

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 19 (1946)
Heft: I

Artikel: Ultrarotabsorption von Aluminiumoxydschichten
Autor: Fichter, R.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111695>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Ultrarotabsorption von Aluminiumoxydschichten

von R. Fichter.

(12. I. 1946.)

Zusammenfassung. Das ultrarote Absorptionsspektrum von anodisch erzeugten Oxydschichten auf Reinstaluminium und auf einer damit hergestellten Spiegellegierung „Reflektal“ wurde ausgemessen bis ca. $12\ \mu$. Die gefundenen Banden können teilweise als Wasserbanden identifiziert werden. Andere werden als Banden der Al_2O_3 -Molekel gedeutet und diese Deutung durch Modellrechnungen unterstützt. Aus dem Vorhandensein der Bande, die der Deformationsschwingung des Wassers entspricht, kann gefolgert werden, dass das Wasser in der Oxydschicht als H_2O -Molekeln vorhanden ist und nicht in der Form eines eigentlichen Hydroxyds (an Al gebundene OH-Gruppen). (Schlussfolgerungen s. S. 37.)

1. Die Aluminiumoxydschicht.

Bekanntlich ist die Struktur der Oxydschicht auf dem Al noch nicht vollständig abgeklärt, obwohl die Oxydschicht für die chemische Beständigkeit des Metalls entscheidend ist und die anodische Oxydation eine grosse technische Bedeutung hat. Aluminiumoxyd und seine Hydrate, meist Aluminiumhydroxyd genannt, können in verschiedenen Modifikationen auftreten¹⁾.

Das *Aluminiumoxyd* (Tonerde, Al_2O_3) kommt hauptsächlich in 2 Formen vor:

1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die häufigste Form, ist besonders bei hohen Temperaturen beständig (Rhomboedrisches Gitter).
2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, entsteht beim Entwässern von gefällttem Hydroxyd unterhalb 950° . (Kubisches Gitter.)

Aluminiumhydroxyd ist in mannigfachen Formen bekannt: In bezug auf den Zustand hat man die kristallisierte Form und das Gel zu unterscheiden. Vom Standpunkt der chemischen Zusammensetzung aus gibt es 2 Hydroxyde: das Monohydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das Trihydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (oder $\text{Al}(\text{OH})_3$). Das Gel hat einen je nach der Feuchtigkeit in der Umgebung wechselnden Wassergehalt, die Grundverbindung entspricht jedoch meist dem Trihydrat. Auch beim Hydroxyd lassen sich Modifikationen α , γ usw. unterscheiden.

¹⁾ Siehe z. B. GMELINS Handbuch der anorgan. Chemie, Band „Aluminium“, Teil B.

Das *Gel* zeigt eine bedeutend grössere Reaktionsfähigkeit als die kristallisierte Form. Man erhält es gewöhnlich, wenn Aluminiumhydroxyd aus wässrigen Lösungen gefällt wird¹⁾, wobei zuerst meist das sog. α -Ortho-Hydroxyd ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) entsteht. Es geht dann mit der Zeit über eine Zwischenform (β -Orthohydroxyd) in γ -Orthohydroxyd über (ebenfalls $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$).

Es wurde schon mehrfach festgestellt, dass die anodisch hergestellten *Oxydschichten* auf dem Al keine Röntgenstrahl- oder Elektroneninterferenzen zeigen (oder höchstens in ganz verwaschener Form²⁾). Die Oxydschicht ist also nicht kristallisiert, sondern wir haben einen glasartigen Zustand, also eigentlich das Gel, vor uns. Die verwaschene Form der Ringe wurde von einigen früheren Autoren auf eine besonders hohe Kornfeinheit zurückgeführt. Erst nach Glühung bei 600° erscheinen scharfe Interferenzpunkte, resp. -Ringe. Bei dieser Temperatur entsteht aus dem Gel der Böhmit, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ein kristallisiertes Monohydrat (auch Metahydroxyd genannt). Wir konnten anhand von Löslichkeitsversuchen in Salpetersäure (mit verschiedenen Hydroxyden, Oxyd und „Oxyd“-Schichten) bestätigen, dass die Schicht aus einem Gel bestehen muss, da sie sonst viel weniger gut löslich wäre.

Über den *Wassergehalt* der Oxydschicht finden sich — entsprechend den Eigenschaften eines Gels — verschiedene Angaben. So findet JENNY³⁾ 12,5% und OBRIST²⁾ 20% Wasser. Dem Metahydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen 15,0% und dem Orthohydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 34,7% Wasser. Demnach würde die Zusammensetzung der Oxydschicht der eines Metahydroxyds am nächsten kommen.

Nach HASSE und KEHLER²⁾ ist auch die an Luft gewachsene *natürliche Oxydschicht* nicht kristallin. Nach Glühung bei 450° treten jedoch bereits Kristalle von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf. Die Befunde anderer Autoren sind teilweise noch widersprechend. Aus den Kapazitätsmessungen von HERRMANN²⁾ muss man schliessen, dass die „luftformierte“ Schicht aus 2 Teilen besteht: aus einem (wahrscheinlich) innenliegenden, dichten Film und einer darüberliegenden, porösen

¹⁾ Aus Aluminatlösungen, also z. B. beim Bayerprozess in der Tonerde-industrie, fällt jedoch kristallisiertes Aluminium-Trihydrat aus ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), und zwar sog. Bayerit, der sich nur unwesentlich vom natürlich vorkommenden Hydrargyllit unterscheidet.

²⁾ HARRINGTON und NELSON, Am. Inst. Met. Eng., Techn. Publ. 1158 (1940). HASSE und KEHLER, Kolloid-Z., **97**, 27 (1941); OBRIST, Diss. E.T.H., Zürich 1944; HERRMANN, Siemens-Werkstoff Sonderheft, 1940, p. 188; HERRMANN, Kolloid-Z., **102**, 113 (1943); SCHMID und WASSERMANN, Hauszeitschr. VAW, Aluminium **4**, 100 (1932); SCHMITT, Hauszeitschr. VAW, Aluminium **4**, 79 (1932).

³⁾ JENNY „Elektrolytische Oxydation des Aluminiums usw.“, 1938, p. 128.

Schicht. Es ist nicht bekannt, inwiefern sich die beiden Schichtbestandteile chemisch oder strukturmässig unterscheiden. Der dichte Film bildet in erster Linie den Korrosionsschutz.

