

Einfluss von Carbonsäuren auf den  
Abscheidungsprozess von Chrom aus  
Chrom(III)-Elektrolyten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doktor der Ingenieurwissenschaften*

der Technischen Universität Ilmenau

vorgelegt von

**M. Sc. Lisa Büker**

aus Lage, Hörste

---

Ilmenau, **Juli** 2022



## **Gutachter der schriftlichen Arbeit:**

1. Gutachter **Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Andreas Bund**

*Technische Universität Ilmenau*

2. Gutachter **Herr Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Nikos Tsierkezos**

*Technische Universität Ilmenau*

3. Gutachter **Herr Dr. rer. nat. Reiner Dickbreder**

*Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG Detmold*

## **Prüfer im Rahmen des Promotionskolloquiums**

Vorsitz **Herr Univ. Prof. Dr.-Ing. Jens Müller**

*Technische Universität Ilmenau*

die genannten Herren Gutachter, sowie

**Herr apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Ritter**

*Technische Universität Ilmenau*

**Herr Dr.-Ing. Michael Stich**

*Technische Universität Ilmenau*

Tag der Einreichung: 12.04.2022

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.07.2022



„Der schädlichste Ausdruck in der Sprache ist:

Das haben wir bisher immer so gemacht“

Grace Hopper (Informatikerin)



# Kurzfassung

Der Ersatz von hexavalenten Chromverbindungen in der galvanischen Industrie ist seit der Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH-Verordnung) der Europäischen Union ein zentrales Thema. In der dekorativen Verchromung ist die Substitution durch adäquate Alternativen sehr vielversprechend. Allerdings ist der Ersatz von Cr<sup>VI</sup>-Verbindungen in der funktionellen Verchromung herausfordernd, denn Chromschichten aus trivalenten und hexavalenten Elektrolyten unterscheiden sich bspw. in der Farbe und Korrosionsbeständigkeit. In dieser Arbeit wird die Wirkungsweise verschiedener organischer Säuren auf die Abscheidung von dickeren Chromschichtdicken (> 1 µm) untersucht. Wichtige Instrumente, um die Reaktion und die Chromabscheidung zu untersuchen, sind zum einen die Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (HPLC, engl. High performance liquid chromatography), elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM), Polarographie (DPP, engl. differential pulse polarography), die Zyklovoltammetrie (CV, engl. Cyclic voltammetry) und zum anderen Querschliffanalysen. Die Schichtcharakterisierung erfolgte über die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass Reaktionsgeschwindigkeit, Abscheideraten und der daraus resultierende Schichtaufbau, von der Art und Konzentration der Carbonsäuren abhängen. Es konnten Aussagen über die Wirkung der Carbonsäuren als Komplexbildner getroffen und mit dem Chelat-Effekt erklärt werden. Mit einer optimalen Elektrolytzusammensetzung konnten Schichtdicken von 25 bis zu 85 µm abgeschieden werden. Möglichkeiten, die eine gleichmäßige, rissarme Abscheidung unterstützen, wurden untersucht. Ein abschließender Vergleich der Chromschichten aus einem industriell genutzten sechswertigen Hartchromverfahren und dem hier beschriebenen dreiwertigen Elektrolyten zeigt gute Übereinstimmungen. Lediglich der Korrosionsschutz der Chromschicht aus dem trivalenten Elektrolyten ist nur mit Hilfe einer zusätzlichen Nickelschicht zu gewährleisten.



# Abstract

The substitution of hexavalent chromium compounds in the electroplating industry has been a key issue since the European Union's Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) regulation. In decorative chromium plating, substitution with adequate alternatives is very promising. However, the substitution of Cr<sup>VI</sup> compounds in functional chromium plating is challenging, because chromium layers from trivalent and hexavalent electrolytes differ, e.g. in color and corrosion resistance. In this work, the effect of different organic acids on the deposition of thick chromium layers (> 1 μm) is investigated. Important tools to study the reaction and chromium deposition are high performance liquid chromatography (HPLC), electrochemical quartz microbalance (EQCM), differential pulse polarography (DPP), cyclic voltammetry (CV) and cross-section analysis. Layer characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM). The results of the investigations showed that the reaction rate of the complex formation, deposition rates and the resulting layer structure depend on the type and concentration of the carboxylic acids. Statements could be made about the effect of the carboxylic acids as complexing agents and could be explained with the chelate effect. With an optimized electrolyte composition, layer thicknesses of 25 to 85 μm could be achieved. Possibilities to deposit uniform layers with a low number of cracks were investigated. A final comparison of the chromium layers from an industrially used hexavalent hard chromium process and the trivalent electrolyte described in this work shows good agreement. However, high corrosion protection of the chromium layer from the trivalent electrolyte can only be guaranteed with the aid of an additional nickel layer.



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	i
Abstract .....	iii
Abkürzungsverzeichnis .....	vii
Symbol- und Konstantenverzeichnis.....	ix
1 Motivation und Zielsetzung .....	1
2 Stand der Technik und Grundlagen .....	3
2.1 Die galvanische Verchromung .....	3
2.2 Chromatographie .....	7
2.3 Die Komplexchemie .....	12
2.4 Elektrochemische Grundlagen.....	19
3 Experimenteller Teil .....	27
3.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zwischen Chrom und Carbonsäuren	27
3.2 Elektrochemische Untersuchungen der Abscheidung von Chrom .....	29
3.3 Beschichtung der Musterkörper in einem trivalenten Chromelektrolyten .....	30
3.4 Schichtcharakterisierung / Elektrolyt-Überwachung.....	33
4 Ergebnisse und Diskussion .....	35
4.1 Reaktionskinetik zwischen Chrom und Carbonsäuren .....	35
4.2 Einfluss der Carbonsäuren auf die Chromabscheidung.....	58
4.3 Überprüfung der Anwendbarkeit der Elektrolyte .....	78
4.4 Vergleich von Chromschichten aus hexavalenten und trivalenten Elektrolyten.....	93
5 Zusammenfassung und Ausblick .....	99
Literaturverzeichnis.....	103
Anhang .....	I
I. Informationen zur Chromatographie .....	I
II. Informationen zur Komplexchemie.....	IV
III. Chemikalien / Geräte .....	VI

IV. Ergänzung Ergebnis und Diskussion .....	VIII
V. Weitere Untersuchungen der Quarze.....	XL
VI. Abscheidungsergebnisse – Elektrolyte mit Glykolsäure und Äpfelsäure .....	XLIV
VII. Verbesserung der Abscheidung .....	XLVIII
Abbildungsverzeichnis .....	LIII
Tabellenverzeichnis.....	LIX
Danksagung .....	LXIII
Publikationsliste .....	LXV

# Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
AE	Arbeitselektrode
CV	Zyklovoltammetrie (engl. cyclic voltammetry)
DPP	Differentielle Puls-Polarographie
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-Ray spectroscopy)
EQCM	Elektrochemische Quarzkristallmikrowaage (engl. electrochemical quartz crystal microbalance)
GE	Gegenelektrode
hcd	Hoher Stromdichtebereich (engl. high current density)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HySS	Simulationsprogramm (engl. Hyperquad simulation and speciation)
HV	Härte nach Vickers
IC	Ionenchromatographie
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma)
L	Ligand
lcd	Niedriger Stromdichtebereich (engl. low current density)
MMO	Mischmetalloxid
NTA	Nitrilotriessigsäure
OCP	Leerlaufpotential (engl. Open Circuit Potential)
RE	Referenzelektrode

---

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung

Abkürzung	Bedeutung
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. X-Ray)
RT	Raumtemperatur
UV	Strahlung im Ultravioletten Bereich des Lichtes (< 400 nm)
Vis	Strahlung im sichtbaren Bereich des Lichts (400 – 800 nm)
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (engl. Valence shell electron pair repulsion)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)

---

# Symbol- und Konstantenverzeichnis

---

Symbol / Konstante	Bedeutung
$\alpha$	Trennungsfaktor
$a^*$	Farbwert im gleichabständigen Farbraum (grün – rot)
$A_0$	Anfangskonzentration für Komponente A bei $t = 0$
$A$	Konzentration von A nach $t > 0$
$A_M$	Analyt in der mobilen Phase
$A_S$	Analyt in der stationären Phase
$b^*$	Farbwert im gleichabständigen Farbraum (gelb – blau)
$B_0$	Anfangskonzentration für Komponente B bei $t = 0$
$B$	Konzentration von B nach $t > 0$
$\beta_n$	Bruttostabilitätskonstante eines gebildeten Komplexes
$d$	Eindruckdiagonale
$e^-$	Elektron
$E$	Elektrisches Potential
$\Delta E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$E_{P/a}$	Anodisches Peakpotential
$E_{P/k}$	Kathodische Peakpotential
$E_{1,2}$	Halbstufenpotential
$e_g$	Zweifach entartete Orbitale
$f$	Frequenz des beladenen EQCM-Quarzes
$f_0$	Frequenz des unbeladenen EQCM-Quarzes
$\Delta f$	Frequenzänderung (EQCM)
$F$	Farada- Konstante ( $96485,332 \text{ As mol}^{-1}$ )

---

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung

---

Symbol / Konstante	Bedeutung
$\Delta H$	Enthalpieänderung
$I_{P/an}$ $I_{P/kath}$	Ströme mit anodischen / kathodischen Potential
$K_C$	Verteilungskoeffizient
$k'$	Retentionsfaktor
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$L^*$	Farbwert im gleichabständigen Farbraum (hell – dunkel)
[L]	Liganden-Konzentration im Grundlektrolyten
$M$	Molare Masse
$\Delta m$	Massenänderung
$n$	Stoffmenge
$P_A$	Peakfläche
$P_m$	Masse des Prüfgewichtes bei der Härte Messung
$Q$	Geflossene elektrische Ladung
$\Delta Q$	Ladungsänderung
$R$	Universelle Gaskonstante
$\Delta S$	Entropieänderung
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$t_R$	Bruttoretentionszeit
$t_0$	Totzeit
$t_S$	Nettoretentionszeit
$t_{2g}$	dreifach entartete Orbitale
$\sigma$	Standardabweichung eines Messwertes
$w\%$	Gewichtsprozent

---

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung

---

<b>Symbol / Konstante</b>	<b>Bedeutung</b>
$z$	Anzahl übertragender Elektronen
$\mu_Q$	Schermodul des Quarzes ( $2,947 \cdot 10^{11} \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$ )
$\rho_Q$	Dichte von Quarz ( $2,648 \text{g cm}^{-3}$ )
$\Delta\omega$	Dämpfungsänderung des Quarzes (EQCM)
$v$	Reaktionsgeschwindigkeit
$\nu_F$	Frequenz
$\eta$	Stromausbeute
$\bar{\phantom{x}}$	Arithmetisches Mittel

---



# 1 Motivation und Zielsetzung

Die Hauptanwendungen von Chrom in der Galvanikindustrie sind funktionelle und dekorative Beschichtungen. Funktionelle Chromschichten haben typischerweise eine Dicke von weit über 1  $\mu\text{m}$  und werden eingesetzt, wenn Härte, Verschleißfestigkeit, gutes Ermüdungsverhalten und andere funktionelle Eigenschaften im Vordergrund stehen. Im Gegensatz dazu haben dekorative Chromschichten eine geringere Schichtdicke ( $<1 \mu\text{m}$ ) und werden für Anwendungen eingesetzt, bei denen die Farbe und/oder das Reflexionsvermögen im Vordergrund stehen. Aufgrund von Beschränkungen durch die Europäische Union (REACH, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) bezüglich der Verwendung von sechswertigen Chromverbindungen besteht eine große Nachfrage an geeigneten Substitutions-Möglichkeiten [2]. Das Hauptziel ist die Substitution der toxischen, karzinogenen und umweltgefährdenden  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Verbindungen durch weniger bedenkliche dreiwertige Chromverbindungen,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  [3].

Forschungen zeigen, dass sechswertige Chromverbindungen ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_6$ ) bei der dekorativen Beschichtung durch dreiwertige Chromsalze (Sulfat oder Chlorid haltig) ersetzt werden können [4,5,6,7,8,9,10]. Die Substitution von hexavalenten Chrom-Elektrolyten durch trivalente Chromelektrolyte im funktionellen Bereich ist jedoch nach wie vor eine Herausforderung.

Von einem Elektrolyten für die Abscheidung von funktionellen Schichten wird erwartet, dass er die Abscheidung einer Schicht von mehreren Mikrometern mit hoher Härte und guter Korrosionsbeständigkeit ermöglicht. Komplexbildner wie Oxalsäure [11,12], Glycin [13] oder Ameisensäure [14] wurden bereits auf ihren Einfluss auf die Chromabscheidung untersucht. Dabei zeigte sich, dass Oxalsäure und Ameisensäure die Stromausbeute der Abscheidung deutlich verbessern können [15]. Obwohl der Abscheideprozess in Bezug auf die Stromausbeute und das optische Erscheinungsbild der Schichten verbessert wird, wurde auch beobachtet, dass in einigen Fällen die Komplexbildner die Standzeit des Galvanikbades reduzieren.

## 1. Motivation und Zielsetzung

---

Nach einiger Zeit (Wochen bis Monate, abhängig von der Belastung und dem Badvolumen) wird der Abscheidungsprozess gehemmt, was meist mit der Bildung sehr stabiler Komplexe erklärt wird [16]. Der Einfluss dieses Prozesses auf die Abscheiderate hängt von der Konzentration der Komplexbildner ab und wird durch die träge Reaktionskinetik zwischen Chrom und den organischen Verbindungen bestimmt. Der Mechanismus ist jedoch nicht verstanden, welche Komplexe gebildet werden und wie schnell die Komplexbildung stattfindet.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zum einen mit dem Einfluss der Carbonsäuren auf die Abscheidung aus einem neu entwickelten dreiwertigen Hartchromelektrolyten aus wässriger Lösung. Zum anderen wird die Geschwindigkeit der Komplexbildung zwischen  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Ionen und Carbonsäuren untersucht. Des Weiteren soll eine Methode entwickelt werden, die die Bildungsraten der Komplexe zwischen Chrom und den eingesetzten Carbonsäuren abschätzt [17]. Durch die Kombination dieser Daten mit Ergebnissen der Chromabscheidungen aus den untersuchten Elektrolyten soll ein besseres Verständnis des Abscheidungsprozesses von Chrom aus dreiwertigen Chromelektrolyten und seiner Grenzen gefördert werden.

# 2 Stand der Technik und Grundlagen

## 2.1 Die galvanische Verchromung

In der Forschung werden verschiedene Möglichkeiten zum Ersatz von sechswertigem Chrom durch dreiwertige Verbindungen in funktionellen Anwendungen untersucht. Unter anderem werden Möglichkeiten mit nichtwässrigen Medien wie ionischen Flüssigkeiten [18,19,20] und tief eutektischen Lösungsmitteln [21,22,23] untersucht. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Entwicklungen wurde von DANILOV und PROTSENKO veröffentlicht [24]. In der vorliegenden Arbeit wird die Chromabscheidung aus wässrigen Lösungen diskutiert.

L.N. VAUQUELIN gelang es 1797 erstmals, metallisches Chrom aus Krokoit (Rotbleierz,  $\text{PbCrO}_4$ ), das 1766 von J.G LEHMANN entdeckt wurde, darzustellen [25]. Erst ab Mitte des 19. Jahrhunderts stand die Entwicklung der galvanischen Chromabscheidung aus wässrigen Lösungen im Fokus. In der Stahlverarbeitung findet Chrom sein größtes Anwendungsgebiet, dementsprechend wurden in dieser Arbeit Stahlstangen als Muster verwendet. Verchromte Werkstücke sind wesentlich widerstandsfähiger gegenüber korrosiven Medien und mechanischer Beanspruchung als vernickelte und zeigen einen dekorativen, bläulichen Metallglanz. Die Chromabscheidung aus hexavalenten Elektrolyten erfolgt aus Chromat-Ionen (Gl. 2.1) [26].



Zunächst wurden Elektrolyte auf hexavalenter und trivalenter Basis weitgehend parallel untersucht. 1843 beschrieb A. C. BECQUEREL in seinem Buch die galvanische Abscheidung von Chrom aus einem Gemisch von di- und trivalentem Chrom [27]. In den Jahren 1848 bis 1906 wurden weitere Erkenntnisse für die Chromabscheidung aus dreiwertigen und sechswertigen Elektrolyten gesammelt, wie die Abscheidung aus Chlorid-haltigen Elektrolyten, Temperatureinflüsse auf die Abscheidung sowie der Einsatz von Diaphragmen, um Anolyt und Katholyt

voneinander zu trennen [28,29,30,31,32]. 1904 konnte LE BLANCE erstmals Chrom aus einer Chromalaun ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )-Lösung abscheiden [33,34].

Auf Grund der deutlich anspruchsvollen Badführung, kristallisierte sich in den Jahren heraus, dass sich die Abscheidung aus hexavalenten Chromelektrolyten gegenüber der  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Elektrolyte durchsetzen wird, was durch F. SALZER aber vor allem durch E. LIEBREICH in einem Patent gezeigt wurde [35,36]. Daraus resultierte, dass sich fortan an weniger Wissenschaftler mit den vermeintlich ineffektiven und komplexeren trivalenten Chromelektrolyten beschäftigten.

R. R. LLOYD et al. konnten nach vielen Jahren der Entwicklung ein trivalentes Chromverfahren vorweisen, welches Chrom in industriellem Maßstab abscheiden konnte. Er stellte fest, dass dreiwertige Chromelektrolyte empfindlich gegenüber Fremdmetallverunreinigungen sind. Die Arbeitstemperaturen sowie pH-Werte haben heute noch Gültigkeit. Obwohl das Verfahren von LLOYD lediglich unter Schutzatmosphäre betrieben wurde, konnte er zeigen, dass Chrom aus Chrom(III)-Salzen im industriellen Maßstab gewonnen werden kann [37,38,39].

Darauf aufbauend konnten in den darauffolgenden Jahren viele Erkenntnisse bezüglich der Chromabscheidung gesammelt werden. Die wichtigsten Erkenntnisse sind, dass die Chromabscheidung aus trivalenten Chromelektrolyten von vielen Faktoren beeinflusst wird. Dennoch konnten die  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Elektrolyte nie den Stellenwert der  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Elektrolyte in der Verchromung erreichen.

In den 1970er Jahren wurden  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Elektrolyte als Alternative zu sechswertigen Chrom-(Chromsäure-)Elektrolyten eingeführt [5,6,7]. In den 1990er Jahren patentierten Forscher des National Institute of Standards and Technology (NIST) einen dreiwertigen Chrombeschichtungsprozess zur Herstellung von Hartchromschichten mittels Pulsstromabscheidung [40,41]. Die erhaltenen Chromschichten mussten wärmebehandelt werden, um die gewünschten Eigenschaften bspw. Korrosionsschutz und Härte zu erreichen. Im Jahr 2006 berichteten RENZ et al. von der Ver-

wendung des Puls-Plating-Verfahrens für dreiwertige Chromschichten für funktionelle Anwendungen [42]. Ein interessantes Ergebnis war, dass die Puls-Off-Zeiten 5 bis 7 mal länger sein mussten als die On-Zeiten, um ein Gefüge mit den gewünschten funktionalen Eigenschaften zu erhalten [43]. In der vorliegenden Arbeit werden ebenfalls Stromunterbrechungen eingesetzt, um dicke, rissarme Schichten zu erhalten. Erst in den letzten Jahren wurden Verfahren aufgrund der Beschränkungen der EU entwickelt, die zumindest im dekorativen Verchromungsbereich die hexavalenten Elektrolyte ersetzen können. Trotz vieler Bemühungen gibt es jedoch keinen adäquaten Ersatz, um Verfahren, die auf sechswertiger Basis zur Hartverchromung verwendet werden, zu ersetzen.

Die Forschung im galvanischen Verchromungsbereich kann in zwei Bereiche unterschieden werden; dem Glanzverchromen und dem Hartverchromen[25,44].

### 2.1.1 Anspruch an eine Chromschicht in der Glanzverchromung

Von Glanzchromschichten wird gesprochen, wenn die abgeschiedene Chromschichtdicke zwischen 0,1 und 0,5  $\mu\text{m}$  liegt. In den nächsten Jahren werden die hexavalenten Elektrolyte durch die trivalenten immer mehr substituiert werden. Anwendung findet diese Beschichtung primär im dekorativen Bereich wie etwa in der Armaturen-, Automobil- und Möbelindustrie. Hier wird besonderer Wert auf den hohen Glanz und die bläuliche Erscheinung der Chromschicht gelegt. Meist werden für diese Anwendungsbereiche Schichtsysteme verwendet, da eine dünne Chromschicht kaum Korrosionsschutz und keine einebnenden Einflüsse bietet. Deswegen werden die Bauteile vor dem Verchromen vernickelt [45]. Da die Chromschicht den Glanz der darunterliegenden Schicht widerspiegelt, können verschiedene Optiken durch Glanznickelschichten oder Velournickelschichten erzeugt werden. Das vorherige Vernickeln ist zudem nötig, da die trivalenten Chromelektrolyte empfindlich auf Fremdmittelverunreinigungen aus dem Grundmaterial, wie Kupfer, Eisen oder Zink, reagieren.

## 2.1.2 Anspruch an eine Chromschicht in der Hartverchromung

Von Hartverchromung wird gesprochen, wenn die abgeschiedenen Chromschichten mehr als  $1\ \mu\text{m}$  dick sind, eine hohe Härte und damit eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit aufweisen. Die so abgeschiedenen Schichten eignen sich hervorragend als Endschichten für Bauteile, die einem hohen Verschleiß bzw. einer hohen mechanischen Belastung ausgesetzt sind, zum Beispiel zur Beschichtung von Druckzylindern, Vorschubwalzen oder Kolbenstangen [44]. Die Schichtdicken können einige  $\mu\text{m}$  bis hin zu mehreren mm betragen.

In der Literatur werden Härtewerte von 800 bis 1000 HV angegeben, in der Praxis konnten Werte zwischen 600 und 1200 HV gemessen werden [46].

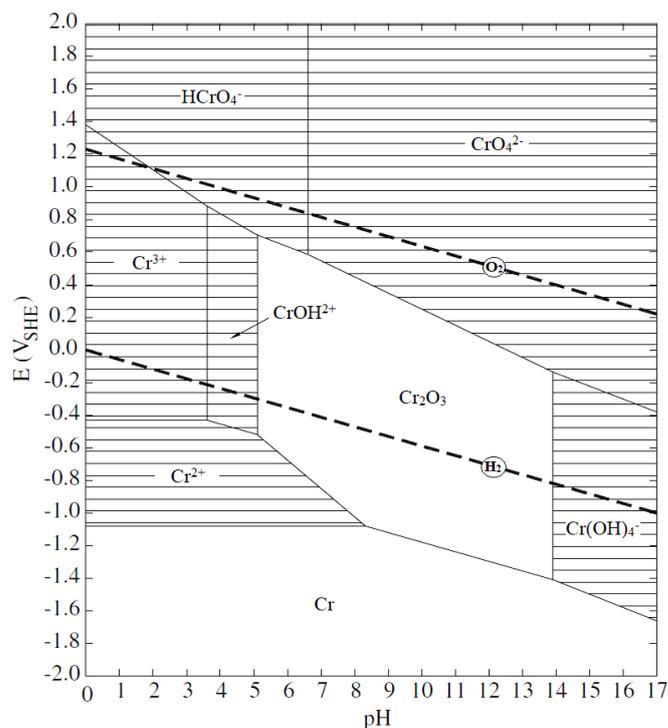


Abbildung 2.1: Pourbaix-Diagramm von Chrom (Temperatur: 25 °C) für eine Konzentration des gelösten Chroms von  $10^{-6}$  [1].

Da Hartchromschichten oft in Bereichen genutzt werden, die freier Bewitterung ausgesetzt sind, muss ein guter Korrosionsschutz gewährleistet sein. Dies wird durch die Schichtdicke der Chromschicht erfüllt. Durch die hohe Härte und inneren Spannung in den Schichten kommt es

allerdings zu Rissen in der Schicht. Durch eine unkontrollierte Rissbildung kann es zur Entstehung von Lokalelementen<sup>1</sup> kommen, die Korrosion des Grundmaterials begünstigen. Diese Lokalelemente können auch nicht durch die sich ausbildende Passivschicht (Chrom(III)-Oxid) verhindert werden. Durch Zugabe von Zusätzen wie Methansulfonsäure und Dimethansulfonsäure kann eine kontrollierte Rissbildung indiziert werden [47]. Die Passivschicht bildet sich bei Kontakt der Chromschicht mit Luft aus und ist über einen großen pH- und Potentialbereich stabil. Dies kann aus dem Pourbaix-Diagramm für Chrom entnommen werden (Abb. 2.1). In Pourbaix-Diagrammen werden Redoxpotentiale von Halbreaktionen, für verschiedene Oxidationsstufen eines Elements, in Abhängigkeit des pH-Wertes, graphisch dargestellt.

Die Risse können mit zunehmender Schichtdicke (25 – 50 µm) wieder zuwachsen, für dünnere Schichten wird auch hier der Einsatz einer Nickel-Sperrschicht empfohlen (Abb. 2.2) [46].

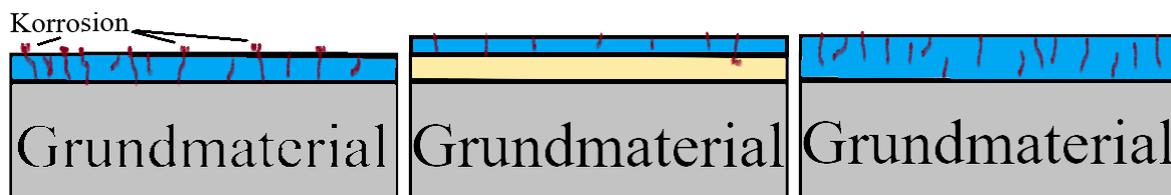


Abbildung 2.2: Die Konsequenz der Rissbildung bei dünnen Chromschichten ist die Korrosion des Grundmaterials (Stahl, links); Der Einsatz einer Nickel-Sperrschicht (mitte) verhindert den Kontakt mit dem Grundmaterial; dicke Chromschichten lassen die Risse wieder zuwachsen (rechts) und verhindern so die Korrosion des Grundmaterials.

## 2.2 Chromatographie

1903 füllte der Botaniker M.S. TSWETT eine Glasröhre mit Inulin (Polyfructose,  $C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ ) und trug Pflanzen-Extrakt auf [48]. Mittels Ligroin (Leichtbenzin) als Laufmittel konnte er die Trennung der verschiedenen Blattfarbstoffen, wie Chlorophyll und Xanthophyll, erreichen. Die unterschiedlichen Substanzen konnte er anhand ihrer Farbe unterscheiden, deshalb nannte er die Methode

<sup>1</sup> Durch die offenen Stellen in der Schicht kann das Grundmaterial schneller korrodieren. Solche Elemente, die sich nicht verhindern lassen, nennt man Lokalelemente.

## 2.2.1 DIE HPLC-METHODE

---

Chromatographie, nach den griechischen Wörtern *chroma* für Farbe und *graphein* für schreiben [49].

Heute ist die Chromatographie ein essentielles Anwendungsgebiet der Analytik, denn sie ermöglicht eine Stofftrennung und die somit verbundene Bestimmung einzelner Komponenten eines Gemisches. Diese Trennung erfolgt durch wiederholte Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase [50]. Bei der sogenannten präparativen Chromatographie können unerwünschte Nebenprodukte oder die gewünschte Verbindung von nicht umgesetzten Edukten getrennt werden. Es werden verschiedene Trenntechniken herangezogen, je nachdem welche Art von Gemisch vorliegt.

Die Gaschromatographie und die Flüssigchromatographie wurden erst in den 1960er Jahren dahingehend verbessert, dass an der festen Phase (Kieselgel) unpolare Gruppen angebracht wurden, wodurch sich vor allem durch die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC, engl. high performance liquid chromatography) neue Möglichkeiten eröffneten.

### 2.2.1 Die HPLC - Methode

Bei der HPLC handelt es sich um eine Methode, die sich seit etwa 1969 zu einer etablierten analytischen Trennmethode entwickelt hat (Abb.: 2.3).

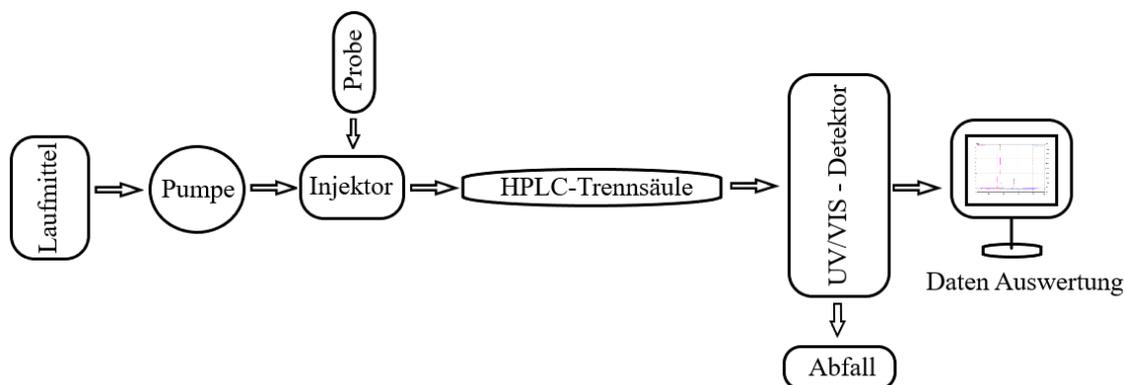


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer HPLC-Anlage (In Anlehnung an[48]).

