

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007



Protokoll zum Vortrag

# Oberflächenvergütung

von

Jürgen Baur

## Gliederung

- 1 Einleitung
- 2 Vorbehandlung der Oberfläche
  - V 1 Glänzen von Aluminium*
- 3 Chemische Metallabscheidung
  - 3.1 Metallabscheidung durch Ladungsaustausch - Tauchabscheidung
    - V 2 Zinkatbeize*
  - 3.2 Metallabscheidung einmal anders - durch Bildung von Lokalelementen
    - V 3a Abscheidung von Zink auf Kupfer*
    - V 3b Messingbildung*
- 4 Elektrolytische Metallabscheidung - Galvanostegie
  - V 4 Galvanisches Glanzvernickeln*
- 5 Interferenzfarben
  - V 5 Lüstersudfärbung*
- 6 Elektrolytische Oberflächenumwandlung
  - V 6a Eloxal-Verfahren*
  - V 6b Färben der Oxidschicht*
- 7 Metallabscheidung auf Nichtleitern
  - V 7 Silberspiegel*
- 8 R- und S-Sätze der verwendeten Chemikalien
- 9 Literaturverzeichnis

## 1 Einleitung

In diesem Vortrag soll es um die Behandlung von Oberflächen gehen. Unter Oberflächenbehandlung wird die "Gesamtheit der Verfahren, mit denen Oberflächeneigenschaften gezielt an spezif. Aufgaben angepaßt werden", verstanden. <sup>1</sup>

Um diese Vielfalt einzugrenzen, behandelt dieser Vortrag ausgewählte Aspekte der Oberflächenvergütung. Dabei möchte ich anhand von Beispielen nur diejenigen Möglichkeiten und Verfahren vorstellen, bei denen vor allem dekorative oder korrosionsschützende Schichten auf Metalloberflächen entstehen. Dabei werden auch vorbereitende Maßnahmen berücksichtigt. Eine Ausnahme bildet lediglich Versuch 7, der beispielhaft einen Ausblick darauf geben soll, wie auch auf Nichtleiter (z.B. Glas, Kunststoffe) festhaftende metallische Überzüge aufgebracht werden können. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, spezifische Vorteile unterschiedlicher Werkstoffe zu kombinieren.

## 2 Vorbehandlung der Oberfläche

Bevor mit der eigentlichen Vergütung begonnen werden kann, muß in den meisten Fällen eine Oberflächenvorbehandlung stattfinden, um Unebenheiten, Poren, Grate und Riefen zu beseitigen. Das endgültige Aussehen eines Werkstückes hängt maßgeblich von der Oberflächenvorbehandlung ab.

Die mechanischen Vorbehandlungsmethoden, wie Schleifen, Bürsten und Polieren, sind kostenaufwendig und durch die entstehenden Stäube gesundheitlich bedenklich. Trotzdem sind sie in vielen Fällen unverzichtbar.

Eine Oberfläche glänzt umso mehr, je weniger diffuse Reflexion auftritt (Siehe Folie 1). Spiegelnde Oberflächen stellen den Idealfall dar, es tritt quasi nur direkte Reflexion auf.

Ein bequemes Verfahren zum Glänzen von Metallen ist das chemische Glänzen. Anwendung findet es beim

- Glänzen mechanisch schwer polierbare Metalle (Aluminium und Chromnickelstähle) oder beim
- Glänzen stark profilierter oder großflächiger Teile, sowie von Hohlkörpern (Schmuck, chemische Apparate, Innenseiten von Röhren).

---

<sup>1</sup> Definition Oberflächenbehandlung nach Brockhaus.

## Versuch 1 Glänzen von Aluminium <sup>2</sup>

### Geräte

Bunsenbrenner, Dreifuß, Drahtnetz, Becherglas (250 ml), Becherglas (1000 ml), Aluminiumblech, Zange, Pinsel, Krokodilklemme, Klammer nach Kaufmann, Plattenstativ, Thermometer, 2 Schraubklammern, 3 Doppelmuffen, Abzug

### Chemikalien

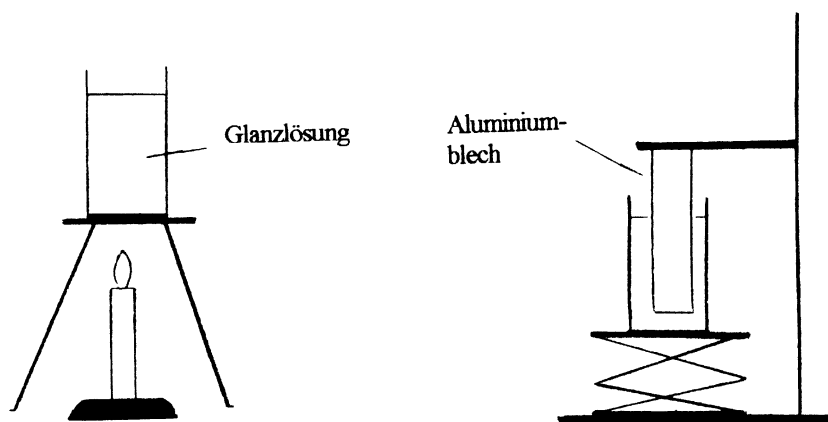
200 ml Glanzlösung für Aluminium (Mischung aus: Phosphorsäure, konz. 160ml/l; Schwefelsäure, konz. 30 ml/l; Salpetersäure, konz. 10 ml/l), 700 ml Wasser

### Durchführung

Abzug!

Die Glanzlösung erhitzt man im 250 ml Becherglas auf 85-120 °C. Man taucht das Aluminiumblech für etwa 15-60 s in die Glanzlösung. Nach der Expositionszeit nimmt man es mit Hilfe einer Zange heraus, läßt abtropfen und spült im Wasserbad unter Zuhilfenahme des Pinsels ab.

### Skizze



### Beobachtung

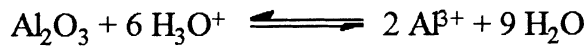
Es entwickeln sich nitrose Gase. Das Aluminiumblech ist von einer weißen Schicht kleiner Blasen umgeben. Nach dem Abspülen mit Wasser glänzt das Aluminiumblech stark.

### Versuchsauswertung

Voraussetzung für das erfolgreiche chemische Glänzen ist der bevorzugte Abbau der Spitzen des Oberflächenprofils und die gebremste Reaktion in den Tälern. Eine einheitliche Theorie über den Reaktionsprozeß existiert nicht, da die Zusammensetzung der Glanzlösungen für jedes Metall unterschiedlich ist.

<sup>2</sup> A. Strauch (Hg.), Galvanotechnisches Fachwissen, Leipzig <sup>3</sup> 1990, 201 ff.

Man kann sich den Vorgang des chemisches Glänzens wie folgt vorstellen:  
Zuerst wird die Aluminiumoxidschicht auf dem Aluminium in einer Säure-Base-Reaktion entfernt



Danach findet ein oxidativer Angriff auf das Aluminium statt (Siehe Folie 3). Die in den Tälern entstehenden Aluminiumionen sind in ihrer Diffusion stark eingeschränkt und reichern sich demzufolge dort an. Diese Ionen bilden eine Schutzschicht für das darunterliegende Material. An den Spitzen dagegen können die Aluminiumionen in nahezu alle Richtungen wegdiffundieren, so daß die Spitzen ungeschützt bleiben und abgetragen werden. Insgesamt findet also eine Einebnung statt.

### 3 Chemische Metallabscheidung

#### 3.1 Metallabscheidung durch Ladungsaustausch (Tauchabscheidung) <sup>3</sup>

Eine Abscheidung durch Ladungsaustausch kann nur dann erfolgen, wenn das zu beschichtende Metall unedler ist als das abzuscheidende. Dabei muß das abzuscheidende Metall in einem geeigneten Elektrolyten als Ion vorliegen (Siehe Folie 4).

Die Tauchabscheidung wird zum Beispiel als Vorbereitung bei der Galvanisierung von Aluminium technisch genutzt.

Auf Aluminium bildet sich eine Oxidschicht, die die Haftung zwischen Aluminium und dem abzuscheidenden Metall beeinträchtigt. Man löst das Problem technisch dadurch, daß man das Aluminium vor dem Galvanisieren verzinkt und erst danach galvanisiert.

### *Versuch 2 Zinkatbeize*

#### Geräte

Hebebühne, Becherglas (100 ml), Plattenstativ, geglänztes Aluminiumblech, Klammer nach Kaufmann, Doppelmuffe

#### Chemikalien

Natriumhydroxid, dest. Wasser, Zinkoxid

---

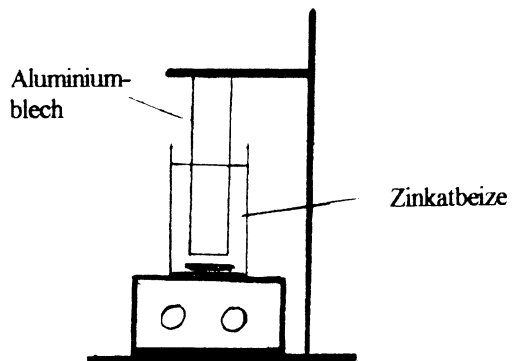
<sup>3</sup> Vgl. Lehrbuchreihe Galvanotechnik: Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Lenze Verlag, <sup>2</sup> 1975, 328 ff.

Für die Herstellung von 100 ml Zinkatbeize löst man 60 g NaOH in etwa 80 ml Wasser. Daraufhin löst man darin 10 g ZnO in der Hitze, bis eine klare Lösung entstanden ist.

