß in Wasser, schwachen Säuren und organischen Lösungsmitteln unlöslich sein. Es muß gegenüber dem Aluminiumoxyd, das ihm als Trägersubstanz dient, ein davon möglichst stark verschiedenes optisches Brechungsvermögen haben, damit der Effekt der Undurchsichtigkeit zustande kommt. Der Brechungsindex des Pigmentes muß mit anderen Worten wesentlich über oder unter dem Brechungsindex des Aluminiumoxydes oder Aluminiumoxydhydrates von 1,5 bis 1,7 liegen. Es soll lichtbeständig sein. Das chemische Verhalten des Pigmentes und die elektrochemische Reaktion des ihm zugrunde liegenden Elementes und seine Salze müssen eine kathodische Abscheidung des Metalls aus seinen Salzen verunmöglichen. Seine hierzu besonders geeigneten Salzlösungen müssen sich unter den in oder unmittelbar über der Schicht bestehenden physikalischen und chemischen Bedingungen, wie Spannungsverteilung in der Schicht, Adsorptionsfähigkeit, Wasserstoffionenkonzentration des Elektrolyten, so zersetzen und hydrolysieren, daß sich das daraus entstandene Hydrolyseprodukt ausschließlich innerhalb der Poren absetzt und dort auch festhält.

Allen diesen Anforderungen werden in vollem Umfange nur die Elemente der Unterabteilung in der vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, nämlich Titan, Zirkon und Thorium, gerecht.

Diese Elemente sind vor allem noch dadurch ausgezeichnet, daß ihre Salze sich auch aus Lösungen mit relativ großer Wasserstoffionenkonzentration hydrolisieren und sich auch unter den bei der anodischen Oxydation des Aluminiums in der porösen Oxydschicht bestehenden Bedingungen irreversibel hydrolisieren und adsorbieren lassen.

Die Forderung, daß die Lichtbrechung der Einlagerungspigmente von derjenigen der Trägerschicht bzw. des Oxydfilms möglichst verschieden sein soll, damit sich die Deckkraft auch in sehr dünnen Schichten genügend auswirken kann, ist bei den drei genannten Oxydpigmenten ebenfalls erfüllt. Von allen diesen besitzt das Titandioxyd den höchsten optischen Brechungsindex: Rutil 2,61 bis 2,90 (Anatas, Brookit).

Da die Oxydation nur in relativ stark sauren und die Hydrolyse der Titansalze in sehr schwachsauren Elektrolyten stattfindet, ist man gezwungen, einen Mittelweg zu beschreiten. Durch die Wahl eines relativ schwach sauren Elektrolyten erzielt man zudem noch den Vorteil, daß der Angriff des Elektrolyten auf die Schicht gedämpft wird, wodurch die Porengröße gleichmäßiger und der Angriff auf Fremdmetalleinschlüsse und Gefügeunregelmäßigkeiten des Aluminiums geringer wird. Es geht daraus hervor, daß der pH -Wert des Elektrolyten auf die Ematalierung von größtem Einfluß ist.

Oxydische Deckschichten können nur an einem als Anode geschalteten Metall auftreten. Durch Zuführung positiver oder Wegnahme negativer Ladung während der Elektrolyse entstehen im Falle des Aluminiums einerseits Aluminiumionen und wird andererseits durch Entladung negativer Anionen reaktionsfähiger Sauerstoff verfügbar. Aluminium und Sauerstoff reagieren miteinander unter Bildung der anodischen Schicht, deren wesentlichster Bestandteil das Aluminiumoxyd ist. Nach der Fähigkeit des Elektrolyten, die entstandene oder entstehende Oxydschicht nicht oder nur schwach, leicht bis mittelstark oder sehr stark auflösen zu können, ergeben sich drei Typen der anodischen Oxydation, die wesentlich voneinander verschieden sind und mit ihren Übergängen das ganze Gebiet umfassen.

Mit Ausnahme des Ematalprozesses sind die übrigen Verfahren der heutigen Oxydationstechnik weitgehend untersucht und in der Literatur beschrieben⁴. Es soll daher das Ematal-Verfahren gegenüber den übrigen charakterisiert und die gemachten Erfahrungen näher begründet werden.

Das hauptsächlichste Merkmal des Ematal-Verfahrens ist die sich ergebende opake Schicht. Da die Ematalierung in der Regel eine anodische Oxydation

in wässriger Oxalsäurelösung ist, nach dem Oxalsäure-Gleichstrom-Verfahren jedoch keine opaken Schichten erhalten werden, müssen die Zusätze zur Oxalsäure beim Ematal-Verfahren eine wesentliche Rolle spielen. Diese Zusätze sind für die dieser Arbeit zugrunde gelegte Variante des Ematalverfahrens Borsäure, Zitronensäure und Titankaliumoxalat.

Gehört das Ematal-Verfahren durch Verwendung von Oxalsäure als Grundlage des Elektrolyten eigentlich zu den Verfahren in Elektrolyten mit mittlerem Lösungsvermögen, so bewirken jedoch die Zusätze von Borsäure und Zitronensäure eine Verschiebung des Elektrolyten gegen die schwach- oder nicht-lösenden hin, wobei die Menge der Zusätze das Ausmaß der Verschiebung bestimmt. Die Rolle des Titankaliumoxalates dürfte neben derjenigen als Träger des zur Pigmentbildung notwendigen Titans die eines Leitsalzes sein.