Die Trennung beruht auf unterschiedlichen Wechselwirkungen der Probe mit den verschiedenen Phasen. Zu beachten ist die mobile Phase (Laufmittel), in der die Probe gelöst ist und zum

anderen die stationäre Phase (zum Beispiel Kieselgel) mit der die Probenmoleküle in Wechselwirkung treten können. Die Trennmethode besteht darin, dass die gelösten Substanzen unterschiedlich gute Wechselwirkungen mit der mobilen bzw. stationären Phase eingehen. Substanzen, die gut in der mobilen Phase ( $A_M$ ) gelöst sind, werden schneller zum Detektor transportiert, als diejenigen, welche stärker mit der stationären Phase ( $A_S$ ) wechselwirken. Letztere werden langsamer durch die Säule transportiert und gelangen so später zum Detektor (Gl. 2.2) [48].



$A_M$  = Analyt in der mobilen Phase

$A_S$  = Analyt in der stationären Phase

Der Verteilungskoeffizient  $K_C$  beschreibt wie sich die Konzentration einer Komponente in oder an der stationären Phase zur Konzentration in der mobilen Phase verhält (Gl. 2.3).

$$K_C = \frac{c[A_S]}{c[A_M]} \quad (2.3)$$

Da die Substanzen unterschiedliche Verteilungskoeffizienten  $K_C$  haben, zeigen sie unterschiedlich lange Verweilzeiten auf der Säule. Es hängt stark von der Polarität eines Stoffes ab, ob er gut mit der einen oder anderen Phase wechselwirkt. Deswegen ist die Polarität der beiden Phasen stets unterschiedlich. Zur Auswertung der Chromatogramme wird der Retentionsfaktor  $k'$  verwendet. Hier wird die Retentionszeit mit der Durchflussgeschwindigkeit ins Verhältnis gesetzt (Gl. 2.4).

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_{0\text{säule}}} \quad (2.4)$$

Der Wert von  $k'$  sollte zwischen eins und fünf liegen. Ist  $k'$  kleiner als 1, erfolgt die Elution so schnell, dass eine genaue Bestimmung der Retentionszeit problematisch ist. Wenngleich die

Trennung mit steigenden Retentionsfaktoren besser wird, sollten zu hohe Werte aufgrund signalverbreitender Effekte<sup>2</sup> oder langer Laufzeiten vermieden werden.

Der Stoff darf nicht zu schnell aber auch nicht zu langsam über die Säule transportiert werden. Um eine Aussage über die Trennleistung zweier Substanzen zu machen, wird der Trennungsfaktor  $\alpha$  eingeführt (Gl. 2.5). Ist  $\alpha = 1$ , besitzen beide Analyte den gleichen Retentionsfaktor und es findet keine Trennung statt, da die Unterschiede zwischen den Wechselwirkungen zu gering sind. Mit größer werdendem  $\alpha$  verbessert sich die Trennung [48].

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \text{ mit } k'_2 > k'_1 \quad (2.5)$$

Es können die Normalphasen- und die Umkehrphasen-Chromatographie (Reversed Phase) zur Trennung der Gemische eingesetzt werden. Bei der Normalphasen-Chromatographie besteht die stationäre Phase aus polarem Kieselgel und die Eluenten aus unpolaren Lösemitteln wie Hexan, Heptan, Essigester usw. Die Reversed Phase-Chromatographie hingegen erlaubt den Einsatz von Wasser als Laufmittel, denn hier besteht die stationäre Phase aus modifiziertem Kieselgel. Über die Retentionszeit ( $t_R$ ) kann ermittelt werden, wie lange eine Substanz an der stationären Phase retardiert wird (Gl. 2.6):

$$t_R = t_0 + t_S \quad (2.6)$$

$t_0$  = Mobilzeit (Totzeit),  $t_R$  = Brutto-Retentionszeit der Komponente n,  $t_S$  = Netto-Retentionszeit der Komponente n

Die Retentionszeit enthält die qualitative und die Peakfläche enthält die quantitative Information. Die Auswertung über die Peakfläche wird bevorzugt, da diese auch bei längeren Retenti-

---

<sup>2</sup> In der Chromatographie gibt es drei Hauptgründe, die für die Verbreiterung der gaußförmigen Signale verantwortlich sind. Das sind die Eddy-Diffusion, die Longitudinaldiffusion und der Massentransfereffekt, diese sind in der van Deemter-Gleichung zusammengefasst. (ANHANG I).

onszeiten gleichbleibt, wobei sich die Peakhöhe durch Verbreiterung verändern kann. Die beschriebenen Parameter sind von Einflüssen wie Temperatur, Druck und apparativen Eigenschaften beeinflusst.

Wie bei allen chromatographischen Verfahren müssen Detektoren auch bei der HPLC bestimmte Anforderungen erfüllen. Darunter fällt unter anderem die Nachweisgrenze, die als wichtiges Kriterium für die Leistungsfähigkeit herangezogen wird. Des Weiteren ist der lineare Bereich eines Detektors von großer Bedeutung, da hier die Empfindlichkeit konstant ist. Hier kann das Verhältnis Detektorsignal zur Konzentration bzw. Masse des Analyten am genauesten beschrieben werden. Begrenzt wird dieser Bereich durch die Nachweisgrenze der Probe. Soll ein Detektor für unterschiedlichste Methoden geeignet sein, muss er eine gewisse Flexibilität aufweisen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wurde ein UV/VIS-Detektor verwendet (Kapitel 4.1). Im ANHANG I wird das Detektionsprinzip genauer erläutert.

### 2.3 Die Komplexchemie

#### 2.3.1 Grundlagen der Komplexbildung

Die Komplexchemie gehört zu einem der wichtigsten Bereiche der Chemie. Sie findet in nahezu allen Bereichen eine Anwendung, beispielsweise in der Bio-, Anorganischen-, Organischen- sowie in der Elektrochemie.

ALFRED WERNER (1866-1919), der Pionier der Komplexchemie und Nobelpreisträger [51,52,53], postulierte, dass es Moleküle gibt, die aus einem Zentralatom und Liganden bestehen. Es gibt feste räumliche Anordnungen die Zentralatom und Liganden einnehmen können, den sogenannten Koordinationspolyeder. Die Anzahl der um den zentralen Kern angeordneten Teilchen nannte WERNER die Koordinationszahl. Die Arbeit von WERNER schuf die Basis des Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungs-Modells (VSEPR), das die räumliche Gestalt eines Moleküls auf die abstoßenden Kräfte zwischen den Elektronenpaaren der Valenzschale zurückführte. Dieses Modell ist von begrenzter Gültigkeit und wurde schnell vom Valence-Bond-Theorem (ANHANG II) abgelöst. Die für diese Arbeit jedoch wichtigere Ligandenfeldtheorie wird im Folgenden vorgestellt.

#### Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie wurde zunächst entwickelt, um die Farbe von Feststoffen zu erklären. Die Liganden werden als Punktladungen dargestellt, die keinen kovalenten Anteil und keine Orbitalüberlappung zeigen. Einzig das elektrische Feld der Liganden beeinflusst die Orbitale des Zentralatoms und bewirkt so eine Aufhebung der Entartung der d-Orbitale des Zentralatoms

[54]. Die Orbitale des Zentralions, welche auf den Achsen liegen ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ), erfahren eine stärkere elektrostatische Abstoßung, als die zwischen den Achsen liegenden Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) [55,56].

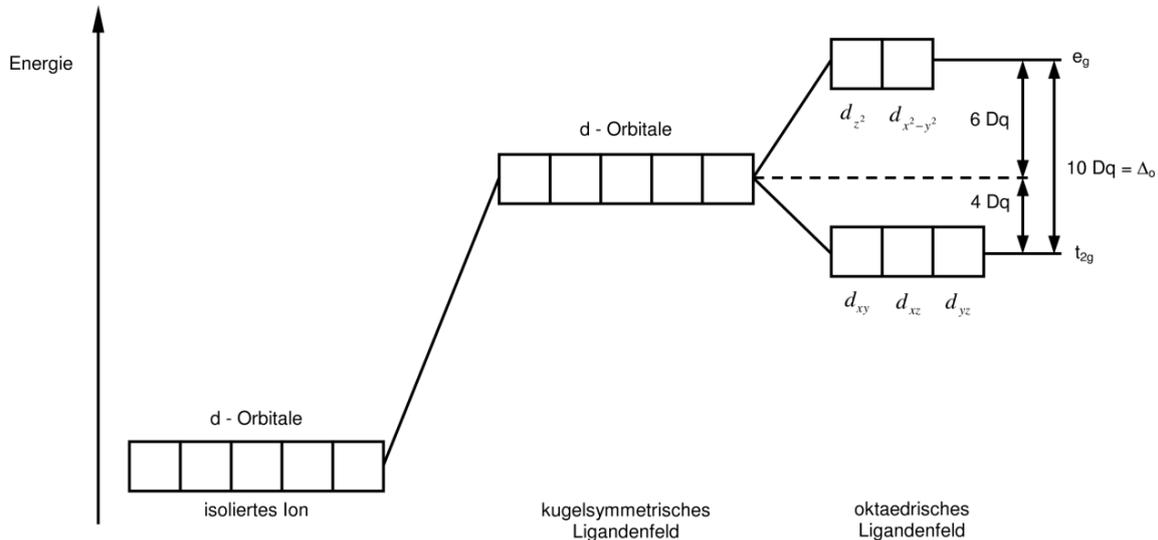
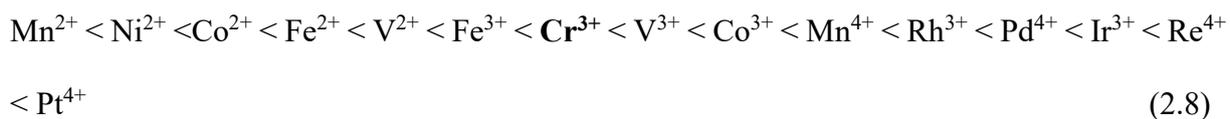


Abbildung 2.4: Energieniveaudiagramm der d-Orbitale eines Metallions in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Bei einem isolierten Ion sind die d-Orbitale entartet, bei Annäherung von Liganden werden diese angeregt, es bildet sich das kugelsymmetrische Ligandenfeld. Durch die weitere Annäherung spalten sich die Orbitale auf, hier zum oktaedrischen Ligandenfeld [56].

Diese unterschiedlichen elektrostatischen Abstoßungen führen dazu, dass sich die Energie der d-Orbitale ändert. Alle Orbitale erfahren im Vergleich zum freien Ion einen Anstieg ihrer Energie. Allerdings werden die Orbitale auf den Achsen stärker beeinflusst. Die fünf Orbitale spalten sich in zwei Sätze auf (Abb. 2.4). So kann die Bildung eines Komplexes als ein zweistufiger Prozess angesehen werden. Zuerst erzeugen die Liganden durch ihre Annäherung ein hypothetisches kugelsymmetrisches Feld, dann folgt die fünffache Entartung der Orbitale. Dabei bleibt der Energieschwerpunkt der Orbitale unverändert [56].

Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  kann die magnetischen Eigenschaften eines Komplexes sowie seine Farbe erklären. Die Orbitale werden nach der Hundschen Regel<sup>3</sup> besetzt [56]. Ist die Ligandenfeldaufspaltung gering, können die Orbitale nach der Hundschen Regel besetzt werden (high-spin-Zustand). Ist die Aufspaltung jedoch so groß, dass die Spinpaarungsenergie geringer ist, werden die  $t_{2g}$ -Orbitale doppelt besetzt, bevor die  $e_g$ -Orbitale besetzt werden (low-spin-Zustand) [55,56].

Wie groß die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  ist, hängt von dem Liganden, aber auch von der Ordnungszahl und Ladung des Metallions ab (spektrochemische Reihe, Gl.: 2.7 und 2.8) [55,56].



Der Einfluss der verschiedenen Carbonsäuren auf die Bildung des Koordinationspolyeders wurden untersucht und mittels elektrochemischer Messungen quantifiziert (Kapitel 4.2).

Das  $Cr^{III}$ -Ion liegt in der oktaedrischen Koordination vor, denn in dieser Koordination hat  $Cr^{III}$  die günstigste Elektronenkonfiguration [55]. Die dreifach entarteten  $t_{2g}$ -Orbitale werden jeweils einfach besetzt und liegen energetisch günstiger vor als im Grundzustand des freien Ions. Die Farbigkeit der Chromkomplexe lässt sich daran gut erklären, da in diesem Zustand drei d-d-Übergänge erlaubt sind (Kapitel 4.1) [56].

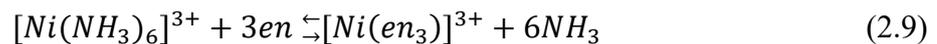
Farbigkeit kommt zustande, wenn Elektronen ( $e^-$ ) so angeregt werden, dass sie unbesetzte Zustände mit höherer Energie besetzen. Je höher die Ligandenfeldaufspaltung ist, desto mehr Energie ist nötig, damit ein Elektron den Abstand überwindet. Ist die Ligandenfeldaufspaltung

<sup>3</sup> Hundsche Regel: "Die Orbitale einer Unterschale werden so besetzt, dass die Anzahl der Elektronen mit gleicher Spinrichtung maximal wird." [56]

gering, genügt weniger Energie zur Anregung. Werden kurze Wellenlängen des Lichts zur Anregung absorbiert, erscheint der Gegenstand blau. Ist mehr Energie nötig, werden Bereiche des Lichts mit kürzeren Wellenlängen ( $< 470$  nm) absorbiert, somit erscheint der Gegenstand entweder farblos (UV-Bereich) oder rötlich [57].

### Chelat-Effekt

Liganden die über mehrere Positionen im Molekül mit dem Zentralion wechselwirken können, werden als Chelat-Ligand (vom griechischen Wort *chele* – „Krebsschere“) bezeichnet. Durch den Chelat-effekt kann die Stabilität von Komplexen deutlich erhöht werden [55,58]. Der Grund, warum Chelat-Komplexe stabiler sind, ist auf die Änderungen von Enthalpie<sup>4</sup> ( $\Delta H$ ) und Entropie<sup>5</sup> ( $\Delta S$ ) einer Reaktion zurückzuführen.



Bei der Reaktion Gl.: 2.9 sollte  $\Delta H$  für die Reaktion nahezu 0 sein, da die Bindungsverhältnisse von Ammoniak ( $NH_3$ ) und Ethylendiamin ( $en$ ) sehr ähnlich sind [55]. Die Entropieänderung kann in erster Näherung anhand der sich ändernden Zahl an Teilchen bestimmt werden. Die Entstehung des Chelat-Komplexes wird dadurch bevorzugt, dass die Teilchenzahl von den Edukten zu den Produkten zunimmt. Durch das Austauschen ein-zähliger Liganden durch Chelat-Liganden wächst  $\Delta S$  [55,59].

Je mehr Donor-Atome eines Liganden mit einem einzigen Metallion reagieren, desto stärker wird der Chelat-Effekt. Am stärksten ist dieser Effekt bei sechs-zähligen Liganden wie zum Beispiel bei dem Ethylendiamintetraacetat-Anion (EDTA) [59].

Die Bildung von Chelat-Ringen ist weitgehend mit der von organischen Ringen zu vergleichen.

---

<sup>4</sup> Die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion, die bei konst. Druck abläuft [56].

<sup>5</sup> Maß für die Unordnung eines Systems [57].

Jedoch sind hier die fünfgliedrigen Ringe am stabilsten, weil die Metallatome (M) größer sind als ein Kohlenstoffatom und weil die Bindungswinkel L-M-L am Zentralatom in oktaedrischen Komplexen  $90^\circ$  betragen [54]. Ist im Ligand die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen möglich, sind auch sechsgliedrige Ringe möglich und stabil. Es sind auch größere und kleinere Chelat-Ringe bekannt, diese sind aber deutlich instabiler [55,59,60].

### 2.3.2 Eingesetzte Komplexbildner

Die in dieser Arbeit verwendeten Carbonsäuren gehören hauptsächlich zu den Dicarbonsäuren und zählen somit zu den zwei-zähligen Chelat-Liganden.

#### Oxalsäure

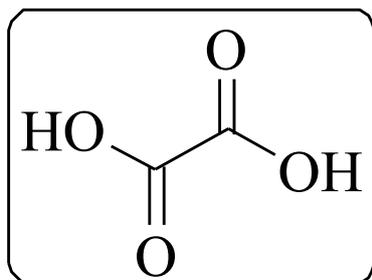


Abbildung 2.5: Strukturformel von Oxalsäure.

Die Oxalsäure ( $C_2H_2O_4$ , Abb. 2.5) ist die einfachste Dicarbonsäure. Sie kommt in vielen Pflanzen und Früchten vor. Im menschlichen Körper kann Oxalsäure die Bildung von Nierensteinen (Calciumoxalat) bei mangelnder Ausscheidung hervorrufen. Im Stoffwechselkreislauf wird sie aus Glycin, Ascorbinsäure und Xylitol gewonnen. Oxalsäure gehört zu den starken Säuren ( $pK_{s1} = 1,252$ ,  $pK_{s2} = 4,266$ ), was durch die Nachbarstellung der Carboxylgruppen begründet ist. Beim Erhitzen über  $150^\circ C$  zerfällt sie unter Bildung von  $CO$ ,  $CO_2$  und Wasser. Sie kann elektrochemisch zu Glyoxylsäure reduziert werden [61].

#### Malonsäure

Die Malonsäure ( $C_3H_4O_4$ , Abb. 2.6) wurde 1858 bei der Oxidation der Äpfelsäure entdeckt. Hergestellt wird sie mittels der Kolbe-Nitrilsynthese. Dabei wird Chloressigsäure mit Natriumcyanid umgesetzt. Die dabei entstehende Cyanessigsäure wird anschließend hydrolysiert. Malonsäure bildet farb- und geruchslose Kristalle mit einem einen Schmelzpunkt

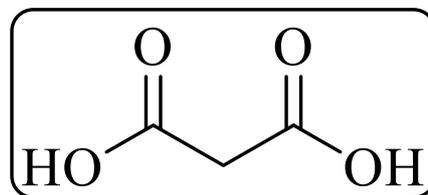


Abbildung 2.6: Strukturformel von Malonsäure.

von 136°C. Der Feststoff zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes zu CO<sub>2</sub> und Essigsäure, in wässrigen Lösungen findet diese Decarboxylierung schon bei 70 °C statt [62].

### Äpfelsäure

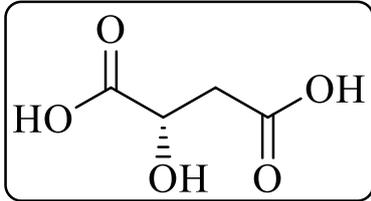


Abbildung 2.7; Strukturformel von Äpfelsäure.

Die Äpfelsäure (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>, Abb. 2.7) gehört zu der Gruppe der Dicarbonsäuren. Das Butangerüst der Äpfelsäure, ist die längste Kohlenstoffkette der in dieser Arbeit betrachteten Komplexbildner. Äpfelsäure kann in der L- und D-Konfiguration vorkommen. Sie besitzt ein chirales Zentrum, welches eine Unterscheidung zwischen L-Äpfelsäure und D-Äpfelsäure möglich macht [63]. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Äpfelsäure handelt es sich um das Racemat<sup>6</sup>. Katalysiert durch das Enzym Fumarat-Hydratase, wird die Äpfelsäure in einem biotechnologischen Verfahren aus Fumarsäure gewonnen [64].

### Glykolsäure

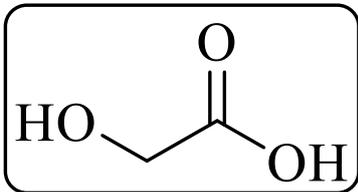


Abbildung 2.8: Strukturformel von Glykolsäure.

Die Glykolsäure (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, Abb. 2.8) ist eine Monocarbonsäure und die einfachste α-Hydroxycarbonsäure. Glykolsäure wird zu den natürlich vorkommenden Fruchtsäuren gezählt. Sie findet sich in Weintrauben und unter anderem in Zuckerrüben. Industriell wird sie in großen Mengen durch die alkalische Hydrolyse von Chloressigsäure synthetisiert [65]. In einer 20%igen Verdünnung wird die Glykolsäure als Reiniger für Rohrleitungen eingesetzt. Die reinigende Wirkung ist auf die Chelatisierung von Calcium- und Eisen-Ionen begründet. Außerdem wird sie in der Textilindustrie zur Haltbarmachung von Tierhäuten und bei der Chromgerbung und Färbung eingesetzt [66].

<sup>6</sup> Als Racemat bezeichnet man in der Stereochemie ein Gemisch, in dem die Moleküle wie Bild und Spiegelbild aufgebaut sind und die in äquimolarer Mischung vorliegen.

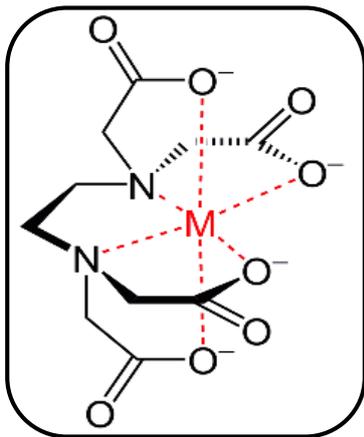
Ethylendiamintetraacetat (EDTA)

Abbildung 2.9: EDTA bindet über sechs verschiedene Positionen ein Metallion.

EDTA ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ , Abb. 2.9) ist ein sechs-zähliger Chelat-Ligand und bildet besonders stabile Komplexe mit Kationen. 1935 synthetisiert MÜNZ (1888-1969) EDTA und patentierten den Darstellungsprozess [67]. Das Anion der EDTA kann über sechs Positionen mit einem Metallkation eine oktaedrische Komplexverbindung eingehen (Abb. 2.9). Durch den starken Chelat-Effekt ergibt sich die sehr gute Stabilität der entstehenden Komplexe [68]. EDTA kann mit höher geladenen Kationen stabilere Komplexe eingehen als mit den niedriger geladenen.

Dieses Phänomen kann über die Bindungsenergien erklärt werden, die zum Beispiel bei dreiwertigen Kationen höher sind als bei niedrigeren Ladungen. Die Ionenradien nehmen mit zunehmender Ladung ab, was die Abstände zwischen Metall und Ligand verkürzt, die Bindung stärkt und damit die Stabilität der Komplexe erhöht. Durch die sehr stabilen Verbindungen der EDTA ist sie umweltschädlich. Die Komplexe lassen sich nicht oder nur mit großem Aufwand zerstören und können sich so im Abwasser und Erdreich anreichern [69].

Nitrilotriessigsäure (NTA)

NTA ( $C_6H_9NO_6$ , Abb. 2.10) ist ein vierzähliger Chelat-Ligand mit drei Carbonylfunktionen und einem freien Elektronenpaar am Stickstoff. Koordinieren kann NTA aber nur über drei Positionen an Metallionen [62]. NTA wurde wie EDTA als Wasserenthärter und als Zusatzstoff für Waschmittel verwendet. Die biologische Abbaubarkeit ist bei NTA geringfügig besser, weshalb diese be-

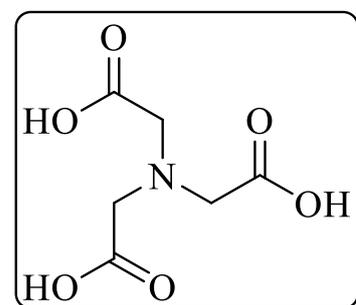


Abbildung 2.10: Strukturformel von NTA.

vorzugt zu EDTA verwendet wurde. Jedoch wurde ihr Einsatz in den letzten Jahren stark reglementiert, da auch diese Verbindung im Verdacht steht, Schwermetalle aus dem Erdreich zu

lösen und krebserzeugend zu sein. Im Labor wird NTA heute noch als Titriplex I Lösung verwendet, um  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  mittels komplexometrischer Titration zu bestimmen [62].

## 2.4 Elektrochemische Grundlagen

### 2.4.1 Polarographie

Bei der Polarographie handelt es sich um eine elektrochemische Analysenmethode, die in den 1920er-Jahren von J. HEYROVSKY entwickelt wurde [70,71]. Dabei werden die Reduktions- und Oxidationsprozesse von Spezies in einer Elektrolyt-Lösung untersucht. Es werden meist eine tropfende Quecksilberelektrode als Arbeitselektrode (AE), ein Platinstab als Gegenelektrode (GE) und Ag/AgCl als Referenzelektrode (RE) verwendet (Abb. 2.11). Durch die tropfende Quecksilberelektrode erneuert sich die AE periodisch, sodass jedes Mal eine

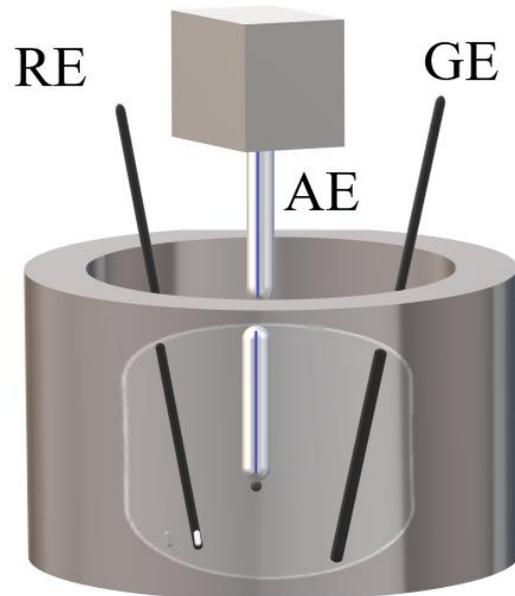


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau des Polarographen mit der Arbeitselektrode (AE, Quecksilber), der Gegenelektrode (GE, Platin) und der Referenzelektrode (RE, Ag/AgCl).

neue aktive Oberfläche gebildet wird. Bei der Polarographie findet der Stofftransport zur Arbeitselektrode ausschließlich durch Diffusion statt. Aus diesem Grund gehört diese Methode zu den Diffusionsgrenzstrom-Messungen [72]. Das detektierte Signal kommt durch den diffusionskontrollierten Stofftransport, pro Zeit und einer konstanten Stoffmenge, die an der Reaktion teilnimmt, zustande [73][70]. Die HEYROVSKY – ILKOVIC-Gleichung (2.10) beschreibt den vorliegenden Diffusionsgrenzstrom am Ende eines Tropfenlebens gegen die angelegte Spannung [74].

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{i_d - i}{i} \right] \quad (2.10)$$

Dies gilt bei der Betrachtung von potentialabhängigen Stromänderungen und einer hohen Anzahl von Tropfen. In dieser Arbeit wurde die differentielle Puls-Polarographie (DPP) verwendet. Dabei wird die Differenz zwischen zwei Strömen ( $i_1$  und  $i_2$ ) aufgetragen (Gl. 2.11, Abb. 2.12).

$$E = f(i_2 - i_1) \quad (2.11)$$

Zum einen wird der Strom vor ( $i_1$ ) und zum anderen nach ( $i_2$ ) Anlegen des Impulses an den Quecksilbertropfen gemessen [72,73].

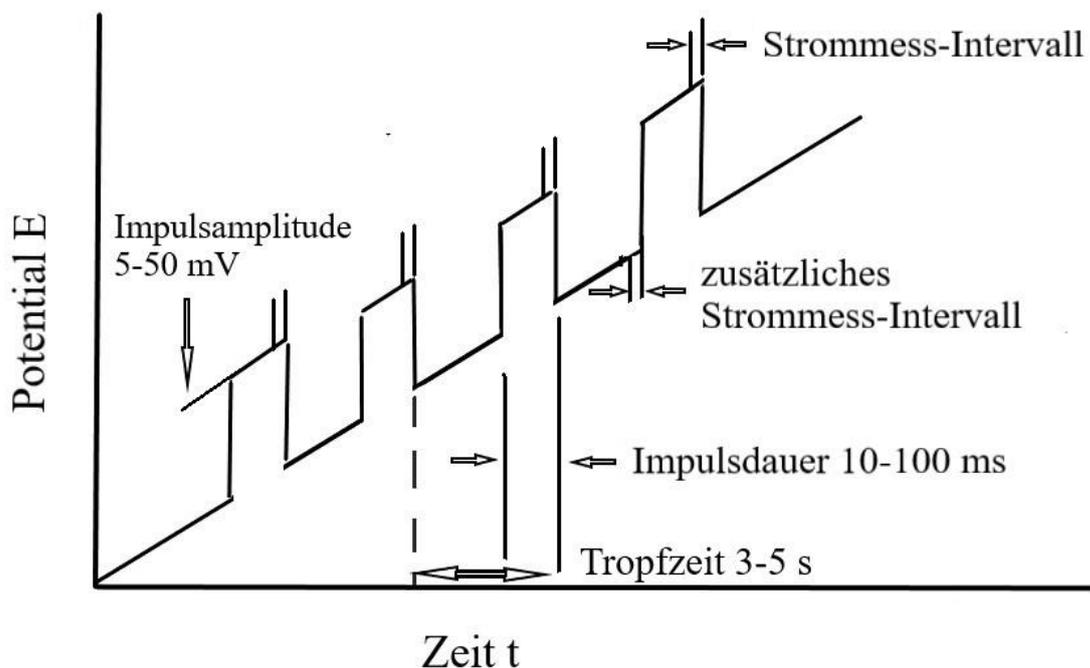
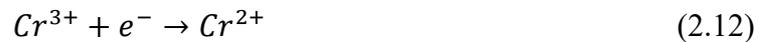


Abbildung 2.12: Potential-Zeit-Verlauf und Messintervalle bei der Differentiellen Puls-Polarographie nach VIELSTICH et al. [72].