#### Durchführung

Das geblänzte Aluminiumblech stellt man für etwa zwei Minuten in die Zinkatbeize. Danach spült man das Blech mit klarem Wasser.

#### Skizze

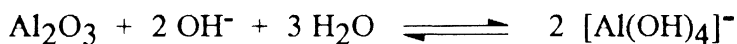


#### Beobachtung

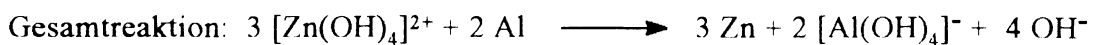
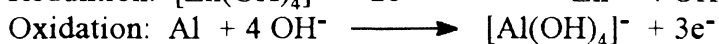
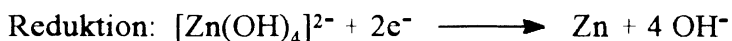
Auf dem Aluminiumblech scheidet sich eine festhaftende, homogene, matt-graue Zinkschicht ab.

#### Versuchsauswertung

Das auf der Aluminiumoberfläche haftende Aluminiumoxid reagiert mit Hydroxid-Ionen zum Tetrahydroxyaluminat-Ion:



Der Zinküberzug auf der Aluminiumoberfläche entsteht durch folgende Reaktionen:



Sobald das Aluminiumblech lückenlos mit Zink überzogen ist, kann Aluminium keine Elektronen mehr abgeben. Die Zinkabscheidung hört auf.

Die Konzentration der freien Zinkionen ist durch die Bildung des Tetrahydroxozinkat-Komplexes in stark alkalischer Lösung erheblich erniedrigt:



Dadurch wird das Potential  $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$  negativer. In basischer Lösung mit der Aktivität  $a_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol/l}$  beträgt das Normalpotential  $E^\circ_{\text{Zn}/4\text{OH}^-/[Zn(\text{OH})_4]^{2-}} = -1,215 \text{ V}$ .

Das gleiche gilt für Aluminium. In basischer Lösung mit  $a_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol/l}$  beträgt das Normalpotential  $E^\circ_{\text{Al}/4\text{OH}^-/[Al(\text{OH})_4]^-} = -2,33 \text{ V}$ .<sup>4</sup>

### 3.2 Chemische Abscheidung einmal anders - durch Bildung von Lokalelementen

#### *Versuch 3 a Abscheidung von Zink auf Kupfer*<sup>5</sup>

##### Geräte

250 ml Becherglas (hoch), Magnetrührer, Rührfisch (4 cm), Hebebühne, Klammer nach Kaufmann, 2 Schraubklammern, Plattenstativ, Krokodilklemme, Thermometer, poliertes Kupferblech, Zange, 3 Doppelmuffen

##### Chemikalien

Natriumhydroxid, Zinkstaub, dest. Wasser

##### Durchführung

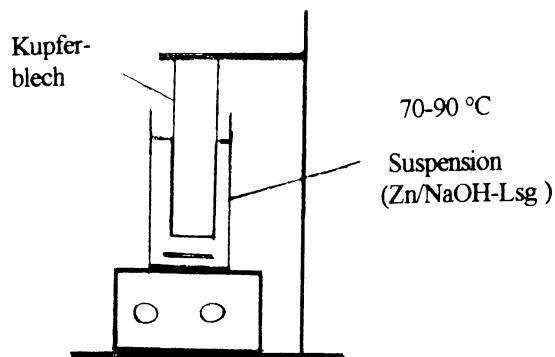
Man löst etwa 90 g NaOH in 130 ml dest. Wasser und gibt 5-10 g Zinkstaub zu. Daraufhin erhitzt man unter Rühren auf dem Magnetrührer auf 75 °C. Sobald die Temperatur erreicht ist, taucht man das Kupferblech aufrecht in die Suspension. Der Magnetrührer ist so einzustellen, daß der Zinkstaub in der Suspension gut verwirbelt wird. Nach etwa zwei Minuten nimmt man das Blech heraus, spült es mit klarem Wasser ab und entfernt eventuelle nichthaftende Reste mit einem Tuch.

---

<sup>4</sup> Holleman/Wiberg (Hgg.), Lehrbuch der Anorganischen Chemie, New York 1985. Die Normalpot. für  $a(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/l}$  betragen:  $E^\circ_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = -1,68 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$ .

<sup>5</sup> Vgl. Bukatsch/Glückner (Hgg.), Experimentelle Schulchemie, Anorganische Chemie, Metalle 3, Köln 1977, 138.

## Skizze



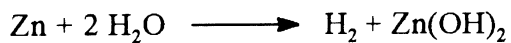
### Beobachtung

Am Zinkstaub entwickeln sich Gasbläschen. Das Kupferblech ist mit einer glänzenden Zinkschicht überzogen.

### Versuchsauswertung

Zink wird unter Wasserstoffentwicklung in stark alkalischer Lösung oxidiert und löst sich in Form komplexer Hydroxozinkat-Ionen.

### Reaktionsgleichungen:



Durch das Erhitzen wird das Gleichgewicht auf die linke Seite der Gleichung verschoben. Die nach dem Gleichgewicht



entstehenden Zinkionen werden am Kupferblech reduziert. Die dafür notwendigen Elektronen werden dadurch bereitgestellt, daß Zinkstaub, der direkten Kontakt mit dem Kupferblech hat, oxidiert wird und seine Elektronen dem Kupfer zur Verfügung stellt (Siehe Folie 6).



## ***Versuch 3 b Messingbildung***

### **Geräte**

Plattenstativ, Bunsenbrenner, Schraubklammer, Doppelmuffe, Zange, nach V 3a  
verzinktes Kupferblech

### **Durchführung**

Mit einer geeigneten Zange hält man verzinkte Kupferblech über eine rauschende Bunsenbrennerflamme. Man erhitzt vorsichtig beide Seiten, bis die typische Messingfarbe zum Vorschein kommt.

### **Beobachtung**

Die typische Messingfarbe entsteht dort, wo sich vorher der Zinküberzug befand.

### **Versuchsauswertung**

Zink diffundiert in das Kupferkristallgitter. An der Kupferoberfläche bildet sich Messing.

## 4 Elektrolytische Metallabscheidung (Galvanostegie)

Die galvanische Metallabscheidung beruht auf elektrochemischen Vorgängen, die durch den Einsatz von Gleichstrom in gleichbleibender Richtung verlaufen. Während der Elektrolyse erfolgen an den Grenzflächen Elektrolyt/Elektroden chemische Umsetzungen, die entweder Elektronen verbrauchen (Reduktion) oder Elektronen liefern (Oxidation).

Da das Vernickeln im Umfang und in der Bedeutung mit an der Spitze der galvanischen Verfahren steht, soll das galvanische Glanzvernickeln als Beispiel für die Metallabscheidung mit äußerer Stromquelle stehen. Das Glanzvernickeln findet sein größtes Anwendungsgebiet im dekorativen Korrosionsschutz (Fahrzeugteile, Haushaltsgeräte, Armaturen). Die zu vernickelnden Gegenstände bestehen meist aus Stahl, Kupfer oder Messing. Die Schichtdicken der Nickelüberzüge liegen zwischen 5 und 40  $\mu\text{m}$ .

### Anmerkungen

- Elektrolytisch abgeschiedene Metallüberzüge sind oft härter als schmelzmetallurgisch hergestellte (Siehe Folie 8). Mit zunehmender Anzahl von Störstellen steigt auch die Härte. Bei niedrig schmelzenden Metallen (Pb, Zn, Sn) ist der Unterschied geringer, da diese Metalle schon bei Raumtemperatur zu Kristallerholung oder sogar zu Rekristallisation neigen, wodurch die Anzahl der Störstellen abnimmt <sup>6</sup>

- Nach der Feinstkorntheorie glänzen galvanisch abgeschiedene Metallschichten nur dann, wenn die entstehenden Kristallite kleiner als  $0,3 \mu\text{m}^2$  sind. In dieser Hinsicht wirken Glanzbildner. Der Glanz beim galvanischen Glanzvernickeln kommt vereinfacht dadurch zustande, daß der eingesetzte Glanzbildner - Butindiol und durch Reduktion des Butindiols entstandene Produkte - an der Kathode eine Adsorptionsschicht bildet, die die Nickelabscheidung erschwert. Das Ergebnis sind kleine Kristallite. <sup>7</sup>

---

<sup>6</sup> Vgl. A. Strauch, Galvanotechnisches Fachwissen, a.a.O., S. 102 f.

<sup>7</sup> Zu weiteren Effekten siehe Praktische Galvanotechnik, a.a.O., 141 ff.