Die Zwischenstellung des Ematal-Verfahrens geht auch aus der Stromstärke-Spannungs-Charakteristik hervor. Beträgt z. B. die Spannung in einem Oxalsäure-Elektrolyten bei 55 °C 15 bis 40 Volt je nach Konzentration, so muß beim Ematal-Verfahren mit 60 bis 120 Volt gearbeitet werden.

Trotz dieser auf Ventilschichten hinweisenden Kriterien weisen die Ematalschichten Dicken von 10

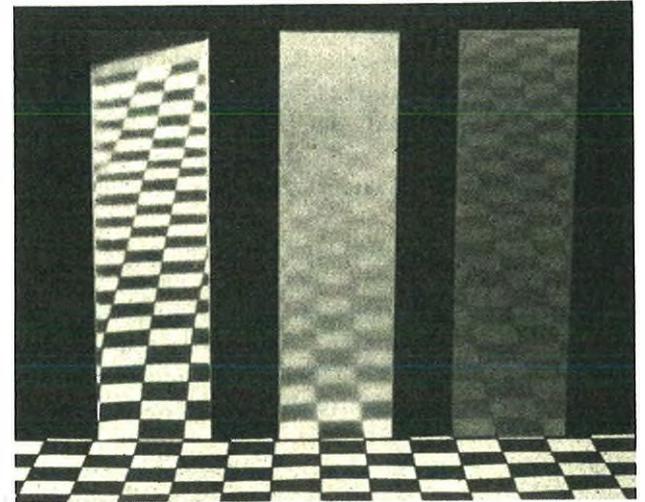


Abb. 1

Der Unterschied in der Oberflächen- und Glanzwirkung der drei Verfahren: anodische Hochglanzoxydation, übliche anodische Oxydation und Ematalierung

Links: Modifiziertes Brytalverfahren. Metallisches Aussehen: sehr gute, spiegelnde Reflexion infolge der chemisch polierten Metallfläche. Nachfolgende Schutzoxydation.
Mitte: Schwefelsäure-Gleichstrom-Verfahren. Metallisches Aussehen, diffuse Reflexion infolge der zerklüfteten Metallfläche

Rechts: Ematalverfahren. Opake, hellgraue Schicht, nichtmetallisches Aussehen. Gedämpfte spiegelnde Reflexion: die zerklüftete Metalloberfläche ist durch die opake Schicht wirksam verdeckt. Die Glanz- und Reflexionswirkung wird durch die kompakte, glatte Oberfläche der Oxydschicht hervorgerufen

⁴ A. JENNY, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen, Dresden und Leipzig 1938; M. SCHENK, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation. Francke, Bern 1948.

bis 20 Mikron auf und sind anfärbbar, d. h. sie haben poröse Struktur. Außer der Undurchsichtigkeit und dem porzellanähnlichen, emailartigen Aussehen erscheint die Ematalschicht glatter und glänzender als z. B. Oxalsäure- und Schwefelsäureschichten (vgl. Abb. 1), was daher rührt, daß infolge der Undurchsichtigkeit der Schicht die unebene, zerklüftete Wachstumszone Metall/Oxydschicht nicht in Erscheinung treten kann und nur der Effekt der glatten, dichten Oberfläche der Oxydschicht wahrgenommen wird.

Die Ematalschicht weist demnach die Eigenschaften einer entsprechend formierten Oxalsäureschicht, auf, ist jedoch feinporiger und infolge der Einlagerungen dichter als jene und undurchscheinend, opak, was ihr ein porzellanartiges, hellgraues Aussehen verleiht.

Im Betrieb hat es sich gezeigt, daß Ematalbäder, in denen ohne weitere Zugabe gearbeitet würde, mit der Zeit unbrauchbare Schichten ergäben. Bei der Formierung wird, wie in allen Oxalsäurebädern, Oxalsäure gebunden oder verbraucht. Ohne periodische oder kontinuierliche Zugabe von Oxalsäure steigt der pH -Wert des Bades stetig an. Bei Überschreiten einer gewissen Grenze werden die Schichten technisch unbrauchbar, wobei jedoch die Opazität erhalten bleibt. Wird die Säurezugabe über das vorgeschriebene Maß gesteigert, d. h. wird bei tiefen pH -Werten (unter 0,8) gearbeitet, so nimmt die Opazität ab, die Schicht wird mehr und mehr durchsichtiger und entspricht bei extrem starkem Säuregehalt einer normal formierten Oxalsäureschicht. Wird in solch stark sauren Bädern weitergearbeitet, so steigt der pH -Wert allmählich in dem Maße wieder an, als Oxalsäure verbraucht wird, und von einem bestimmten Punkte an tritt die Opazität langsam wieder auf, d. h. die Schichten werden mit steigendem pH -Wert wieder «deckend».

Die Oxalsäurekonzentration und damit der pH -Wert des Bades sind somit äußerst wichtig für den Ematalprozeß.

Bei pH -Werten unter 0,8 scheidet sich kein Titanoxyd aus, weil die Hydrolyse seiner Salze in oder unmittelbar auf der sich bildenden Oxydschicht gehemmt wird.

Im pH -Bereich von 0,8—4,0, vorzugsweise jedoch im Gebiete von pH 1,0—2,0, tritt die normale Ematal-Schichtbildung auf.

Bei pH -Werten über 4,0 werden keine brauchbaren Schichten mehr erzielt. Einerseits ist hier die Wasserstoffionenkonzentration zu schwach, um die Poren durch teilweise Hydratation und Auflösung des neugebildeten Aluminiumoxyds offenhalten zu können, und andererseits wird bei alkalischer Reaktion die Filmbildung überhaupt infolge vollständiger Auflösung oder weitgehender Auflockerung des Aluminiumoxyds verhindert.