Ein großer Vorteil der Methode ist die hohe Empfindlichkeit, die es ermöglicht die Messung an Lösungen mit einer Ionenkonzentration von  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  M durchzuführen [71].

Die Methode ist für die Untersuchung von sauren Chrom-Elektrolyten prädestiniert, da es hier zu einer hohen Wasserstoffentwicklung bei der Beschichtung kommt. An der Quecksilberelektrode ist diese Wasserstoffentwicklung kinetisch stark gehemmt, weshalb die elektrochemische Reduktion des unedleren  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $E^0(\text{Cr}/\text{Cr}^{\text{III}}) = -0,744$  V) sehr gut zu beobachten ist.

Chrom wird über zwei Stufen zum Metall ( $\text{Cr}^0$ ) reduziert entsprechend den Gleichungen (2.12) und (2.13) [75,76,77].



Diese Reduktionsschritte können mittels Polarographie untersucht werden. Jeder Reduktionsschritt kann durch einen Peak im Graphen zugeordnet werden, wobei sich diese in ihren Höhen unterscheiden (Kapitel 4.2.4). Die Peakhöhe des ersten Schritts ist um die Hälfte kleiner als die des zweiten Schritts, was durch die unterschiedlichen Mengen an nötigen Elektronen erklärt werden kann [73,70].

Durch den Einsatz der Liganden können die Reduktionspotentiale verschoben werden, was einen direkten Einfluss auf die Chromabscheidung haben kann. Zusätzlich können so auch die Halbstufenpotentiale<sup>7</sup>  $\Delta E_{1/2}$  unterschiedlich komplexierter Chrom(III)-Verbindungen bestimmt werden, so wie es von EHRLING et al. mit Chrom-Fluor-Komplexe gezeigt wurde [78]. Sie konnte mittels Polarographie die Reduktionspotentiale der unterschiedlichen Chrom-Fluor-Komplexe bestimmen. Es konnte gezeigt werden, dass die Reduktionspotentiale der beiden beschriebenen Stufen zu negativeren Potentialen verschoben werden. Dieses Phänomen konnte schon von CROWN festgestellt werden [79][80]. Er postulierte, dass die Potentiale mit steigender Stabilität des Komplexes negativer werden, die Grundlage für seine Berechnungen war die NERNST-Gleichung. Hiernach können aus den Halbstufen- bzw. Peakpotentialen die Stabilitätskonstanten und Koordinationszahlen der Komplexe ermittelt werden [79][80]. So konnten EHRLING et al. ebenfalls zeigen, dass Chrom-Spezies wie das  $\text{CrF}_3$  scheinbar nicht reduziert werden und somit elektrochemisch inaktiv seien [78].

---

<sup>7</sup> Beträgt die Stromstärke die Hälfte des Grenzstroms, nennt man das dort gemessene Potential, Halbstufenpotential [67].

Nach CROWN ist das verschobene Halbstufenpotential der komplexierten Spezies für reversible, diffusionskontrollierte Reaktionen wie folgt (Gl. 2.14) [80]:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{n_e F} \cdot n \cdot \ln \beta_n [L] \quad (2.14)$$

CROWN nahm an, dass es sich um kinetisch labile Komplexe handelte. Er berücksichtigte die Anzahl der Liganden  $n$ , die Bruttostabilitätskonstante  $\beta_n$  des betrachteten Komplexes und die Liganden-Konzentration  $[L]$  im Elektrolyten.

Aus diesem Grund wurde die Methode in dieser Arbeit ebenfalls dazu verwendet zu überprüfen, inwieweit die Art und Konzentrationen der Carbonsäuren einen Einfluss auf die Reduktionsschritte bzw. Potentiale des Chroms haben [78].

### 2.4.2 Zyklische Voltammetrie

Komplexe Reaktionen können mittels zyklischer Voltammetrie untersucht und aufgeklärt werden. Bei der Voltammetrie können Stoffgemische analysiert werden, indem man Veränderungen des Stroms anhand eines dreieckförmigen Spannungsverlaufs ( $E_0$  bis  $E_U$ ) beobachtet (Abb. 2.13). Das Prinzip beruht darauf, dass ab einer charakteristischen Spannung die Ionen einer Lösung innerhalb der Doppelschicht oxidiert bzw. reduziert werden. Dieser Punkt ( $E_1$  bzw.  $E_2$ ) ist durch einen Stromanstieg gekennzeichnet. Dies geschieht bei der Diffusion der Elektronen durch die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode.

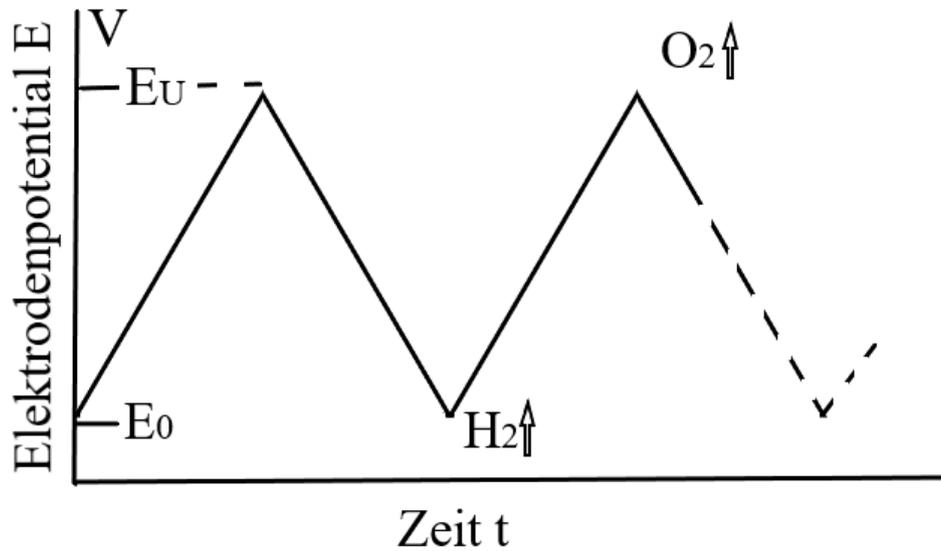


Abbildung 2.13: Potential-Zeit-Verlauf an der Messelektrode bei der Dreiecksspannung nach Vielstich et al. [71].

Verändert man das Potential nur von  $E_0$  zu  $E_U$ , handelt es sich um die Linear Sweep Voltammetrie, kehrt man zum Ausgangspotential  $E_0$  zurück, wird von der zyklischen Voltammetrie gesprochen (Abb. 2.14) [72].

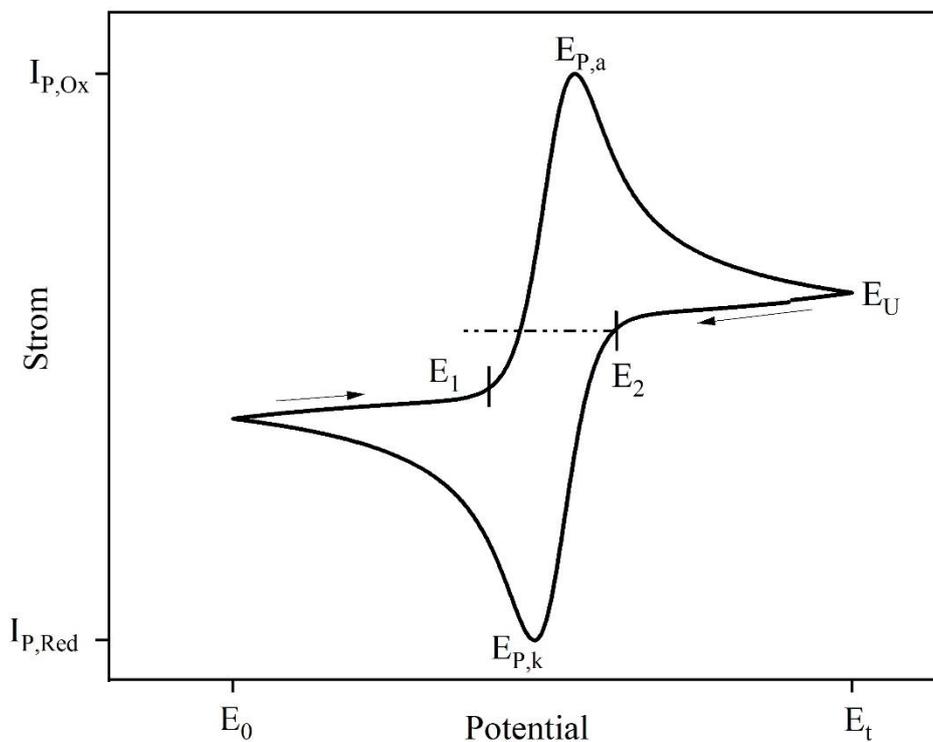


Abbildung 2.14: Zyklovoltammogramm eines Ein-Elektronensystems (reversibel). Die Scanrichtung ist durch die Pfeile angegeben.

Am Punkt  $E_0$  sollten noch keine Redoxreaktionen vorliegen, es handelt sich um das Ruhepotential (OCP, engl. open circuit potential)<sup>8</sup>. Bei einem reversiblen Prozess erhält man in der Strom-Spannungskurve zwei Peaks. Einen für das anodische Potential  $E_{p,a}$  und einen weiteren für das kathodische Potential  $E_{p,k}$ . Beim Erreichen eines Potentials, wo Oxidation bzw. Reduktion stattfindet, kann ein Anstieg des Stroms gemessen werden.

Der Anstieg erfolgt solange, bis alle zu oxidierenden bzw. reduzierenden Spezies umgesetzt sind. An diesem Punkt hat man  $E_{p,a}$  bzw.  $E_{p,k}$  erreicht und die Kurve flacht wieder ab, bis zum Umkehrpotential  $E_U$ . Das Abflachen der Kurve wird dadurch verursacht, dass der Stofftransport ab den Maxima durch Diffusion erfolgt und dieser Prozess deutlich langsamer ist als die Elektrodenreaktion (Diffusionskontrolle) [71,74].

### 2.4.3 Die elektrochemische Quarz-Mikrowaage

Bei der elektrochemischen Quarz-Mikrowaage (engl. **E**lectrochemical **Q**uartz **C**rystal **M**icrobalance, EQCM) handelt es sich um eine in-situ Methode, die es erlaubt Massenänderungen an einer Elektrodenoberfläche während der elektrochemischen Abscheidung zu bestimmen [82,83,84]. Die Arbeitselektrode ist in diesem Fall die Vorderseite eines Quarzkristalls, welcher mit Metallelektroden beidseitig (Gold) beschichtet ist (Abb. 2.15).

---

<sup>8</sup> Das Ruhepotential ist das Elektrodenpotential einer Elektrode ohne äußeren Stromfluss.

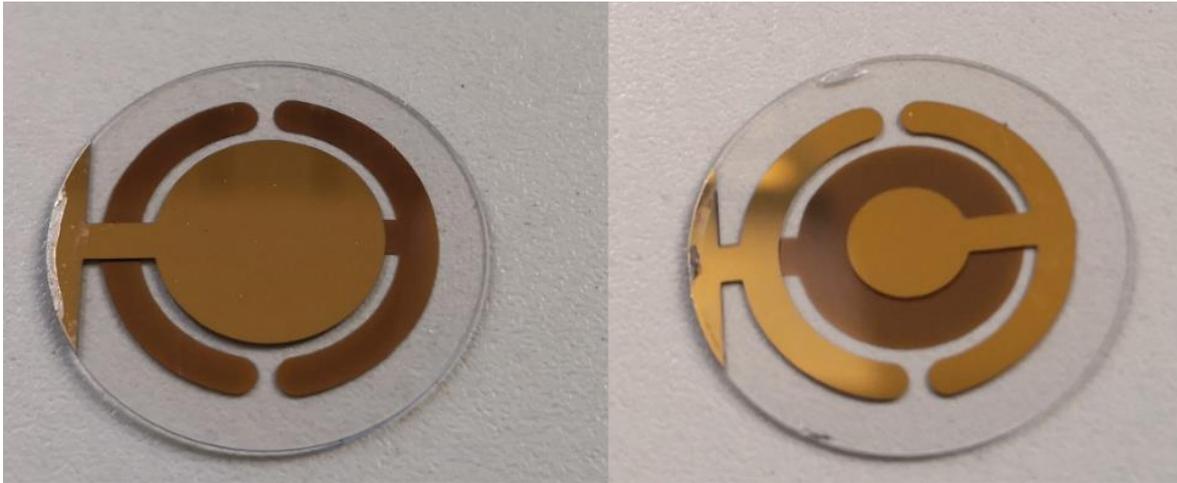


Abbildung 2.15: Darstellung der verwendeten Schwingquarze für die EQCM-Versuche. Bei der Darstellung links, handelt es sich um die Vorderseite des Quarzes (AE).

Bei dieser Messung wird der inverse piezoelektrische Effekt der Quarzkristalle ausgenutzt. Dabei erzeugt eine an den Kristall angelegte Wechselspannung eine Schwingung bei seiner Resonanzfrequenz, welche je nach Dicke des Quarzes charakteristisch ist [57,81]. Meist kommen Quarze des AT-Schnitts zum Einsatz, denn bei diesem Schnitt hat die Temperatur (um Raumtemperatur) einen geringeren Einfluss auf die Resonanzfrequenz des Quarzes und die Schwingung erfolgt parallel zur Oberfläche (Dickenschwingung) (Abb. 2.16) [82,85,86].

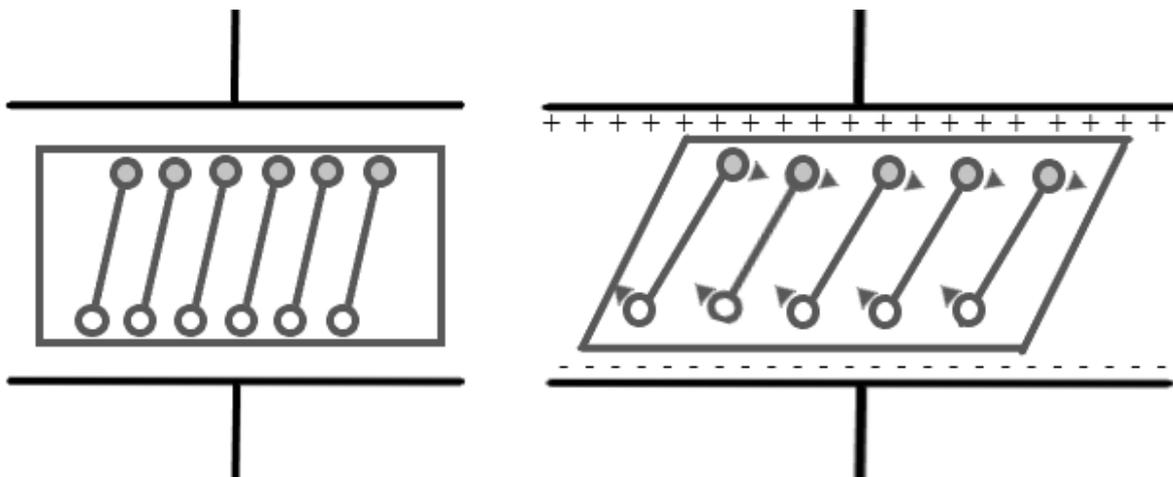


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Dickenschwingung des Quarzes (Querschnitt). Links: Ohne Anlegen eines Stroms, rechts: Mit Anlegen einer Wechselspannung.

Mit der SAUERBREY-Gleichung (Gl. 2.15) kann die Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f$ , die durch die abgeschiedene Masse  $\Delta m$  auf den Quarz verursacht wird, ermittelt werden [82,85,84,87].

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{(\mu_Q \cdot \rho_Q)^{1/2}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (2.15)$$

In Gl. 2.15 ist  $f_0$  die Resonanzfrequenz des unbeladenen Quarzes,  $\mu_Q$  und  $\rho_Q$  sind das Schermodul ( $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ) bzw. die Dichte des Quarzes ( $2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $\Delta m$  ist die Massenänderung.

Wird der Quarz bspw. mit einer Schicht belegt, wird eine zusätzliche Masse aufgebracht, wodurch sich die Resonanzfrequenz  $f_0$  und die Dämpfung  $\omega$  verschieben. Die Dämpfung ist ein Maß für die Dissipation der Schwingungsenergie und lässt Rückschlüsse auf die viskoelastischen Eigenschaften und die Beschaffenheit der Quarz-Oberfläche zu [88]. Damit die SAUERBREY-Gleichung gültig ist, muss die Dämpfungsänderung  $\Delta\omega$  deutlich geringer als die Frequenzänderung  $\Delta f$  sein [88], da andernfalls weitere Prozesse für die Frequenzänderungen ursächlich sein können. Um die Bedingung einzuhalten, darf die Masse der abgeschiedenen Schichten nicht zu hoch werden und muss möglichst kompakt sein. Diese Bedingungen wurden bei den vorgestellten Ergebnissen dieser Arbeit eingehalten.

# 3 Experimenteller Teil

Detaillierte Angaben der verwendeten Chemikalien, Geräte und Materialien, inklusive Bezugsquelle, befinden sich im ANHANG III.

## 3.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zwischen Chrom und Carbonsäuren

### 3.1.1 Die HPLC-Methode

Durch den Einsatz der HPLC war es möglich, die Konzentration der Säure unabhängig von der Chrommatrix (Chromalaun,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) zu bestimmen. Die zu vermessenen Stammlösungen für die HPLC-Analyten wurden wie in Tabelle 3.1 aufgeführt hergestellt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Stammlösungen.

		Konzentration	
		in $\text{g l}^{-1}$	in $\text{mol l}^{-1}$
Kaliumchromalaun	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	96	0,2
Malonsäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	10	0,1
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10	0,1
Äpfelsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	10	0,1
Glykolsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	10	0,1

Die Komponenten wurden bei einer Wellenlänge von 210 nm detektiert. Die Betriebsbedingungen und wesentlichen Komponenten der HPLC-Anlage sind im ANHANG III aufgeführt. Als mobile Phase wurde verdünnte Perchlorsäure ( $2 \text{ ml l}^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) verwendet und eine iso-

### 3.1.1 DIE HPLC-METHODE

---

isokratische<sup>9</sup> Methode gewählt. Für jede Messung wurden die Stammlösungen frisch angesetzt. Die Zusammensetzung und die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 3.2 angegeben. Jede der Messreihen umfasste vierzehn Proben: Zum einen Lösungen mit Chrom und Carbonsäuren, zum anderen die reinen Chrom- und Säurelösungen in unterschiedlichen Verhältnissen. Alle Proben wurden zweimal angesetzt, die jeweils zweite Probe wurde für 3 Stunden auf 60 °C erhitzt, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen [89]. Der pH-Wert wurde auf 2,5 eingestellt (gemessen mit einem Portamess, Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG), wobei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaOH verwendet wurden. Zur Charakterisierung der Proben mittels HPLC (Prominenz, Shimadzu Deutschland GmbH) wurden diese mit deionisiertem Wasser (Ultra Clear UV-Plus, SG Wasseraufbereitung und Regenerierstation GmbH) um den Faktor zehn verdünnt.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Probelösungen. Die Chrom-Stammlösung hat eine Konzentration von 10 g l<sup>-1</sup> und die Carbonsäure-Lösungen haben eine Konzentration von 50 g l<sup>-1</sup>.

---

	<b>Cr</b>	<b>Oxalsäure</b>	<b>Äpfelsäure</b>	<b>Glycolsäure</b>	<b>Malonsäure</b>
		2,5	2,5	2,5	2,5
ml je 50 ml <sup>-1</sup>	5	5	5	5	5
		10	10	10	10
		0,006	0,005	0,007	0,004
mol l <sup>-1</sup>	0,019	0,011	0,010	0,013	0,007
		0,022	0,019	0,026	0,015

---

---

<sup>9</sup> Wenn bei einer chromatographischen Trennmethode die Lösungsmittelzusammensetzung konstant bleibt, spricht man von einer isokratischen Methode.

## 3.2 Elektrochemische Untersuchungen der Abscheidung von Chrom

### 3.2.1 EQCM / CV- Messungen

Für die EQCM-Messungen wurden goldbeschichtete Quarzkristalle (Maxtek, Inficon, 5 MHz), ein SRS QCM100-Oszillator und ein Potentiostat/Galvanostat Modell 263A (EG&G Princeton Applied Research) verwendet. Auf die Goldschicht wurde vor der Abscheidung von Chrom eine Nickelschicht abgeschieden (Elpelyt® GS 6, Enthone OMI, 2  $\mu\text{m}$ , 2 min, 5 A  $\text{dm}^{-2}$ ). Die elektrochemische Oberfläche der Quarze betrug 1,45  $\text{cm}^2$ . Für die elektrochemischen Messungen wurde ein Drei-Elektroden-Setup verwendet [82]. Die Bildung von  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  wurde während der Versuche regelmäßig mit 1,5-Diphenylcarbazid überprüft [90]. Bei allen Versuchen wurde eine vertikale Anordnung der Elektroden mit parallel zueinander liegenden Elektrodenflächen verwendet. Der nickelbeschichtete Quarzkristall wurden als Arbeitselektrode (AE), eine Ag/AgCl-Elektrode in einer Haber-Luggin-Kapillare als Referenzelektrode (RE) und eine kommerzielle Mischmetalloxid (MMO)-Anode als Gegenelektrode (GE) verwendet [91]. Die MMO-Elektrode (De Nora GreenChromium®) besteht aus mit Oxiden von Iridium und Tantal beschichteten Titan-Streckmetall, welches die Sauerstoffentwicklung in wässrigen Medien katalysiert, aber die Bildung von  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  hemmt [92]. Für die Versuche wurde ein Elektrolytvolumen von 250 ml verwendet. Die Chromschichten wurden bei 20 A  $\text{dm}^{-2}$  für 5 min bei  $(55 \pm 1) ^\circ\text{C}$  abgeschieden, während der Elektrolyt mit einem Magnetstabrührer (1,5 cm, Durchmesser 8 mm) bei 100 U/min gerührt wurde. Die Messungen der zyklischen Voltammetrie erfolgt mit der gleichen Anordnung, ausgehend vom Ruhepotential (OCP) bei -200 mV, wurde das Potential bis -2,0 V gegen Ag/AgCl in 10 mV/s Schritten verändert.

### 3.2.2 Polarographische Messungen

Für die polarographischen Messungen wurden die Malonsäure- und Oxalsäure-haltigen Elektrolyte, sowie ein Elektrolyt ohne Zugabe von Carbonsäure, 1:1000 mit einer 1 mol  $\text{l}^{-1}$

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung verdünnt. Von dieser Verdünnung wurden 20 ml in das Messgefäß gegeben. Die Chromkonzentration in der Lösung betrug  $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Vor Beginn der Messung wurde die Lösung fünf Minuten mit Stickstoff (99,999%) gespült und auch während der Messung unter N<sub>2</sub> gehalten. Das Potential wurde in Schritten von  $\Delta E = -5 \text{ mV}$  nach 1 s von 0 bis zu -1.9 V geändert. Der Elektroden Aufbau bestand aus einer AE, GE und RE die aus Quecksilber, Platin und Ag/AgCl/KCl ( $3 \text{ mol l}^{-1}$ ) bestanden.

### 3.3 Beschichtung der Musterkörper in einem trivalenten Chromelektrolyten

#### 3.3.1 Überprüfung der Elektrolyte mittels Hullzelle

Um den Einfluss der Carbonsäuren auf die Chromabscheidung zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Elektrolyte hergestellt, die erste Variante enthielt  $0,25 \text{ mol l}^{-1}$  und die zweite Variante wurde mit  $0,48 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCr(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  angesetzt. Diesen Chromlösungen wurden verschiedene Mengen Carbonsäure zugesetzt bevor sie für 3 h auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt wurden, um eine fortgeschrittene Reaktion zwischen Cr<sup>III</sup> und dem Komplexbildner zu gewährleisten. Anschließend wurde dem ersten System der Puffer 1 ( $1,62 \text{ mol l}^{-1}$ ) und das Leitsalz 1 ( $1,46 \text{ mol l}^{-1}$ ) zugegeben (Tabelle 3.4, oben). Dem zweiten System wurden zwei Puffer zugesetzt, Puffer 1 ( $1,2 \text{ mol l}^{-1}$ ), Puffer 2 ( $0,48 \text{ mol l}^{-1}$ ) und Leitsalz 2 ( $1,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) (Tabelle 3.4, unten). Die verwendeten Messingbleche ( $0,7 \text{ dm}^2$ ) wurden mit der Heißentfettung Ekasit 028 (KIESOW Oberflächenchemie GmbH & Co. KG) und der elektrolytischen Entfettung Ekasit E53 (KIESOW Oberflächenchemie GmbH & Co. KG) vorbehandelt und mit einer Nickelschicht beschichtet ( $10 \text{ min}$ ,  $5 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $12 \text{ }\mu\text{m}$ , Orion 4000, KIESOW Oberflächenchemie GmbH & Co. KG) [93,94,95]. Anschließend wurden sie in dem Cr<sup>III</sup>-Elektrolyten in einer Hullzelle bei  $5 \text{ A}$  Zellstrom für fünf Minuten beschichtet [96]. Die Beschichtung in den Hullzellen erfolgte nach

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

DIN-50957-1:2016-01 [97]. Der pH-Wert wurde mit Schwefelsäure und Natriumhydroxid eingestellt. Hullzellen-Bleche (7,5 x 10 cm<sup>2</sup>, Brass, Pro Test Panels Ltd.) wurden bei verschiedenen pH-Werten und Stromdichten beschichtet, um die am besten geeigneten Parameterbereiche für die EQCM-Messungen und Musterbearbeitungen zu ermitteln.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der verwendeten Glanzchromelektrolyte.

<b>Komponenten</b>	<b>Konzentration in mol l<sup>-1</sup></b>
Chromquelle	0,25
Puffer 1	1,62
Leitsalz 1	1,46
	0,13
Carbonsäure	0,25
	0,50
Chromquelle	0,48
Puffer 1	1,30
Puffer 2	0,14
Leitsalz 2	1,1
	0,12
Carbonsäure	0,24
	0,48

Basierend auf diesen Messungen wurde für weitere Versuche ein pH-Wert von 2,5, eine Temperatur von 55 °C und eine Stromdichte von 17 bis 20 A dm<sup>-2</sup> festgelegt. Der Stromdichtebereich zur Abscheidung hoher Schichtdicken wurde mit Hilfe einer Schablone, wie in Abb. 3.1 dargestellt, ermittelt.

### 3.3.2 BESCHICHTUNG VON STAHLSTANGEN

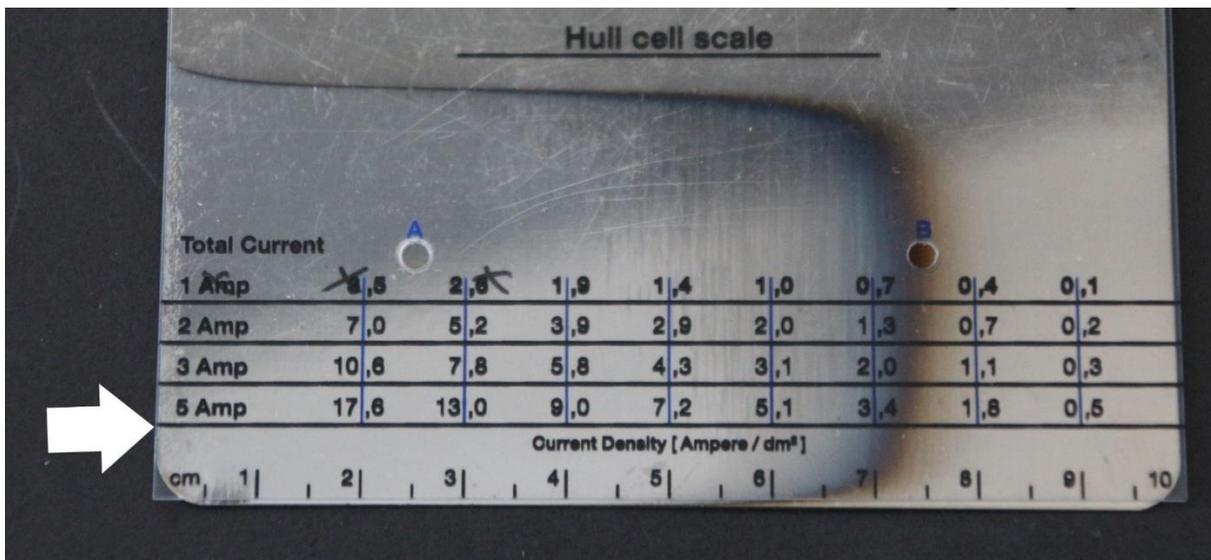


Abbildung 3.1: Hullzellenblech beschichtet in einem Versuchselektrolyten, der für die Schichtanalyse verwendet wurde. Durch die aufgebrachte Schablone kann die Stromdichte in der Hullzelle, für einen Zellstrom von 5 A, bestimmt werden.

Die spezifizierten Stromdichten in Bezug auf die Position auf dem Substrat wurden auf der Grundlage der angegebenen Gleichungen für einen Zellstrom von  $5 \text{ A dm}^{-2}$  und eine Füllhöhe von  $(44 \pm 1) \text{ mm}$  berechnet. Die durchschnittliche Stromdichte für den Zellstrom von 5 A und eine beschichtete Fläche von  $0,44 \text{ dm}^{-2}$  beträgt  $11,4 \text{ A dm}^{-2}$  [97].