## Versuch 4 Galvanisches Glanzvernickeln <sup>8</sup>

### Geräte

Gleichspannungsquelle, Gleitwiderstand (4,2 A; 33  $\Omega$ ), 2 Demonstrationsvielfachinstrumente, Nickelblech, englischer Penny (poliert und entfettet), 2 Krokodilklemmen, Hebebühne, 6 Strippen, Magnetrührer, Rührfisch, Becherglas (400 ml), Plattenstativ, 3 Doppelmuffen, 2 Schraubklammern, Kühlerklammer

### Chemikalien

Nickelelektrolyt <sup>9</sup>

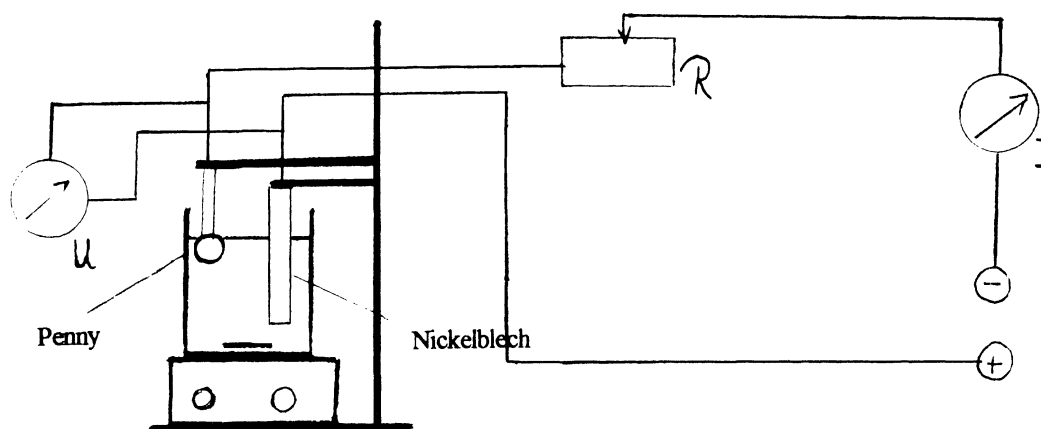
Der Nickelelektrolyt wird wie folgt bereitet:

In 200 ml etwa 60 °C warmem Wasser werden nacheinander und stets nach vollständiger Auflösung folgende Chemikalien gelöst: 56 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 9g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 7,4 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 100 mg 2-Butin-1,4-diol, 50 mg Na-n-Dodecylsulfat

### Durchführung

Die Elektrolyttemperatur beträgt 30 - 40 °C. Zu Beginn der Elektrolyse regelt man die Spannung solange hoch, bis eine Gasentwicklung eintritt, danach nimmt man die Spannung so weit zurück, daß die Gasentwicklung gerade wieder aufhört. Nach etwa 3 Minuten hat sich eine glänzende Nickelschicht auf dem Penny abgeschieden.

### Schaltskizze / Versuchsaufbau



<sup>8</sup> Vgl. E. Gerstner, Skriptum zum Anorganisch-Chemischen Praktikum, Marburg <sup>3</sup> 1989, 101 ff.

<sup>9</sup> Der Ansatz der meisten Nickelsulfat-Elektrolyte erfolgt nach einem Vorschlag des Amerikaners O.P. Watts (1916), daher auch Watts'sche Elektrolyte.

Beobachtung  
Gasblasenentwicklung, Nickelabscheidung

Versuchsauswertung

Das Nickelblech, welches als Anode geschaltet ist, verbraucht sich infolge anodischer Oxidation (Siehe Folie 8):



An der Kathode findet die Rückreaktion statt. Daß nicht Wasserstoff, sondern Ni mit einem Standardpotential von  $E^{\circ}_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = -0,25 \text{ V}$  entladen wird, liegt an der Überspannung des Wasserstoffs am betreffenden Kathodenmaterial. Ist die angelegte Spannung zu hoch, werden dennoch Protonen zu Wasserstoff reduziert. Die dann auftretende Blasenbildung stört den Aufbau der Nickelschicht.

## 5 Interferenzfarben

Durch Aufbringen dünner Schichten kann man auf Metalloberflächen Interferenzfarben erzeugen. Den gleichen Effekt kann man auch bei den sogenannten Anlauf-farben beobachten.

Die Interferenzfarben kommen folgendermaßen zustande (Siehe Folie 10):

Ein Lichtstrahl fällt auf die aufgebraute Schicht, wird an der Oberfläche zum Teil direkt reflektiert, ein Teil des Lichts wird jedoch zunächst gebrochen, dann an der Metalloberfläche reflektiert und schließlich wieder gebrochen. Die beiden Strahlengänge legen unterschiedlich lange Wegstrecken zurück. Dieser Wegunterschied wird als Gangunterschied bezeichnet, er ist umso größer, je dicker die Schicht ist. Bei den beiden Strahlen kommt es zu Interferenz. Ist die Schicht "dünn", wird nur Licht kurzer Wellenlänge (blaues Licht) ausgelöscht, das Restspektrum erscheint dann rot-violett. Bei einer "dicken" Schicht kommt es zur Auslöschung längerwelligen Lichtes (rotes Licht), die Schicht erscheint blau.

## Versuch 5 Lüstersudfärbung <sup>10</sup>

Lüster kommt von *lustr*o (ital.) = Glanz, Sud = heiße Lösung

Mit dem Lüstersud können alle Metalle eingefärbt werden. Eine auf diese Weise erzeugte Goldfärbung auf Messing ist als falsches oder französisches Vergolden bekannt.

### Geräte

2 Bechergläser (250 ml, hohe Form), poliertes Messingblech, Plattenstativ, Klammer nach Kaufmann, Hebebühne, 2 Doppelmuffen, Krokodilklemme, Schraubklammer, Thermometer, Wasserbad oder Bunsenbrenner mit Dreifuß und Netz

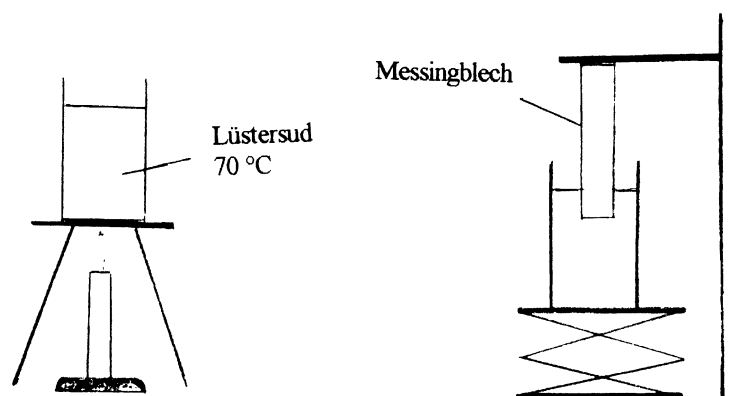
### Chemikalien

Natriumthiosulfat, Bleiacetat, dest. Wasser

### Durchführung

Im einem 250 ml Becherglas löst man 30 g Natriumthiosulfat in 120 ml dest. Wasser. In einem zweiten 250 ml Becherglas löst man 10 g Blei(II)acetat in warmem dest. Wasser auf. Danach gibt man die Bleiacetatlösung zur Natriumthiosulfatlösung und erhitzt die Lösung entweder im Wasserbad, oder über dem Bunsenbrenner auf 75 °C. Sobald sich die Lösung grau bis dunkelgrau färbt, ist der Lüstersud gebrauchsfertig. Man befestigt das Messingblech so, daß die Unterkante des Messingblechs gerade in den Lüstersud taucht. Durch Drehen an der Hebebühne fährt man den Flüssigkeitsspiegel in 10 Sekundenabständen jeweils 2 cm hoch. Abhängig von der Tauchzeit entstehen unterschiedlich dicke Schichten von Bleisulfid und damit verschiedene Farben. Zuerst entsteht ein Goldton, nach 15 s wird die Farbe hellrot, dann violett, nach 25 s ist die Farbe tiefblau, nach 30 s hellstahlblau, nach 60 s färbt sich das Messingblech grau.

### Skizze



<sup>10</sup> Versuchsvorschrift in: Praktische Galvanotechnik ..., a.a.O., 408 f.

## Beobachtung

Es treten die in der Durchführung beschriebenen Farbtöne auf.

## Versuchsauswertung (Siehe Folie 9)

Bleitionen reagieren mit Thiosulfationen zu schwerlöslichen Bleithiosulfat:



Im Überschuß von Thiosulfat und unter Einwirkung von Wärme findet folgende Reaktion statt:



Durch das entstehende Bleisulfid kommt die Graufärbung der Lösung zustande. Hält man z.B. ein Messingblech in diese Lösung, so bildet sich ein Bleisulfidüberzug auf der Metalloberfläche.

Mit farblosem Zaponlack läßt sich der Überzug schützen.

## 6 Elektrolytische Oberflächenumwandlung <sup>11</sup>

Aluminium als sehr reaktionsfähiges Metall bildet schon mit Luftsauerstoff rasch eine sehr dünne ( $10^{-3}$  mm), festhaftende Aluminiumoxidschicht aus. Diese bildet sich zwar bei mechanischer Beschädigung sofort wieder aus, genügt aber dennoch nicht praktischen Anforderungen. Besonders notwendig war eine Oberflächenbehandlung bei schwermetallhaltigen Aluminiumlegierungen, die zum korrodieren neigen. Ziel war es also, nach einem Verfahren zu suchen, mit dem sich dickere Oxidschichten auf Aluminium erzeugen lassen.

Mit dem Eloxal-Verfahren <sup>12</sup>, abgeleitet von elektrolytischer Oxidation von Aluminium, lassen sich dekorative, oxidische Schutzschichten, die weitgehend inert gegen Säuren und Laugen und zudem elektrisch nichtleitend sind, bis zu 0,045 mm Schichtdicke erzeugen. Dabei wird das Werkstück aus Aluminium anodisch an seiner Oberfläche in Aluminiumoxid umgewandelt, was sich bei fortwährender Oxidation zum Metallinneren hin fortsetzt. Da das Aluminiumoxid ein größeres Volumen hat als das ursprüngliche Aluminium, kommt es zunächst zu einer Volumenausdehnung. Bei den Oxidationsverfahren zum Beispiel auf Schwefelsäurebasis, wirkt der Elektrolyt rücklösend auf die Aluminiumoxidschicht ein. Das Schichtwachstum nimmt so lange zu, bis sich bei einer bestimmten Expositionszeit ein Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und Schichtauflösung einstellt. Danach wächst die Oxidschicht, ohne an Stärke zuzunehmen weiter, in Richtung Werkstoffkern.