Da die Hydrolyse des Titansalzes nicht nur von der Temperatur und der Konzentration, sondern in erster Linie vom pH -Wert der Lösung abhängt, darf der Elektrolyt praktisch keine Anionen solcher Säuren enthalten, die in Sekundärreaktion nach elektrolytischer Entladung in der unmittelbaren Umgebung der Aluminiumanode zu starker pH -Verschiebung Anlaß geben.

Die Temperatur wird in der Regel über 40 °C gehalten, weil unterhalb dieser Temperatur wiederum die Hydrolyse der in der Schicht niederschlagenden Metalloxyde weitgehend gehemmt ist.

Somit ist die Erzielung opaker Schichten an die Einhaltung bestimmter Intervalle von Temperatur und pH -Wert gebunden, die sich ihrerseits wiederum auf die Ausbildung der Schicht bezüglich Dicke, Dichte, Härte und Abriebfestigkeit auswirken.

Experimentelles

Zur Untersuchung des Ematalprozesses wurden Reihenversuche in Elektrolyten durchgeführt, die aus den Komponenten der dieser Arbeit zugrunde liegenden Ematalvariante, nämlich Oxalsäure, Borsäure, Zitronensäure und Titankaliumoxalat, sowohl einzeln als auch in allen Kombinationen, zusammengesetzt waren. Erweitert wurde diese Reihe noch durch Kaliumoxalat, Titanoxalat und Orthotitan-säure, und zwar jedesmal, um bestimmte Eigenschaften abzuklären.

Neben den Elektrolyten wurden auch die Temperatur, die Oxydationsdauer, der pH -Wert des Elektrolyten und die Stromdichte variiert.

Die Oxydationsversuche erfolgten in einer Apparatur gemäß Abb. 2. Die pH -Werte wurden elektrometrisch mit der Glaselektrode gemessen und die Schichtdicken nach der Oxydablöse-Methode in einem Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch bestimmt⁵.

Der pH -Wert wässriger Oxalsäurelösungen verschiedener Konzentration wurde rechnerisch und experimentell festgestellt und verglichen (Tab. 1 und Abb. 3).

Versuchsergebnisse

a) Konstante Versuchsdauer (40 Min., 2 A/dm², Gleichstrom)

Bis anhin wurde meist in Oxalsäurelösungen bestimmter Konzentration und Temperatur gearbeitet, wobei die Konzentrationsänderung und damit der pH -Wert des Elektrolyten nicht näher betrachtet und die Bäder bis zur «Erschöpfung» gebraucht wurden.

⁵ W. WIEDERHOLT, V. DUFFEK und A. VOLLMER, Z. Korros. u. Metallsch. 18, Nr. 2, 37—42 (1942); J. D. EDWARDS, Amer. Soc. Test. Mat. 1940, Preprint Nr. 19, 14—20.

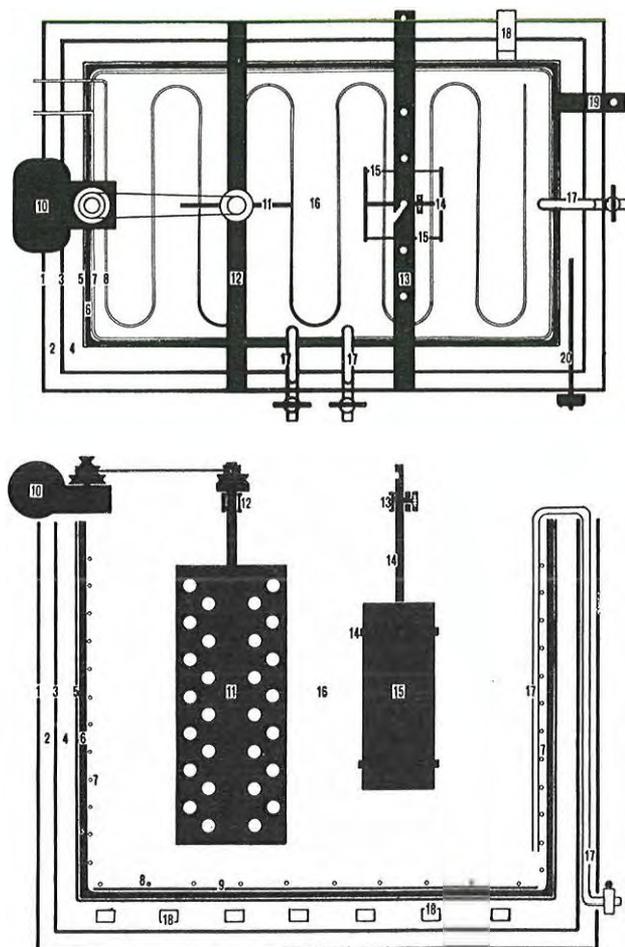


Abb. 2. Die Oxydationsanlage im Grundriß und Schnitt
1 Holzverkleidung, 2 Glaswolle, 3 Eisenwanne, 4 Wasserbad, 5 Eisenwanne, 6 Bleiauskleidung, 7 Bleirohr-Wasserkühlung, 8 Bleirohr-Luftführung, 9 Vinidur-Bodenbelag, 10 Rührmotor, 11 Rührer, 12 Träger für Rührer, 13 Anodenzuleitung, 14 Hilfselektrode, 15 Oxydationsprobe, 16 Elektrolyt, 17 Heber zur Entnahme von Titrationsproben, 18 Heizelement, 19 Kathodenzuleitung, 20 Thermostat

Serie 1 in Abb. 4 zeigt nun die Abhängigkeit des Schichtwachstums in wässrigen Oxalsäurelösungen von deren Konzentration und Temperatur.