### 3.3.2 Beschichtung von Stahlstangen

Stahlstangen (Länge 10 cm, Durchmesser 1 cm) wurden mit Ethanol gereinigt und mit Halbglanznickel (20 min,  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , 20  $\mu\text{m}$  Pre Orion, Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co KG) und Glanznickel beschichtet (10 min,  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , 12  $\mu\text{m}$  Orion 4000, Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co KG) [95,98]. Die Stangen wurden stichprobenartig vor und nach der Beschichtung zur Bestimmung der Stromausbeute gewogen und anschließend in den jeweiligen Elektrolyten für fünf Minuten, bis zu fünf Stunden mit 17 bis  $20 \text{ A dm}^{-2}$  beschichtet. Die Elektrolyt-Temperatur und pH-Wert betragen  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  und 2,5. Um eine bessere Abscheidung zu erhalten, wurden die Stahlstangen mittels Stromunterbrechung beschichtet. Dabei wurde nach 5 Minuten Beschichtungszeit der Strom für 1 min unterbrochen.

## 3.4 Schichtcharakterisierung / Elektrolyt-Überwachung

### 3.4.1 Analytik zur Elektrolytzusammensetzung

Alle Elektrolyte wurden während ihrer Verwendung mit Ionenchromatographie (IC), induktiv gekoppeltem Plasma (ICP), per HPLC und Titration überwacht.

### 3.4.2 Farbmessungen

Eine übliche technische Anforderung ist eine leicht bläuliche Farbe von verchromten Oberflächen (siehe S. 5). Die Farbgebung von Beschichtungen kann mit den  $L^*a^*b^*$ -Werten beschrieben werden. Im Allgemeinen entspricht  $L^*$  der Helligkeit,  $a^*$  entspricht der Rot/Grün-Wahrnehmung und  $b^*$  entspricht der Gelb/Blau-Wahrnehmung. Der Maximalwert für  $L^*$  beträgt 100 und entspricht einem perfekt reflektierenden Diffusor. Der Minimalwert für  $L^*$  ist 0, was Schwarz und somit einer perfekten Absorption entspricht. Die  $a^*$ - und  $b^*$ -Werte haben keine spezifischen numerischen Grenzen [99,100].

Die in dieser Arbeit abgeschiedenen Chromschichten, sollen dementsprechend einen hohen  $L^*$ -Wert und einen negativen  $b^*$ -Wert haben, da sie Ersatz für eine glänzende Chromschicht aus einem sechswertigen Elektrolyten sein sollen. Chromschichten aus einem hexavalenten Elektrolyten erreichen  $L^*$ -Werte um die 87 und weisen  $b^*$ -Werte von -1,7 auf. Um den Einfluss der Carbonsäuren auf die Farbe der Beschichtung zu untersuchen, wurden die beschichteten Hullzellenbleche und Winkelbleche an den markierten Stellen gemessen und die Farbe anhand der  $L^*a^*b^*$ -Werte quantifiziert (Spektralphotometer CM-700d, Konica Minolta Business Solutions Deutschland GmbH).

### 3.4.3 Schichtdickenbestimmung

Mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie und Querschliffanalyse wurden die Schichtdicken der applizierten Chromschichten bestimmt. Die RFA wurde für Schichtdicken  $< (20 \pm 2) \mu\text{m}$

verwendet. Ab Schichtdicken von 20 µm wurde die Querschlifffanalyse zur Bestimmung herangezogen. Zum Anätzen der Schicht (wenige Sekunden) wurde eine Eisessig/Salpetersäure-Lösung (50:50) verwendet.

#### 3.4.4 Morphologie / Schichtzusammensetzung

Die Morphologie und Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, Zeiss Evo MA15) mit integrierter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) untersucht.

Die Phasenanalyse wurde mittels Röntgenbeugung (engl. X-Ray diffraction, XRD) unter Verwendung eines Bruker D8 Davinci Diffraktometers mit Vantec 500 Detektor (1 mm Snout), CuK $\alpha$ -Strahlung (0,153 nm) und Bragg-Brentano-Geometrie ( $\Delta 2\Theta = 0,005^\circ$ ) durchgeführt.

#### 3.4.5 Härtemessungen

Zur Bestimmung der Schichthärte wurden Proben mit einer Schichtdicke von mindestens 20 µm verwendet [101]. Zur Bestimmung der Härte nach VICKERS (kg mm<sup>-2</sup>, DIN EN ISO 6507 [101], Durimet, Leitz Wetzler) wird die aufgebrachte Masse  $P_m$  ( $p = 300$  g) und die resultierende Länge der Eindruckdiagonale  $d$  in µm benötigt (Gl. 4.23).

$$HV = \frac{1854.4 \cdot P_m}{d^2} \quad (4.23)$$

Die Härtemessungen nach VICKERS konnten nur an Schichten mit einer Dicke von mindestens 20 µm durchgeführt werden, da die resultierenden Werte andernfalls aufgrund des Substrateinflusses nicht zuverlässig sind.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Reaktionskinetik zwischen Chrom und Carbonsäuren

### 4.1.1 Einleitung

Schon früh stellten Wissenschaftler, die sich mit der Entwicklung von trivalenten Chromelektrolyten beschäftigten, fest, dass die Abscheidung aus diesen auf eine andere Art stattfindet als es in hexavalenten Chromelektrolyten der Fall ist. So postulierte DONY-HENAULT, dass sich in Lösungen unterschiedliche Chrom-Verbindungen bilden können und dass die Temperatur einen großen Einfluss darauf hat. Er fand heraus, dass Chromchlorid in zwei verschiedenen Modifikationen vorliegen kann; die violette ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ ) und die grüne ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ). Er kam zu dem Schluss, dass eine Chromabscheidung lediglich aus der violetten Modifikation erfolgen kann [102]. Diese Erkenntnis teilten im Anschluss viele Wissenschaftler, die sich mit diesem Thema beschäftigten. Erst viele Jahre später konnte diese Aussage durch FUSEYA und SASAKI widerlegt werden [103].

Zwischen 1970 und 1980 wurde begonnen, den dreiwertigen Chromelektrolyten organische Substanzen zuzusetzen, die als Komplexbildner fungierten und die Chromabscheidung als Elektronenbrücke positiv beeinflussen sollten. Stoffe wie Thiocyanat, verschiedene Alkohole und Aminosäuren wurden hierbei untersucht [104,105,106,107]. In der von J. DATTA 1982 veröffentlichten Arbeit beschreibt er unter anderem die Tatsache, dass das vorliegende Hexa-aquochrom-Ion ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) die Chrom Abscheidung limitiert und dass aus diesem Grund der Einsatz von Komplexbildnern notwendig sei [108]. Die Annahme, dass Chrom aus dem  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex nicht abzuscheiden ist und dass es Komplexbildner braucht, wird von einem großen Teil der Fachwelt bis heute geteilt und bekräftigt [75,76,89,109].

Aus diesem Grund werden z.B. Carbonsäuren wie Ameisensäure [14], Oxalsäure [11,12] und Glycin [110] eingesetzt, um die Leistungsfähigkeit von Chromelektrolyten zu steigern. Eine Hypothese ist, dass die dabei entstehenden Komplexe leichter zu reduzieren sind, als der  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex und dadurch die Stromausbeute deutlich erhöht werden kann [75,109,89].

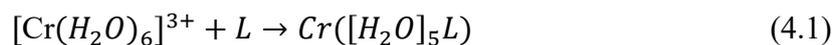
In diesem Kapitel wird besonderes Augenmerk darauf gelegt, wie die Carbonsäuren mit dem Chrom (III) reagieren [17]. Zu Beginn war das Ziel herauszufinden, welche Komplexe sich im Elektrolyten bilden und vor allem, ob diese einen Einfluss auf die Chromabscheidung haben.

Aus diesem Grund sollte eine HPLC-Methode entwickelt werden, mit der eine Speziesbestimmung ermöglicht wird. Es stellte sich sehr schnell heraus, dass solch eine Trennung mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war. Es konnten verschiedene Stoffe detektiert werden, die aber keiner Spezies eindeutig zugeordnet werden konnten. Zusätzlich war der Retentionsfaktor  $\alpha$  so klein, dass keine vollständige Trennung erhalten werden konnte<sup>10</sup>(siehe Kapitel 2.2.1). Es konnte keine eindeutige Aussage über die Konzentration getroffen werden. Durch Modifikation der Methode konnte ermittelt werden, wie schnell die Carbonsäuren mit der Chromkomponente reagieren.

Die Daten werden nach zwei verschiedenen Annahmen ausgewertet. Zum einem wird die Annahme getroffen, dass das Chrom im deutlichen Überschuss vorliegt und somit dessen Konzentration als konstant angesehen werden kann. Des Weiteren wird untersucht, wie sich die Geschwindigkeitskonstante ändert, wenn man annimmt, dass die Konzentration nicht konstant ist. Hier wird berücksichtigt, dass die Konzentration an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  abnimmt, wenn die Spezies mit einem Liganden reagiert hat (Gl. 4.1).

---

<sup>10</sup> Mit größer werdendem  $\alpha$  verbessert sich die Trennung, aus diesem Grund werden Werte über 1 angestrebt [48].



Die so erhaltenen Daten werden im Anschluss mit einem Simulationsprogramm zur Komplexbildung kombiniert. Dies soll einen Bezug zwischen der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und dem entstandenem Komplex herstellen.

#### 4.1.2 Datenerfassung für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Mit der entwickelten HPLC-Methode wurden die zeitlichen Konzentrationsänderungen der Carbonsäuren in den Lösungen in Gegenwart von Chrom bestimmt. Um die Chrom- und Säureverbindungen zu trennen, wurde zunächst der in Tabelle 4.1 dargestellte Gradient<sup>11</sup> verwendet. So ist es beispielsweise möglich, eine bessere Trennung ( $\alpha \geq 1$ ) zu erreichen oder eine HPLC-Methode zu beschleunigen (siehe Kapitel 2.2.1).

Tabelle 4.1: Darstellung der Zusammensetzung und Zeiten des verwendeten Gradienten.

<b>Mobile Phase</b>	<b>Zeit in min</b>
100 % Wasser ( $3 \cdot 10^{-2}$ mol l <sup>-1</sup> Perchlorsäure)	0–6
10 % Acetonitril / 90 % Wasser ( $3 \cdot 10^{-2}$ mol l <sup>-1</sup> Perchlorsäure)	6–12
80 % Acetonitril / 20 % Wasser ( $3 \cdot 10^{-2}$ mol l <sup>-1</sup> Perchlorsäure)	18
100 % Wasser ( $3 \cdot 10^{-2}$ mol l <sup>-1</sup> Perchlorsäure)	28

Um die Bestandteile zu trennen, wurde die Methode optimiert und nur angesäuertes Wasser verwendet. Das Ansäuern der Lösung ist nötig, um die Bildung von Algen und Pilzen zu ver-

<sup>11</sup> Bei Verwendung eines Gradienten kann die Zusammensetzung der mobilen Phase während der laufenden Messung geändert werden.

hindern. Zur Reinigung der stationären Phase nach der Trennung wurde Acetonitril verwendet<sup>12</sup>. Mittels der beschriebenen Methode können in den ersten zehn Minuten der Messung alle Carbonsäuren detektiert werden (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Die per HPLC bestimmten Retentionszeiten der Carbonsäuren. Die eingesetzten Geräte sind im Anhang II aufgeführt.

Carbonsäure	Retentionszeit in min
Oxalsäure	4,975 ± 0,002
Malonsäure	7,557 ± 0,004
Äpfelsäure	6,711 ± 0,002
Glycolsäure	5,364 ± 0,002

---

#### 4.1.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach der Reaktion pseudo 1. Ordnung

Mit den erhaltenen Daten aus der beschriebenen HPLC-Methode kann über die Veränderung der Konzentration der Carbonsäure über die Zeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chrom und Carbonsäuren geschlossen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu den Konzentrationen der beiden Reaktanten A und B [111].

$$v = k[A][B] \quad (4.2)$$

In Gl. (4.2) ist  $v$  die Reaktionsgeschwindigkeit in  $\text{mol m}^{-3} \text{h}^{-1}$  und  $k$  die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in  $\text{h}^{-1}$  [111]. Eine Möglichkeit, das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion zu bestimmen, ist die Isolationsmethode, bei der alle Reaktanten mit

---

<sup>12</sup> Dies ist nötig um vermeintlich organische Rückstände von der Säule zu spülen.

Ausnahme einer im Überschuss zugegeben werden. Die Konzentration der im Überschuss zugegebenen Komponente kann als konstant angesehen werden, da sich ihre Konzentration während der Reaktion kaum ändert. Die Konzentration der Chrom-Ionen [B] wurde so gewählt, dass sie signifikant höher als die der Carbonsäuren ist. Dies resultiert aus der Annahme, dass ein Chrommolekül mit drei Liganden reagieren kann. Ersetzt man [B] durch die Ausgangskonzentration  $[B]_0$ , so erhält man Gleichung (4.3) [111].

$$v = k'[A] \text{ mit } k' = k \cdot [B_0]. \quad (4.3)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz entspricht einer Reaktion erster Ordnung. Um das vollständige Geschwindigkeitsgesetz zu bestimmen, muss diese Methode auf alle Reaktanten angewendet werden. Aus diesem Grund wurde in einem anderen Experiment die Säurekonzentration um das 10-fache über der von Chrom erhöht. In Gl. (4.4) ist die Anfangskonzentration der Carbonsäuren durch  $[A]_0$  gegeben.

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt. \quad (4.4)$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \text{ oder } [A] = [A]_0 e^{-kt}. \quad (4.5)$$

Die Integrationsgrenzen für Gl. 4.5 ergeben sich aus der Bestimmung der Konzentration  $[A]_0$  bei  $t = 0$  [111] und wurden aus den Messungen der reinen Säurelösungen, bezogen auf die mittels HPLC gemessene Peakfläche, bestimmt. Die mittlere Peakfläche für die erste Messreihe beträgt  $(98\,422 \pm 1\,037)$  a.u., woraus ein Schwankung der Werte vom ca. 1 % folgt. Somit kann die Peakfläche als Konstant betrachtet werden (Tabelle 4.3). Die Schwankungen der Werte der weiteren Messreihen stets unterhalb von 2 % (Tabelle 4.4) und ist folglich als konstant zu betrachten.

4.1.3 BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN NACH DER REAKTION  
PSEUDO 1. ORDNUNG

Tabelle 4.3: Retentionszeiten und Peakflächen der HPLC-Messungen für die Malonsäure ohne Zugabe von Chrom.

Raumtemperatur		Erwärmen für 3 h bei 60 °C	
Retentionszeit in min	Peakfläche in a.u.	Retentionszeit in min	Peakfläche in a.u.
7,557	97 711	7,554	98 343
7,557	98 194	7,569	99 265
7,546	99 180	7,559	101 415
7,545	99 087	7,550	100 978
7,559	98 530	7,561	100 276
7,555	99 618	7,564	101 000
7,556	98 693	7,556	102 496
7,555	97 224	7,560	101 632
7,551	99 223	7,553	102 217
7,548	96 046	7,539	99 152

Die Peakflächen der reinen Säurelösungen verändern sich mit der Zeit nicht, was belegt, dass die Säuren nicht zersetzt werden. Der aus den gemittelten Daten erhaltene Wert für die Peakfläche wurde als proportional zur Ausgangskonzentration  $[A]_0$  angenommen. Die Werte für  $[A]_0$  sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Ein Hinweis auf die Reaktion zwischen Chrom-Ionen und den Carbonsäuren ergibt sich daraus, dass die Peakfläche der jeweiligen Säure in den Lösungen, in denen Säure und Chrom parallel vorliegen, kleiner wird (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.4: Peakflächen, die bei der Konzentration  $[A]_0$  detektiert wurden. Mit Angabe der Standardabweichung vom Mittelwert. Die maximale Abweichung beträgt 1,8 %. Die Peakflächen für die reinen Carbonsäuren können als Konstant angesehen werden.

Carbonsäure	Verhältnis	25 °C	60 °C
	Säure : Chrom	Peakfläche in a.u.	Peakfläche in a.u.
Malonsäure	1:4	98 422 ± 1 037	100 937 ± 1 313
	1:2	204 040 ± 2 269	204 539 ± 1 480
	1:1	420 158 ± 4 090	420 002 ± 3 669
Äpfelsäure	1:4	89 123 ± 1 119	88 417 ± 1 370
	1:2	181 065 ± 1 145	181 840 ± 1 436
	1:1	373 195 ± 3 623	373 187 ± 4 848
Glykolsäure	1:4	66 349 ± 933	66 766 ± 634
	1:3	137 338 ± 1 297	137 186 ± 2 448
	1:1	279 482 ± 2 731	281 246 ± 2 052
Oxalsäure	1:3	1 268 183 ± 14 753	1 278 009 ± 20 080
	1:2	2 584 004 ± 30 381	2 577 333 ± 26 055
	1:1	5 257 587 ± 43 873	5 273 427 ± 51 066

Wird  $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen, kann die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach Gl. 4.5 aus der Steigung bestimmt werden. Die Konzentration  $[A]$  ergibt sich aus der eingesetzten Menge der Carbonsäure  $[A]_0$ .  $P_A$  entspricht der Peakfläche der mit Chrom gemischten Säure, die aus den gemessenen Daten entnommen werden kann  $P_0$  steht für die Peakfläche der freien Säure.

$$[A] = \frac{P_A}{P_0} \cdot [A]_0 \quad (4.6)$$

4.1.3 BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN NACH DER REAKTION  
PSEUDO 1. ORDNUNG

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten wird für Malonsäure ausführlich diskutiert.

Die Werte für  $t$  und  $[A]_0$  wurden aus den Messdaten entnommen, um die Konzentration  $[A]$  und  $\frac{[A]}{[A]_0}$  zu berechnen (Tabelle 4.5, Gleichung 4.6).

Tabelle 4.5: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure-Lösungen für P,  $[A]$ ,  $[A]/[A]_0$  und  $t$  für Malonsäure:Chrom 1:4 bei RT.

Peakfläche / a.u.	$[A]$ g je 50 ml <sup>-1</sup>	$[A]/[A]_0$	Zeit in h
98 422	$2,50 \cdot 10^{-2}$	1,000	0
90 049	$2,29 \cdot 10^{-2}$	0,915	14,5
77 054	$1,96 \cdot 10^{-2}$	0,783	35,0
69 797	$1,77 \cdot 10^{-2}$	0,709	53,3
58 846	$1,49 \cdot 10^{-2}$	0,598	79,8
43 277	$1,10 \cdot 10^{-2}$	0,440	155,4
39 188	$9,95 \cdot 10^{-3}$	0,398	169,5
35 064	$8,91 \cdot 10^{-3}$	0,356	199,6
32 081	$8,15 \cdot 10^{-3}$	0,326	219,2
28 906	$7,34 \cdot 10^{-3}$	0,294	238,2

Wenn Gl. (4.5) für die untersuchten Systeme zutrifft, ist die Auftragung von  $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$  gegen  $t$  linear. In Abbildung 4.1 sind die experimentellen Daten der Malonsäure-Reaktion mit Chrom ohne und mit Erwärmung dargestellt. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, erfüllen die Messwerte die Linearitätsbedingung. Die Regression der Geraden beträgt in den hier angegebenen Daten eine Genauigkeit von 99 %, was eine Auswertung von  $k$  ermöglicht.

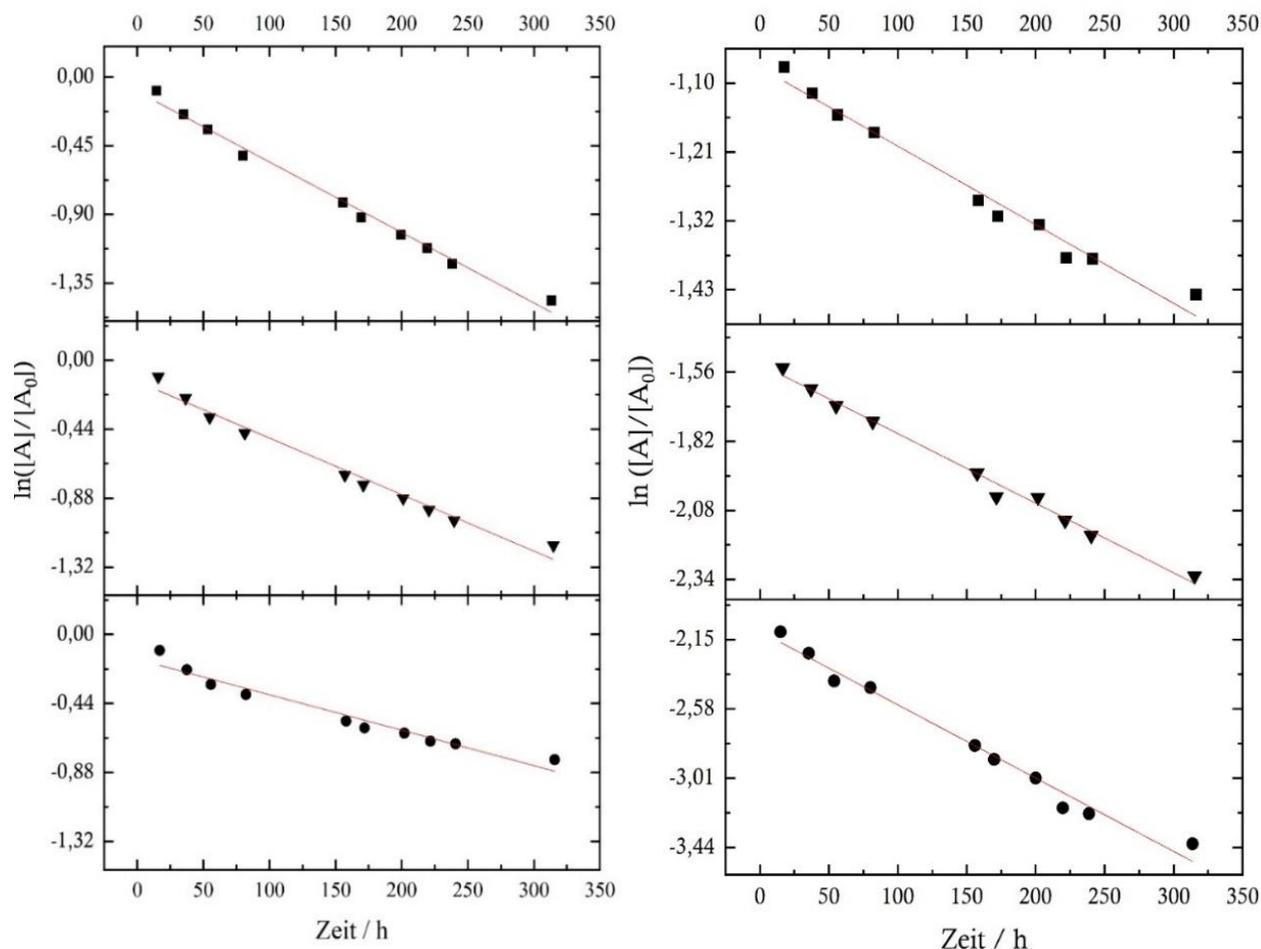


Abbildung 4.1: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Malonsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (links) und nach 3 h bei 60 °C (rechts). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

Tabelle 4.6 zeigt  $k$  (pseudo 1. Ordnung), die für alle in dieser Arbeit untersuchten Carbonsäuren erhalten wurden. Für die Messungen bei Raumtemperatur konnten alle Datensätze nach obigem Schema ausgewertet werden. Für die erwärmten Lösungen von Glykolsäure und Oxalsäure lagen jedoch nach dieser Auswertungsmethode keine auswertbaren Daten vor, da durch die erhaltenen Messdaten ein Anlegen einer Geraden mit einer auswertbaren Genauigkeit ( $(98 \pm 1) \%$ ) nicht möglich war.

Die erhaltenen Messwerte und Graphen der übrigen Carbonsäuren sind in ANHANG IV aufgeführt.

4.1.3 BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN NACH DER REAKTION  
PSEUDO 1. ORDNUNG

Tabelle 4.6: Geschwindigkeitskonstanten, die für die gemessenen Carbonsäuren bei 25 °C und 60 °C nach der Auswertung pseudo erster Ordnung erhalten werden konnten.

Carbonsäure	Geschwindigkeitskonstante $k / (10^3 h^{-1})$	
	25 °C	60 °C
Malonsäure	$-2,3 \pm 0,2$	$-1,3 \pm 0,1$
	$-3,6 \pm 0,2$	$-2,6 \pm 0,1$
	$-4,6 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,2$
Oxalsäure	$-3,1 \pm 0,1$	-
	$-4,5 \pm 0,2$	-
	$-5,8 \pm 0,2$	-
Äpfelsäure	$-1,10 \pm 0,08$	$-0,36 \pm 0,05$
	$-1,44 \pm 0,09$	$-0,75 \pm 0,07$
	$-1,67 \pm 0,06$	$-0,11 \pm 0,10$
Glykolsäure	$-0,28 \pm 0,04$	-
	$-0,37 \pm 0,03$	-
	$-0,39 \pm 0,05$	-

Da die Konzentrationen der Oxal- und Glykolsäure im Vergleich zur Ausgangskonzentration stärker abnehmen, scheint die Reaktion durch Erwärmung wesentlich schneller zu verlaufen. Nach dieser Auswertungsmethode konnte keine Reaktion beobachtet werden. Daher konnten für diese Lösungen keine Geschwindigkeitskonstante  $k$  für die Reaktion pseudo erster Ordnung ermittelt werden. Wahrscheinlich ist die Komplexbildungsreaktion kinetisch zu schnell, um ihren Verlauf beobachten zu können. Ein wichtiges Ergebnis dieser kinetischen Auswertung ist, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Komplexbildung mit zunehmender Ligandengröße und kleiner werdenden Chelat-Vermögen abnimmt (Abb. 4.2).

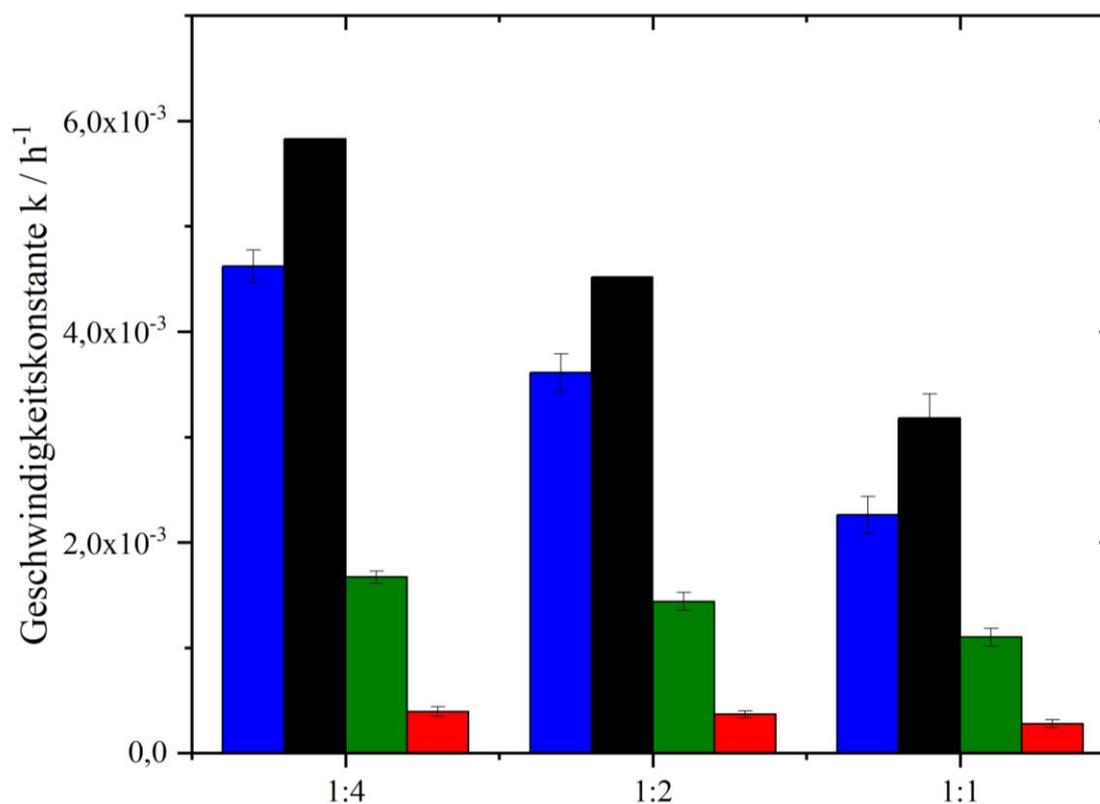


Abbildung 4.2: Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung zwischen Chrom und unterschiedlichen Carbonsäuren (blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, grün: Äpfelsäure, rot: Glykolsäure) in Abhängigkeit von deren molarem Anteil bei Raumtemperatur für die Reaktion pseudo erster Ordnung.

#### 4.1.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante nach Reaktion 2. Ordnung

Eine andere Auswertung geht von einer Reaktion 2. Ordnung aus. Dabei wird berücksichtigt, dass sich die Konzentration der vorliegenden Chrom-Spezies mit der Reaktion der Carbonsäuren ebenfalls ändert (Gl. 4.7 – 4.9). Dabei stellt S die Solvat-Ionen dar, die durch die Liganden (L) ausgetauscht werden.



Somit sind zwei Konzentrationen, zum einen die Carbonsäure-Konzentration, aber auch die Chromkonzentration, wichtig. Es wurden folgende Annahmen getroffen. Zum einen, dass ein Ligand mit einem Chromion reagiert und nicht verbrückend mit zwei Chromionen. Zusätzlich wird angenommen, dass es sich bei dem solvatisierten Molekül immer um dasselbe handelt. Im Weiteren ist die Konzentration  $[A]$  der Gehalt an Carbonsäure und  $[B]$  die sich ändernde Konzentration des Hexaquachromions ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) [111].