Nach der allgemeinen Anschauung besteht auch die künstliche Oxydschicht aus einer dichten Unterlage (die wohl mit dem einen Teil der natürlichen Schicht identisch ist) und einer porösen, in diesem Fall verhältnismässig dicken Hauptschicht. Während beispielsweise in der Salpetersäure die äussern Hauptpartien der Schicht mit der Zeit vollständig aufgelöst werden, bleibt die innerste, dichte Schicht bestehen und schützt das Metall vor jedem weiteren Angriff durch die Säure. (Anders wäre ja die Beständigkeit von Al in Salpetersäure gar nicht zu erklären). Der innerste, dichte Film besteht demnach aus einer viel weniger löslichen Form. (Vielleicht ist er kristallisiert?)

Da das *Absorptionsspektrum im Ultrarot* Aussagen über die Schwingungsverhältnisse in einer Molekel oder in einem Kristall liefert und da daraus Rückschlüsse auf die Struktur gemacht werden können, untersuchten wir anodisch hergestellte Oxydschichten auf Al im Ultrarot. Zu erwarten sind in erster Linie die bekannten Absorptionsbanden des Wassers. Aus ihrer eventuellen Verschiebung gegenüber der normalen Lage kann man etwas über die Art der Bindung des Wassers aussagen. Weitere starke Banden wären dann eindeutig der Oxyd- (oder Hydroxyd-)Molekel zuzuschreiben.

2. Apparatur und Messungen.

Die Messungen konnten wir dank der Zuvorkommenheit des verstorbenen Herrn Prof. M. WEHRLI und der Herren Proff. P. HUBER und E. MIESCHER in der Physikalischen Anstalt der Universität Basel durchführen. Das dort vorhandene Ultrarotspektrometer wurde seinerzeit in der Anstalt selbst gebaut und ist von WEHRLI und FICHTER¹⁾ beschrieben worden. Es besitzt ein Öffnungsverhältnis von 1:6. Wir hatten 2 Prismen von 60° zur Verfügung: ein Quarz-Cornu-Prisma von 60 mm Höhe und 67 mm Kantenlänge und ein Kochsalzprisma von 55 mm Höhe und 67 mm Kantenlänge. Die übrige Optik besteht aus veraluminisierten Glas spiegeln. Als Strahlenquelle diente ein mit 1 A betriebener Nernststift, wobei der Strom mit Hilfe von 2 Eisenwasserstoffwiderständen konstant gehalten wurde. Um die Strahlung zu messen, benützten wir ein Radiomikrometer, welches sich in einem geschlossenen Gefäss befand. (Strahlungseintritt durch ein NaCl-Fenster.) Das

¹⁾ M. WEHRLI und R. FICHTER, *Helv. Phys. Acta* **17**, 189 (1941).

ganze Spektrometer samt Nernststift und Radiomikrometer war noch einmal von einem grossen Kasten aus Aluminium mit Beobachtungsfenster und 2 Bedienungsöffnungen umgeben, damit die Luft des Strahlengangs etwas getrocknet werden konnte und einen möglichst gleichmässigen Feuchtigkeitsgrad aufwies. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug meist ca. 40% (bei Trocknung mit Kalziumchlorid). Wie die nachher beschriebenen Messungen zeigten, konnte mit dieser Massnahme die unkontrollierbare Wasseraufnahme und -Abgabe der Oxydschichten nicht verhindert werden. Der Kasten bewährte sich aber sonst sehr gut, da die thermischen Verhältnisse auf diese Weise sehr ausgeglichen und ziemlich konstant wurden, so dass die „Nullpunktswanderung“ des Radiomikrometers relativ klein war.

Die Oxydschichten durchstrahlten wir 2mal, indem wir die Ultrarotstrahlen an der polierten Oberfläche des Grundmetalls reflektieren liessen. Mit andern Worten, beobachteten wir die von einem anodisch oxydierten Spiegel reflektierte Strahlung. Diese Spiegel bestanden aus Reinstaluminium „Raffinal“ mit mindestens 99,99% Al oder aus der für Spiegel besonders geeigneten Al-Legierung „Reflektal“ mit 0,5% Mg (Rest Reinstal.), und zwar benützten wir ca. 12 mm dicke polierte Plättchen von 5×5 cm. Um bei den Absorptionsmessungen stets einen Vergleich zu haben, wurden die Spiegel mit der zu untersuchenden Oxydschicht alternierend mit einem im Hochvakuum mit Al überzogenen Glasspiegel in den Strahlengang (vor dem Eintrittsspalt) gebracht. Zu diesem Zweck diente ein Schlitten mit 2 Anschlägen. Dieser Schlitten konnte von ausserhalb des Kastens her bedient werden. Die natürliche Oxydschicht auf dem Vergleichsspiegel und den Spiegeln im Apparat wirkte — wie wir feststellten — nicht störend, da ihre Absorption klein ist¹⁾.

Der Nullpunkt wurde periodisch, im allgemeinen nach jeder Messung, kontrolliert.

Die Oxydschichten wurden in 20%iger Schwefelsäure bei 20° mit 1 A/dm² Stromdichte (nach einem bekannten Verfahren) erzeugt.

Als Beispiel einer Messreihe ist in Fig. 1 das ultrarote Absorptionsspektrum einer 4 μ dicken, in Wasser ausgekochten Oxydschicht auf Raffinal dargestellt. Die Art, wie die Messpunkte gezeichnet sind, gibt einen Hinweis auf die angegebenen Spaltbreiten

¹⁾ Die natürliche Oxydschicht ist nicht dicker als ca. 0,1 μ , während eine 4 μ dicke anodische Oxydschicht eine für die Messungen gut brauchbare Absorption zeigte.