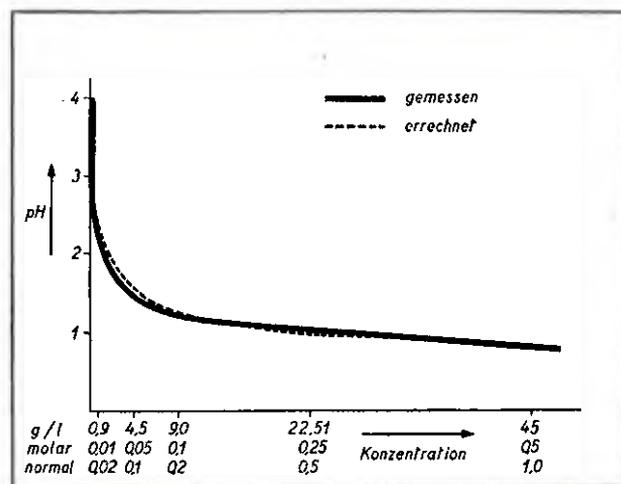
Beim Oxydieren bis etwa 40 °C in Oxalsäurelösungen unterschiedlicher Konzentration bzw. verschiedener pH -Werte erhält man «normale» Oxalsäureschichten bis zu einer pH -Zahl von etwa 1,2. Steigt die pH -Zahl, d. h. vermindert sich die Wasserstoffionen-Aktivität, so sinkt die Stromdichte rapid bei rasch zunehmender Badspannung und die Schicht gleicht sich immer mehr dem Charakter der reinen, sogenannten Ventilschichten an⁶. Die gelbliche Farbe der normalen Oxalsäureschichten vertieft sich, die

⁶ A. GÜNTHERSCHULZE und H. BETZ, Elektrolyt-Kondensatoren, ihre Entwicklung, wissenschaftliche Grundlage, Herstellung und Verwendung. Verlag M. Krain, 1937.

T a b. 1

Vergleich der errechneten und gemessenen pH -Werte wässriger Oxalsäurelösungen verschiedener Konzentration

Wasserstoff-Konzentration c Mol/l	Oxalsäure - Konzentration			pH -Wert gemessen	pH -Wert errechnet
	molar	normal	g anhydr. Subst./l		
1,0	1,0	2,0	90,04	0,52	
0,5	0,5	1,0	45,02	0,80	0,801
0,1	0,25	0,5	22,51	1,02	0,996
0,05	0,1	0,2	9,004	1,20	
0,01	0,05	0,1	4,502	1,44	1,506
0,005	0,025	0,05	2,251	1,72	1,752
0,01	0,01	0,02	0,900	2,12	
0,006	0,005	0,01	0,450	2,37	2,375
0,001	0,001	0,002	0,090	2,97	2,587
0,000 6	0,000 5	0,001	0,045	3,30	3,318
0,000 1	0,000 1	0,000 2	0,009	3,80	3,507
	0,000 05	0,000 1	0,004 5	4,3 (?)	4,204



A b b. 3

Graphische Darstellung des pH -Wertes wässriger Oxalsäurelösungen in Funktion der Konzentration

Durchsichtigkeit wird geringer und die Schicht erhält ein leicht irisierendes, halb durchscheinendes Aussehen. Gleichzeitig nimmt auch die Porosität und damit die Anfärbbarkeit stark ab.

Die stärksten Schichten werden bei tiefen Temperaturen, die den normalen Arbeitstemperaturen entsprechen, und hohen Säurekonzentrationen erreicht. Bei Steigerung der Temperatur macht sich die Oxydlösefähigkeit der Oxalsäure immer stärker bemerkbar. Infolge der erhöhten Anlösegeschwindigkeit bewirkt die Badtemperatur also bei niedrigem pH -Wert mit zunehmender Erwärmung des Elektrolyten ein starkes Absinken der Schichtbildung. Bei mittleren pH -Werten von etwa 1,5 an ist jedoch ihr Einfluß nicht mehr gleich stark. Da aber bei diesen pH -Werten sich bereits der Ventilschichtcharakter bemerkbar macht, geht die bis maximal 120 Volt kon-

stant gehaltene Stromdichte zurück, so daß die Schichtdicken bei gleicher Anodisdauer hinter den mit voller Stromdichte (unter 100 Volt) oxydierten Proben erheblich zurückbleiben. Die pH-Schichtdicke-Kurven weisen daher in diesem Bereich ein ausgeprägtes Maximum auf. Der irisierende Effekt tritt dabei stets auf, sobald die maximale Spannung von 100 bis 120 Volt erreicht ist und die Stromdichte zurückgeht, d. h. sobald sich der Ventilschichtcharakter bemerkbar macht. Eine Steigerung der Spannung über 120 Volt hinaus war einerseits nicht möglich, da

die Maximalspannung der für diese Versuche zur Verfügung stehenden Akkumulatorenbatterie 120 Volt betrug, und andererseits nicht vorgesehen, da die Untersuchung ausgesprochener Ventilschichten nicht im Rahmen dieser Arbeit lag. Es wurden hierfür die Ergebnisse der Ventilschichtforschung von A. GÜNTHERSCHULZE und H. BETZ⁶ herangezogen.