Beide Edukte werden berücksichtigt, es gilt (Gl. 4.10):



Daraus ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz analog zu Gleichung 4.2. Es gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz (Gl.: 4.11).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (4.11)$$

Um die Hexaquachromion-Konzentration  $[B]$  zu verschiedenen Zeiten zu bestimmen, muss die Konzentration der reagierten Säure von  $[B]_0$  subtrahiert werden. Daraus folgt (Gl. 4.12)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (4.12)$$

Weil  $[A] = [A]_0 - x$ ,

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x). \quad (4.13)$$

Die Integration von Gleichung 4.13 ( $x = 0$  und  $t = 0$ ) ergibt (Gl. 4.14).

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt \quad (4.14)$$

Dabei muss nun der linke Teil der Gleichung 4.14 durch Partialbruchzerlegung umgeformt werden (Gl.: 4.15). Der rechte Teil ist schon aus der Herleitung der Reaktion pseudo erster Ordnung bekannt, nach Integration ergibt sich für den Teil der Ausdruck kt.

Für  $t = 0$  gilt:  $[A] = [A]_0$  u.  $[B] = [B]_0$ :

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0-x)([B]_0-x)} = \frac{1}{[B]_0-[A]_0} \left\{ \ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_0-x} \right) - \ln \left( \frac{[B]_0}{[B]_0-x} \right) \right\} \quad (4.15)$$

Durch Vereinfachung des Terms ergibt sich Gleichung 4.16:

$$\ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0) \cdot kt \quad (4.16)$$

Wenn der linke Teil der Gleichung gegen  $t$  aufgetragen wird, kann analog zur Reaktion pseudo 1. Ordnung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  aus der Steigung erhalten werden.

Es ergibt sich ein Sonderfall, wenn  $[A]_0 = [B]_0$ . Dann gilt (Gl. 4.17):

$$\left( \frac{1}{[A]} \right) - \left( \frac{1}{[A]_0} \right) = kt \quad (4.17)$$

Analog zur Auswertung der Reaktion pseudo erster Ordnung, werden die Ergebnisse der Malonsäure im Folgenden beispielhaft diskutiert.

Die Werte für  $[A]$  können aus der Tabelle 4.5 entnommen werden. Die Konzentrationen von  $[B]$  wurden für diese Auswertung neu berechnet, genauso wie die Werte für den linken Term der Gleichung 4.15 (Tabelle 4.7). Der Term  $([B]_0-[A]_0)$  hat für die Messung Cr:Malonsäure 1:4 den Wert  $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Daten und Graphen der übrigen Messungen befinden sich im ANHANG IV. Wenn Gl. (4.16) für die untersuchten Systeme zutrifft, sollte die Auftragung des linken Teils aus Gleichung 4.16 gegen  $t$  linear sein.

#### 4.1.4 BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN NACH REAKTION 2. ORDNUNG

Tabelle 4.7: Ermittelte Werte für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{([A]/[A]_0)/([B]_0-[A]_0)}\right)$  für Chrom:Malonsäure 1:4 bei RT.

$[B]$	$[A]/[A]_0$ $[A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$[B]/[B]_0$ $[B]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{([A]/[A]_0)/([B]_0-[A]_0)}\right)$
$9,80 \cdot 10^{-4}$	$8,79 \cdot 10^{-1}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$	142,51
$9,48 \cdot 10^{-4}$	$7,52 \cdot 10^{-1}$	$9,48 \cdot 10^{-1}$	304,27
$9,30 \cdot 10^{-4}$	$6,81 \cdot 10^{-1}$	$9,30 \cdot 10^{-1}$	409,60
$9,04 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-1}$	$9,04 \cdot 10^{-1}$	595,81
$8,66 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-1}$	$8,66 \cdot 10^{-1}$	943,62
$8,56 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{-1}$	$8,56 \cdot 10^{-1}$	1058,95
$8,46 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^{-1}$	$8,46 \cdot 10^{-1}$	1189,69
$8,38 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-1}$	$8,38 \cdot 10^{-1}$	1295,30
$8,34 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-1}$	$8,31 \cdot 10^{-1}$	1420,20
$8,16 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$	$8,16 \cdot 10^{-1}$	1711,56

In Abbildung 4.3 sind die experimentellen Daten der Malonsäure-Reaktion mit Chrom ohne und mit Erwärmung dargestellt. Die Linearitätsbedingungen sind bei beiden Versuchsdurchführungen gegeben, sodass aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  abgelesen werden kann. Die angelegten Geraden konnten mit einer Genauigkeit von  $(98 \pm 1)\%$  ( $R^2 = 0,9880$ ) ausgewertet werden.

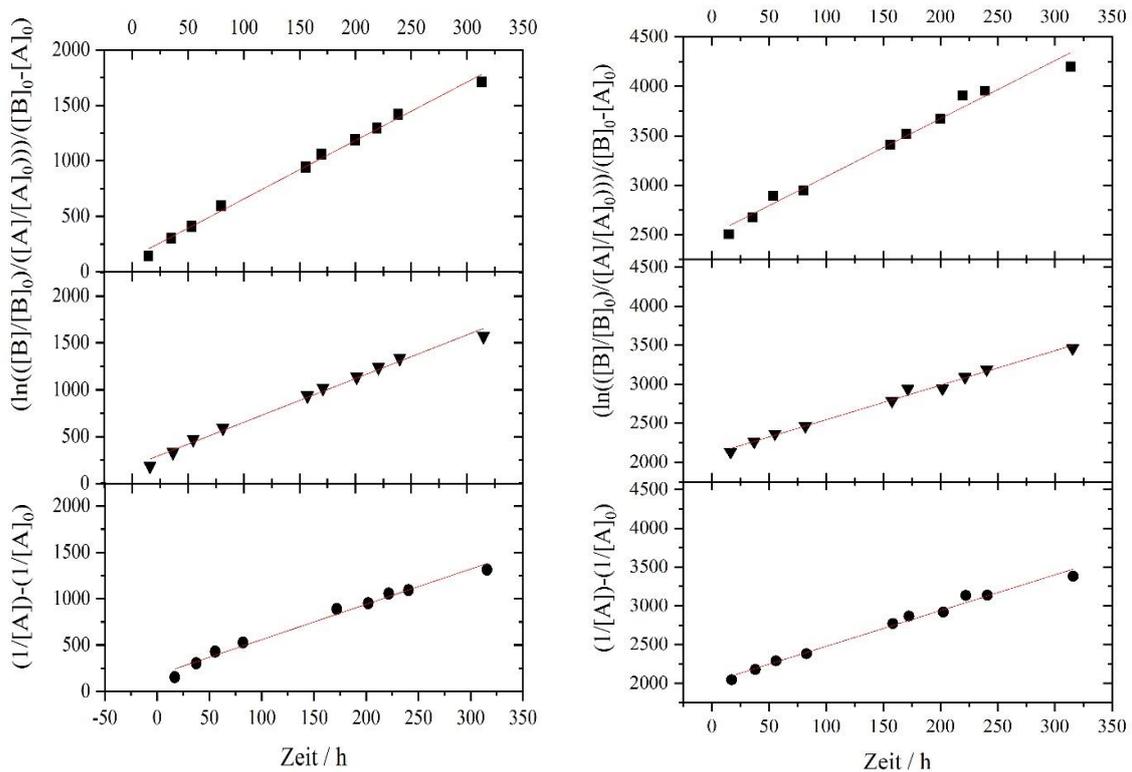


Abbildung 4.3: Darstellung von  $\frac{\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right)}{[B]_0 - [A]_0}$  und  $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$  gegen die Zeit für Malonsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (links) und nach Erwärmen für 3 h bei 60 °C (rechts). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

Tabelle 4.8 zeigt alle ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, bestimmt nach der Auswertung für die Reaktion 2. Ordnung. Für die Messungen bei Raumtemperatur konnten alle Datensätze nach der Auswertung für die Reaktion 2. Ordnung ausgewertet werden, für die beheizten Lösungen von Glykolsäure lagen jedoch nach dieser Auswertungsmethode keine auswertbaren Daten vor, da sich die Messpunkte kaum voneinander unterschieden. Es fand somit keine beobachtbare Reaktion statt. Die graphischen Auswertungen für die erwärmten Lösungen befinden sich in ANHANG IV. Die Messungen der erwärmten Oxalsäure- und Äpfelsäure-haltigen Lösungen mit einem Verhältnis Chrom:Carbonsäure 1:1 wurden bei der Bestimmung von  $k$  nicht berücksichtigt, da die Messpunkte auf Grund der geringen Linearität nicht auswertbar waren.

#### 4.1.4 BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN NACH REAKTION 2. ORDNUNG

Bei der graphischen Auswertung der Daten, ist analog zu der Auswertung nach der pseudo ersten Ordnung eine abfallende Tendenz von Oxalsäure zu Malonsäure über Äpfelsäure bis zur Glykolsäure zu erkennen (Abb. 4.4). Dies ist mit den Ergebnissen aus der Auswertung nach pseudo erster Ordnung vergleichbar.

Tabelle 4.8: Geschwindigkeitskonstanten die für die gemessenen Carbonsäuren bei 25 °C und 60 °C nach der Auswertung für die Reaktion 2. Ordnung erhalten werden konnten. Die Messerwerte die eine zu starke Abweichung aufweisen wurden nicht zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  herangezogen.

Carbonsäure	Verhältnis Säure:Chrom	Geschwindigkeitskonstante $k / 10^3 h^{-1}$					
		25 °C			60 °C		
			Ø	σ		Ø	σ
Malonsäure	1:4	5,27			5,86		
	1:2	4,66	4,64	0,64	4,43	4,97	0,78
	1:1	3,99			4,61		
Oxalsäure	1:4	6,33			2,74		
	1:2	5,71	5,39	1,13	8,12	5,43	3,80
	1:1	4,13					
Äpfelsäure	1:4	1,86			1,34		
	1:2	1,42	1,27	0,67	0,86	1,10	0,34
	1:1	0,53					
Glykolsäure	1:4	0,46					
	1:2	0,40	0,50	0,12	-	-	-
	1:1	0,64					

Die Auswertung nach der Reaktion zweiter Ordnung zeigt allerdings deutlich abweichende Werte im Gegensatz zu den Werten aus Tabelle 4.4. Auffallend ist ebenfalls, dass die Werte von  $k$  für die jeweils erwärmten und nicht erwärmten Proben nach der zweiten Auswertungs-

methode nahezu identisch sind. Dies spricht dafür, dass die Reaktion, die auch nach dem Erwärmen noch stattfindet, in derselben Geschwindigkeit wie bei Raumtemperatur (RT) abläuft. Dies ist damit zu erklären, dass die Reaktionen nach dem Erwärmen ebenfalls bei RT stattfanden die Reaktion, dann aber schon weiter fortgeschritten waren. Es zeigte, dass das Erwärmen für 3 h offensichtlich nicht ausreichte, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen. Dennoch können dieselben Schlüsse aus beiden Auswertungsmethoden gewonnen werden.

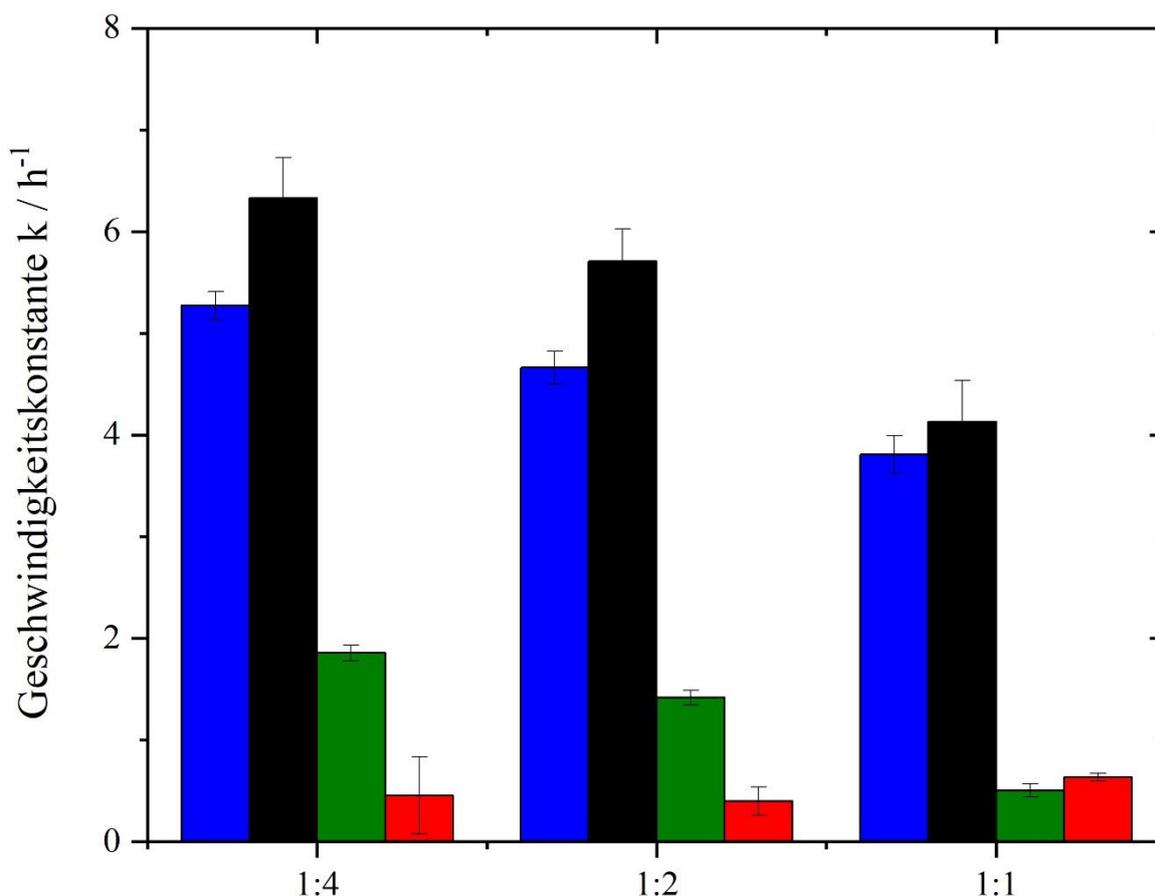


Abbildung 4.4: Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung zwischen Chrom und verschiedener Carbonsäuren (blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, grün: Äpfelsäure, rot: Glykolsäure) in Abhängigkeit von deren molarem Anteil bei Raumtemperatur nach Reaktion 2. Ordnung.

Die Reaktion zwischen der Monocarbonsäure Glykolsäure, die anstelle einer zweiten Säurefunktion eine Alkoholfunktion trägt, und Chrom ist nach diesen Untersuchungen die langsamste. Äpfelsäure reagiert etwas schneller, aber deutlich langsamer als Malon- oder Oxalsäure. Dieses Verhalten lässt sich mit der längeren Kettenlänge der Carbonsäure erklären. Der

Komplex ist weniger stabil, da sich zwischen Chrom und Säure ein großer siebengliedriger Ring bildet, der energetisch ungünstiger ist als fünf- oder sechsgliedrige Ringe, die man bei Malon- und Oxalsäure erhält [55,59,60]. Die Stabilität eines Chelat-Komplexes hängt von der Größe des Liganden ab (siehe Kapitel 2.3). Bei der Verwendung von kleinen, mehr-zähligen Liganden kann die Ringspannung zu hoch sein und der Komplex wird instabil. Der Chelat-Bildungseffekt nimmt ebenfalls ab, wenn der sich bildende Ring zwischen Metallion und Chelatligand zu groß ist, wodurch die Wechselwirkungen und Anziehungskräfte abnehmen [68]. Liganden bilden optimaler Weise einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit dem Zentralatom (Abb. 4.5)<sup>13</sup>. Die Kinetik der Komplexbildung zwischen Chrom und Oxalsäure scheint um den Faktor drei schneller zu sein, verglichen mit der Komplexbildung zwischen Chrom und Äpfelsäure.

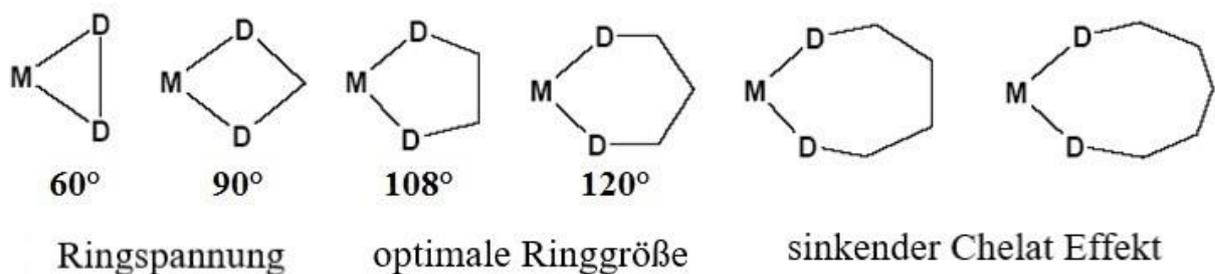


Abbildung 4.5: Einfluss der Ligandengröße auf die Ringspannung und der damit verbundenen Auswirkung auf den Chelat Effekt.

Die Reaktion mit Malonsäure ist ebenfalls etwa dreimal schneller als die von Äpfelsäure. Die Dicarbonsäuren reagieren bis um das sechsfache schneller, als die Glykolsäure. Alle Messungen zeigen, dass sich die Kinetik mit zunehmender Säurekonzentration verlangsamt, was auf einen langsameren Ligandenaustausch und die sterischen Hinderungen zurückzuführen ist.

<sup>13</sup> Beim Einsatz von Chelat-Liganden spielt ihre Größe eine entscheidende Rolle, die fünfgliedrigen Ringe sind am stabilsten [55] [59] [60].

Um nachzuweisen, dass die Abnahme der Konzentration der freien Carbonsäuren auf die Komplexbildung mit  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zurückzuführen ist, wurden die Lösungen mit deutlich stärkeren Komplexbildnern wie EDTA und NTA versetzt. Bei Malonsäure konnte nach einigen Wochen keine freie Säure mehr nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass sie vollständig an die Chrom-Ionen gebunden war. Bei Zugabe von NTA wurde die Malonsäure im Komplex durch NTA ersetzt und konnte mittels HPLC nachgewiesen werden. Da die Retentionszeiten von NTA und den anderen Säuren sehr ähnlich sind, wurde von den entsprechenden Experimenten abgesehen.

Zudem war die Reaktion der Säuren mit den Chrom-Ionen an deutlichen Farbänderungen der Lösungen erkennbar. Die blaue  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Lösung verfärbte sich nach Zugabe der Carbonsäure violett (Abb. 4.6). Die Absorption der elektromagnetischen Strahlung und damit die Farbe hängen von der Größe des sich in den Molekülen aufspaltenden Ligandenfeldes ab, das u.a. von der Art des Liganden und des Metallions beeinflusst wird [55,56] (siehe Kapitel 2.3).

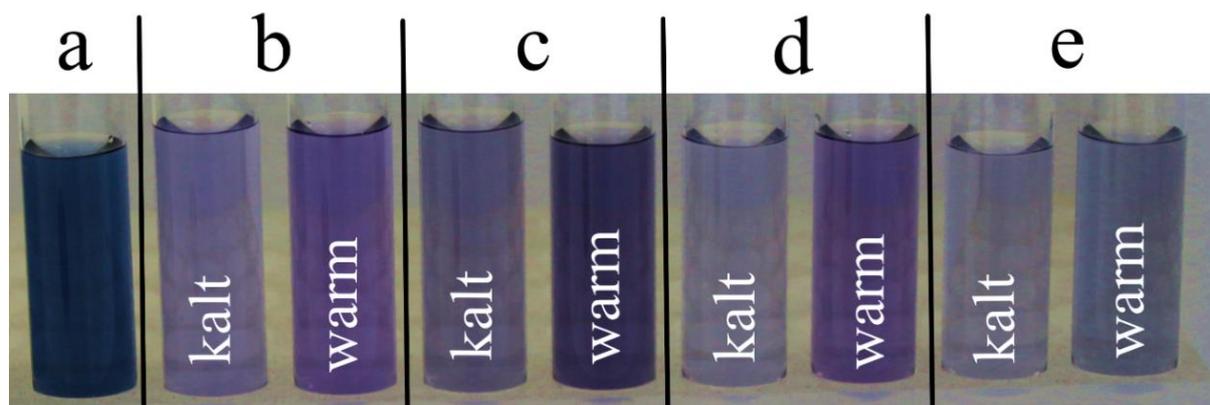


Abbildung 4.6: Farbänderungen der Lösungen, die (a) nur Chrom und Chrom mit (b) Malonsäure, (c) Oxalsäure, (d) Äpfelsäure, (e) Glykolsäure enthalten. Die kalten Lösungen wurden bei RT stehen gelassen, die anderen wurden für 3 h bei 60 °C erwärmt, um die Komplexbildung zu beschleunigen.

Die Farbänderung deutet auf eine Zunahme der Ligandenfeldaufspaltung ( $\Delta 10 Dq$ ) hin, da orangefarbenes Licht ohne Zugabe der Säure absorbiert wird, während gelbes und grünes Licht

nach ihrer Zugabe absorbiert wird<sup>14</sup>. Die zur Anregung von Elektronen benötigte Energie steigt, daraus kann geschlossen werden, dass die  $t_{2g}$  und  $e_g$  Orbitale nach der Reaktion weiter auseinanderliegen als vorher (siehe Kapitel 2.3).

#### 4.1.5 Bestimmung der Speziesverteilung im Gleichgewicht

##### Hyperquad simulation and speciation (HySS)

Bei HySS handelt es sich um ein Programm, zur Simulation von Titrationskurven und Diagrammen über die Speziesverteilung in einem System [112].

Für Gleichgewichte in Lösungen, die im Allgemeinen als Säure-Base-Gleichgewichte betrachtet werden, ist es üblich, die Gleichgewichtskonstanten<sup>15</sup>  $\beta$  für die Reaktionen zu verwenden. Damit sind die Konzentrationen ( $[A]$  bzw.  $[B]$ ) der Spezies durch Lösen der Massenbilanzgleichung zu berechnen, wobei  $a, b, \dots, p$  und  $q$  stöchiometrische Indizes sind und  $C$  die molare Konzentration von unlöslichen Spezies, falls vorhanden (Gl. 4.18 und 4.19) [112].

$$T_A = [A] + \sum_i \alpha_i \beta_i [A]^{\alpha_i} [B]^{b_i} \dots + \sum_j p_j C_j \quad (4.18)$$

$$T_B = [B] + \sum_i \alpha_i \beta_i [A]^{\alpha_i} [B]^{b_i} \dots + \sum_j q_j C_j \quad (4.19)$$

In dieser Arbeit wurde die Bildung der unterschiedlichen Chrom-Malonsäure / Oxalsäure -Spezies mittels HySS untersucht. Dazu wurden die Gleichgewichtskonstanten nach MATELL et al. (Tab. 4.9) der einzelnen Spezies verwendet, um in Abhängigkeit der Konzentrationsänderungen der Carbonsäuren bei konstantem pH-Wert die entstehenden Spezies zu ermitteln [113].

---

<sup>14</sup> Wie groß die Ligandenfeldaufspaltung ist, hängt von dem Liganden und dessen Vermögen ab die d-Orbitale aufzuspalten, aber auch von der Ordnungszahl und Ladung des Metallions (spektrochemische Reihe, Gl.: 1.10 und 1.11) [55] [56].

<sup>15</sup> Gleichgewichtskonstante: „Sie ist definiert als Produkt der Konzentration der Produkte dividiert durch das Produkt der Konzentration der Edukte. Die Gleichgewichtskonstante hängt nur von der Reaktionstemperatur und dem Druck ab.“[56]

Dadurch sollte es ermöglicht werden, einen direkten Bezug zwischen den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und der simulierten Speziesverteilung herzustellen.

Tabelle 4.9: Gleichgewichtskonstanten der zu berücksichtigten Spezies [113].

Spezies Malonsäure	Gleichgewichtskonstante $\beta$	Spezies Oxalsäure	Gleichgewichtskonstante $\beta$
H <sup>-1</sup>	-13,77	H <sup>-1</sup>	-13,77
MalH	5,69	OxH	4,27
MalH <sub>2</sub>	8,52	OxH <sub>2</sub>	5,52
MalCr	7,06	OxCr	5,34
Mal <sub>2</sub> Cr	12,85	Ox <sub>2</sub> Cr	10,51
Mal <sub>3</sub> Cr	16,15	Ox <sub>3</sub> Cr	15,44

Für die Malonsäure-Reaktion und Oxalsäure-Reaktion wurden die Speziesverteilungen für die Konzentrationsänderungen berechnet. Über die erhaltenen Daten der Säure-Spezies konnte festgestellt werden, dass das Gleichgewicht der Reaktion nach 300 h noch nicht erreicht ist (Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10: Berechnete und experimentell bestimmte Verhältnis für  $\ln(A/A_0)$  bei dem das Gleichgewicht erreicht wäre.

Säure	Verhältnis	berechnet	Experimentell $\ln(A/A_0)$	Experimentell $\ln(A/A_0)$
		$\ln(A/A_0)$	(RT)	(erwärmt (3 h, 60°C))
Malonsäure	1:4	-3,64	-1,46	-3,42
	1:2	-3,35	-1,18	-2,33
	1:1	-2,62	-0,80	-1,44
Oxalsäure	1:4	-4,32	-1,44	-3,49
	1:2	-4,35	-1,18	-3,69
	1:1	-4,34	-0,82	-3,82

Es wird ersichtlich, dass die experimentell bestimmten Werte nach dem Erwärmen der Lösungen deutlich näher am Gleichgewicht liegen als die der nicht erwärmten Lösungen. Aus diesem

Grund konnten die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Komplexbildungen lediglich aus den nicht erwärmten Lösungen ermittelt werden.

Des Weiteren zeigt die Simulation, dass die Verteilung der Spezies je nach Carbonsäure deutlich unterschiedlich ist (Abb. 4.7). Die Konzentration des einfach koordinierten Komplexes (CrL) steigt stetig an. Zur Simulation wurden die nicht mehr detektierten Säuremengen herangezogen. Ein großer Unterschied ist, dass die Bildung der zwei- und dreifach koordinierten Spezies bei der Oxalsäure deutlich stärker erfolgt, als es bei der Malonsäure der Fall ist. Zusätzlich wird deutlich, dass die Konzentration des  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  nicht als konstant angesehen werden kann und aus diesem Grund, die Betrachtung nach der Reaktion 2. Ordnung als genauer anzunehmen ist.

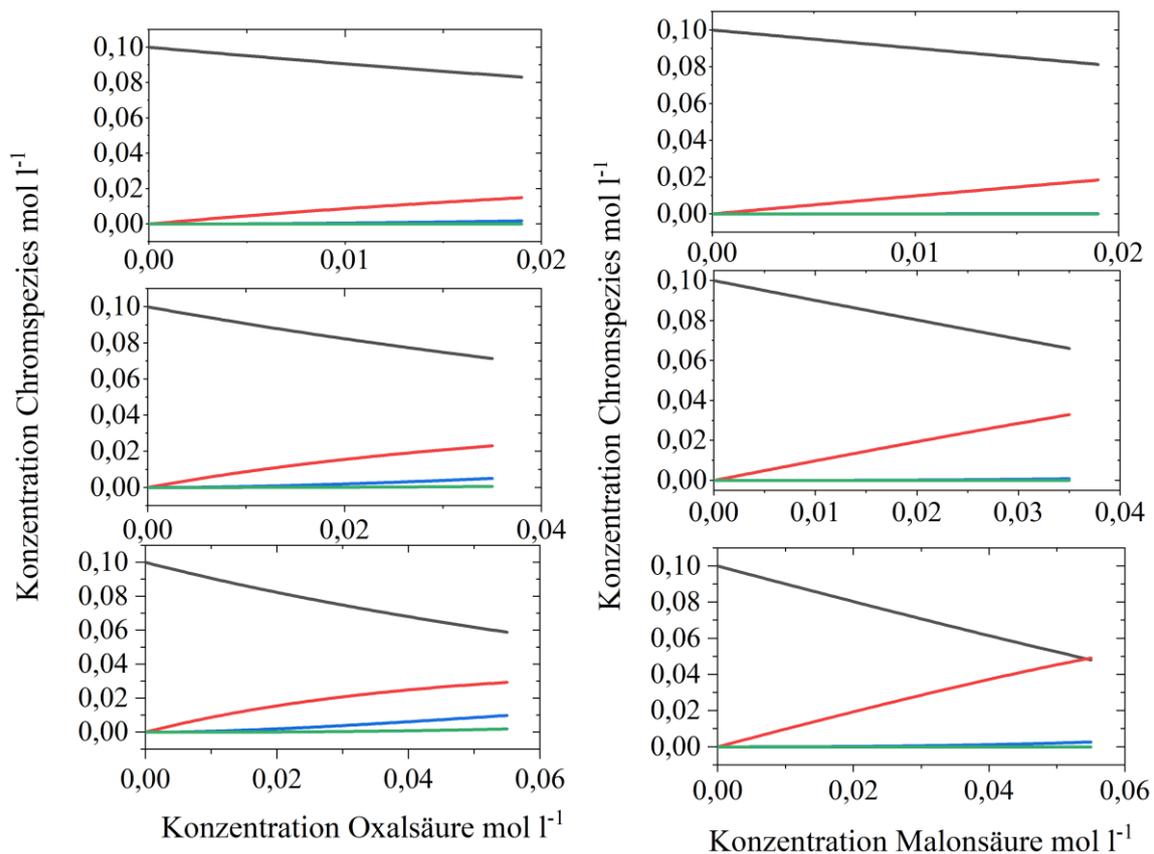


Abbildung 4.7: Simulation der Speziesverteilung aus HySS-Simulation. Schwarz: Verlauf der unkomplexierten Chromspezies, rot: Bildung des CrL Komplexes, blau: Bildung des CrL<sub>2</sub> Komplexes und grün: Bildung des CrL<sub>3</sub> Komplexes. Von oben nach unten nimmt die Konzentration an Carbonsäure in der Lösung (0,12 mol l<sup>-1</sup>, 0,24 mol l<sup>-1</sup>, 0,48 mol l<sup>-1</sup>) zu.