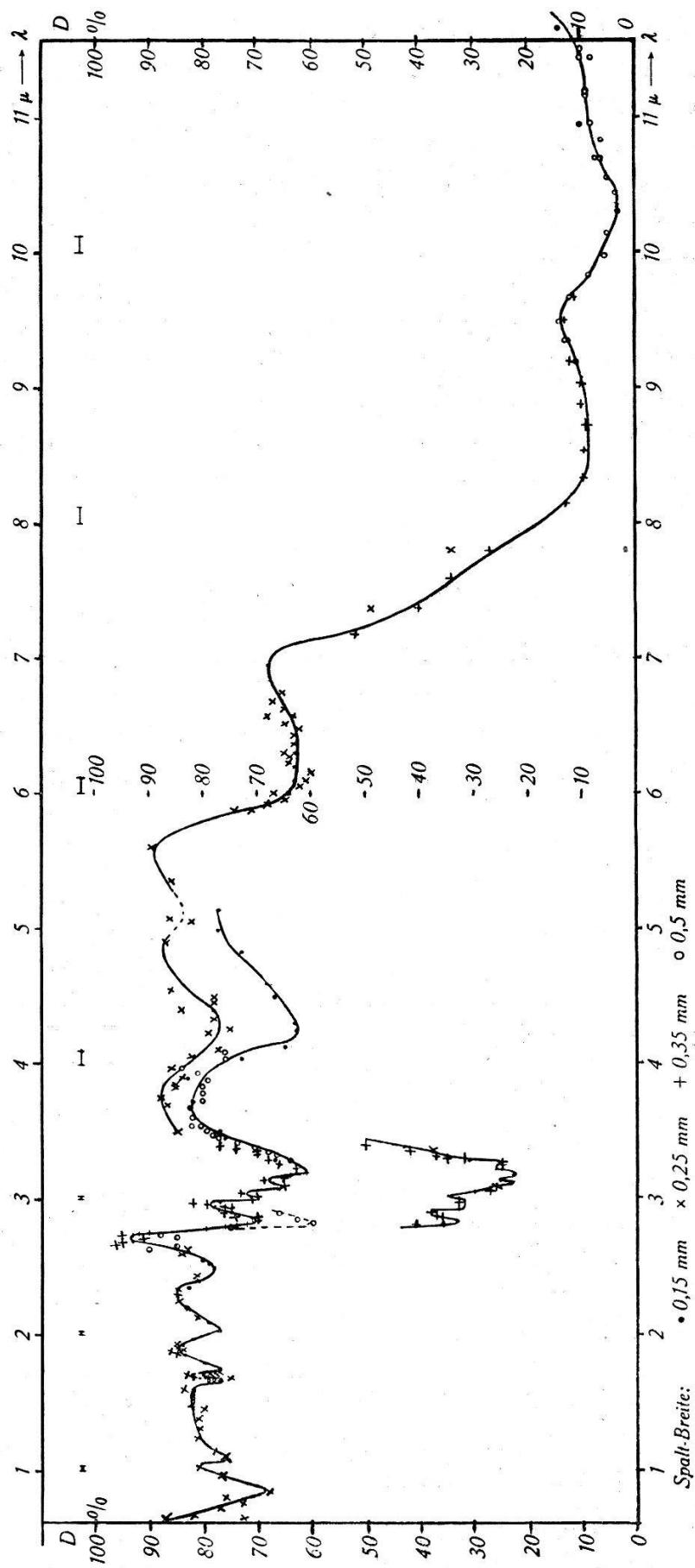


Fig. 1.

Durchlässigkeit D ein r ausgekochten 5μ dicken anodisch hergestellten Oxydschicht auf Raffinal
 (als Funktion der Wellenlänge λ in μ).

in mm. (Siehe Begleittext bei der Figur). Die spektralen Spaltbreiten sind oberhalb der Kurve als horizontale Strecken angegeben.

Man erkennt, dass die Hauptabsorption zwischen ca. 8 und 11 μ vorhanden ist. Ausserdem findet man die bekannten Absorptionsbanden des Wassers bei 3 und 6 μ sofort. Der wechselnde Wassergehalt der Oxydschicht äusserte sich bei der vorliegenden Messung z. B. darin, dass eine Kontrollmessung einige Zeit nach der ersten Messreihe bei der 3 μ -Bande eine stärkere Absorption als ursprünglich ergab (untere Kurve). Entscheidend ist für uns jedoch der Ort der Banden und die Stärke der Absorption spielt erst in zweiter Linie eine Rolle. An der wechselnden Intensität gewisser Banden kann man gerade merken, dass sie vom Wasser in der Oxydschicht herrühren.

3. Ergebnisse und Diskussion.

a) Zusammenstellung.

Folgende Oxydschichten wurden untersucht (siehe Tab. 1):

Tabelle 1.

Grundmetall ¹⁾	Schichtdicke	Nachbehandlung
Raffinal	4 μ	keine
Raffinal	4 μ	in Wasser ausgekocht
Reflektal	4 μ	keine
Reflektal	1 μ	in Wasser ausgekocht

Wir konnten so den Einfluss des Grundmetalls, der Schichtdicke und des Kochens in Wasser feststellen. Die Wellenlängen und Wellenzahlen²⁾ der gefundenen Absorptionsbanden sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die ausserdem angegebenen Zahlen über die Intensität der Banden wurden geschätzt. Die stärksten Banden wurden mit 5 bezeichnet und die schwächsten, meist etwas unsichern mit 0. Der Buchstabe *w* bei der Intensitätszahl bedeutet, dass die Intensität wechselte, je nach dem Zeitpunkt der Messung. Solche Banden können von vornherein mit ziemlich grosser Sicherheit als Wasserbanden identifiziert werden, da ein Wechsel des Wassergehaltes (entsprechend Abschnitt 1) in der Schicht wahrscheinlich ist, und da kaum ein anderer Grund für Intensitätswechsel angegeben werden kann.

¹⁾ Zusammensetzung, resp. Reinheit siehe Abschnitt 2.

²⁾ Reziproke Wellenlänge, wenn diese in cm gemessen wird.

Tabelle 2.

Ultrarotabsorption von Al-Oxyd

Gemessene Absorptionsbanden.

Raff. 4 μ				Raff. ausgekocht 4 μ				Refl. 4 μ				Refl. ausgekocht 1 μ			
Int.	λ μ	n cm^{-1}	Int.	λ μ	n cm^{-1}	Int.	λ μ	Int.	λ μ	n cm^{-1}	Int.	λ μ	n cm^{-1}	Int.	λ μ
2	0,90	11100	3	0,85	11760						0	0,85	11760		
0	1,10	9090	1	1,10	9090										
1	1,35	7410													
1	1,51	6620	1	1,67	5990			1	1,58	6330					
1	1,74	5750	1	1,74	5750			2	1,73	5780					
1	2,03	4930	1	2,03	4930			2	1,95	5130					
			1	2,51	3980				I						
2	2,84	3520	3	2,84	3520			1	2,90-2,97	3370-3450	3w	2,92	3420		
			0	3,00	3330						0	3,00-3,03	3300-3330		
3w	3,11	3215	2	3,11	3215			4	3,11-3,19	3135-3215					
2w	3,19	3135	4	3,18-3,20	3145-3125						0				
0	3,31	3020	0	3,26	3065										
2	4,15	2410	2	4,15	2410			2	4,00	2500					
			0	5,15	1940			1	5,3	1885					
2w	6,35	1575	2	6,25	1600			2	6,35	1575	3	5,05	1980		
5	8,55	1170	5	8,55	1170			5	8,55	1170	4	6,25	1600		
									(8,4-8,7)	(1150-1190)		8,85	1130		
			5	10,45	957			5	10,45	957	4	10,95-11,2	895-910		
				(10,2-10,6)	(945-980)				(10,2-10,6)	(945-980)					

λ = Wellenlänge in μ .

n = Wellenzahl in $\text{cm}^{-1} = 1/\lambda$ (cm).

w = wechselnde Intensität, bei anderer Probe schwach.