Der Zusatz von Borsäure und Zitronensäure als Puffer zur Oxalsäure (Serie 3 in Abb. 4) ändert die eben beschriebenen Verhältnisse nicht wesentlich. Spannungs- und Stromdichte-Verlauf sind dieselben,

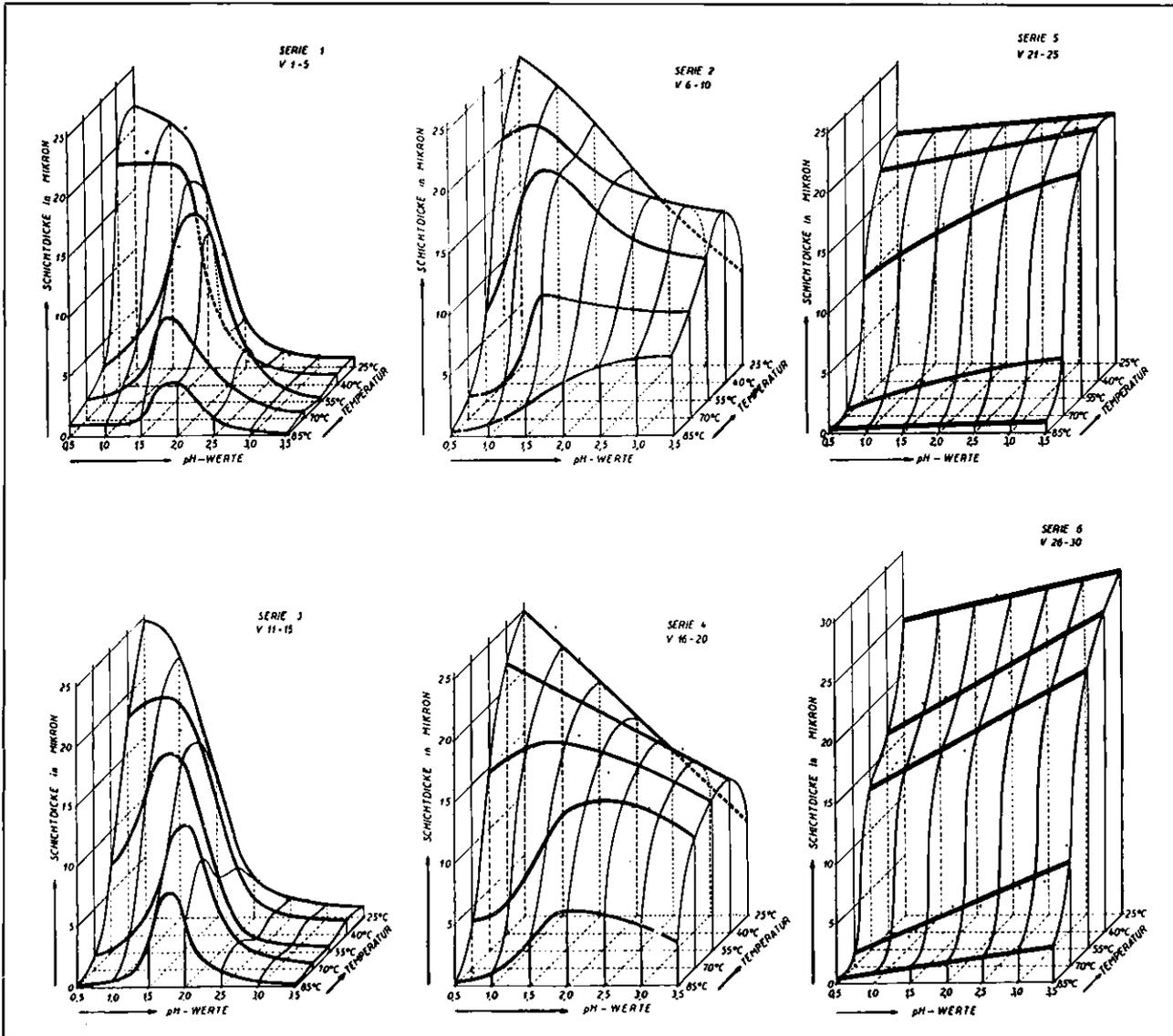


Abb. 4. Zusammenstellung der wesentlichsten Elektrolyttypen

Obere Reihe (Grundlage reine, wässrige Oxalsäurelösung):

Reine Oxalsäurelösung

Oxalsäurelösung plus Titankaliumoxalat

Oxalsäurelösung plus Kaliumoxalat

Untere Reihe (Grundlage wässrige Oxalsäurelösung):

Gepufferte Oxalsäurelösung

Gepufferte Oxalsäurelösung mit Titankaliumoxalat

Gepufferte Oxalsäurelösung mit Kaliumoxalat

während die erzielten Schichtdicken hier etwas größer sind. Die zugefügten Salze verstärken lediglich die zur Ventilschichtbildung führenden Eigenschaften des Elektrolyten. In Serie 3 steigert sich das irisierende Aussehen der Schichten im rechten, absteigenden Ast der Kurven (etwa pH 1,5—2,0) bis zur beinahe vollständigen Opazität, wobei immer die maximale Badspannung von 120 Volt herrscht. Die technische Brauchbarkeit der Schichten entspricht ungefähr derjenigen in Serie 1. Die Opazität jedoch, um derentwillen diese Kombination angestellt wurde, ist an ein sehr kleines pH -Intervall gebunden, das strikte eingehalten werden muß. Da diese Zone sehr eng begrenzt ist, würde die technische Ausnutzung erheblichen Schwierigkeiten begegnen. Wird der pH -Wert etwas zu hoch gewählt, so sind die erzielten Schichten zu dünn und oft nicht reibeicht. Ist er nur um wenig zu tief, so werden wohl dicke Schichten erhalten, jedoch verschwindet damit der opake Effekt. Man steht daher vor der Notwendigkeit, praktisch in einem ganz bestimmten, sehr eng begrenzten pH -Intervall zu arbeiten und dieses ständig einzustellen, was bei der Ausführung dieser Variante mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