#### 4.1.6 Zwischenfazit

Um die Kinetik der Komplexe zwischen Chrom und den Carbonsäuren zu verstehen, wurde eine HPLC-Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zwischen Dicarbonsäuren und Chrom entwickelt. Die Komplexbildung zwischen  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Ionen und Carbonsäure wurde nach dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion pseudo erster Ordnung und nach dem der Reaktion zweiten Ordnung ausgewertet.

Obwohl die Ergebnisse nach der Reaktion zweiter Ordnung verlässlicher sind, konnten aus beiden Methoden vergleichbare Schlüsse gezogen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentration und Größe der Liganden die Geschwindigkeitskonstanten deutlich reduziert: Je größer das Kohlenstoffgerüst der Dicarbonsäure, desto langsamer die Reaktion mit  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Die Oxalsäure reagiert ca. sechsmal so schnell wie die Glykolsäure. Diese Ergebnisse zeigen auch, dass die untersuchten Carbonsäuren eher langsam mit  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Ionen reagieren. Es muss eine vollständige Umsetzung zwischen dem Chrom und den Carbonsäuren gewährleistet werden, damit die Möglichkeit von Nebenreaktionen mit anderen Badzusätze mit der Zeit verhindert werden kann. Durch Erwärmen (3 h, 60 °C) der Lösung kann die Geschwindigkeitskonstante  $k$  deutlich erhöht werden, allerdings reichen 3 h nicht aus, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, wie die HySS-Simulationen belegen. Bei der Entwicklung eines Elektrolyten muss darauf geachtet werden, dass die Molverhältnisse zwischen den Komponenten sorgfältig kontrolliert werden. Dies ist mit der diskutierten HPLC-Methode möglich, die die Entwicklung unterstützen und zur Badüberwachung eingesetzt werden kann. Des Weiteren konnte die theoretische Betrachtung der Konzentrationsänderungen mittels HySS zeigen, dass sich unterschiedliche Speziesverteilungen einstellen. Die am dominantesten vorliegende Spezies ist, sowohl bei der Reaktion zwischen Chrom und Malonsäure als auch zwischen Chrom und Oxalsäure, die einfach koordinierte. Jedoch bilden sich die höher koordinierten Spezies bei der Reaktion mit Oxalsäure ebenfalls. Gerade der dreifach koordinierte Oxalsäure-Komplex ist ausgesprochen

stabil, was langfristig betrachtet zu einer fehlerhaften, geringen Abscheidung führen kann. In Kapitel 4.2 wird der Einfluss der Carbonsäuren auf die Chromabscheidung diskutiert.

### 4.2 Einfluss der Carbonsäuren auf die Chromabscheidung

#### 4.2.1 Einleitung

Nachdem im vorherigen Kapitel untersucht wurde, wie schnell und welche Komplexe sich theoretisch bei den eingesetzten Verhältnissen bilden, wird in diesem Kapitel untersucht, welchen Einfluss dies auf die Chromabscheidung hat. Aussagen, welche Eigenschaften der Komplexe besser für die Chromabscheidung sind, lassen sich daraus jedoch nicht ableiten. Es muss berücksichtigt werden, dass eine zu starke Komplexierung die Abscheidung des Chroms möglicherweise behindert. Im Gegensatz dazu steht die Betrachtung, dass ein zu inertes Verhalten zwischen Chrom und Komplexbildner ebenfalls die Abscheidung stört.

Zu Beginn wurden Winkelblech- und Hullzell-Versuche durchgeführt, was es erlaubt, einen großen Stromdichtebereich in kurzer Zeit zu bewerten und Aussagen zu treffen, wie sich die Schichtverteilung und der Schichtaufbau relativ dazu verhalten. Diese Untersuchungen wurden mit einem modifizierten Saphir 2000<sup>16</sup> Elektrolyten (Variante 1, Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG) und einem im Rahmen dieser Promotion, in Zusammenarbeit mit der Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, neu entwickelten Verfahren (Variante 2) durchgeführt (Tabelle 3.4) [114]. Das Saphir 2000 Verfahren findet schon als Glanzchrom-Verfahren im industriellen Maßstab Verwendung. Das Verfahren der zweiten Variante hat einen höheren Chromgehalt und eine andere Puffer- sowie Leitsalz-Komponente (Tabelle 3.4). Die Variante 1 wurde einem kommerziellen Elektrolyten (Saphir 2000, Kiesow Oberflächenchemie GmbH

---

<sup>16</sup> „Modifiziert“ bedeutet, dass dem kommerziell erhältlichen Saphir 2000 Elektrolyten die hier eingesetzten Carbonsäuren zugeben wurden, des Weiteren wurde der Saphir Donator (Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG) durch eine andere Chromquelle ersetzt.

& Co. KG) nachempfunden, um zu untersuchen ob aus einem bestehenden Glanzchromelektrolyten durch Zugabe von Carbonsäuren ein Hartchromelektrolyt hergestellt werden kann.

#### 4.2.2 Einfluss der Carbonsäuren auf unterschiedliche Grundelektrolyte

##### 4.2.2.1 Untersuchung der Qualität der Chromschicht aus Elektrolyt Variante 1

Die hier untersuchten Bäder sollen zum einem die Anforderungen an Glanzchromelektrolyten mit einer Schichtdicke zwischen 0,2 und 0,5  $\mu\text{m}$  sowie einen  $b^*$ -Wert  $< 0$  erfüllen und zum anderen, bei höheren Beschichtungszeiten Schichtdicken  $> 1 \mu\text{m}$  abscheiden [115].

Es wurden Winkelbleche ( $(3,5 \times 16) \text{ cm}^2$ ) aus Messing als Beschichtungsmuster verwendet (Abb. 4.8), da die Streuung eines Elektrolyten auf diese Weise überprüft werden kann [116].

Die Schichtdicken wurden mit RFA gemessen, mittig auf der rechten, flachen Seite nach dem Winkel (Abb. 4.8).

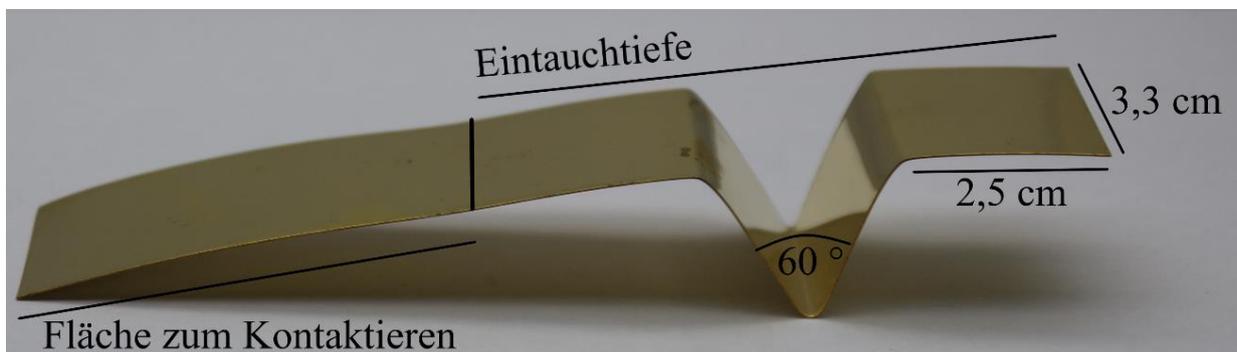


Abbildung 4.8: Fotografie eines Winkelbleches mit Angabe wichtiger Parameter.

Die erhaltenen Schichtdicken zeigen einen direkten Einfluss der Carbonsäuren auf die Abscheidung von Chrom (Abb. 4.9).

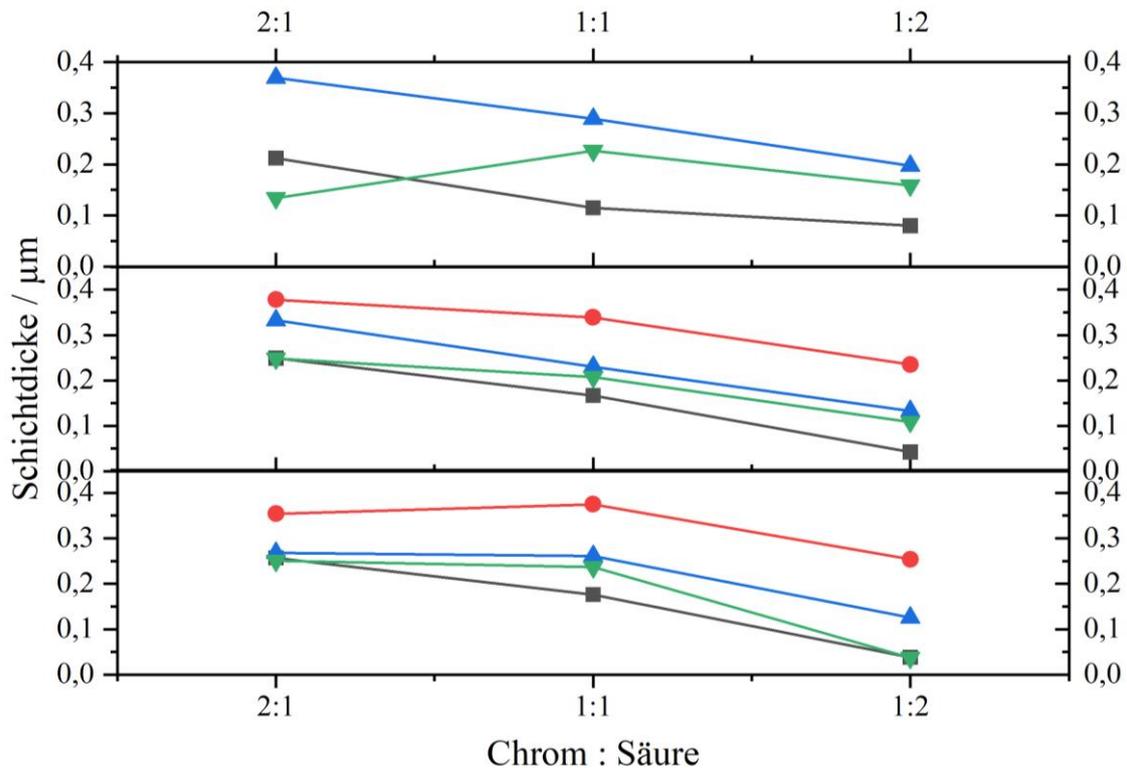


Abbildung 4.9: Schichtdicke der Chromschicht vs. molarem Anteil von verschiedenen Carbonsäuren und Chrom-Ionen für verschiedene pH-Werte von  $2,1 \pm 0,1$  (oben),  $2,6 \pm 0,1$  (Mitte) und  $3,0 \pm 0,1$  (unten). Die Winkelbleche wurden 7 Minuten bei  $5 \text{ A dm}^{-2}$  beschichtet. (Blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, rot: Glykolsäure, grün: Äpfelsäure)

Für alle Säuren außer Äpfelsäure nimmt die erreichbare Schichtdicke mit zunehmender Carbonsäure-Konzentration ab. Im Falle der Äpfelsäure steigt die Schichtdicke mit Zunahme der Konzentration von  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$  auf  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$  und sinkt bei der höchsten Konzentration ( $0,48 \text{ mol l}^{-1}$ ). Die erzielten Schichtdicken sind sehr gering und kaum relevant für technische Anwendungen. Die Abscheidung aus Glykolsäure- und Malonsäure-haltigen Elektrolyten (Molverhältnis von Cr zu Säure von 1:2 und 1:1) führte zu Schichtdicken, die den Zielwerten für Glanzchromschichten von  $0,2 - 0,5 \text{ µm}$  entsprechen. Unter den untersuchten Elektrolyten zeigen die Abscheidungen aus dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten deutlich den negativen Einfluss einer zu hohen Konzentration der Komplexbildner. Die Abscheiderate von Chrom sinkt mit zunehmender Konzentration der Komplexbildner, meist unabhängig vom pH-Wert, was darauf hindeutet, dass die gebildeten Komplexe in diesem System zu stabil sind und somit

die Abscheidung stark inhibieren (siehe Kapitel 2.3 und 4.1). Durch Zugabe von Carbonsäuren wird die Schichtdicke in diesem System nicht erhöht.

Der Vergleich der Farbwerte von Chromschichten aus einem sechs- und dreiwertigen Elektrolyten ergaben, dass die  $L^*$ -Werte im vergleichbaren Bereich liegen, aber der  $b^*$ -Wert von Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten deutlich positiver als Schichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten ist (Tabelle 4.11) (siehe Kapitel 2.2.1 und 3.4.2).

Tabelle 4.11:  $L^*a^*b^*$ -Werte im Vergleich zwischen Chromschichten aus hexavalenten [117] und trivalenten [114] Verfahren.

	SAPHIR 14 ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) <sup>17</sup>	SAPHIR 2000 ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ )
$L^*$	80,3	82,0
$a^*$	-0,9	-0,6
$b^*$	-0,6	0,4

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob die Carbonsäuren Einfluss auf die Farbgebung der Chromschicht haben wurden die  $L^*a^*b^*$ -Werte bestimmt. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass die Schichten dunkler und gelblicher als die Abscheidungen aus einem dreiwertigen Elektrolyten ohne Carbonsäuren erscheinen (Abb. 4.10). Die untersuchten Elektrolyte sind eine gute Basis für die Abscheidung von Chromschichten mit einer dunkleren Farbe. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass der Einsatz der Carbonsäuren in dieser Matrix einen negativen Einfluss auf die Abscheiderate hat.

Zusätzlich zeigen die Ergebnisse, dass die verwendeten Carbonsäuren und die unterschiedliche Konzentration verschieden auf die Schichtdicke und Farbgebung der Chromschicht wirken. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Einsatz von den hier verwendeten Carbonsäu-

<sup>17</sup> Industriell genutztes Hartchromverfahren der KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co KG.

ren in diesem ersten System keinen positiven Einfluss hat. Die Farbe wird für dekorative Ansprüche zu dunkel und die Schichtdicken genügen nicht für eine Hartchromanwendung. Aus diesem Grund wurde die Variante 2 entwickelt und ebenfalls überprüft.

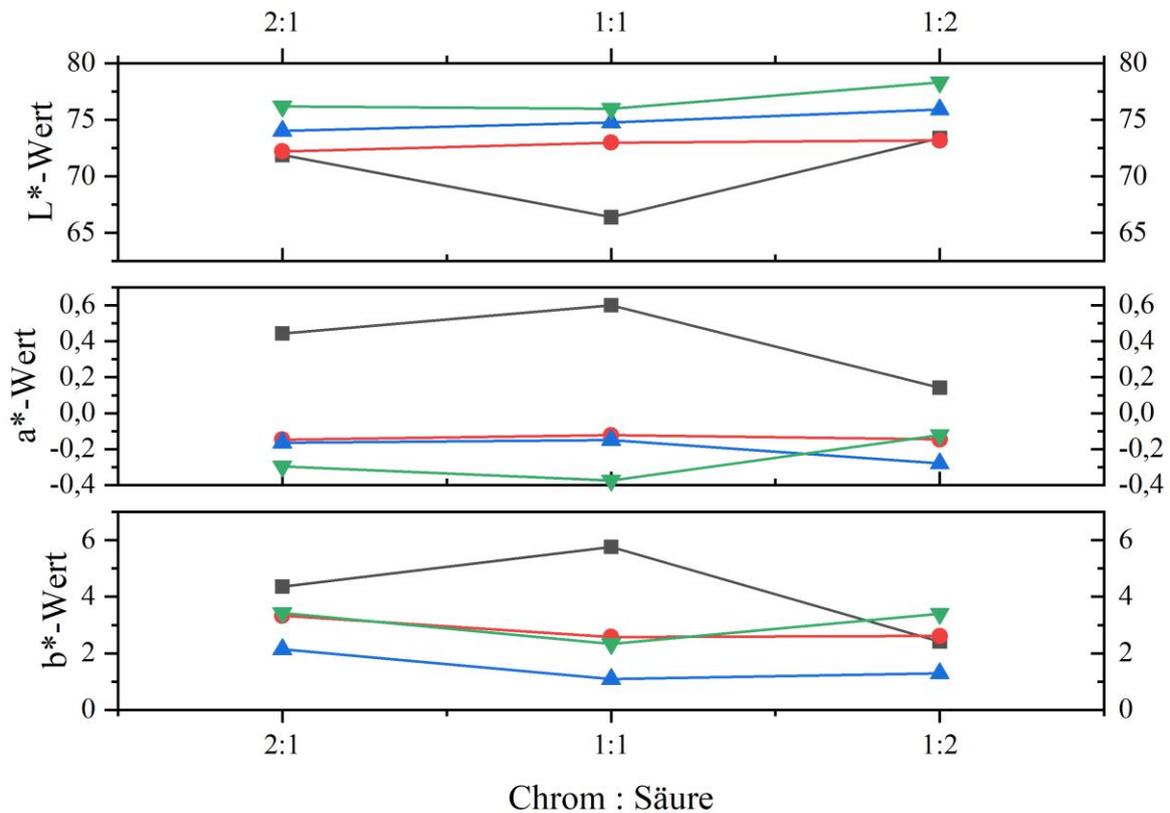


Abbildung 4.10: L\*a\*b\*-Werte für Chromschichten, abgeschieden aus dem Elektrolyten der Variante 1 mit unterschiedlicher Konzentration von Carbonsäuren (schwarz, Oxalsäure; rot, Glykolsäure; blau, Malonsäure; grün, Äpfelsäure) bei einem pH-Wert von 2,5. Die Winkelbleche wurden für 7 min bei  $5 \text{ A dm}^{-2}$  beschichtet, die Schichtdicken liegen zwischen  $0,05$  und  $0,37 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2.2 Untersuchung der Qualität der Chromschicht aus Elektrolyt Variante 2

Da es sich bei diesen Elektrolyten um ein neues Verfahren handelt, wurden keine Winkelbleche, sondern Hullzellen zur Überprüfung der Bäder verwendet. Die Hullzelle ist ein gutes Instrument um Versuchselektrolyte hinsichtlich ihrer möglichen Arbeitsbereiche und Elektrolytparameter wie pH-Wert und Konzentrationen zu untersuchen. Die Versuche in der Hullzelle zeigten, dass bei niedrigen Säurekonzentrationen die Abscheidungen matt, dunkelgrau und nicht haftend sind (Abb. 4.11 a, b). Die Hullzellen-Ergebnisse der Abscheidungen aus den weiteren

Elektrolyten sind im ANHANG VI dargestellt. Erst bei der höchsten Säurekonzentration ( $0,48 \text{ mol l}^{-1}$ ) konnten helle Chromschichten abgeschieden werden (Abb. 4.11 c). Die Untersuchungen in der Hullzelle ergaben, dass die Verwendung höherer Stromdichten notwendig ist (Abb. 4.11, rechte Seite). Ein Strom von 5 A in einer 250 ml Hull-Zelle entspricht einer Stromdichte von ca.  $22 \text{ A dm}^{-2}$  im Hochstromdichtebereich (High current density, hcd).

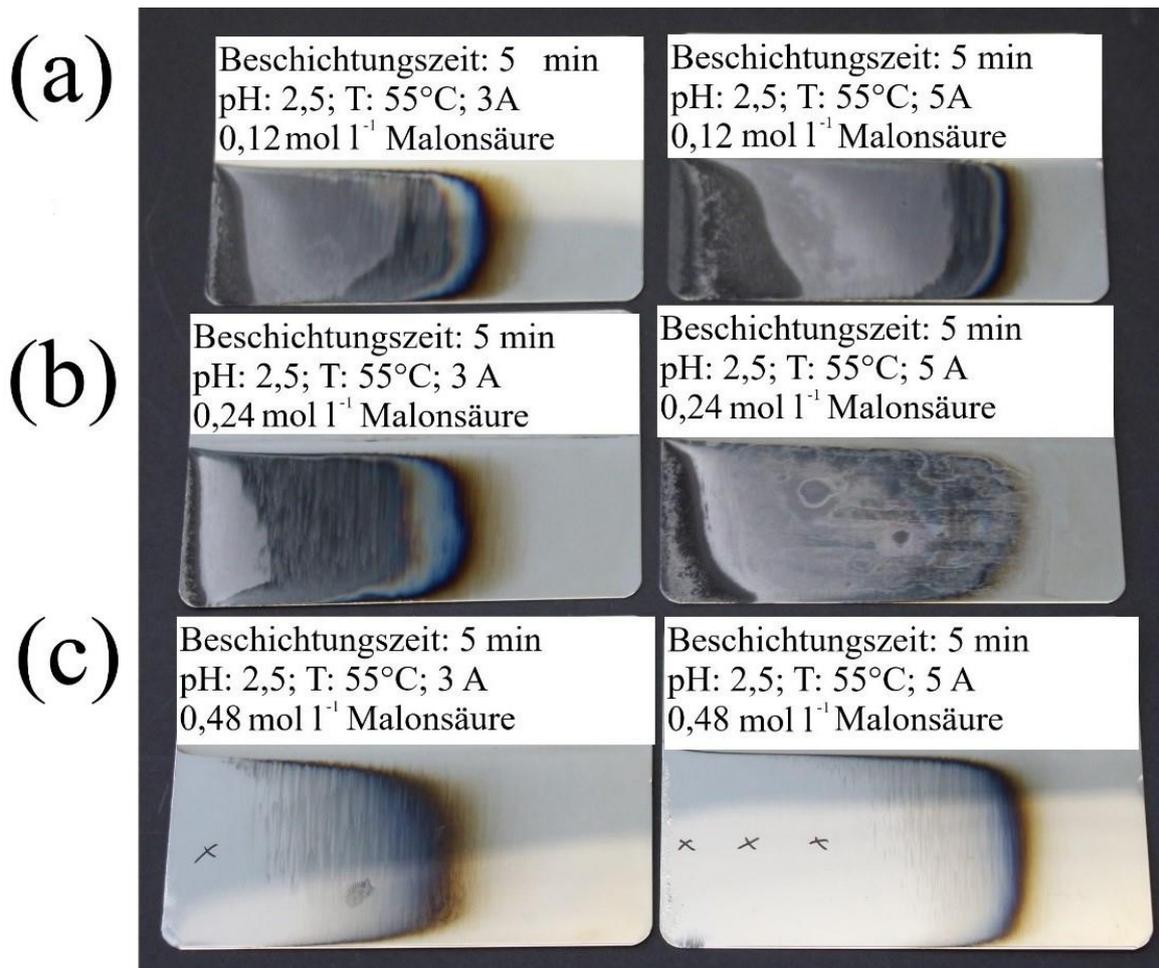


Abbildung 4.11: Mit dem Malonsäure-Elektrolyten beschichtete Hullzellenbleche. (a) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links);  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$  Malonsäure; (b) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links);  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$  Malonsäure; (c) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links);  $0,48 \text{ mol l}^{-1}$  Malonsäure. Die Markierungen auf den Blechen zeigen die Punkte, an denen die Schichtdicken gemessen wurden.

Bei dieser Stromdichte zeigen die Elektrolyte eine bessere Streufähigkeit im Vergleich zu niedrigeren Stromdichten. Weiterhin verbessert ein pH-Wert von 2,5 die Abscheidequalität hinsichtlich der Schichtdicke im Vergleich zu einem pH-Wert von 3 (Tabelle 4.12).

Aus dem Äpfelsäure-haltigen Elektrolyten wurde bei einem pH-Wert von 2,5 kaum noch Chrom abgeschieden. Die Schichtdickenverteilung zum niedrigen Stromdichtebereich (I<sub>cd</sub>) wird deutlich besser. Bei einer Stromdichte von 20 A dm<sup>-2</sup> konnten innerhalb von fünf Minuten Chromschichten von bis zu 3 µm Dicke abgeschieden werden. Die ermittelten Schichtdicken sind über das zehnfache dicker als bei Variante 1 (siehe Kapitel 4.2.2.1). Je nach Art der Carbonsäure variierten die Schichtdicken stark (Tabelle 4.12). Die Messpunkte sind auf den Blechen markiert worden (Abb. 4.11, Abb. VI.1-VI.4).

Tabelle 4.12: Schichtdicke und L\*a\*b-Farbwerte, abgeschieden aus dem Variante 1 Elektrolyten mit einer Säurekonzentration von 0,48 mol l<sup>-1</sup>. Der pH-Wert betrug 2,5 bzw. 3. Es wurde ein Strom von 5 A, für 5 min an die Zelle angelegt.

Carbonsäuren	Schichtdicke <i>d</i> in µm	pH-Wert	L*	a*	b*
<b>Malonsäure</b>	2,79	2,50	83,34	-0,05	0,71
	1,96	3,00	83,05	-0,04	0,99
<b>Oxalsäure</b>	0,98	2,5	81,42	0,12	1,64
	0,43	3,00	78,63	0,06	1,66
<b>Äpfelsäure</b>	-	2,50	-	-	-
	0,11	3,0	78,05	0,51	2,42
<b>Glykolsäure</b>	0,25	2,50	78,10	0,43	1,63
	0,19	3,00	78,67	0,46	1,24

Bei Malonsäure ist die Schichtdicke ca. zehnmal höher als bei Glykolsäure und mehr als zwanzigmal höher als bei Äpfelsäure bei gleicher Depositionszeit [118]. Außerdem wurden mit dem Malonsäure-Elektrolyten deutlich hellere (L\* = 83,34) und bläulichere (b\* = 0,71) Schichten erhalten (Tabelle 4.12). Zusammenfassend führen eine hohe Stromdichte (22-17 A dm<sup>-2</sup>), eine hohe Carbonsäure Konzentration (0,48 mol L<sup>-1</sup>) und ein pH-Wert von 2,5 zu den besten Abscheidungen (Abb. 4.11). Daher wurden Elektrolyte mit geringerer Konzentration der Carbonsäuren nicht weiter untersucht. Darüber hinaus legen die Ergebnisse nahe, dass ein Elektrolyt

auf Basis von Malonsäure vielversprechend für die Entwicklung eines Hartchromelektrolyten ist. Die Elektrolyte mit der hohen Carbonsäure-Konzentration wurden im Folgenden mittels zyklischer Voltammetrie und Quarzmikrowaage charakterisiert.

#### 4.2.3 Untersuchung der Elektrolyte mit hoher Carbonsäure-Konzentration mittels EQCM und CV

Ausgehend vom Ruhepotential (OCP) bei -200 mV wurde das Potential bis -2,0 V gegen Ag/AgCl variiert (Abb. 4.12). Die Reduktion des Chroms setzt bei etwa -0,5 V ein. Die kathodische Stromdichte steigt langsam bis zu einem Potential von -1,4 V und stärker bis -2,0 V an. Für Malon- und Glykolsäure ist die Kurve zwischen -0,5 V und -1,4 V leicht gekrümmt, wobei die Stromdichte für die Äpfelsäure während des Scans in anodische Richtung deutlich stärker zunimmt. Unterhalb von -1,4 V zeigt die Stromdichte für alle Elektrolyte eine lineare Abhängigkeit vom Potential. An diesem Punkt steigt die Stromdichte deutlich an, da die Chromabscheidung und die Wasserstoffentwicklung stark zunehmen. Es ist anzumerken, dass Äpfelsäure bei gleichem Potential (-2,0 V) eine deutlich höhere kathodische Stromdichte (-16 A dm<sup>2</sup> bis -30 A dm<sup>-2</sup>) zu ermöglichen scheint. Allerdings ist die abgeschiedene Masse und damit das reduzierte Chrom im Vergleich zu Malonsäure und Oxalsäure deutlich geringer. Auch scheint der Oxalsäure-Elektrolyt im Vergleich zum Malonsäure-haltigen Elektrolyten um den Faktor zwei weniger Masse abzuscheiden. Der Rückscan zeigt zwei Stromwellen bei -1,1 V und ca. -0,6 V (-2 A dm<sup>-2</sup> bzw. -0,5 A dm<sup>-2</sup>), die der Reduktion von Cr<sup>III</sup>-Ionen zu Cr<sup>II</sup>-Ionen (-1,4 V bis -0,6 V) bzw. der Reduktion von Cr<sup>II</sup>-Ionen zu Cr<sup>0</sup> (< -1,4 V) zugeordnet werden können (Abb. 4.12) [91]. Bei -0,9 V schneiden sich die Verläufe des Vorwärts- und Rückwärtsscans, was auf eine potentialgetriebene Keimbildung hinweist [75,91,119,120]. Untersuchungen von Wijenberg et al. haben gezeigt, dass sich organische Komplexbildner (z. B. Formiat) bei einem Potential von + 0,4 V an Platin zersetzen [92]. Messungen im anodischen Potenzialbereich wurden nicht durchgeführt, da die Chromauflösung nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit stand.