I = in diesem Gebiet wurde nicht gemessen.

Die ausgekochte Schicht auf Reflektal zeigt wegen ihrer geringeren Dicke im allgemeinen weniger intensive Banden. Bei der nicht nachbehandelten Schicht auf Reflektal wurde in gewissen Gebieten nicht gemessen. Dies ist in der Tabelle 2 durch einen vertikalen Strich vermerkt.

Einen auffälligen Einfluss des Grundmetalls zeigt die Bande bei 3520 cm^{-1} (Raffinal), resp. bei $3370\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ (Reflektal). Eine Verschiebung zwischen den Banden aller $4\text{ }\mu$ dicken Schichten und der $1\text{ }\mu$ dicken Schicht kann man bei den Banden bei 1170 , resp. 1130 cm^{-1} und bei 960 , resp. 900 cm^{-1} feststellen. (Eine Deutung dieser beiden Verschiebungseffekte ist noch nicht gelungen.)

b) *Vergleich mit bekannten Messungen.*

GWYER und PULLEN¹⁾ haben ähnliche Messungen im Gebiet der $3\text{ }\mu$ -Bande ($1\text{--}4,5\text{ }\mu$) durchgeführt und haben bei verschiedenen behandelten Schichten die in Tabelle 3 angegebenen Absorptionsbanden gefunden. Die Proben waren zuerst nach dem Brytalverfahren elektrolytisch poliert.

Tabelle 3.

Schicht	Absorptionsbande	
	λ in μ	n in cm^{-1}
in NaHSO_4 oxydiert, in Wasser ausgekocht	3,0	3330
„ „ oxydiert, bei 200° 30 Min. geglüht . .	3,0; 3,4	3330; 2940
„ „ oxydiert, in Öl bei 175° , 30 Min. geglüht	3,0; 3,4 ²⁾	3330; 2940
„ „ oxydiert, gefärbt . .	3,0 (verstärkt)	3330
„ „ oxydiert, nicht nachbehandelt . . .	3,0; 3,4 (stärker)	3330; 2940 (stärker)

Das Grundmetall war bei GWYER und PULLEN meist Al von Reinheitsgrad 99,8%.

Gegenüber unseren Messungen zeigt sich eine gewisse Verschiebung, da wir bei 3300 cm^{-1} keine Banden messen konnten, sondern am ehesten die zwischen 3400 und 3500 cm^{-1} gelegenen als Wasserbanden ansprechen möchten (siehe unten), während die Banden bei 3100 bis 3200 cm^{-1} höchstens teilweise auf das Wasser

¹⁾ Metal Industry (London) **56**, 7 und **33** (1940).

²⁾ Weitere schwache Banden zwischen $1,5$ und $2,4\text{ }\mu$ und bei $4,1\text{ }\mu$.

zurückgeführt werden können. Wahrscheinlich war bei GWYER und PULLEN die Dispersion zu klein, so dass alle Banden der Nachbarschaft in eine Absorption zusammenfielen. (Dies wird auch durch die sehr geringe Punktdichte bei den Messungen der genannten Autoren wahrscheinlich gemacht).

Es liegt nahe, die gemessenen Wellenlängen mit dem bekannten *Ultrarotspektrum des Wassers* zu vergleichen. Die hauptsächlichsten Absorptionsbanden des Wassers sind in Tabelle 4 zusammengestellt¹⁾, und zwar finden sich in den ersten 3 Kolonnen die

Tabelle 4.

Absorptionsbanden des Wassers.

Flüssig			Dampf			Deutung
λ (μ)	n (cm^{-1})	Intensität	λ (μ)	n (cm^{-1})	Intensität	
6,1	1640	5	6,266	1596	5 (doppelt)	Deformations- schwingung δ
4,7	2130	3				Assoziation
			3,19	3135	1	2 δ
2,97	3370	5	2,66	3760	4 (doppelt)	Beide Valenz- schwingungen ν_1 und ν_2
1,98	5050	2	1,87	5350	2	$\nu_{1,2} + \delta$
(1,73)	(6220)	0				
1,46	6850	1	1,44	6950	0	
			1,37	7300	2	2 $\nu_{1,2}$
			1,13	8850	1	
0,98	10200	0	0,944	10600	1	

Banden des flüssigen Wassers und in der Kolonne 4, 5 und 6 die Banden des Wasserdampfes. Zur Kolonne 7 „Deutung“ betrachtet man am besten die 3 Normalschwingungen eines Modells der Wassermolekel (siehe Fig. 2). Bei den beiden sogenannten Valenzschwingungen ν_1 und ν_2 bewegen sich die H-Atome mehr oder weniger in Richtung der Bindung, während bei der niederer frequenten Deformationsschwingung δ hauptsächlich der Winkel der Valenzen geändert wird. Wie die Deutung in der Tabelle 4 zeigt, nimmt man periodisch heute an, dass die durch die beiden Valenzschwingungen verursachten Absorptionen in der 3 μ -Bande zusammenfallen.

¹⁾ Siehe z. B. DREISCH, Z. f. Physik, **30**, 200 (1924). SCHÄFER und SCHUBERT, Z. f. Physik, **7**, 297 (1921); TITEICA, Spectres de vibration des molécules polyatomiques; SCHÄFER-MATOSI, Das ultrarote Spektrum; MATOSI, Art. in Ergebn. der exakten Naturwiss., Bd. 1938.

Ein Vergleich der Tabellen 2 und 4 zeigt folgendes:

1. Die Banden zwischen 1575 und 1600 cm^{-1} entsprechen der Wasserbande bei 1596 cm^{-1} (Dampf), bzw. 1640 cm^{-1} (flüssig), worauf auch die teilweise wechselnde Intensität hinweist. Die Frequenz der gemessenen Banden ist etwas geringer als die der Wasserbanden. Bei den ausgekochten Schichten ist die Frequenz etwas höher als bei den nicht ausgekochten.