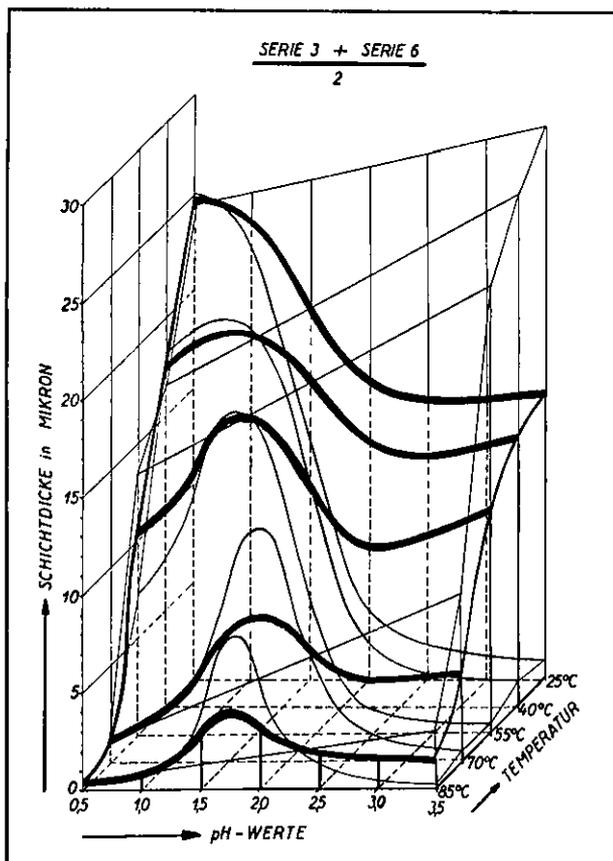


Abb. 5. Konstruiertes Kurvenbild als Mittel aus den Serien 3 und 6

Mit Ausnahme der Werte für tiefe Temperaturen bei hohen pH -Werten entspricht das konstruierte Kurvenbild weitgehend denjenigen der Serien 2 und 4

Setzt man nun den Oxalsäurelösungen lösliche neutrale Oxalate zu, z. B. Kaliumoxalat (Serien 5 und 6 in Abb. 4) dann ändern sich die Verhältnisse spontan. Der Einfluß der Temperatur in Abhängigkeit vom pH -Wert ist nicht mehr so entscheidend, er bewegt sich für alle pH -Werte (bis 3,5) annähernd in gleichen Proportionen.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Serien 1 und 3 ist ferner die Tatsache, daß im erfaßten Bereich kein Absinken der Stromdichte auftritt und daß die Formierungsspannung 60 Volt nicht überschreitet. Die höhere Oxalat-Ionen-Konzentration und die Steigerung der Leitfähigkeit des Elektrolyten führen zu farblosen bis weißlichen Schichten, die über den ganzen erfaßten pH -Bereich annähernd gleich dick bleiben.

Oberhalb pH 3,5 neigen die Proben sehr stark zu lokalen Anfressungen, wobei die Schichten zum Teil ein irisierendes bis halbopakes Aussehen annehmen. Die Ventilschichtbildung darf daher als bei etwa pH 4 einsetzend angenommen werden und tritt damit bei einem pH -Wert auf, der um etwa 2,5 höher ist als bei reinen oder mit Bor- und Zitronensäure gepufferten Oxalsäurelösungen.

Die Pufferung der mit Kaliumoxalat versetzten Oxalsäure (Serie 5) mit Bor- und Zitronensäure (Serie 6) ergibt bei sonst gleichen Verhältnissen eine leichte Steigerung der erzielbaren Schichtdicken. Die Schichtbildung verläuft über einen großen pH -Bereich gleichmäßig und liefert durchsichtige, harte und dicke Schichten, die anfärbbar sind und technisch gut verwendet werden können.

Gibt man anstelle eines neutralen Alkali-Oxalates ein Doppelsalz der Titanreihe, im vorliegenden Falle Titankaliumoxalat, zu der reinen (Serie 2) oder der mit Bor- und Zitronensäure gepufferten Oxalsäurelösung (Serie 4), so erhält man ein Kurvenbild, welches eine Mittelstellung zwischen denjenigen für reine und für alkalioxalathaltige Oxalsäurelösungen darstellt.

Aus Abb. 4, wo die wesentlichen Elektrolyttypen zusammengestellt sind, sind diese Zusammenhänge besonders deutlich zu erkennen, während Abb. 5 das aus den graphischen Darstellungen der Serien 3 und 6 als Mittel konstruierte Kurvenbild und dessen weitestgehende Ähnlichkeit mit denjenigen der Serien 2 und 4 zeigt. Einesteils läßt sich das Maximum mit der ausgesprochenen Ventilschichtbildung wie bei der reinen Oxalsäurelösung und andererseits die Wirkung des zusätzlichen Oxalat-Ions feststellen, das auch im rechten Teil des Kurvenbildes, d. h. bei hohen pH -Werten, eine gute, nur allmählich abnehmende Schichtbildungsfähigkeit bewirkt.

Diese Titankaliumoxalat-Schichten sind daher auch im pH -Bereich von etwa 1,5 bis 2,5 noch immer stark porig, so daß sie auch gut anfärbbar sind, während reine oder mit Bor- und Zitronensäure gepufferte

Oxalsäurelösungen in diesem Bereich zu fast porenfreien, nichtanfärbbaren Schichten führen.