#### 4.2.3 UNTERSUCHUNG DER ELEKTROLYT MIT HOHER CARBONSÄURE KONZENTRATION MITTELS EQCM & CV

Allerdings wurde bei den Langzeitexperimenten ( $200 \text{ Ah l}^{-1}$ ) mit den Carbonsäuren durch sorgfältige Badüberwachung eine deutliche Konzentrationsänderung festgestellt. Dies deutet auf die Zersetzung der organischen Stoffe und auf den Einbau der Zersetzungsprodukte in die Schicht hin. Hierauf wird im Folgenden näher eingegangen.

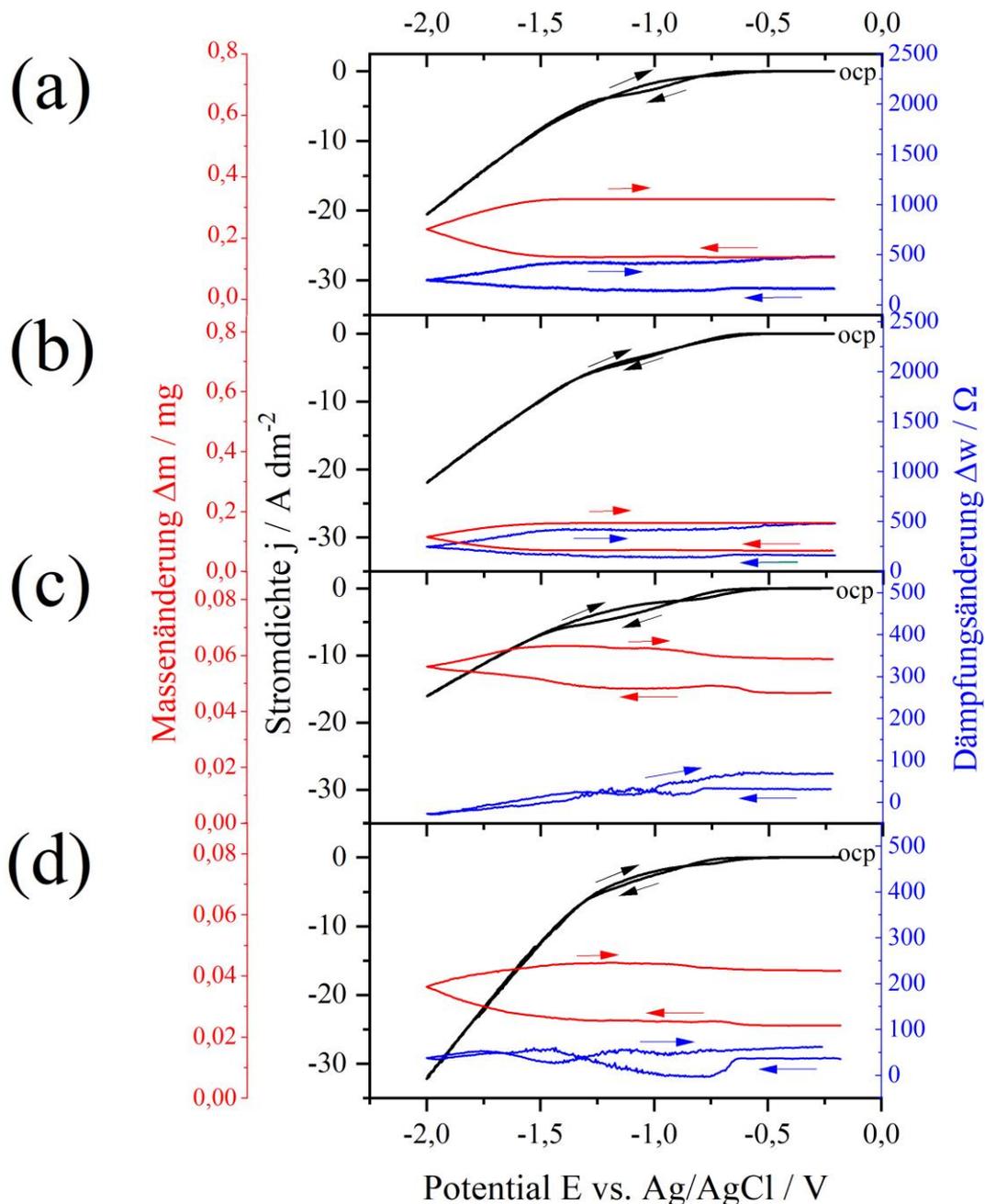


Abbildung 4.12: EQCM – gekoppeltes zyklisches Voltammogramm (Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , dritter Zyklus) mit Auftragung der Massen (rot), Stromdichte (schwarz) und Dämpfungsänderung (blau) gegen die Potentialänderung für Elektrolyte, die Malonsäure (a), Oxalsäure (b) Äpfelsäure (c) und Glykolsäure (d) enthalten.

Die EQCM-Messungen bestätigen signifikante Unterschiede in der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Carbonsäure, wie sie auch bei den Hull-Zellen-Experimenten beobachtet wurden. Die Massenänderung  $\Delta m$  vs. die übertragene Ladung  $\Delta Q$  für die Abscheidung von Chrom aus jedem Elektrolyten ist in Abb. 4.13a dargestellt und ist für den Malonsäure- und Oxalsäurehaltigen Elektrolyten etwa zehnmal höher als für die Glykol- und Äpfelsäure-Bäder. Die Durchschnittswerte von  $\Delta m/\Delta Q$  liegen bei  $19,5 \mu\text{g C}^{-1}$ ,  $12,9 \mu\text{g C}^{-1}$ ,  $2,6 \mu\text{g C}^{-1}$  und  $0,66 \mu\text{g C}^{-1}$  für die Malonsäure-, Oxalsäure-, Glykolsäure- bzw. Äpfelsäure-haltigen Elektrolyte. Diese Ergebnisse sind mit den Erkenntnissen von SONG et al. vergleichbar. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Chromabscheidung ohne einen organischen Komplexbildner nicht erreicht werden kann. Es wurde postuliert, dass die Geschwindigkeit der Abscheidungsreaktion durch die Diffusion des komplexierten  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Ions zur Kathodenoberfläche bestimmt wird [75].

Es wird allgemein angenommen, dass die Verbesserung der Stromausbeute aus der Bildung von Komplexen zwischen Chrom und den Carbonsäuren resultiert, die leichter zu reduzieren sind als der Aquakomplex  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [16,121]. ZENG et al. diskutieren dies in ihrer Arbeit und postulieren, dass die Elektroreduktion von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  insofern eine Besonderheit darstellt, als dass sich Cr aus  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{Lx}]^{3+-x}$  abscheiden lässt, nicht aber aus  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [16]. Sie führen die Verbesserung der Reduktion auf die Vergrößerung des Abstandes<sup>18</sup> zwischen Cr und  $\text{H}_2\text{O}$  zurück, die durch die Koordination mit den neuen Liganden entsteht [16]. Durch die Reaktion mit Carbonsäuren können die Aqua-Liganden durch Carbonsäure-Liganden ersetzt werden, was einen leichteren Ladungstransfer und damit eine verbesserte elektrochemische Abscheiderate von Chrom ermöglicht [75,76,89,109]. Die geringe Abscheiderate in den Hull-Zellen-Experimenten in Verbindung mit der deutlich höheren Stromdichte für den Äpfelsäure- und Glykolsäure-Elektrolyten deutet auf niedrige Stromausbeuten aufgrund der Wasserstoffentwicklung hin.

---

<sup>18</sup> Jahn-Teller-Effekt: Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders, entlang der z-Achse.

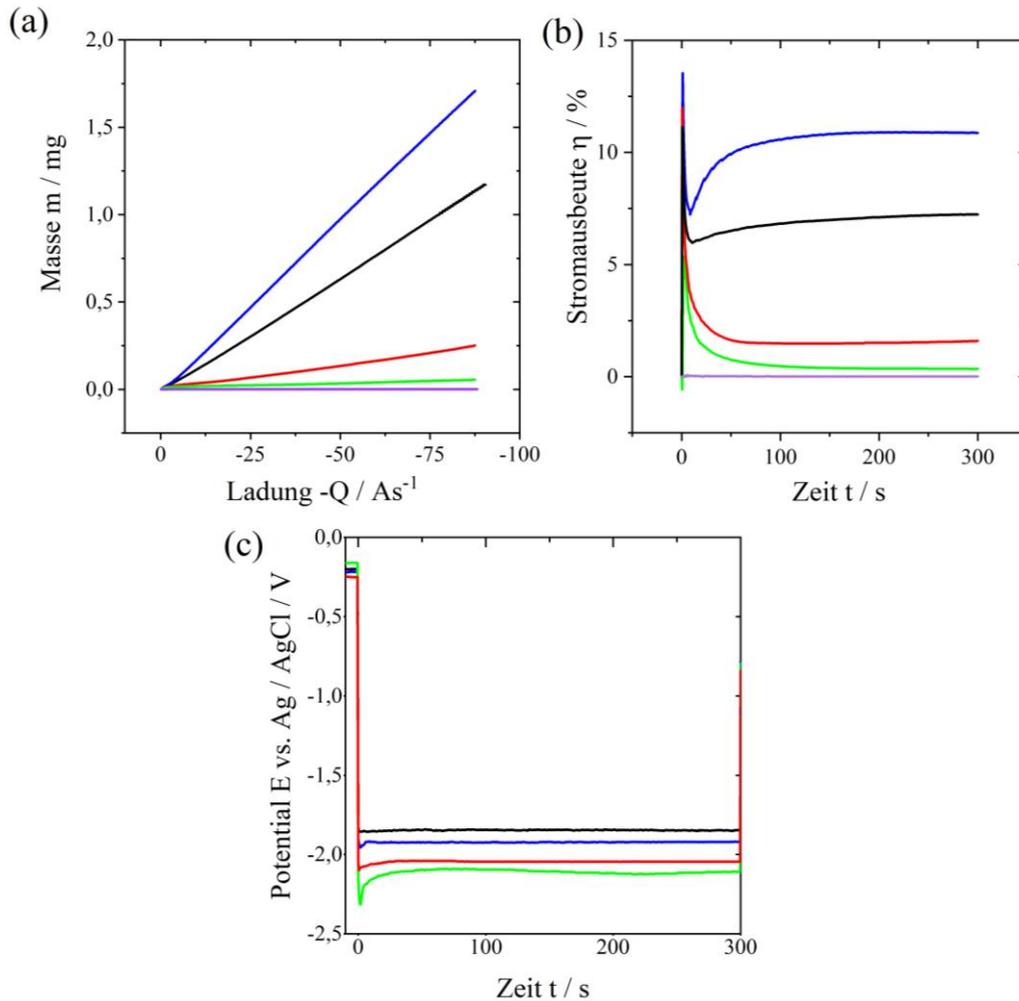


Abbildung 4.13: Abgeschiedene Masse als Funktion der geflossenen, elektrischen Ladung (a), Bestimmung der Stromausbeute der Elektrolyte (b) und gemessenes Potential gegenüber der Zeit (c) für die Elektrolyte mit Malonsäure (blau), Oxalsäure (schwarz), Äpfelsäure (grün), Glykolsäure (rot) und ohne Carbonsäure (violett).

Die Stromausbeute  $\eta$  lässt sich nach Gl. (4.20) berechnen.

$$\eta = \frac{zF \cdot \Delta m}{M \cdot \Delta Q} \quad (4.20)$$

In Gl. (4.20) ist  $z$  die Anzahl der übertragenen Elektronen ( $z = 3$ ),  $F$  die Faraday-Konstante,  $\Delta m$  die abgeschiedene Masse,  $M$  die molare Masse des Chroms und  $\Delta Q$  die übertragene, elektrische Ladung. Basierend auf Gl. (4.20) war die durchschnittliche Stromausbeute des Elektrolyten mit Malonsäure mit einem Wert von 10,8 % am höchsten. Für die Elektrolyte mit Oxalsäure, Äpfelsäure und Glykolsäure wurden Stromausbeuten von 7,3 %, 0,4 % bzw. 1,6 % ermittelt. Weiterhin kann der Wert von  $\eta$  zu jedem Zeitpunkt der Messung aus der Steigung des Plots von

$\partial m/\partial Q$  berechnet werden (Abb. 4.13b). Aufgrund der Schichtbildung des Chroms und der unvollständigen Bedeckung des Nickels, ändert sich  $\eta$  zu Beginn des Experiments für alle Elektrolyte stark und erreicht nach ca. 90 s einen konstanten Wert. Während  $\eta$  für den Malon- und Oxalsäure-Elektrolyten ansteigt, nimmt es für Elektrolyte mit Äpfelsäure bzw. Glykolsäure ab. Da der Quarzkristall senkrecht im Elektrolyten ausgerichtet wurde, konnten sich Wasserstoffblasen leicht von der Elektrodenoberfläche lösen, insbesondere wenn der Elektrolyt gerührt wird. Die Wasserstoffentwicklung ist für den Äpfelsäure- und Glykolsäure haltigen Elektrolyte folglich die dominante Reaktion und verursacht einen Anstieg des lokalen pH-Wertes in der Nähe der Kathode [91], was zur Ausfällung von Chromhydroxiden führen kann. Die Bildung von Chromhydroxiden würde sich durch einen grünlichen, amorphen Niederschlag bemerkbar machen und die Helligkeit der Chromschicht würde abnehmen [43]. Dies wurde jedoch nicht beobachtet und die Schichten waren glatt, gut haftend und glänzend. In dem vorliegenden Elektrolytssystem scheint der Einsatz von Carbonsäuren für die Chromabscheidung unabdingbar zu sein. Die Stromausbeute erhöht sich durch Zugabe aller hier betrachteten Carbonsäuren [118]. Es sollte jedoch betont werden, dass die Wasserstoffentwicklung der dominierende Prozess an der Kathode ist. Die Stromausbeute des Malonsäure-haltigen Elektrolyten beträgt 10 % (Abb. 4.13b). Dennoch scheint der Einsatz von Malonsäure oder Oxalsäure am vielversprechendsten für die Entwicklung effizienter Chrom-Elektrolyte zu sein. Die Potenzialtransienten aus Abb. 4.13c zeigen, dass die Carbonsäuren einen unterschiedlichen Einfluss auf die Chromabscheidung haben. Dies zeigt sich am abnehmenden Keimbildungspeak. Die Abscheidungsüberspannung wird weniger kathodisch von -2,13 V, -2,09 V, -1,95 V bis -1,85 V für Glykolsäure, Äpfelsäure, Malonsäure bzw. Oxalsäure (Abb. 4.13c). Eine Abscheidung aus den Elektrolyten mit Oxalsäure oder Malonsäure sollte daher bevorzugt werden. Die Abscheidung aus dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten kommt nach einiger Zeit zum Erliegen, wohingegen die Schichtdicke aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten weiterhin zunimmt. Der Oxalsäurehaltige Elektrolyt zeigt einen plötzlichen Abfall der Masse des abgeschiedenen Chroms von

### 4.2.3 UNTERSUCHUNG DER ELEKTROLYT MIT HOHER CARBONSÄURE KONZENTRATION MITTELS EQCM & CV

1,25 mg auf 0,23 mg (Abb. 4.14a). Die Tatsache, dass die Masse so plötzlich abnimmt, deutet darauf hin, dass die Schicht nach Erreichen einer kritischen Schichtdicke aufgrund von inneren Spannungen abplatzt und sich dann wiederaufbaut. Anschließend steigt die Masse wieder an, jedoch deutlich langsamer als zuvor. Nach der gleichen zugeführten elektrischen Ladung scheidet der Malonsäure-haltige Elektrolyt 3,0 mg und der Oxalsäure-haltige Elektrolyt lediglich 0,8 mg Chrom ab (Abb. 4.14a).

Nach dem Einbruch der Abscheiderate ist zu erkennen, dass die Stromausbeute von 8 % auf unter 3 % sinkt. Im Vergleich dazu bleibt die Stromausbeute des Malonsäure-Elektrolyten auch nach längerer Abscheidungszeit konstant bei 10 % (Abb. 4.14b). Dies ist der Grund, warum der Oxalsäure-haltige Elektrolyt nicht die gleichen Schichtdicken erzielt.

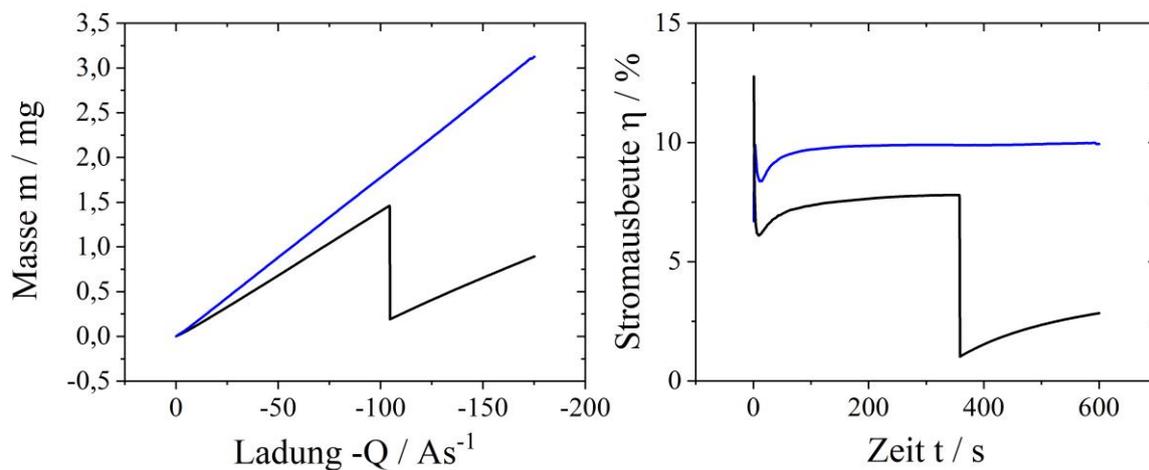


Abbildung 4.14: Abgeschiedene Masse vs. Übertragene, elektrische Ladung (links) und Stromausbeute (rechts) der Elektrolyte mit Malonsäure (blau) und Oxalsäure (schwarz) für eine Abscheidungszeit von 600 sec.

Es wurde darauf geachtet, dass die Bedingungen für die Anwendung der Sauerbrey-Gleichung erfüllt sind [85]. Zu diesem Zweck wurde neben der Frequenzverschiebung auch die Dämpfung  $\Delta\omega$  des Quarzes gemessen. Es zeigt sich, dass die EQCM-Dämpfung in den Elektrolyten mit Äpfelsäure und Glykolsäure geringer ist als in den Elektrolyten mit Malonsäure und Oxalsäure (Abb. 4.12). In letzteren wurde mehr Chrom abgeschieden, was zu der höheren Dämpfung führt,

wahrscheinlich aufgrund von Oberflächenrauigkeit (siehe Kapitel 4.4.3). Eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung der EQCM als gravimetrische Sonde ist, dass die mechanischen Spannungen in den Schichten konstant sind. Andernfalls kommt es neben dem Effekt der abgelagerten Masse zu einer spannungsbedingten Frequenzverschiebung. Dies gilt auch für die Bestimmung der Stromausbeute (Abb. 4.13). In vorliegenden Fall zeigt sich der Eigenspannungseffekt durch ein Abplatzen einiger Schichten bei Abscheidungszeiten jenseits von 300 sec (Abb. 4.14). Bei Schichtdicken über 2  $\mu\text{m}$  kann also die Resonanzfrequenz durch innere Spannungen beeinflusst werden [122]. Die Transienten zeigen keine Unregelmäßigkeiten, die auf ein Abplatzen der Schicht hindeuten würden, und der Einfluss von Eigenspannungen bei diesen Messungen wird vernachlässigt. In einem verfeinerten Ansatz sollte der Aufbau von Eigenspannungen mit der Schichtdicke berücksichtigt werden. Dieser Einfluss wurde von Thurston und ErNisse quantitativ untersucht [123,124]. Gileadi et al. untersuchten den Einfluss der Eigenspannung bei der Kupferabscheidung [122]. Sie schlagen eine Beziehung zur Berechnung der spannungsinduzierten Frequenzverschiebung aus der Oberflächenspannung der Schicht vor. Leider liegen Werte für die hier untersuchten Schichten derzeit nicht vor, so dass der durch Eigenspannung verursachten systematischen Fehler nicht abzuschätzen ist [122]. Hillman et coll. schlugen eine Doppelresonatortechnik vor, mit der sich der Einfluss von Spannung und Masse auf die Resonanzfrequenz trennen lässt [86]. Bei dieser ausgeklügelten Methode werden AT- und BT-geschnittene Quarzkristalle parallel verwendet. Die Verwendung eines solchen EQCM-Doppelresonators könnte weitere wichtige Erkenntnisse über den Einfluss innerer Spannung auf die Frequenz liefern. Dies lag aber außerhalb des Schwerpunkts der vorliegenden Arbeit.

Die beschichteten Quarze wurden mittels EDS und XRD untersucht. Durch diese Untersuchungen konnten weitere Ergebnisse in Bezug auf die Schichtdicke und Zusammensetzung der Chromschicht erhalten werden. Mittels REM-Aufnahmen der abgeschiedenen Chromschicht

aus dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten konnte eine gröbere Struktur im Vergleich zu den anderen Schichten nachgewiesen werden. Die EDS-Analyse zeigte, dass der relative Gehalt an Verunreinigung der Schicht durch Sauerstoff und Kohlenstoff aus dem Malonsäure- und Oxalsäure-haltigen Elektrolyt am geringsten ist und dass hier der höchste Chrom-Gehalt erreicht werden konnte. Die mittels XRD-Untersuchungen erhaltenen Diffraktogramme wiesen Beugungsreflexe für Chrom auf. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im ANHANG V genauer diskutiert.

#### 4.2.4 Polarographische Untersuchungen der Chromelektrolyte

Es konnte gezeigt werden, dass die Carbonsäuren, insbesondere Malonsäure und Oxalsäure einen positiven Einfluss auf die Chromabscheidung haben. Um weitere Erkenntnisse über die Wirkungsweise zu erhalten, wurden die Elektrolyte, die Malonsäure und Oxalsäure beinhalten, zusätzlich polarographisch untersucht (siehe Kapitel 2.4.1 und 3.2.2). Es wurden die verschiedenen Carbonsäure-Konzentrationen ( $0,12 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$  und  $0,48 \text{ mol l}^{-1}$ ) verwendet, um ein besseres Verständnis der Reaktionen zu erhalten. Zum Vergleich wurde der Elektrolyt ohne Zusatz von Carbonsäuren untersucht.

Im Differentialpuls-Polarogramm (DPP) des Carbonsäure-freien Elektrolyten (Abb. 4.15, schwarzer Graph) sind drei Peaks zu erkennen, wobei der 1. Peak mit einem Spitzenpotential von  $E_{P1} = -1,13 \text{ V}$  der Reduktionsstufe  $\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{II}}$ , der 2. Peak mit  $E_{P2} = -1,65 \text{ V}$  dem Übergang  $\text{Cr}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cr}^0$  und der letzte Anstieg ab  $E_{P3} = -1,75 \text{ V}$  der Wasserstoffentwicklung zuzuordnen ist [78].

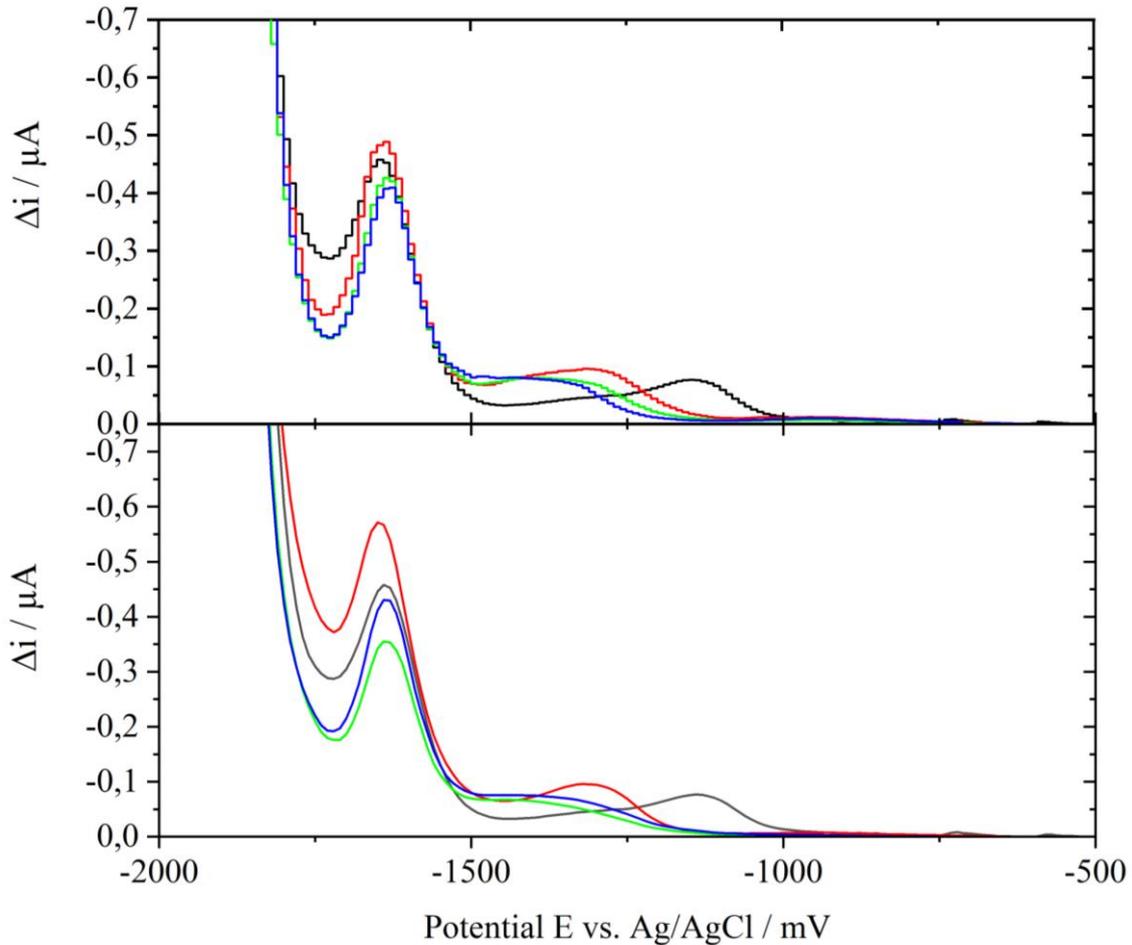


Abbildung 4.15: DP-Polarogramme der Elektrolyte mit unterschiedlicher Carbonsäure Konzentrationen (grün)  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$ , (blau)  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$ , (rot)  $0,48 \text{ mol l}^{-1}$ , (schwarz) ohne Carbonsäure. Oben: Malonsäure; unten: Oxalsäure. Das Potential wurde in Schritten von  $\Delta E = -5 \text{ mV}$  nach  $1 \text{ s}$  von  $0$  bis zu  $-1900 \text{ mV}$  geändert. Der Elektrodenaufbau bestand aus einer Quecksilber- (AE), Platin- (GE) und Ag/AgCl/KCl-Elektrode (RE,  $3 \text{ mol l}^{-1}$ ).

Die Elektrolyte, welche mit den Carbonsäuren versetzt wurden, zeigen eine deutliche Verschiebung des ersten Peaks und deutlich unterschiedliche Intensitäten des zweiten Peaks.

Die grünen und blauen Graphen zeigen die Elektrolyte mit  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$  und  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$  Carbonsäure. Das Spitzenpotential von  $E_{P1}$  verschiebt sich zu ca.  $-1,40 \text{ V}$ , d.h. um ca.  $0,3 \text{ V}$  zum negativeren Potential. Zusätzlich handelt es sich hier nicht mehr um einen klaren Peak, sondern um eine Art Plateau, welches vom Peak  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^0$  ( $E_{P2} = -1,65 \text{ V}$ ) nicht mehr klar getrennt wird

und als vorgelagerte Schulter an diesem ausgebildet ist. Die Intensität dieses Reduktionsschrittes ist geringer als bei dem Carbonsäure-freien Elektrolyten. Daraus resultiert auch eine deutlich schwächere Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cr}^0$ .

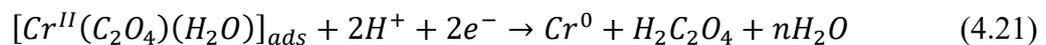
Der Elektrolyt mit der höchsten Carbonsäure-Konzentration (roter Graph) zeigt ebenfalls eine Verschiebung des ersten Peaks um 0,2 V zu  $E_{\text{P1}} = -1,3$  V. Hier handelt es sich wieder um einen klaren Peak, der in seiner Intensität deutlich über der der anderen liegt. Es scheint, dass bei diesem Chrom-Carbonsäure-Verhältnis die Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{II}}$  besonders bevorzugt ist, was zu einem höheren Peak bei  $E_{\text{P2}} = -1.65$  V führt.