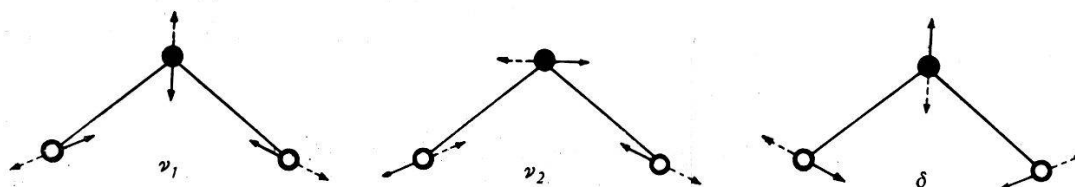


Fig. 2.

Die Normalschwingungen der Wassermolekel.

volle Kreise = O-Atome.

ν_1, ν_2 = Valenzschwingungen.

leere Kreise = H-Atome.

δ = Deformationsschwingung.

Die Pfeile deuten die Schwingungsrichtung an. Die ausgezogenen Pfeile gehören zusammen und ebenso die gepunkteten Pfeile.

2. Der Wasserbande bei 3760 cm^{-1} (Dampf), bzw. 3370 cm^{-1} (flüssig) könnten verschiedene, in der Nähe liegende, gemessene Banden entsprechen und die Deutung ist recht schwierig. Man muss auch die Möglichkeit einer Verdoppelung dieser Bande in Betracht ziehen, denn eine solche Erscheinung ist beispielsweise bei den Alaunen bekannt¹⁾, wobei die eine Bande ungefähr an der Stelle derjenigen des flüssigen Wassers liegt und die andere nach niedrigeren Frequenzen verschoben ist. (Die Ursache hierfür ist noch ungeklärt).²⁾

Betrachtet man die Intensitäten, so fällt es auf, dass bei der Bande bei $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ die beiden ausgekochten Schichten eine stärkere Absorption zeigen als die beiden andern, und es liegt infolgedessen nahe, diese Bande dem Wasser zuzuschreiben. Sie wäre damit etwas höher frequent als die Bande des flüssigen Wassers.

3. Noch schwieriger ist die Zuordnung der Banden zwischen 3100 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} . Möglicherweise entspricht die bei 3125 bis 3135 cm^{-1} der 1. Oberschwingung der Deformationsschwingung (1600 cm^{-1} wie beim flüssigen Wasser. Die höhere Intensität bei den ausgekochten Schichten und die wechselnde Intensität bei

¹⁾ Siehe SCHÄFER-MATOSI, Das ultrarote Spektrum, S. 362 ff.

²⁾ Eine ähnliche Erscheinung zeigte sich teilweise bei den Messungen von GWYER und PULLEN, wie aus der Tabelle 3 hervorgeht.

Raffinal $4\ \mu$ deutet auf jeden Fall auf die Zugehörigkeit zu Wasser. Die nur bei den $4\ \mu$ dicken Schichten erscheinende Bande bei $3215\ \text{cm}^{-1}$ wäre dann dem Oxyd zuzuschreiben, obwohl die Intensität bei Raffinal $4\ \mu$ ebenfalls schwankte. Bei der nicht nachbehandelten Reflektalschicht $4\ \mu$ fallen die beiden Banden zusammen.

Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, dass eine der genannten Banden wie bei den Alaunen (siehe oben) als Verdoppelung der Wasserbande bei $3400\text{--}3500\ \text{cm}^{-1}$ aufzufassen ist.

4. Weiterhin sind die Banden bei $5000\ \text{cm}^{-1}$ mit grosser Wahrscheinlichkeit dem Wasser zuzuordnen. Die entsprechende Bande des flüssigen Wassers liegt bei $5050\ \text{cm}^{-1}$ (Dampf: $5350\ \text{cm}^{-1}$) und wird durch die Kombinationsschwingung der Valenzschwingungen mit der Deformationsschwingung verursacht. Die Frequenz der gemessenen Banden ist — wie bei der Deformationsschwingung — niedriger als die der Wasserbande.

5. Von den weitem Banden kann höchstens noch die lediglich bei Raffinal $4\ \mu$, unbehandelt, gemessene Bande von $7410\ \text{cm}^{-1}$ mit einiger Wahrscheinlichkeit als Wasserbande identifiziert werden. Sie könnte der im Dampf bei $7300\ \text{cm}^{-1}$ ziemlich stark auftretenden 1. Oberschwingung der Valenzschwingungen entsprechen, aber diese Deutung ist unsicher.

An *Korund* wurden einige Messungen im Ultrarot veröffentlicht. In Reflexion sind Maxima bei $11,8$; $13,5$; 23 und $27\ \mu$ gefunden worden¹⁾ und in Absorption solche bei $30,5$; 41 und $51,5\ \mu$ ²⁾. Ausserdem ist ein Ramanspektrum mit folgenden Wellenzahlen bekannt: $931\ \text{cm}^{-1}$ ($10,75\ \mu$) $1191\ \text{cm}^{-1}$ ($8,40\ \mu$), und als sehr unsicher bezeichnet: 536 und $728\ \text{cm}^{-1}$ ³⁾. Das Reflexionsspektrum lässt sich nicht direkt mit unsern Absorptionsmessungen vergleichen und die genannten Absorptionsbanden liegen in einem Bereich, der uns nicht mehr zugänglich war. Beim Ramanspektrum stimmen die beiden ersten Wellenzahlen mit unsern starken Banden bei 950 resp. $1200\ \text{cm}^{-1}$ (siehe Tab. 2) überraschend gut überein, obwohl es sich um Korund handelte. In diesem Kristall sind nämlich die Al_2O_3 -Molekeln in Form von 3seitigen Doppelpyramiden vorhanden⁴⁾, während sie in der Oxydschicht sehr wahrscheinlich eine mehr kettenförmige Gestalt haben.

¹⁾ SCHÄFER-MATOSSI, Das ultrarote Spektrum; COBLENTZ, Investigations V (1908).

²⁾ PARODI, Recherches dans l'infrarouge lointain.

³⁾ HIBBEN, Proc. nat. Acad. U. S. America **18**, 532 (1932).

⁴⁾ Siehe z. B. Handbuch der Physik (GEIGER und SCHEEL), Bd. 24, vgl. Fig. 4.

c) *Modellrechnungen zur Bestimmung der Frequenzen von Al_2O_3 .*

Solche Rechnungen gehen darauf zurück, dass man jede Bindung in der Molekel als Oszillator betrachten kann. Für 2 durch eine Feder (in unserm Fall chemische Bindung) verbundene Massen gibt die bekannte Formel

$$N = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (1)$$

die Kreisfrequenz¹⁾ der Schwingung an. Dabei ist f die Federkonstante und μ die aus den beiden Massen m_1 und m_2 nach folgender Gleichung berechnete „reduzierte Masse“:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (2)$$

Es handelt sich nun darum (da die Atomgewichte, also die schwingenden Massen bekannt sind) einen Wert für die Federkonstante zu haben. Da uns aus der Literatur hierüber nichts bekannt geworden ist, mussten wir gewisse Annahmen machen. Die Federkonstante der Bindung Al—Cl in Al_2Cl_3 beträgt nach HIBBEN²⁾ $4,65 \cdot 10^5 \text{ g/s}^2$ und es ist vernünftig anzunehmen, dass diejenige der Bindung Al—O nicht sehr stark davon abweicht.