<sup>11</sup> Neben den elektrolytischen Verfahren gibt es auch chemische Verfahren für das Oxidieren von Aluminium. Siehe z.B. Galvanotechnisches Fachwissen ..., a.a.O., 339 f.

<sup>12</sup> Geschütztes Markenwort der VAW (Vereinigte Aluminiumwerke AG)

## Versuch 6 a Oxidieren nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren

### Geräte

Kristallisierschale, Becherglas (600ml), Magnetrührer, Rührfisch, Klammer nach Kaufmann, Thermometer, Plattenstativ, 2 Schraubklammern, 3 Doppelmuffen, 2 Aluminiumbleche (davon ein geglanztes), 2 Krokodilklemmen, geregelte Gleichstromquelle mit integrierten Meßinstrumenten, 2 Strippen, Becherglas (1000 ml)

### Chemikalien

Schwefelsäureelektrolyt, (Eis)

### Herstellung des Elektrolyten

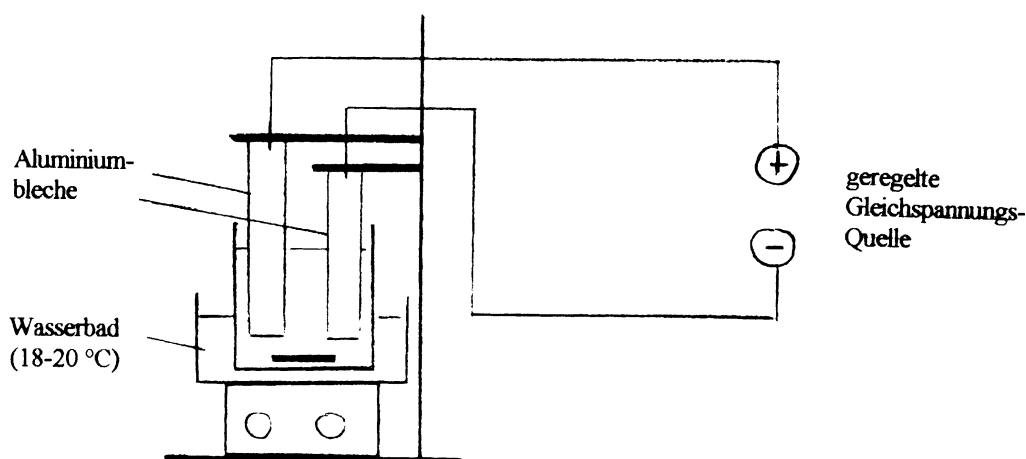
In ein 1000 ml Becherglas füllt man 350 ml dest. Wasser. Man gibt vorsichtig und in Abständen 76 ml konz. Schwefelsäure zu. Danach werden 12,5 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit dest. Wasser auf 500 ml aufgefüllt.

### Durchführung (Siehe Folie 11)

Um eine glänzende, eloxierte Oberfläche zu erhalten, muß das Aluminiumblech vorher geglänzt werden.

Die Temperatur des Elektrolyten soll 18-20 °C betragen, daher muß in einem geeigneten Wasserbad gekühlt werden. Mit Hilfe von Magnetrührer und Rührfisch wird der Elektrolyt bewegt. Als Anode fungiert das geglanzte Aluminiumblech, während als Kathode ein gereinigtes Aluminiumblech genügt. Das Oberflächenverhältnis zwischen Anode und Kathode soll 1/1 sein. Man elektrolysiert etwa 20 Minuten bei einer Spannung von 10-15 V und einer Stromdichte von 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Nach der Elektrolyse spült man gründlich mit dest. Wasser.

### Versuchsaufbau/Schaltskizze



### Beobachtung

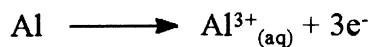
An An- und Kathode ist Gasentwicklung festzustellen. Auf Reinaluminium, den schwermetallfreien und siliciumarmen Aluminiumlegierungen bilden sich beim GS-Verfahren klare, farblose Oxidschichten aus.

### Versuchsauswertung

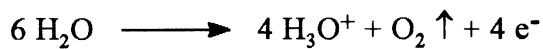
An der Anode bildet sich die Aluminumoxidschicht nach folgender Bruttogleichung:



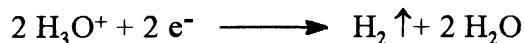
Dabei ist unklar, ob in der Schichtbildungsreaktion primär hydratisierte Metallkationen gebildet werden



oder ob Aluminium mit anodisch gebildetem Sauerstoff direkt reagiert: <sup>13</sup>



An der Kathode werden Oxoniumionen nach folgender Gleichung entladen:



Zur Theorie der Ausbildung der Oxidschicht gibt es unterschiedliche Aussagen. <sup>14</sup> Nach Rummel bildet sich nach Anlegen der Spannung eine homogene dichte Oxidschicht. Diese wird durch die ansteigende Spannung durchschlagen, wodurch sich unter der ersten eine zweite Schicht bildet, usw. Mit wachsender Schichtdicke entstehen Kanäle, durch die der Kontakt des Elektrolyten mit dem Grundwerkstoff ermöglicht wird.

<sup>13</sup> Vgl. Hamann/Vielstich (Hgg.) Elektrochemie II, Weinheim 1981, 297

<sup>14</sup> Vgl. Praktische Galvanotechnik ..., a.a.O., 375

## ***Versuch 6 b Taucheinfärbung der Aluminiumoxidschicht***

### **Geräte**

Becherglas (400 ml), frisch eloxiertes Aluminiumblech, Magnetrührer mit regelbarem Thermometer, Klammer nach Kaufmann, Schraubklammer Plattenstativ, 2 Doppelmuffen

### **Chemikalien**

Eisen(III)-ammonium-oxalat, dest. Wasser

### **Durchführung**

Man löst etwa 45 g  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 250 ml warmen Wasser. Man erhitzt die Lösung auf 80 °C und taucht das absolut saubere, frisch eloxierte und gut gespülte Aluminiumblech für etwa 15 s ein.

### **Beobachtung**

Dort wo das Aluminium eloxiert wurde, ist die Schicht goldfarben.

### **Versuchsauswertung**

Die goldfarbene Schicht kommt dadurch zustande, daß die löslichen Farbpigmente der Färbelösung in der saugfähigen Oxidschicht adsorbiert werden.<sup>15</sup> (Siehe Folie 12). Es bildet sich ein gemischtes Eisen(III)-Aluminium-oxid.

### **Anmerkung**

Dieses Färbeverfahren wird in großem Maß in der Schmuckwarenindustrie, für Haushaltsgegenstände, für Fenstereinfassungen, Beschläge usw. eingesetzt. Speziell die Goldfärbung hat sich in der Innen- und Außenarchitektur bewährt.

Um einen langfristigen Schutz zu gewährleisten, muß die Oxidschicht nach dem nach dem Färben nachverdichtet werden. Die am meisten angewandte Verdichtung besteht in der Behandlung der oxidierten Teile in siedendem, entionsiertem Wasser. Das Verdichten ist mit einer Quellung, Kristallwasseraufnahme und Gitterumwandlung verbunden und führt zu einer Schließung der Poren, so daß die Oberfläche nachher glasartig glatt und grifffest ist (Siehe Folie 12).

---

<sup>15</sup> Man nennt dieses Verfahren deshalb Adsorptionsfärbung.

## 7 Metallabscheidung auf Nichtleitern

Für die Galvanisierung eines Nichtleiters, ist das Erzeugen einer leitfähigen Schicht, die anschließend galvanisch verstärkt werden kann, Voraussetzung.

Naßchemisch kann eine leitfähige Schicht durch die sogenannte Reduktionsabscheidung erzeugt werden. Dabei werden die abzuscheidenden Metallionen durch eine chemische Verbindung (Reduktionsmittel) reduziert. Auf diese Weise werden technisch nach geeigneter Vorbehandlung des Werkstücks vor allem Kupfer und Nickel, aber auch Silber abgeschieden. Im letzten Fall spricht man von der chemischen Verspiegelung, die im Prinzip von dem Engländer Michael Drayton 1843 erfunden wurde. Er ließ sich als erster ein Patent über die Silberbeschichtung von Glas ausstellen. Dadurch angeregt beschäftigte sich Justus von Liebig intensiv mit dem Phänomen des Silberspiegels und veröffentlichte 1856 ein Verfahren zur Serienfertigung von Silberspiegeln, das sogenannte Schaukelverfahren. Bis zu dieser Zeit gab es nur die mit Quecksilber belegten Spiegel, deren Herstellung für die Arbeiter im höchsten Maße gesundheitsschädlich war.

Heute werden Spiegel mit dem "Spritzverfahren" hergestellt. Dabei werden die Silberlösung und die Reduktionslösung gleichzeitig auf das zu verspiegelnde Material aufgesprüht. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die erwünschte Schichtdicke erreicht ist.

### *Versuch 7 Silberspiegel* <sup>16</sup>

#### Geräte

Petrischale, zwei braune Flaschen (250 ml), Kristallisierschale (Durchmesser etwa 30 cm), Magnetrührer mit regelbarem Thermometer, Bunsenbrenner, Dreifuß, Drahtnetz

#### Chemikalien

Silbernitrat, verd. Ammoniaklösung, Kaliumnatriumtartrat, dest. Wasser, konz. Schwefelsäure, Kaliumdichromat

#### Vorbereitende Arbeiten

##### Lösung A

Man löst 2,5 g Silbernitrat in 125 ml dest. Wasser und gibt tropfenweise so viel verd. Ammoniaklösung hinzu, bis sich der anfänglich auftretende Niederschlag (Silberhydroxid) wieder auflöst. Die Lösung wird in eine braune 250 ml Flasche gefüllt.