Die spezifische Eigenschaft dieser letzteren (die teilweise Irisierungserscheinung und Opazität der Schicht) tritt bei den Titankaliumoxalat-Schichten (Ematal-Schichten) in verstärktem Maße auf und läßt diese Schichten vollkommen opak und undurchsichtig in grau-bläulichem, hellem Tone erscheinen.

Der stets (auch spektralanalytisch in abgelösten Schichten) nachweisbare Titangehalt der Schicht erlaubt den Schluß, daß die volle Opazität der Ematal-Schichten nicht allein durch den Ventileffekt (Irisierung) zustande kommt, sondern mindestens zum Teil auch durch die Einlagerung von Hydrolyseprodukten des Titansalzes.

Die zur näheren Abgrenzung der Rolle des Titans durchgeführten Serien konnten infolge der nur begrenzten Löslichkeit von Titanoxalat und Orthotitansäure nicht über das ganze bisher übliche pH -Gebiet ausgedehnt werden. Die erzielten Schichten erreichen deshalb infolge der niedrigen pH -Stufe höchstens ein halbopakes Aussehen. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur zeigt jedoch, daß auch diese Elektrolyte in die Klasse der Serien 2 und 4 gehören. Infolge des Fehlens von zusätzlichem Oxalat-Ion ist die Charakteristik der Kurve, die bei Serie 2 und 4 bei pH 2,5 bis 3,5 auftritt, hier nach pH 1 verschoben.

Der ebenfalls in diesen Schichten feststellbare Titangehalt unterstreicht die Beteiligung des Titanions am Aufbau derselben.

b) Variation der Versuchsdauer

(Temp. 55 °C konstant)

Die Untersuchung der Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Oxydationsdauer bei 55 °C und bestimmten pH -Stufen hat gezeigt, daß die Einreihung der Oxalsäure unter die nicht- oder nur sehr schwachlösenden Elektrolyte⁷ nur bei tiefen Temperaturen Gültigkeit hat, wie das bereits auch aus den Versuchen mit Kernkühlung von TH. RUMMEL⁸ hervorgeht. Bei 55 °C und starker Säurekonzentration (pH 1) herrscht nach anfänglich starker Oxydbildung nach etwa 40 Minuten Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und -rücklösung. Bei längerer Oxydationsdauer führt die sich immer stärker bemerkbar machende Rücklösung zu einer Verminderung der erreichbaren Schichtdicke.

Bei der schwächeren Säurekonzentration von pH 2 tritt die Rücklösung ganz in den Hintergrund. Die erhaltenen Schichten weisen Ventilcharakter auf; die Formierungsspannung beträgt 120 Volt.

Werden bei pH 2 mit steigender Oxydationsdauer zunehmende Schichtdicken erhalten, so genügt die

Säurekonzentration bei pH 3 nicht mehr zur Erreichung einer wesentlichen Schichtdicke (3,5 Mikron nach 120 Minuten). Bei tiefen pH -Werten bilden sich die üblichen, durchsichtigen Oxalsäureschichten aus, die bei langer Oxydationsdauer infolge der Rücklösung ein weißliches Aussehen annehmen und zu kreiden beginnen. Bei höheren pH -Werten tritt zusammen mit der Erreichung der Maximalspannung eine Irisierung der Schicht auf, die sich bei sehr langer Dauer bis zur Halbopazität steigern kann. Diese Schichten weisen stets Ventilcharakter auf und sind nicht anfärbbar. Es gelang auf keine Weise, eine auch nur annähernde Opazität zu erhalten.

Die Pufferung der Oxalsäure mit Bor- und Zitronensäure ergibt die gleichen Verhältnisse. Die Zusätze verstärken wiederum lediglich den zur Ventilschichtbildung neigenden Charakter des Elektrolyten. Die erreichten Schichtdicken sind geringer, die Maximalspannung wird früher erreicht und die Irisierung steigert sich bis zu einer Opazität, die jedoch nur in einem engen pH -Bereich, bei längerer Dauer und geringen Schichtdicken auftritt.

Fügt man zum reinen oder gepufferten Oxalsäure-Elektrolyten Kaliumoxalat hinzu, so wird dadurch die Leitfähigkeit desselben erheblich gesteigert. Die Maximalspannung wird selbst in den extremen Fällen kaum zur Hälfte erreicht, und es treten keine Anzeichen einer Ventilschichtbildung auf. Demzufolge werden auch durchsichtige und farblose Schichten erhalten, die bei langer Oxydationsdauer infolge beginnender Rücklösung ein weißliches Aussehen annehmen. Da diese Elektrolyttypen infolge der Pufferung erhebliche Mengen Oxalsäure zur Erreichung tiefer pH -Werte benötigen, ist in diesem Bereich die Rücklösung ebenso stark wie bei reiner Oxalsäurelösung.

Der Aufbau der Elektrolyte aus reiner oder gepufferter Oxalsäurelösung und einem löslichen Doppelsalz des Titans gestattet nun, Schichten zu erhalten, die eine besondere Stellung einnehmen. Diese Elektrolyte, die ebensoviel Kalium- und Oxalat-Ion wie die eben erwähnten enthalten, weisen dennoch eine wesentlich geringere Leitfähigkeit auf. Mit zunehmender Oxydationsdauer werden stets dickere Schichten erhalten. Es findet eine Rücklösung statt, die jedoch nicht so stark ist, daß es je zum Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und -rücklösung oder zur Schichtdickenverminderung kommen könnte. Nach kurzer Formierungsdauer wird die Maximalspannung erreicht, die mit dem Auftreten der Irisierungserscheinung zusammenfällt. Trotz dieses auf Ventilschichten hinweisenden Charakteristikums sind die erhaltenen Schichten porig und damit anfärbbar. Die Irisierung steigert sich mit zunehmender Oxydationsdauer zu einer Opazität, die vollständiger und deckender ist als bei allen schon erwähnten Elektrolyten. Die feststellbare Titaneinla-

⁷ W. D. TREADWELL und F. LIECHTI, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1204—18 (1947).

