



Doctoral Thesis

Zur Kenntnis der Alterung von Bädern für die Erzeugung von farbigen Oxidschichten auf Aluminiumwerkstoffen

Author(s):

Berwert, Peter

Publication Date:

1972

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000103324> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4867

**Zur Kenntnis der Alterung von Bädern
für die Erzeugung von farbigen Oxidschichten
auf Aluminiumwerkstoffen**

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

PETER BERWERT
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 10. April 1942
von Sarnen (Kt. Obwalden)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. N. Ibl, Referent
PD Dr. G. Gut, Korreferent

Zürich
1972
aku-Fotodruck

9. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die Alterung der Maleinsäure-Bäder zur Oxydation von Aluminium-Werkstoffen mit Eigenfärbung untersucht.

Die Alterung hat drei Ursachen:

- A) Abnahme der Schwefelsäure-Konzentration
- B) Bildung von Aluminium-Ionen an der Anode
- C) Verbrauch der Maleinsäure

Die Arbeit befasste sich vor allem mit dem letzteren Effekt und den Möglichkeiten, ihn zu vermeiden.

2. Der Abbau der Maleinsäure erfolgt im wesentlichen an der Kathode; zum grössten Teil wird sie zu Bernsteinsäure reduziert. Der Anteil der Umlagerung zu Fumarsäure beträgt 13% des anfallenden Kristallisates. Durch den Einbau eines geeigneten Diaphragmas kann somit die Maleinsäure-Reduktion vermieden werden.

3. Vom verfahrenstechnischen Standpunkt ist die Verwendung eines Diaphragmas eine Komplikation. Es wurde daher die Möglichkeit näher untersucht, durch geeignete Massnahmen die Maleinsäure-Reduktion an der Kathode zu unterbinden und durch Wasserstoffentwicklung zu ersetzen. Zunächst wurde aus thermodynamischen Daten das reversible Potential der Reduktion von undissoziierter und dissoziierter Maleinsäure zu Bernsteinsäure berechnet. Beide Werte liegen um etwa 600 mV positiver als das Wasserstoffpotential, sodass im Prinzip nur Reduktion von Maleinsäure an der Kathode eintreten sollte. Eine Verschiebung zugunsten der Wasserstoffentwicklung ist somit lediglich durch eine massive Beeinflussung der Kinetik zu erreichen. Das Problem wurde an Hand eines Mischpotential-Modells erörtert. Die angestellten Ueberlegungen suggerierten drei Wege, die al-

le näher geprüft wurden: a) Änderung des Kathodenmaterials, b) Variation der Stromdichte, c) Verwendung geeigneter organischer, oberflächenaktiver Zusätze.

4. Es wurden systematisch Strom-Spannungskurven an verschiedenen Elektrodenmaterialien in einem weiten Stromdichtegebiet aufgenommen. Sie lieferten Hinweise für eine geeignete Wahl des Kathodenmaterials. Lediglich an Platinschwarz oberhalb etwa 500 mV/cm^2 bleibt die Maleinsäure-Reduktion praktisch völlig aus. Bei einigen anderen Metallen wie Gold und Kupfer war die Reduktion zum Teil ebenfalls gering, aber sie nahm stark zu, wenn Aluminium als Gegenelektrode verwendet wurde.
5. Zusätze, die die Wasserstoffabscheidung katalysieren (Amine und organische Schwefelverbindungen) und Inhibitoren der Maleinsäure-Reduktion wie Arsen erweisen sich als wirkungslos.
6. Die bei der anodischen Oxydation in Lösung gehenden Aluminium-Ionen haben einen grossen Einfluss auf die Kathodenreaktionen. Bei Kathoden mit relativ grosser Wasserstoffueberspannung wird die Maleinsäure-Reduktion beträchtlich erhöht. Von praktischem Interesse ist, dass bei Platinschwarz kein solcher Effekt auftritt.
7. Die Ursachen der beobachteten Erscheinungen, namentlich der besonders günstigen Eigenschaften des Platinschwarzes wurden diskutiert. In diesem Zusammenhang wurde auch der Stofftransport der Wasserstoff-Ionen und der Maleinsäure berechnet.

8. Vom technischen Standpunkt aus ist es von Bedeutung, dass es möglich ist, die Reduktion der Maleinsäure an der Kathode durch richtige Wahl des Elektrodenmaterials fast ganz zu verhindern. Es werden verschiedene Möglichkeiten der praktischen Durchführung des Verfahrens ins Auge gefasst.