Andererseits ist es bekannt, dass die Federkonstante einigermaßen proportional der Dissoziationsenergie ist³⁾. Der Proportionalitätsfaktor schwankt für die verschiedenen Bindungen zwischen etwa $0,08$ und $0,17 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$. Im Mittel kann man

$$0,12 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$$

annehmen.

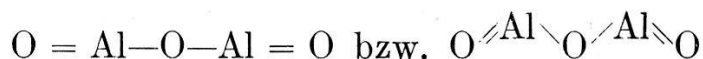
Die Bildungswärme von Al_2O_3 beträgt nach ROTH⁴⁾

$$D = 398 \text{ kcal/Mol}$$

oder umgerechnet:

$$D = 2,75 \cdot 10^{-11} \text{ erg/Molekel.}$$

Wenn wir nun das gewöhnliche Modell der Al_2O_3 -Molekel, nämlich eine gerade oder geknickte Kette



zugrunde legen, haben wir 6 Valenzen und pro Valenz eine Disso-

¹⁾ Frequenz $N = 2 \pi \nu$.

(3)

²⁾ HIBBEN, Proc. nat. Acad. U. S. America **18**, 532 (1932).

³⁾ Siehe z. B. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt (Berlin 1931), S.168.

⁴⁾ Z. f. Elektrochemie **48**, 267 (1942).

ziationsenergie D_v , die gleich dem 6. Teil der angegebenen Bildungswärme pro Molekel ist, also

$$D_v = 4,58 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Valenz.}$$

Unter Annahme des oben angegebenen mittleren Proportionalitätsfaktors berechnen sich hieraus folgende Federkonstanten:

$$f_1 = 3,82 \cdot 10^5 \text{ g/s}^2 \text{ für die einfache Bindung Al—O}$$

$$f_2 = 7,64 \cdot 10^5 \text{ g/s}^2 \text{ für die Doppelbindung Al=O.}$$

Es ist zu beachten, dass die Grössenordnung durchaus mit der oben angegebenen Federkonstante der Al—Cl-Bindung übereinstimmt.

Mit diesen Federkonstanten lassen sich nun für verschiedene Modelle die Schwingungszahlen berechnen. Aus den Formeln gehen im allgemeinen die Quadrate der Kreisfrequenzen unmittelbar hervor, wobei jedoch in den Einheiten nicht das Gramm, sondern die Atomgewichtseinheit vorkommt. Es gilt also für die Umrechnung der aus Gleichung (1) und ähnlichen Gleichungen (siehe unten) hervorgehenden N^2 (Quadrat der Kreisfrequenzen, wenn Massen in Atomgewichtseinheit und Federkonstante in g/s^2 angegeben) in Wellenzahlquadrate n^2 folgende Gleichung

$$N^2 = Cn^2 \quad (4)$$

wobei

$$C = \frac{4\pi^2 c^2}{L} = 5,863 \cdot 10^{-2}$$

c = Lichtgeschwindigkeit. L = LOSCHMIDT'sche Zahl.

1. 2 schwingende Massen, Hantelmodell. Al = O, resp. Al—O. Entsprechend den Gleichungen (1) und (4) findet man:

$$\text{Al—O: } n_{11} = 805 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Al=O: } n_{12} = 1140 \text{ cm}^{-1}$$

(Der Index enthält die Nummer unseres Modells (1) und die laufende Nummer (1 und 2)). Dabei ist zu bemerken, dass eine dem einfachen Al—O-Hantelmodell entsprechende Schwingung bei der Al_2O_3 -Molekel wahrscheinlich nicht vorkommen wird, da der „einfach“ gebundene Sauerstoff zwischen den beiden Al-Atomen liegt. Die Frequenz der Doppelbindung wird jedoch voraussichtlich verhältnismässig unverändert auftreten.

2. 3 schwingende Massen: OAl—O—AlO.

Wir betrachten in diesem Annäherungsmodell 2 die doppelt-gebundenen Sauerstoffatome als starr mit den Al-Atomen mit-schwingend. Die Formeln für die Berechnung der Schwingungen eines solchen symmetrischen, gestreckten 3-Massenmodells lauten in einer geeigneten Formulierung folgendermassen¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} N_{21}^2 &= \frac{f}{m} \\ &\text{(symmetrisch, im Ultrarot nicht zu erwarten)} \\ &\text{analog der Schwingung } \nu_1 \text{ in Fig. 2} \\ N_{22}^2 &= \frac{f}{m} p \\ &\text{(antisymmetrisch, im Ultrarot zu erwarten)} \\ &\text{analog der Schwingung } \nu_2 \text{ in Fig. 2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wobei

m = äussere Masse (Al + O)

M = innere Masse (O)

$$p = \frac{M + 2m}{M}.$$

Die dritte (in den Formeln nicht erwähnte) Schwingung ist die Deformationsschwingung analog der Schwingung δ in Fig. 2, zu deren Berechnung uns die Kenntnis der Deformationskonstante fehlt. In den Formeln (5) setzen wir unser f_1 (Einfachbindung) ein und erhalten mit Hilfe von Gleichung (4):

$$n_{21} = 390 \text{ cm}^{-1} \text{ (bei uns nicht zu erwarten)}$$

$$n_{22} = 978 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Schwingung n_{22} sollte nun eine bedeutend bessere Annäherung an die wirklich auftretende, den Einfachbindungen entsprechende Frequenz sein als die mit Hilfe des Modells 1 berechnete, da nun die *beidseitige* Bindung von O an Al berücksichtigt ist.

3. 5 schwingende Massen in einer Kette.

Die Formeln für die Schwingungen einer geknickten, 5gliedrigen Kette (in welcher Gestalt ja die Al_2O_3 -Molekel nach der gewöhnlichen Anschauung vorliegt) sind in expliziter Form noch nirgends veröffentlicht worden. Für die gestreckte, symmetrische

¹⁾ Siehe z. B. KOHLRAUSCH, Smekal-Raman-Effekt (Berlin 1931) und Ergänzungsband dazu (1938).