Ammoniakalische Silbersalzlösungen dürfen nicht längere Zeit aufbewahrt werden, Gefahr der Silberazid-Bildung.

##### Lösung B

Man bringt 250 ml dest. Wasser zum Sieden und löst darin zunächst 0,5 g Silbernitrat und dann 0,4 g Kaliumnatriumtartrat. Man filtriert die Lösung heiß, um das ausgefallene Silber zu entfernen, und füllt sie anschließend in eine braune Flasche.

---

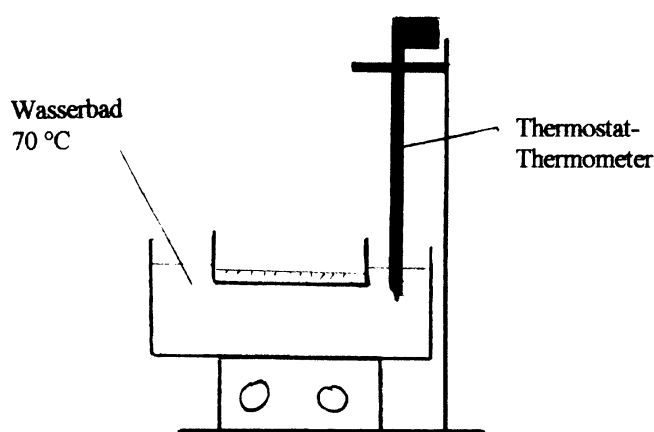
<sup>16</sup> Georg Wagner, Chemie in faszinierenden Experimenten, Köln 4 1984, 54 f.

Damit das Silber gut am Glas haftet und gleichmäßig niederschlägt, muß die Petrischale gut gereinigt werden. Dazu werden 50 ml konz. Schwefelsäure mit einer Spatelspitze Kaliumdichromat versetzt. Man erhitzt die Lösung auf etwa 60 °C und läßt sie anschließend einige Zeit auf die Glasoberfläche einwirken. Man spült zunächst mit Leitungswasser, dann mit dest. Wasser gut aus. Bis zur Versuchsdurchführung läßt man etwas dest. Wasser in der Petrischale stehen.

#### Durchführung

Man gießt das dest. Wasser aus und gibt je 45 ml der Lösungen A und B gleichzeitig in die Petrischale, die man dann unter schaukelnden Bewegungen für etwa eine Minute in das 70 °C heiße Wasser der Kristallisierschale taucht. Dabei darf kein Wasser in das Gefäß gelangen.

#### Skizze

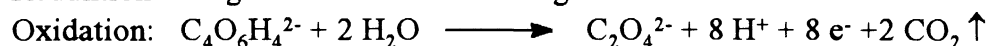
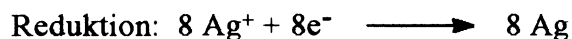


#### Beobachtung

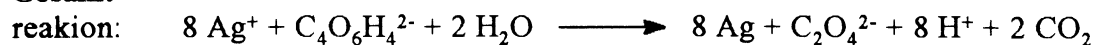
Die Spiegelbildung beginnt an manchen Stellen und setzt sich im Idealfall über die ganze Glasoberfläche fort.

#### Versuchsauswertung

Die Silberionen werden vom Tartrat bzw. seinen Reduktionsprodukten reduziert.



Gesamt-



Zum Reaktionsmechanismus der Oxidation siehe Folie 14.

Daß die Silberabscheidung bevorzugt an der Grenzfläche Glas/Flüssigkeit erfolgt, kann dadurch erklärt werden, daß Silberhydroxid von der Glasoberfläche relativ stark adsorbiert wird. Nach der Reduktion der vom Glas adsorbierten Silberionen, wirken diese Silberkeime katalytisch auf die weitere Silberabscheidung. Die oberflächenaktiven Eigenschaften der reduzierenden Stoffe bewirken ebenfalls, eine bevorzugte Reaktion an der Grenzfläche.<sup>17</sup>

<sup>17</sup> Ausführliche Beschreibung der Reaktionen in Justus Liebig's Analen der Chemie, Bd. 387, 88 ff.

## 8 R- und S-Sätze der verwendeten Chemikalien

Aluminiumsulfat-Hydrat: Keine

Ammoniak: Xi, R: 36/37/38, S: 2-26

Ammoniumeisen(III)-oxalat-Trihydrat: Xn, R: 21/22, S: 2-24/25

Bleiacetat-Trihydrat: Xn, R: 20/22-33, S: 13-20/21

Borsäure: Keine

Butindiol: T, R:25-34, S: 22-36-44

Kaliumdichromat: T, R: A45.3-36-37-38-43, S: 53-22-28.1-44

Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat: Keine

Natriumhydroxid: C, R: 35, S: 2-26-37/39

Natriumlaurylsulfat: Keine

Natriumthiosulfat: Keine

Nickelchlorid-Hexahydrat: T, R: A45.2-43, S: 53-44

Nickelsulfat-Hexahydrat: T, R: A45.2-43, S: 53-44

Phosphorsäure: C, R: 35, S: 26

Salpetersäure: C, R: 35, S: 2-23.2-26-27

Salzsäure: C, 34-37, S: 2-26

Schwefelsäure: C, R: 14-35-37, S: 26-30

Silbernitrat: C,O, R: 8-34, S: 2-26

Zinkstaub: F, R:15-17, S: 7/8-48.3

## 9 Literaturverzeichnis

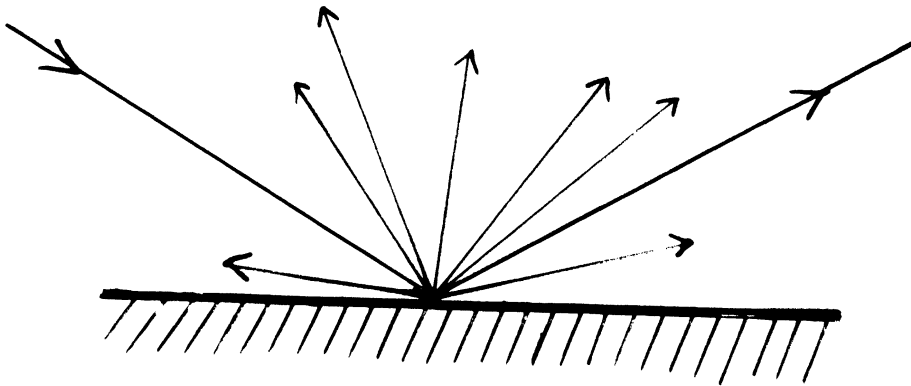
- (1) Beyer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart <sup>22</sup> 1991.
- (2) Bukatsch/Glöckner (Hgg.), Experimentelle Schulchemie, Anorganische Chemie, Metalle 3, Köln 1977.
- (3) Foerst, W. (Hg.), Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 16, 43ff. und Bd. 7, 844ff., Urban und Schwarzenberg, München-Berlin-Wien <sup>3</sup> 1969.
- (4) Gerstner E., Skriptum zum Anorganisch-Chemischen Praktikum, Marburg <sup>3</sup> 1989.
- (5) Gertsen/Kneser/Vogel: Physik, Springer-Verlag, Berlin <sup>16</sup> 1989.
- (6) Glockner/Beck, Technikgeschichte im dt. Museum/Glas, Verlag Beck, Deutsches Museum, München 1992.
- (7) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 9, S, Teil B, 875, 930f., Verlag Chemie, Weinheim <sup>8</sup> 1960.
- (8) Hamann/Vielstich (Hgg.), Elektrochemie Bd. I und II, Verlag Chemie: Physik Verlag, Weinheim 1981.
- (9) Holleman/Wiberg (Hgg.), Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, New York 1985.
- (10) Lehrbuchreihe Galvanotechnik: Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Lenze Verlag, Saulgau <sup>2</sup> 1975.
- (11) Liebigs Annalen der Chemie, Bd 387, Winterscher' sche Verlagshandlung, Leipzig 1912.
- (12) Rathmann, D.: Kunststoffgalvanisierung, in: Chemie in unserer Zeit, Nr. 6, 1981, Verlag Chemie, Weinheim.
- (13) Stein, R., Kursheft: Redoxreaktionen und Elektrochemie, Ernst Klett Verlag, Stuttgart 1990.
- (14) Römpp Chemie Lexikon, Falbe/Regitz (Hgg.), 1478f., Thieme Verlag, Stuttgart <sup>9</sup> 1989-1992.
- (15) Schnauck, W., Glas Lexikon, Verlag Callwey, München 1959.
- (16) Strauch, A. (Hg.), Galvanotechnisches Fachwissen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig <sup>3</sup> 1990.
- (17) Wagner, G., Chemie in faszinierenden Experimenten, Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln <sup>4</sup> 1982.

## Definition: Oberflächenbehandlung

"Gesamtheit der Verfahren, mit denen Oberflächeneigenschaften gezielt an bestimmte Aufgaben angepasst werden."

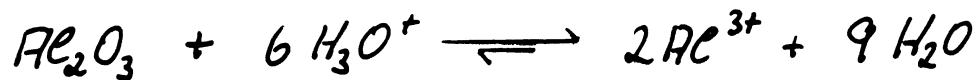
### Glanz

Eine Oberfläche glänzt um so mehr, je weniger diffuse Reflexion auftritt.