⁸ TH. RUMMEL, *Z. Physik* **99**, 518—51 (1936).

gerung, deren Beginn der Erreichung der Maximalspannung vorangeht, läßt den sonst auftretenden leichten Perlmutterglanz der grünlich-opaken Ventilschichten verschwinden und die grau-bläuliche Dekkung vollständig erscheinen.

Die Elektrolyte, die neben der reinen Oxalsäure nur noch Titan im Elektrolyten aufweisen, zeigen beim Vergleich mit dieser, daß es neben der Irisierungserscheinung hauptsächlich auch die Einlagerung des Titans ist, die die Opazität der Ematal-schichten hervorruft.

Zusammenfassung

Zur Einordnung und Charakterisierung des Ematal-Verfahrens werden verschiedene, systematisch zusammengesetzte Elektrolyte bei variierten pH-Werten, Temperaturen und Stromdichten untersucht. Die Versuche werden auf Elektrolyte ausgedehnt, in denen einzelne Komponenten des Ematal-Elektrolyten in entsprechender Weise ersetzt wurden. Es wurde bestätigt, daß der Ematal-Elektrolyt eine Mittelstellung zwischen denjenigen mit geringer und mittlerer Lösungskraft einnimmt.

Im reinen Oxalsäure-Elektrolyten führt die Erhöhung der Temperatur zu einer immer stärker werdenden Rücklösung der gebildeten Oxydschicht durch den Elektrolyten. Die normalen, bekannten Oxalsäureschichten werden bei pH-Werten unter 1 erhalten. Die Steigerung des pH-Wertes (Verminderung der Säurekonzentration) führt zu Schichten mit Ventilcharakter, die wesentlich geringere Dicken aufweisen, porenarm und von irisierendem Aussehen sind.

Die Pufferung der reinen Oxalsäurelösung verstärkt deren Tendenz zur Ventilschichtbildung. Bei niedrigen pH-Werten sind die Verhältnisse gleich wie bei der Oxalsäure, mit abnehmender Konzentration jedoch tritt die Irisierungserscheinung stärker auf und führt, allerdings nur in einem engen pH-Bereich und bei hoher Temperatur (70–85 °C) zu opaken Schichten, die nahezu porenfrei und damit nicht anfärbbar sind und deren Dicke 10 Mikron nicht erreicht. Die Opazität, die in diesem Falle auf den Irisierungserscheinungen und -eigenschaften der mit hohen Formierungsspannungen gebildeten Ventil-

schichten beruht, hat einen grünlich-perlmutterartigen Ton.

Die anodische Oxydation im Ematal-Elektrolyten (mit Bor- und Zitronensäure gepufferte Oxalsäurelösung mit Titankaliumoxalatzusatz) deckt sich bei den extremen Bedingungen (hohe Oxalsäurekonzentration/tiefer pH-Wert) mit derjenigen in reiner Oxalsäurelösung. Mit steigendem pH-Wert tritt wohl ebenfalls die Irisierung auf, die Schichtdicke dagegen fällt nicht oder bei weitem nicht so rapid wie bei der Oxalsäure ab und die Schichten bleiben porig und damit anfärbbar. Sie erreichen Dicken von etwa 15 Mikron bei einer normalen Formierungsdauer von 30 Minuten. Im hauptsächlichsten Formierungsgebiet (55 °C ± 15 °C) bleibt die Schichtdicke über ein großes pH-Gebiet in der gleichen Größenordnung und die Opazität, die hier früher auftritt, erstreckt sich über den gleichen ausgedehnten pH- und Temperatur-Bereich. Durch Titaneinlagerungen in die Schicht wird die Opazität vollständiger und von einem sehr hellen, satten, grau-bläulichen Tone. Die in der Patentvorschrift enthaltenen Angaben haben sich als Optimum der auf der Grundlage von Oxalsäure opake Schichten liefernden Bedingungen erwiesen.

Wird im Ematal-Elektrolyten das Titan weggelassen, d. h. wird in demselben das Titankaliumoxalat durch die entsprechende Menge Kaliumoxalat ersetzt, so ergeben sich im ganzen Temperatur- und pH-Bereich farblose und durchsichtige Schichten. Die Leitfähigkeit dieses Elektrolyten ist groß, es werden bei niedriger Formierungsspannung beachtliche Schichtdicken erzielt. Das Titan spielt deshalb beim Ematal-Elektrolyten durch die Schichtfüllung und Leitfähigkeitshemmung eine anschlagentende Rolle.

Durch die Variation der Oxydationsdauer wird in den verschiedenen Elektrolyttypen der zeitliche Verlauf der Schichtbildung und die Einwirkung der einzelnen Elektrolyt-Komponenten untersucht.

Das Opakwerden der Schichten wird sowohl als Funktion der Formierungsspannung als auch der Elektrolyt-Zusammensetzung erkannt, und es werden für die einzelnen Elektrolyttypen die günstigsten Formierungsbedingungen, die zu opaken Schichten führen, bestimmt.