Kette sind die Formeln bekannt¹⁾. Wir geben hier die Gleichungen für die beiden einzig für uns in Betracht kommenden, im Ultrarot aktiven Kettenschwingungen. (Die Deformationsschwingungen können wir wiederum aus Mangel an Anhaltspunkten für die Deformationskonstanten nicht berechnen).

$$\begin{aligned} N_{31}^2 + N_{32}^2 &= \frac{f_1}{m_1} \left(1 + 2 \frac{m_1}{m_3} \right) + \frac{f_1}{\mu} \\ N_{31}^2 \cdot N_{32}^2 &= \frac{f_1}{m_1} \cdot \frac{f_2}{m_2} \left(1 + 2 \frac{m_1}{m_3} + 2 \frac{m_2}{m_3} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

wobei

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Die Bezeichnung der Massen und der Federkonstanten der Bindungen, sowie die Form der beiden ultrarot-aktiven Ketten-

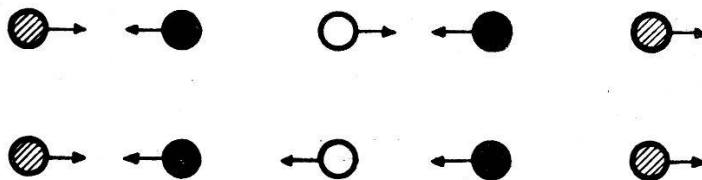
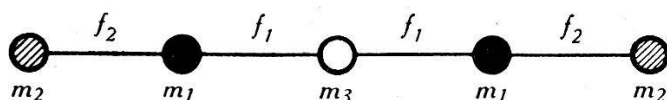


Fig. 3.

Das gestreckte, symmetrische 5-Massen-Modell.

oben: Bezeichnungen, unten: die beiden im Ultrarot aktiven Kettenschwingungen gehen aus der Fig. 3 hervor. In unserm Fall ist also

$$\begin{aligned} m_1 &= 27 \text{ (Al)} \\ \text{und } m_2 &= m_3 = 16 \text{ (O)}. \end{aligned}$$

Für f_1 und f_2 setzen wir wieder unsere bekannten Federkonstanten ein und erhalten unter Berücksichtigung der Gleichung (4)

$$\begin{aligned} n_{31} &= 900 \text{ cm}^{-1} \\ n_{32} &= 1243 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Man kann wiederum die niedrigere Frequenz n_{31} dem beidseitig

¹⁾ KOHLRAUSCH, Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband (Berlin 1938); ENGLER-KOHLRAUSCH, Z. physik. Chemie, Abt. B, **34**, 214 (1936).

einfach gebundenen O-Atom und die höhere Frequenz n_{32} der Doppelbindung zuordnen, aber die Zuordnung verliert immer mehr ihren Sinn, da eben das Zusammenspiel aller 5 Massen die berechneten Frequenzen ergibt.

4. 5 schwingende Massen in einer Doppelpyramide.

Die Atome der Al_2O_3 -Molekel können auch in einer Doppelpyramide mit dreieckigem Querschnitt (siehe Fig. 4) angeordnet sein. So finden sie sich z. B. im Korund und es wäre denkbar, dass auch in der Oxydschicht die Molekeln so aussehen. (Wie schon erwähnt, nimmt man gewöhnlich die Form einer gewinkelten Kette

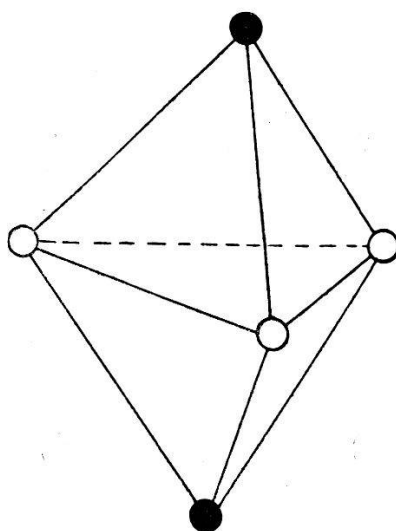


Fig. 4.

Anordnung der Al_2O_3 -Molekel im Korund.

leere Kreise: O-Atome volle Kreise: Al-Atome.

an). Die Schwingungen eines solchen Pyramidenmodells lassen sich nur berechnen, wenn die Deformationskonstanten bekannt sind. Da wir hierüber keine Anhaltspunkte haben, besteht keine Möglichkeit, eine Rechnung durchzuführen. Es ist jedoch einleuchtend, dass auch dieses Modell eine Frequenz, die der Anordnung $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ zugehört, haben muss, während eine Schwingung der Gruppe $\text{Al}=\text{O}$ nicht auftreten wird.

Wir stellen nun die aus den verschiedenen Modellen berechneten Kettenzahlen der nach der bekannten Theorie im Ultrarot zu erwartenden Schwingungen der Molekel Al_2O_3 mit den stärkeren gemessenen Absorptionsbanden zusammen, die nach unsern bisherigen Betrachtungen nicht durch das Wasser (also sehr wahrscheinlich eben durch das Oxyd) verursacht werden (siehe Tab. 5).

Dabei muss man sich klar darüber sein, dass die Bestimmung der Federkonstanten, auf welcher unsere ganze Schwingungsberechnung beruht, sehr unsicher ist.

Tabelle 5.

Zuordnung	Modell 1 (2 Massen)	Modell 2 (3 Massen)	Modell 3 (5 Massen)	Absorptionsbanden
Al—O—Al in Klammern Al—O	(805 cm ⁻¹)	978 cm ⁻¹	900 cm ⁻¹	945 – 980 cm ⁻¹ (resp. 895 – 910 cm ⁻¹)
Al = O	1140	—	1243	1170 cm ⁻¹ (resp. 1130 cm ⁻¹)

Die Übereinstimmung ist trotz der unsichern Grundlagen gar nicht schlecht und sogar für die einfachern Modelle besser als für das 5-Massen-Modell. Man darf daraus einerseits den Schluss ziehen, dass die Deutung dieser beiden, sicher nicht dem Wasser zugehörenden Oxydbanden plausibel gemacht ist, und andererseits scheint aus der Übereinstimmung auch hervorzugehen, dass die Grösse der von uns berechneten Federkonstanten ziemlich gut den wirklichen Verhältnissen entspricht.

d) *Deutung der Ergebnisse, Schlussfolgerungen.*

Im folgenden sei in der Tabelle 6 der Versuch einer Deutung der gemessenen Banden auf Grund und in Vervollständigung der Überlegungen der vorhergehenden Abschnitte gemacht. In der Kolonne 1 finden sich die durchschnittlichen Intensitäten und in den Kolonnen 2 bis 5 die Wellenzahlen der an den 4 verschiedenen Schichten gemessenen Absorptionsmaxima. Dabei sind die Banden der Intensität 0 im allgemeinen weggelassen worden. In der 6. Kolonne ist die Zuordnung zu einer Schwingung und in der 7. Kolonne bei den H₂O-Schwingungen die Wellenzahl der entsprechenden Absorptionsbande des flüssigen Wassers angegeben (siehe Tab. 4). Die 8. Kolonne enthält die berechneten Wellenzahlen der Schwingungen der Al₂O₃-Molekel, und zwar die den beobachteten Wellenzahlen näher liegenden Zahlen (siehe Tab. 5).