## V 1 : Glänzen von Aluminium

1.) Entfernung der Aluminiumoxidschicht :



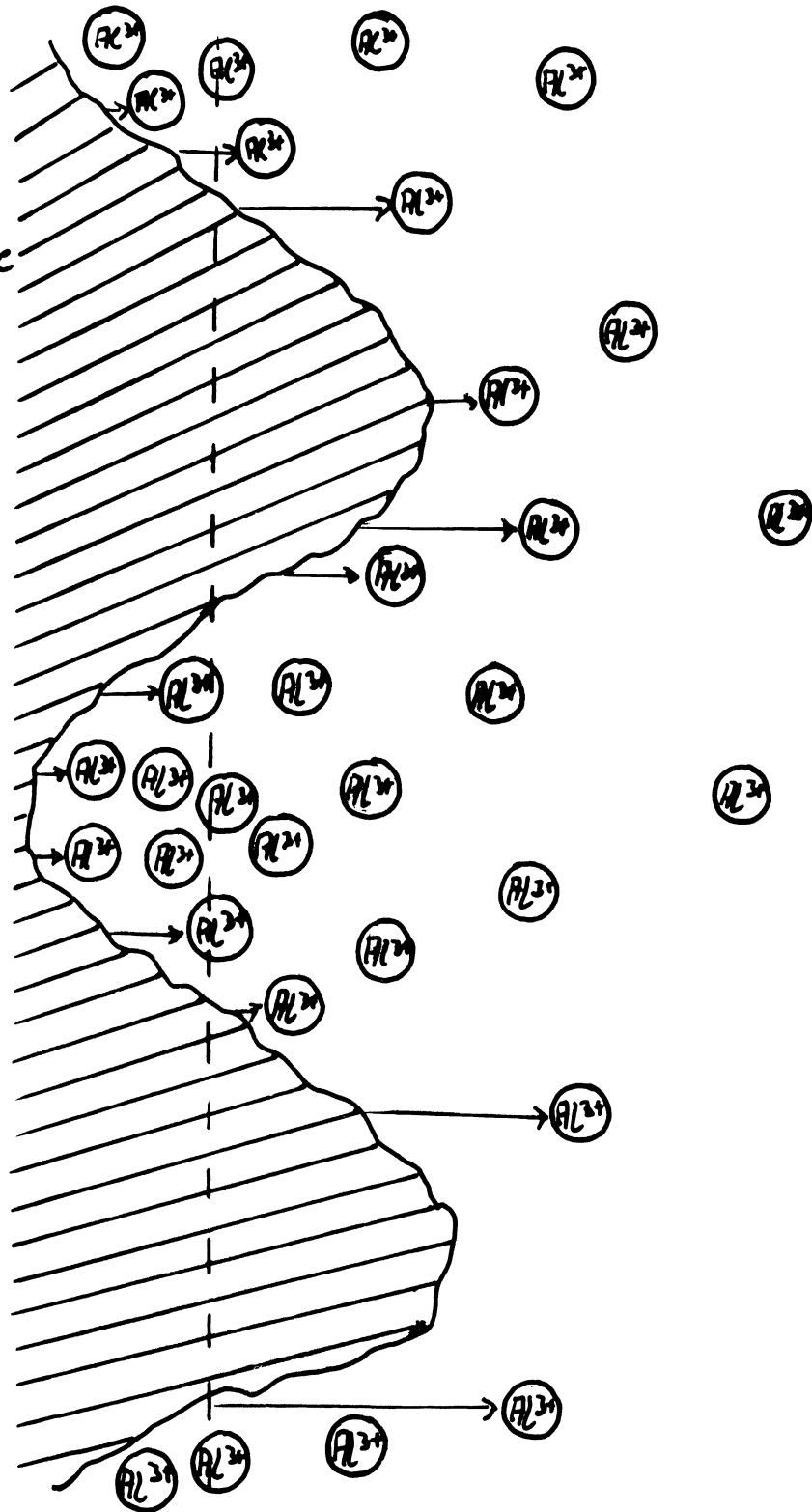
2.) Oxidativer Abbau der Aluminiumoberfläche  
→ Einbrunnung

Bestandteile der Glanzlösung :

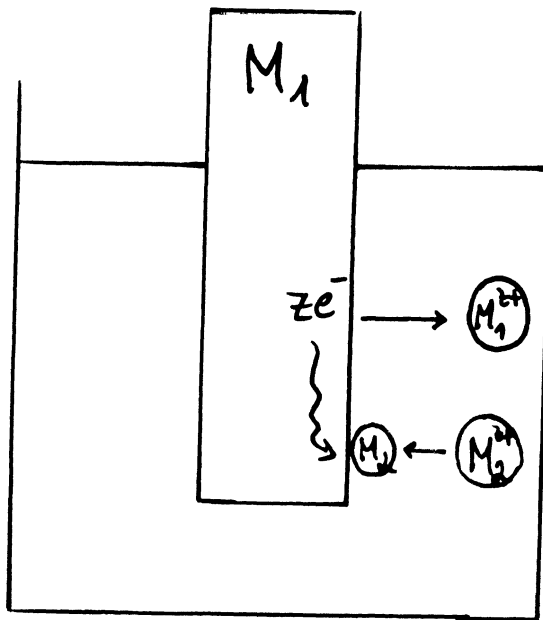
- konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- konz.  $\text{HNO}_3$

Modellvorstellung für das chemische Glanz-zorn

Vergrößertes  
Oberflächenprofil  
einer matten  
Aluminiumoberfläche



## Metallabscheidung durch Ladungsaustausch



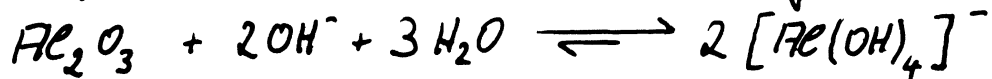
- Voraussetzungen:
- 1.)  $E_{M_2/M_2^{z+}}$  positiver als  $E_{M_1/M_1^{z+}}$
  - 2.) Metall  $M_2$  liegt als Ion vor

V2: Tauchabscheidung - Zinkatbeize

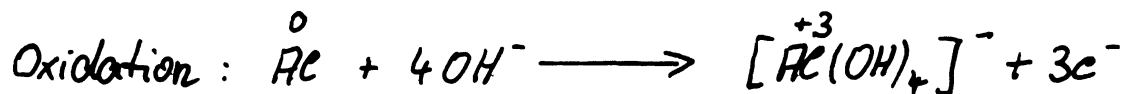
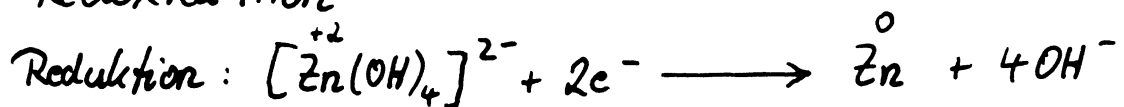
Zinkatbeize: Lösung aus ZnO in konz. Natronlauge

Reaktionen

1.) Entfernen des Aluminiumoxidüberzugs:



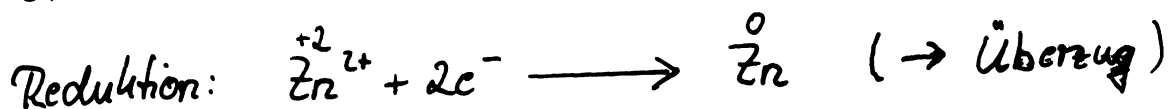
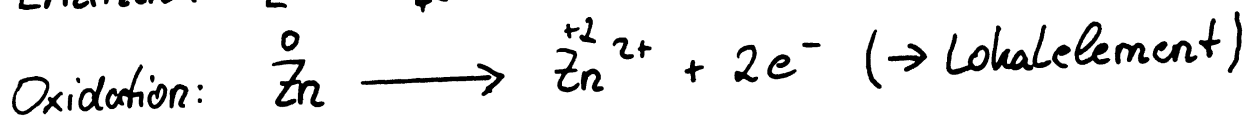
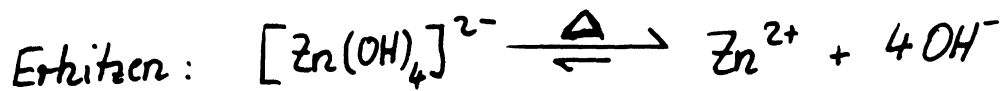
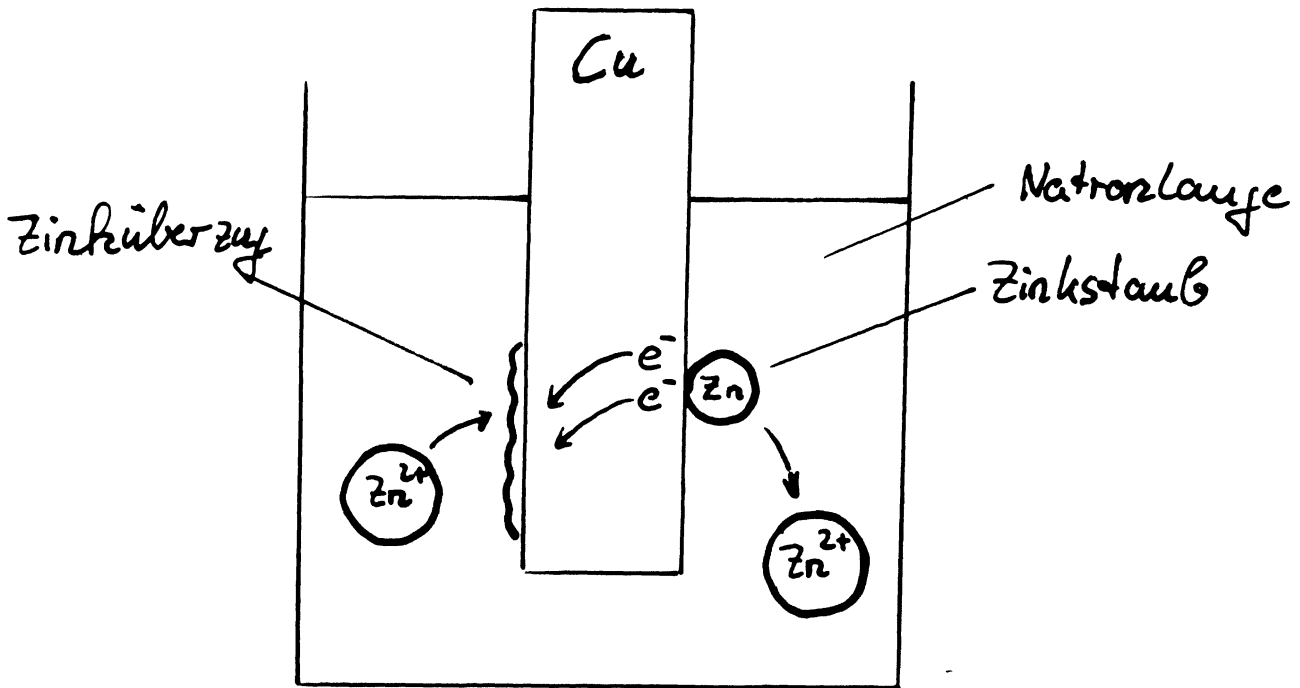
2.) Redoxreaktion:

Potentiale ( $a_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol/l}$ )

$$E_{\text{Zn} | 4\text{OH}^- || [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} = -1,2 \text{ V}$$

$$E_{\text{Al} | 4\text{OH}^- || [\text{Al}(\text{OH})_4]^-} = -2,3 \text{ V}$$

V3a : Abscheidung von Zink auf Kupfer

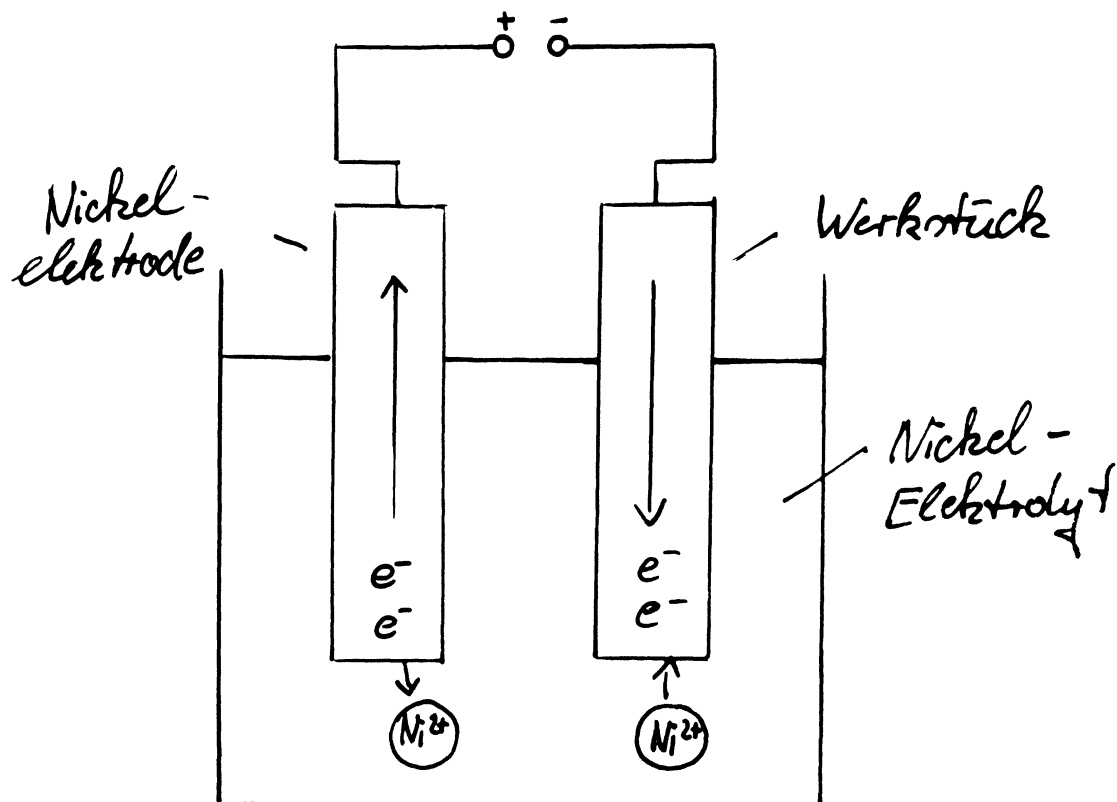


Potentiale ( $a_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol/l}$ )

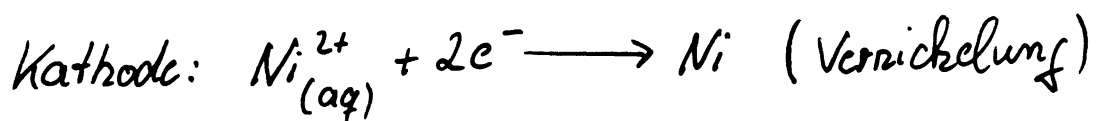
$$E_{\text{Zn} | 4\text{OH}^- || [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} = -1,2 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu} | 2\text{OH}^- || \text{Cu}(\text{OH})_2} = -0,2 \text{ V}$$

## V4: Galvanisches Glanzvernickeln

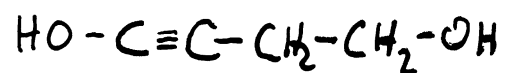


(→ allmählicher Verbrauch der Anode)



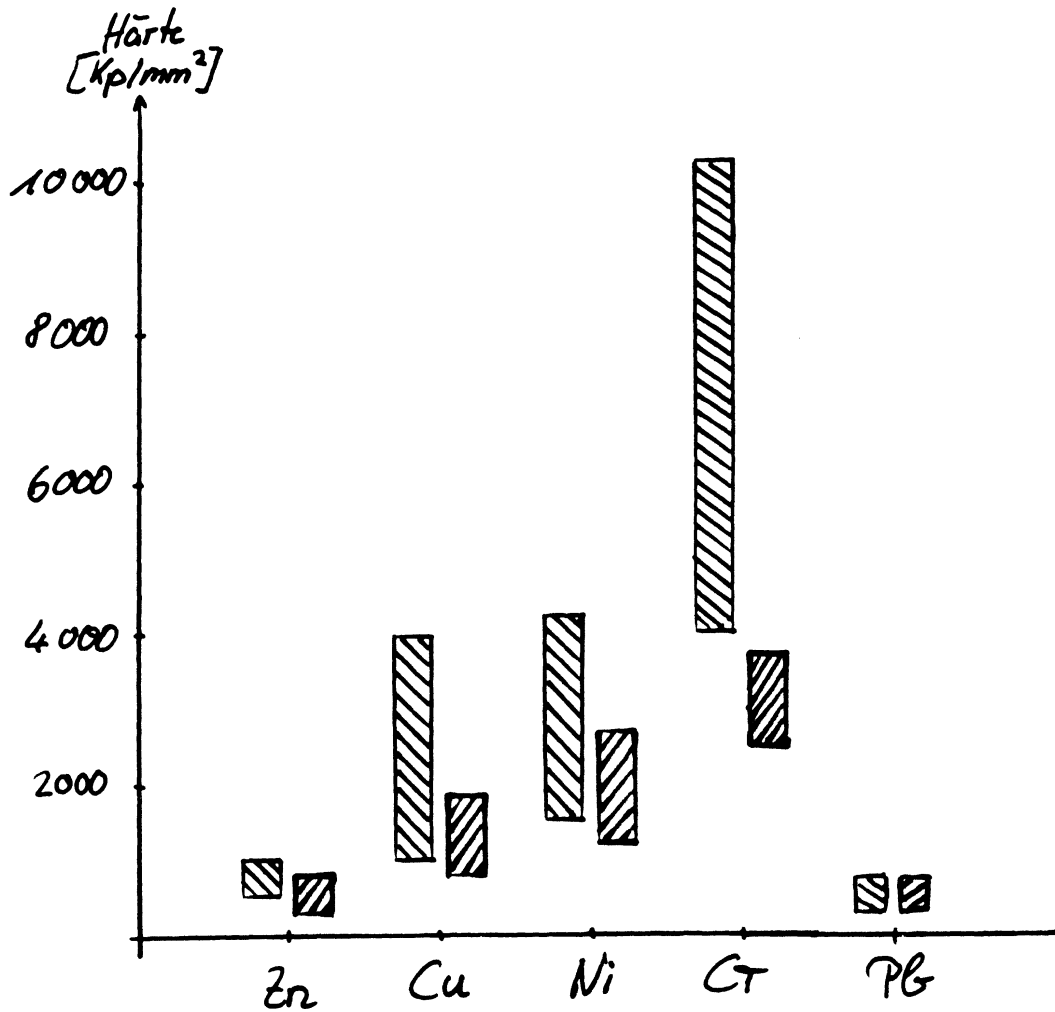
Zusammensetzung des Nickel-Elektrolyts:

Nickelsulfat, Nickelchlorid, Bor säure, Glanzbildner, Netzmittel



2-Butin-1,4-diol

# Härte elektrolytisch und schmelzmetallurgisch hergestellter Metalle

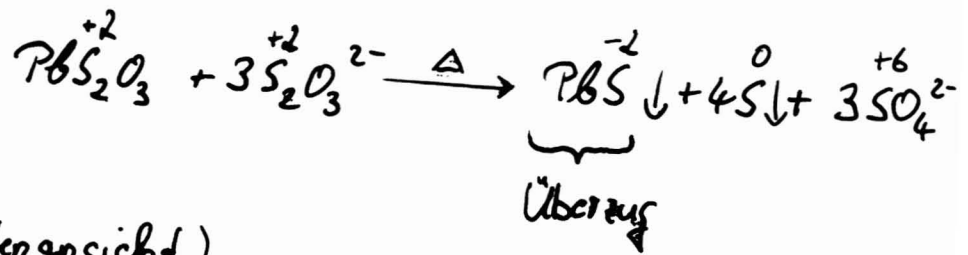
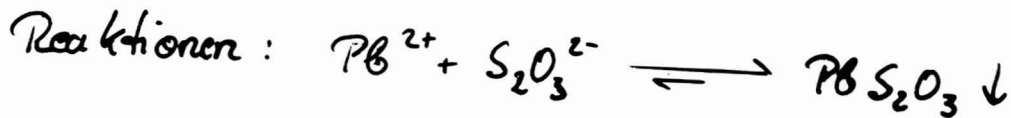


## Störstellen im Kristallgitter

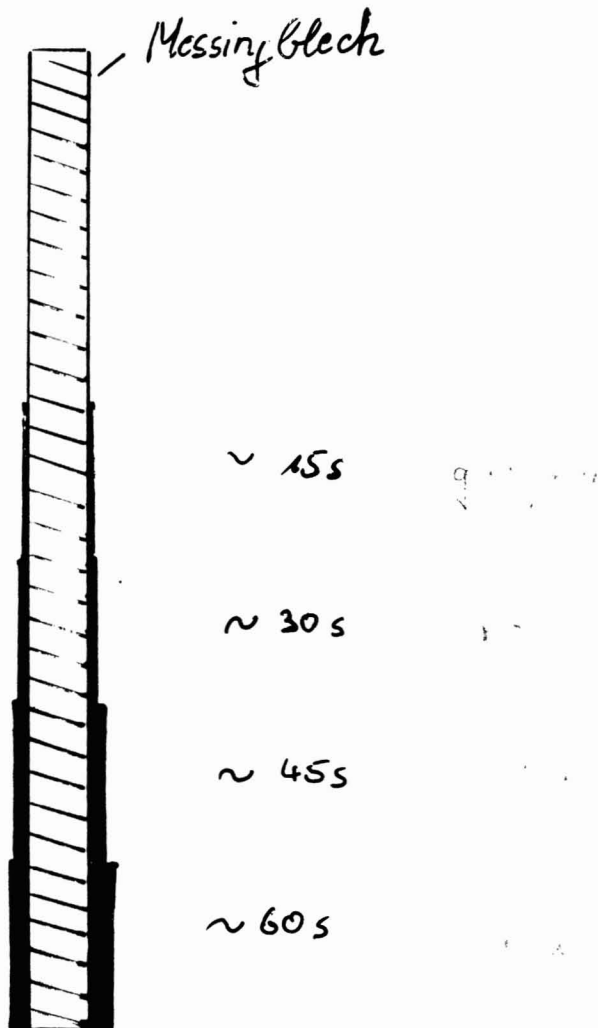
- Versetzungen im Kristallgitter
- Leerstellen
- Fremdatome

## V5: Lüstersudfärbung

Lüstersud : Wässrige Lösung aus Bleiacetat und Natriumthiosulfat

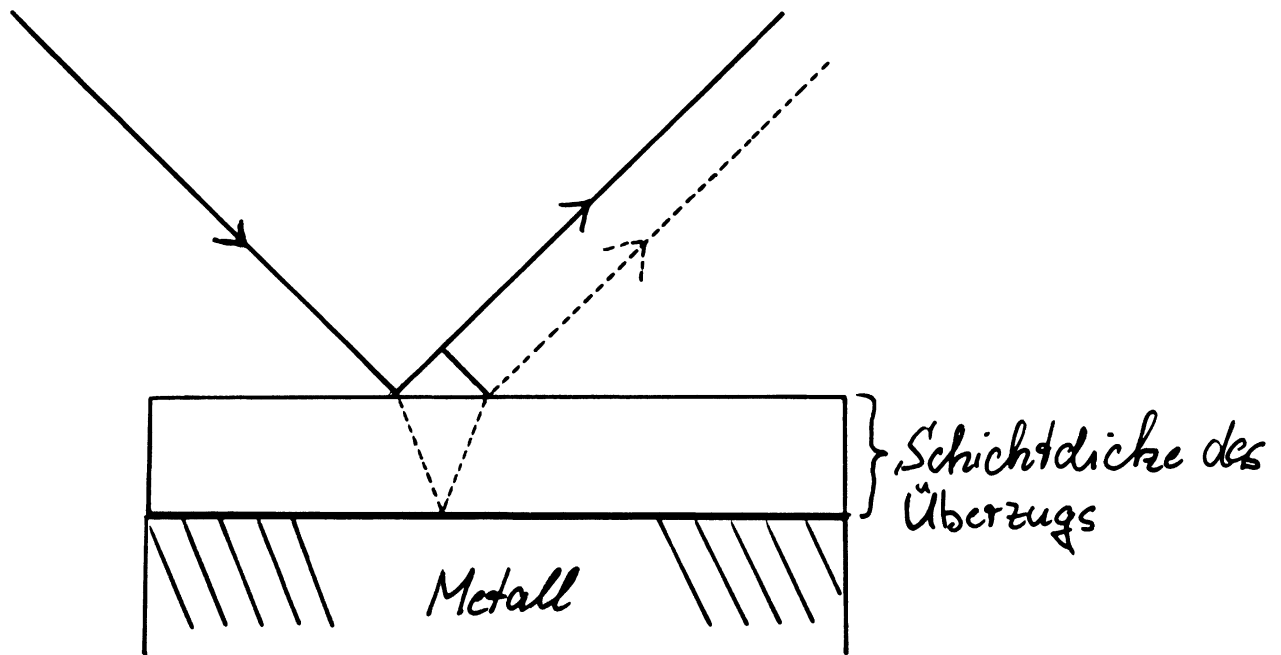


Ergebnis: (Seitenansicht)



# Interferenzerscheinungen an dünnen Schichten

→ Interferenzfarben



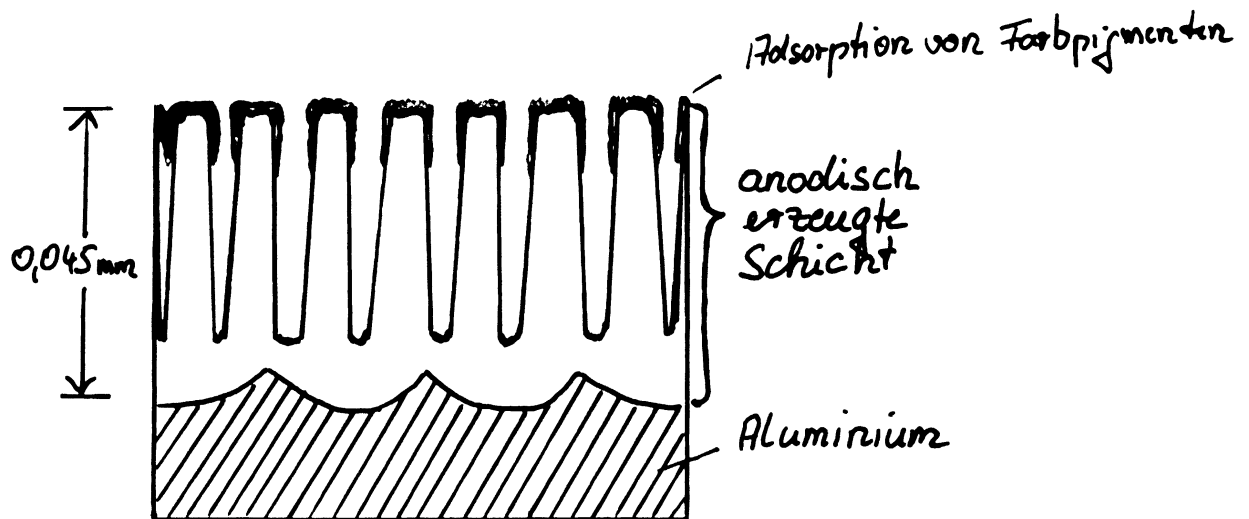
1. Fall: "Dünne Schicht" → geringer Gangunterschied  
→ Auslöschung v.a. kurzer Wellenlängen (blaues Licht)  
⇒ Rot-Violett-Färbung

2. Fall: "Dicke Schicht" → größerer Gangunterschied  
→ Auslöschung v.a. langer Wellenlängen (rotes Licht)  
⇒ Blau-Färbung



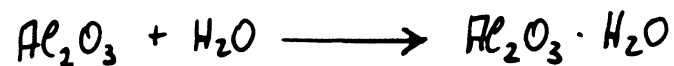
## V6b: Färben der Oxidschicht

Färbelösung: Wässrige  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{III})$ -oxalat-Lösung



Nachbehandlung: Verdichten in siedendem Wasser

→ Kristallwasseraufnahme  $\Rightarrow$  Quellung



→ Poren: Böhmite-Kristalle  $\text{AlO}(\text{OH})$



Mechanismus der Oxidation