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die beiden Valenz- (bzw. Ketten-)Schwingungen der Al₂O₃-Molekel, die erwartungsgemäss im Ultrarot eine Absorption verursachen müssen, konnten wir anhand von Modellrechnungen der Grössenordnung nach bestimmen und damit plausibel machen, dass

Tabelle 6: Deutung.

Inten- sität	Gemessene Banden (siehe Tab. 2)				Versuch einer Deutung	Bekannte Banden des flüss. H_2O cm^{-1}	Berechnete Schwin- gungen von Al_2O_3 cm^{-1}
	Raff. 4. μ cm^{-1}	Raff. 4 μ ausgekoht cm^{-1}	Refl. 4 μ cm^{-1}	Refl. 1 μ ausgekoht cm^{-1}			
5	957 (945—980)	957 (945—980)	957 (945—980)	895—910	Al_2O_3 (Al—O—Al) ν_1		978
5	1170	1170 (1150—1190)	1170 (1150—1190)	1130	Al_2O_3 (Al = O) ν_2		1140
2	1575	1600	1575	1600	H_2O δ : Deformationsschwingung	1640	(~ 2280)
2	2410	2410	2500		Al_2O_3 (2 ν_2 ?)		
2—3	3135	3125—3145	3135—3215	(3135)	H_2O 2 δ	3135 (Dampf)	
2—3	3215	3215			Al_2O_3 ?		
2	3520	3520	3370—3450	3420	H_2O ν : Valenzschwingung	3370	
1		3980	*				
1	4930	4930	5130		H_2O $\nu + \delta$	5050	
1	5750	5750	5780				
1		5990		(5990)			
1	6620		6330				
1	7410		*		H_2O 2 ν ?	7300 (Dampf)	
2	11100	11760	*	(11760)			

*) In diesem Gebiet wurde nicht gemessen.

die von uns bei $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, resp. bei $1130\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ gefundenen Absorptionsbanden tatsächlich dem Aluminium-Oxyd angehören.

2. Weitere Banden bei $2400\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ und bei 3200 cm^{-1} sind sehr wahrscheinlich ebenfalls von Al_2O_3 verursacht. Die Oxydbanden sind u. a. daran kenntlich, dass die Schicht, die nur 1 Mikron dick ist, eine geringere Intensität ergeben muss als die 4 Mikron dicken. Ob es sich um Harmonische der genannten Valenzschwingungen oder um Kombinationsfrequenzen, eventuell mit Deformationsschwingungen handelt, ist nicht bekannt.

3. Die Deformations-(Knick-)Schwingungen der Al_2O_3 -Molekel liegen sicher bei so niedrigen Wellenzahlen, dass sie nicht mehr im Bereich unserer Messungen liegen. Das kann aus der bekannten Erfahrung geschlossen werden, dass die Deformationskonstanten immer kleiner sind als die Federkonstanten der Valenzschwingungen.

4. Die bekannten Banden des Wassers (hauptsächlich des flüssigen) konnten wir in unseren Absorptionsspektren ebenfalls finden. Dies ist zu erwarten, da die Oxydschicht sicher Wasser enthält und da z. B. auch das Kristallwasser in Kristallen die Wasserbanden liefert.

5. Besonders aufschlussreich ist das Auftreten der Bande bei 1600 cm^{-1} , die der Deformationsschwingung des Wassers entspricht. Diese Tatsache zeigt, dass ganze H_2O -Molekeln in der Oxydschicht vorhanden sein müssen (auch in der nicht ausgekochten) und dass das Wasser *nicht* in der Form eines eigentlichen Hydroxyds $\text{AlO}(\text{OH})$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ vorhanden, sondern dem Oxyd nur angelagert ist.

6. Der Wassergehalt der Schicht ist anscheinend veränderlich, je nach Luftfeuchtigkeit. Das äusserte sich bei uns manchmal darin, dass die Intensität der Wasserbanden nicht immer gleich war. Der Unterschied der Absorptionsspektren der ausgekochten und nicht ausgekochten Schichten ist verhältnismässig gering.

7. Die Bande bei 3215 cm^{-1} muss möglicherweise auch dem Wasser zugeschrieben werden. Das würde dann darauf hindeuten, dass verschieden stark gebundene OH-Gruppen in der Schicht vorhanden sind. Eine Parallele ist vielleicht die Verdoppelung der Wasserbanden bei den Alaunen. Wir halten jedoch die Deutung als Oxydbande für wahrscheinlicher.

8. Die Übereinstimmung der vorliegenden Messungen mit bisher bekannten ist gut. Das ultrarote Absorptionsspektrum der Aluminiumoxydschicht ist bisher allerdings erst im Gebiet der Wasser-

bande bei 3400 cm^{-1} untersucht worden¹⁾. Das Ramanspektrum von KORUND zeigt ähnliche (allerdings als unsicher bezeichnete) Frequenzen, wie sie auch hier festgestellt worden sind²⁾. Die von uns erwähnten Valenzschwingungen von Al_2O_3 sollten tatsächlich im Ramanspektrum nicht oder höchstens sehr schwach auftreten. Dazu ist zu bemerken, dass sich wegen der wahrscheinlich andern Anordnung der Atome das Korundspektrum mit dem Spektrum der Oxydschicht nicht direkt vergleichen lässt.

Zum Schluss sei den Herren Proff. HUBER und MIESCHER von der Physikalischen Anstalt der Universität Basel für die Überlassung des Ultrarotspektrometers der herzlichste Dank ausgesprochen. Ebenso danke ich Herrn Dr. SCHÖNMANN (Davos) für seine anfängliche Mitarbeit in Basel und besonders auch der Aluminiumindustrie A.G. für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

Neuhausen

Forschungsinstitut der Aluminium-
Industrie A.G. (Chippis).

¹⁾ GWYER & PULLEN, Metal Industry (London) **56**, 7 und 33 (1940).

²⁾ HIBBEN, Proc. nat. Acad. U. S. America, **18**, 532 (1932).