Die Verschiebung der Potentiale zu negativeren Werten im Vergleich zum Carbonsäure-freien Elektrolyten kann mit der Komplexierung des Chroms erklärt werden [79]. Durch die Messungen konnte bewiesen werden, dass die Carbonsäuren eine Reaktion mit dem Chrom eingehen und eine direkte Wirkung auf dessen Abscheidung haben. Auch bei den praktischen Überprüfungen (Hullzelle), konnte gezeigt werden, dass die geringeren Carbonsäure-Konzentrationen im Elektrolyten nicht zu technisch brauchbaren Abscheidungen führen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die geringeren Carbonsäure-Konzentrationen die Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{II}}$  inhibieren, wodurch geringere Mengen  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Ionen zur Reduktion zu  $\text{Cr}^0$  zur Verfügung stehen. Vorherige Arbeiten [71,78] beschrieben, dass immer breiter und flacher werdende Kurvenverläufe eine zunehmende Irreversibilität der Reduktionsstufen widerspiegeln. Dieser Effekt ist bei dem Reduktionsschritt von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{II}}$  bei den blauen und grünen Kurvenverläufen zu beobachten. Im Gegensatz zu den schwarzen bzw. roten Kurvenverläufen. Zusätzlich weisen auch die Peakhöhen auf eine irreversible Reaktion hin. Der zweite Peak müsste aufgrund des doppelten Elektronenübergangs ca. doppelt so hoch sein, wie der erste nach den Gleichungen 2.15 und 2.16.<sup>19</sup> Abbildung 4.15 ist zu entnehmen, dass diese Verhältnisse deutlich überschritten

---

<sup>19</sup> Das Verhältnis zwischen dem ersten und zweiten Peak müsste ca. 1:2 betragen, da beim ersten ein  $e^-$  und beim zweiten Reduktionsschritt 2  $e^-$  übertragen werden.

sind. Nach EHRLING liegt dies an einer Zunahme der Irreversibilität des ersten Reduktionsschritts [78]. Allerdings ist der Reduktionsschritt für die niedrigeren Carbonsäure-Konzentrationen dennoch deutlich kleiner als die der hohen Carbonsäure-Konzentration. Bei den hier untersuchten Carbonsäuren, scheint der vorherige Reduktionsschritt reversibel zu erfolgen. Das lässt den Schluss zu, dass sich ab einer höheren Konzentration an Carbonsäuren das Reduktionsverhalten von einem irreversiblen hin zu einem reversiblen Prozess verändert. Obwohl hier zunächst ein reversibler Schritt erfolgt, ist auch der zweite Reduktionsschritt offensichtlich deutlich bevorzugter im Vergleich zu den anderen Konzentrationen. Folglich ist noch ein weiterer Grund ausschlaggebend für dieses Verhalten. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass, nachdem das erste Elektron von dem System aufgenommen wurde, Carbonsäure-Moleküle in der Diffusionsschicht verbleiben und so die weitere Reduktion zu metallischem Chrom unterstützt wird. Dieser Schritt scheint durch die Oxalsäure deutlich besser unterstützt zu werden, als es bei der Malonsäure der Fall ist. Auch PROTSENKO und DANILOV konnten in ihren Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode<sup>20</sup> feststellen, dass die Abscheidungen aus Oxalsäure-haltigen Elektrolyten bei hoher Stromausbeute erfolgen. Sie erklärten diese Beobachtung damit, dass die Abscheidung aus Oxalsäure-haltigen Elektrolyten aus dem Oxalat-Komplex des zweiwertigen Chromions erfolgt [76]. Und postulierten folgende Reaktionsgleichung 4.21 [76].



Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse unterstützen die Annahme und sind ebenfalls auf die Abscheidung aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten übertragbar. Allerdings kann diese Aussage durch die Messungen hier erweitert werden, denn der 1. Reduktionsschritt ist deutlich

---

<sup>20</sup> Hier wurde eine rotierende Scheibenelektrode (RDE, engl. *rotating disc electrode*) verwendet. Eine RDE ist ein elektrochemischer Versuchsaufbau, bei dem durch Rotation der Arbeitselektrode ein konstanter Stofftransport gewährleistet wird. So ist es möglich den Massentransport von verschiedenen chem. Spezies zur Oberfläche der Elektrode in elektrochemischen Reaktionen zu untersuchen.

aktiver durch die Zugabe der hohen Menge an Carbonsäure. Durch den Ligandenaustausch am Metallatom besteht die Möglichkeit einer Jahn-Teller-Aufspaltung des oktaedrischen Komplexes, was dazu führen kann, dass die Ligandenaustauschrate erhöht wird und die Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{II}}$  begünstigt wird [16,89]. Die Erkenntnis, dass der anschließende Reduktionsschritt von  $\text{Cr}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cr}^0$  aus den Oxalsäure-haltigen, im Vergleich zu dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten, stärker ist, kann damit erklärt werden, dass das Oxalsäure-Molekül der stärkere Komplexbildner ist und dass die Verzerrung des Oktaeders hier am deutlichsten ist (siehe Abschnitt 2.3). Schon der  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  Komplex, neigt zu einer Verzerrung des Koordinationspolyeders [125,126,127].

Die Beobachtungen von PROTSENKO, DANILOV und aus dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die Verzerrung durch den Einfluss der Carbonsäuren noch erhöht wird. Dass dies erst bei hohen Konzentrationen an Carbonsäuren so deutlich in Erscheinung tritt, scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass die Bildung der elektrochemisch, aktiven Spezies erst bei höheren Komplexbildner-Konzentrationen erfolgt und vorher entweder die Oxidation von  $\text{Cr}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{III}}$  überwiegt oder die Abscheidung aus weniger aktiven  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Spezies erfolgt.

#### 4.2.5 Zwischenfazit

Die Schichtdicken werden stark von der Art und der Konzentration der Carbonsäure beeinflusst. Oxalsäure hat den stärksten Einfluss auf den Abscheidungsprozess des Elektrolyten der Variante 1. Die Komplexbildung in diesem System ist sehr deutlich ausgeprägt, da die Abscheidung bei höheren Konzentrationen stark gehemmt wird. Carbonsäuren sind für einen Prozess, aus dem eine helle Chromschicht abgeschieden werden soll, nicht geeignet, da sie in der Matrix der Variante 1, im Vergleich zu Elektrolyten ohne Carbonsäuren, dunkle Schichten erzeugen.

Bei der Veränderung der Elektrolyt-Matrix stellte sich heraus, dass eine höhere Carbonsäure-Konzentration bessere Ergebnisse in Hinblick auf die Schichtdicke und Farbgebung der Abscheidung hat. Es konnten 10 mal dickere Schichten, im Vergleich zur Variante 1 abgeschieden

werden. Zusätzlich zeigten die Versuche der zweiten Variante, dass die Carbonsäuren die Abscheiderate von keiner Abscheidung (ohne Carbonsäure) bis zu 1,5 g (mit Malonsäure) bei gleicher Ladungsmenge verbessert werden konnte (siehe Kapitel 4.2.3). Die Stromausbeute der Elektrolyte konnte mittels EQCM bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass Malonsäure und Oxalsäure einen größeren Einfluss auf die Chromabscheidung und die damit verbundenen Schichteigenschaften haben als Äpfelsäure und Glykolsäure. Es konnte gezeigt werden, dass die Stromausbeute durch die Carbonsäuren bis zu 10 % verbessert werden kann (siehe Kapitel 4.2.3).

Oxalsäure und Malonsäure sind vielversprechende Additive, um die Abscheidung von Chrom in Bezug auf Stromeffizienz und Schichtmorphologie positiv zu beeinflussen. Dies wurde durch eine deutlich höhere Massenabscheidung aus den Malonsäure-haltigen Elektrolyten bestätigt. Allerdings wird eine höhere Schichtdicke aus dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten durch innere Spannungen verhindert.

Mittels Polarographie konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Mengen an  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{II}}$  und anschließend zu  $\text{Cr}^0$  reduziert werden und aus diesem Grund die Abscheidungen sehr stark von den Komplexbildnern und deren eingesetzten Mengen abhängen (siehe Kapitel 4.2.4).

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die Elektrolyte im Weiteren hinsichtlich des Schichtaufbaus, der Korrosionsbeständigkeit, der Rissbildung, der Härte und der Abriebbeständigkeit der daraus abgeschiedenen Schichten charakterisiert.

### 4.3 Überprüfung der Anwendbarkeit der Elektrolyte

Zur Vermeidung von Abschirmungseffekten wurde im Gegensatz zu den CV-, EQCM- und Polarographie-Experimenten keine Referenzelektrode zur Abscheidung auf den Stäben verwendet. Die Vergleichbarkeit ist jedoch gegeben, da alle Substrate zuvor im selben Nickelelektrolyten vernickelt wurden.

#### 4.3.1 Einleitung

Die vielversprechendsten Elektrolyte für die Abscheidung einer Hartchromschicht, die den Zieleigenschaften entspricht, sind die Malonsäure- und Oxalsäure-haltigen. Daher konzentrieren sich die weiteren Untersuchungen auf diese Elektrolyte. Die Zusammensetzung der eingesetzten Elektrolyte ist der Tabelle 4.13 zu entnehmen. Die Abscheidungsergebnisse aus dem Glycolsäure-haltigen Elektrolyten und dem Äpfelsäure-haltigen Elektrolyten sind im ANHANG V B zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Zusammensetzung der Versuchselektrolyte für die Musterbeschichtung der Stahlstäbe. Es wurde jeweils nur eine Carbonsäure pro Elektrolyt verwendet.

---

<b>Substanz</b>	<b>Stoffmenge in mol l<sup>-1</sup></b>	<b>Konzentration in g l<sup>-1</sup></b>
Chromquelle	0,48	240
Leitsalz 2	1,15	150
Puffer 1	1,2	80
Puffer 2	0,48	90
Oxalsäure Dihydrat		60,5
Malonsäure	0,48	50

---

### 4.3.2 Bemusterung des Malonsäure-haltigen Elektrolyten

Es wurden verschiedene Beschichtungsparameter untersucht, indem die Stromstärken angepasst, Abschirmungen verwendet und Stromunterbrechungen angewandt wurden. Ziel war, Chromschichten von mehreren  $\mu\text{m}$  Dicke abzuscheiden und zu untersuchen. Als Probekörper wurden Stahlstäbe gewählt, die vernickelt und anschließend mit Chrom beschichtet wurden (siehe Kapitel 3.3.2). Der Stromdichtebereich zur Abscheidung hochwertiger Schichten ( $9\text{--}22\text{ A dm}^{-2}$ ) wurde zuvor aus den Hüllzellen-Versuchen ermittelt. Zu Beginn wurden Stromstärken von  $20\text{ A dm}^{-2}$  und  $22\text{ A dm}^{-2}$  gewählt, jedoch waren die Schichten schlecht haftend, matt-grau und porös, was für technische Anwendungen ungeeignet ist (Abb. 4.16a-c). Die Stromdichte wurde auf  $17\text{ A dm}^{-2}$  reduziert und es wurde der Einfluss von Stromunterbrechungen getestet (Abb. 4.16d-j).

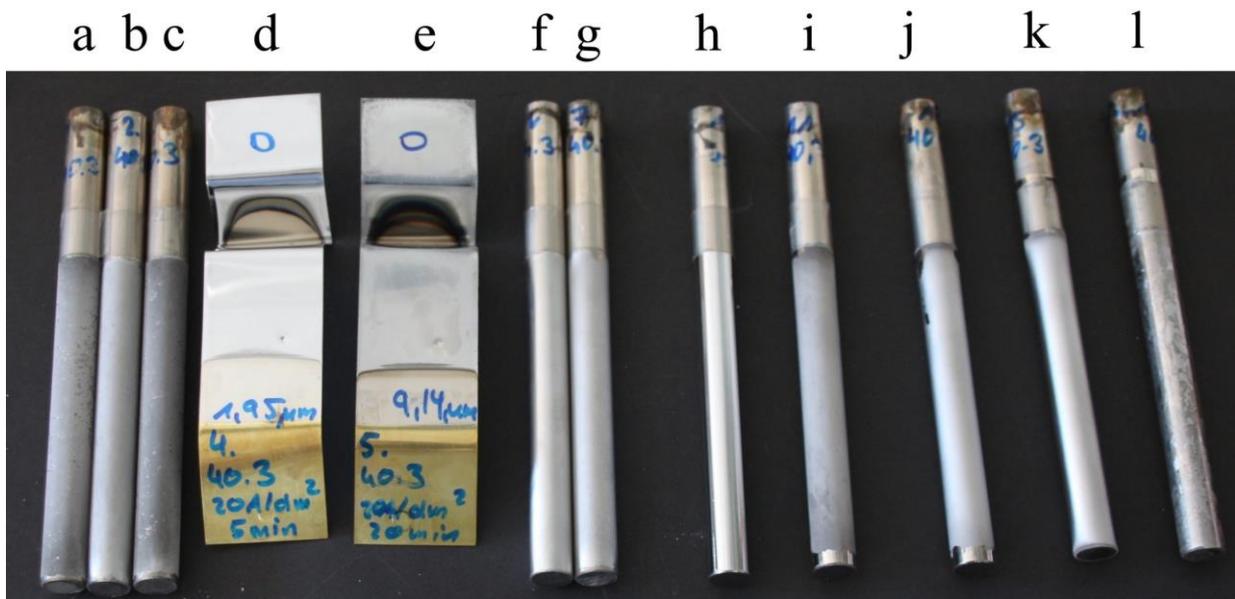


Abbildung 4.16: Beschichtete Proben aus dem Malonsäure-haltigen Chromelektrolyten (pH 2,5). (a) 60 min,  $20\text{ A dm}^{-2}$ , (b) 20 min,  $25\text{ A dm}^{-2}$ , (c) 40 min,  $25\text{ A dm}^{-2}$ , (d) 5 min,  $20\text{ A dm}^{-2}$ , (e) 20 min,  $20\text{ A dm}^{-2}$ , (f) 5 min,  $17\text{ A dm}^{-2}$ , (g) 20 min,  $17\text{ A dm}^{-2}$ , (h) 5 min,  $17\text{ A dm}^{-2}$ , mit Glanznickel, (i) 60 min,  $17\text{ A dm}^{-2}$ , mit Glanznickel, (j) 60 min,  $17\text{ A dm}^{-2}$ , mit Glanznickel und Stromunterbrechung, (k) 60 min,  $17\text{ A dm}^{-2}$ , mit Glanznickel, Stromunterbrechung und aktiver Abschirmung, (l) 180 min,  $17\text{ A dm}^{-2}$ , mit Glanznickel, Stromunterbrechung und aktiver Abschirmung.

Die eingestellten Parameter führten zu einer besseren Haftung, Farbe und Schichtdicke (Abb. 4.16f-h). Obwohl die in Abb. 4.16h gezeigte Probe (5 min und  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ) glänzt und die Abscheidung gut haftet, konnten diese Eigenschaften bei längeren Abscheidungszeiten nicht reproduziert werden, da die Schicht abblättert ( $60 \text{ min}$  und  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ). Es wurde versucht eine erhöhte Schichtdicke zu erreichen, indem der Strom nach 5 min Abscheidung für 1 min unterbrochen wurde. Die Unterbrechung stoppt die Chromabscheidung und somit das Keimwachstum, durch das erneute Beschichten soll dann eine neue Chromschicht auf die vorherige abgeschieden werden. Durch mehrmalige Wiederholung soll so eine glatte, dichte und hohe Schichtdicke erhalten werden. Nach einer Gesamtzeit von 72 min (entspricht 60 min Abscheidung) konnte eine  $20 \mu\text{m}$  dicke Chromschicht erhalten werden (Abb. 4.16i-k)

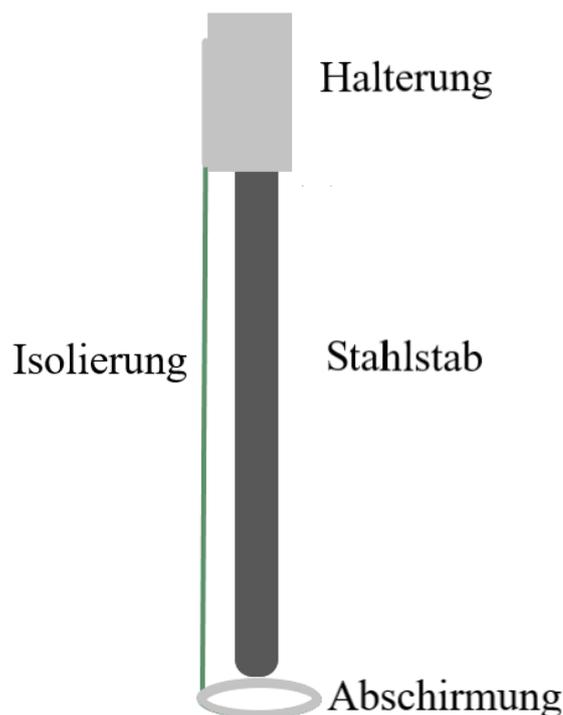


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung einer Stahlstange mit aktiver Abschirmung und Probenhalterung.

Durch den Einsatz einer aktiven Abschirmung konnte das Abplatzen im Bereich hoher Stromdichten verhindert werden (Abb. 4.16k). Die aktive Abschirmung wurde über einen Draht mit

einer Schlaufe am Ende realisiert. Der Draht ist isoliert, sodass nur die Schlaufe und eine Kontaktstelle an der Oberseite freiliegen (Abb. 4.17). Dadurch ist es möglich, die Stromverteilung und damit die Schichtdicke gleichmäßiger zu gestalten [128,129,130]. KRÄMER beschreibt, dass die Abschirmung in der Nähe der Ränder, Kanten und Ecken angebracht werden müssen, damit die hohen Randstromdichten auf die Abschirmung wirken können und nicht am Ende des Bauteils [129]. Die hier beschriebenen Stahlstäbe werden so künstlich verlängert.

### 4.3.3 Bemusterung des Oxalsäure-haltigen Elektrolyten

Analog zu den Versuchen des Malonsäure-haltigen Elektrolyten wurden ebenfalls Versuche mit dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten durchgeführt. Aufgrund der vorher erlangten Erkenntnisse wurden Stromdichten von  $17 \text{ A dm}^{-2}$  eingesetzt. Es wurden glänzende Schichten mit Schichtdicken von bis zu  $0,9 \text{ }\mu\text{m}$  bei 5 min Expositionszeit (Abb. 4.18m) und Schichtdicken von  $14 \text{ }\mu\text{m}$  bei einer Expositionszeit von 120 min erreicht (Abb. 4.18r). Bei diesen Versuchen wurde zusätzlich eine aktive Abschirmung verwendet. Bei Vergleich von Abb. 4.18 o und p fällt auf, dass der Elektrolyt im hcd-Bereich weniger Anbrennungen aufweist. Allerdings sind die erhaltenen Schichtdicken ebenfalls deutlich geringer als aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten. Nach Filtration des Elektrolyten konnten Rückstände von metallischem Chrom festgestellt werden. Dies zeigt deutlich, dass die Schicht während der Abscheidung abplatzt und so die Abscheidung dickerer Schichten erschwert wird. Bei einer Beschichtungszeit von 20 Minuten und einer Stromdichte von  $17 \text{ A dm}^{-2}$  konnte bei dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten eine Schichtdicke von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  erhalten werden, wobei mit dem Oxalsäure-Elektrolyten lediglich Schichtdicken von knapp  $2 \text{ }\mu\text{m}$  (Abb. 4.18p) aufgebracht werden konnten. Es konnten maximale Schichtdicken von  $18 \text{ }\mu\text{m}$  (14 h) mit dem Elektrolyten erreicht werden. Bei den gleichen Bedingungen konnten mittels Malonsäure ebenfalls höhere Schichtdicken erhalten werden. Der Oxalsäure-haltige Elektrolyt zeigte nach einem Ladungsumsatz von  $200 \text{ Ah l}^{-1}$  trotz Regeneration einen Einbruch der Abscheiderate von 50 %.

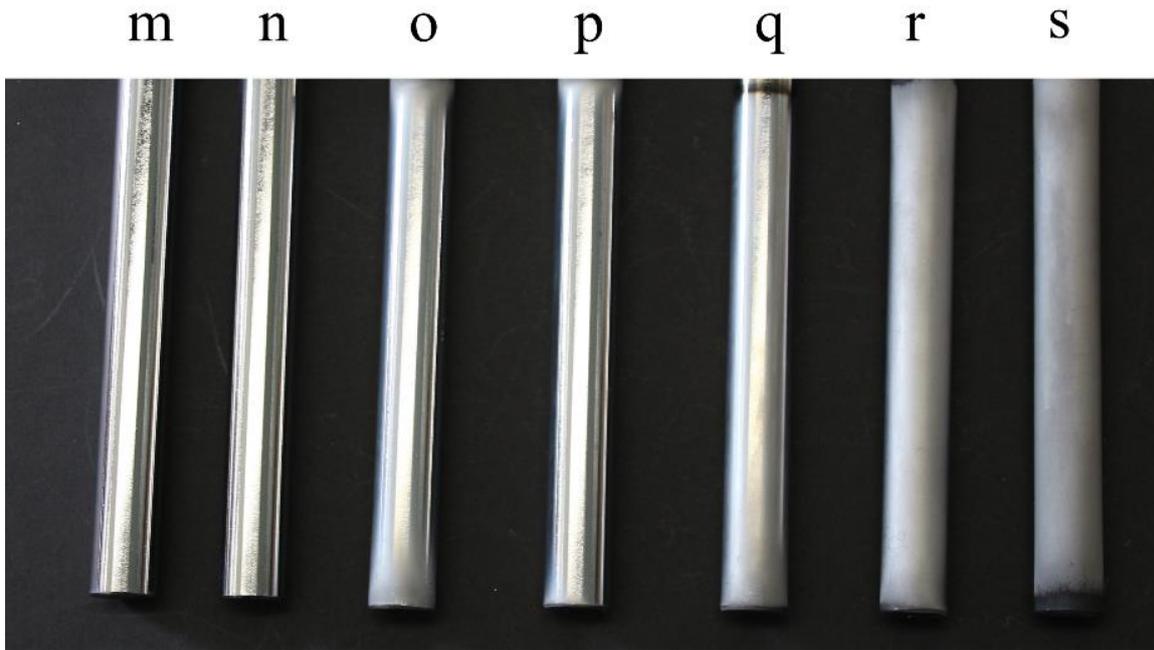


Abbildung 4.18: Beschichtete Proben aus dem Oxalsäure-haltigen Chromelektrolyten (pH 2,5). (m) 5 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , (n) 5 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , (o) 20 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , (p) 20 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , mit aktiver Abschirmung, (q) 60 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , mit aktiver Abschirmung, (r) 120 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , mit aktiver Abschirmung, (s) 240 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ . Die Stangen wurden vor der Chromabscheidung vernickelt (10 min,  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , Orion 4000, KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co KG).

#### 4.3.4 Charakterisierung der Chromschichten

Die Schichtdicken wurden an den Stahlstäben mit haftenden und porenfreien Chromschichten durchgeführt. Die Schichtdicken wurden über die gesamte Probenoberfläche mittels RFA bestimmt. Für den Malonsäure-haltigen Elektrolyten wurde für  $17 \text{ A dm}^{-2}$  (5 min) eine Schichtdicke von  $(2,0 \pm 0,3) \mu\text{m}$  und für  $17 \text{ A dm}^{-2}$  (60 min), eine Schichtdicke von  $(19 \pm 2) \mu\text{m}$  erreicht (Tabelle 4.14, oben). Der Oxalsäure-haltige Elektrolyt erreicht bei gleicher Stromdichte und Expositionszeiten lediglich  $(0,6 \pm 0,2) \mu\text{m}$  bzw.  $(6,0 \pm 2) \mu\text{m}$  (Tabelle 4.14, unten).

Tabelle 4.14: Mittlere Schichtdickenwerte für Chromschichten auf vernickelten Stahlstäben, abgeschieden aus den Elektrolyten mit einer Carbonsäurekonzentration von  $0,48 \text{ mol l}^{-1}$  bei  $17 \text{ A dm}^{-2}$  und unterschiedlichen Beschichtungszeiten.

	Stange	Beschichtungsdauer		Schichtdicke		
		t in min	oben	mitte	unten	
			d in $\mu\text{m}$	d in $\mu\text{m}$	d in $\mu\text{m}$	
Malonsäure	g	20	$17,5 \pm 0,4$	$15 \pm 0,5$	$16 \pm 0,3$	
	8	5	$2,4 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	
	h	5	$2,4 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	
	j	60	$20,1 \pm 0,4$	$17,0 \pm 0,9$	$21,2 \pm 1,2$	
	14	60	$18,4 \pm 0,4$	$17,7 \pm 0,5$	$20,0 \pm 0,8$	
	k	60	$19,7 \pm 0,7$	$16,8 \pm 1,3$	$16,2 \pm 1,2$	
Oxalsäure	m	5	$0,9 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,3$	
	n	5	$0,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	
	o	20	$4,0 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	
	p	20	$1,9 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,1$	
	q	60	$8,5 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,4$	$5,4 \pm 1,0$	
	r	120	$14,2 \pm 2,0$	$11,2 \pm 0,5$	$10,6 \pm 1,0$	

Die mittels RFA gemessenen Schichtdicken für den Malonsäure-haltigen (Abb. 4.19a und 4.20) und dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten (Abb. 4.21) wurden durch Querschliffe bestätigt. Aus optischen Schliffbildern der Muster 8 und 14 wurde eine Schichtdicke von  $(2,3 \pm 0,2) \mu\text{m}$  und  $(23 \pm 3) \mu\text{m}$  ermittelt (Abb. 4.19a und 4.20). Um den Kontrast in den Schliffbildern zu verbessern, wurden die Querschnitte mit einer Essigsäure/Salpetersäure-Lösung geätzt (Abb. 4.19b). Dazu wurde ein getränktes Tuch kurz über die Oberfläche des Schliffs gezogen. Anschließend wurde der Schliff sofort abgespült um einen zu starken Angriff des Materials zu verhindern.

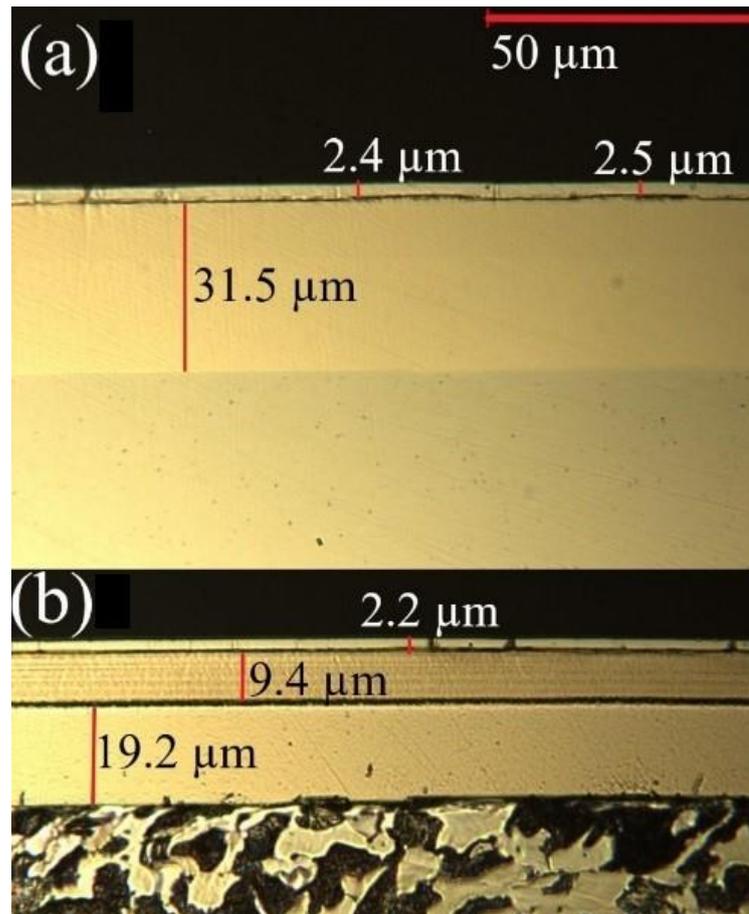


Abbildung 4.19: Querschliff der mit Chrom beschichteten Probe 8 ( $5 \text{ min}$ ,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ) aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten vor (a) und nach dem Ätzen (b). Der Stahlstab ist mit Halbglanznickel ( $19,2 \text{ µm}$ ) und Glanznickel ( $9,4 \text{ µm}$ ) beschichtet worden.

Die Glanznickelschicht ist durch ihre lamellare Struktur von der darunterliegenden Halbglanznickelschicht und der darüber liegenden Chromschicht deutlich zu erkennen. Die Chromschicht zeigt eine glatte, dichte Morphologie mit nur wenigen Poren. Die dunklen Bereiche zwischen den Schichten resultieren aus der Probenpräparation während des Aushärtens des Einbettmaterials. Während dieses Prozesses zieht sich das Material zusammen und die Adhäsion zwischen dem Einbettmaterial und der Chromschicht bewirkt die Ablösung der Chromschicht vom Nickel. Aus dem Querschliff des Musters 14 konnte eine Schichtdicke von  $(21,5 \pm 0,5) \text{ µm}$  ermittelt werden (Abb. 4.20 a). Der Spalt zwischen Nickel und Chrom ist deutlich sichtbar. Um genauer zu zeigen, dass der Spalt zwischen den Schichten nur mit Polierrückständen verunreinigt ist, wurde der Querschliff im REM untersucht (Abb. 4.20 b), wobei der Spalt und die Rückstände deutlich sichtbar wurden. So konnte eine Schichtdicke der Chromschicht von  $26 \text{ µm}$

festgestellt werden. Die Aufnahmen der Oberflächen zeigen eine blumenkohllartige Schichtstruktur der Abscheidung und Risse. Innere Spannungen einer Chromschicht führen zu einer charakteristischen Mikrorissstruktur. Des Weiteren werden die Risse durch die Freisetzung von Wasserstoff während des Beschichtungsprozesses verursacht. Wenige und kleine Risse und eine hohe Schichtdicke sind Voraussetzung für einen guten Korrosionsschutz [46]. Die Anzahl der Risse nimmt durch den Ätzprozess deutlich zu, trotz dessen dringen sie nicht in das Substrat ein (Abbildung 4.20 b). Somit wäre das Grundmaterial vor Korrosion geschützt.

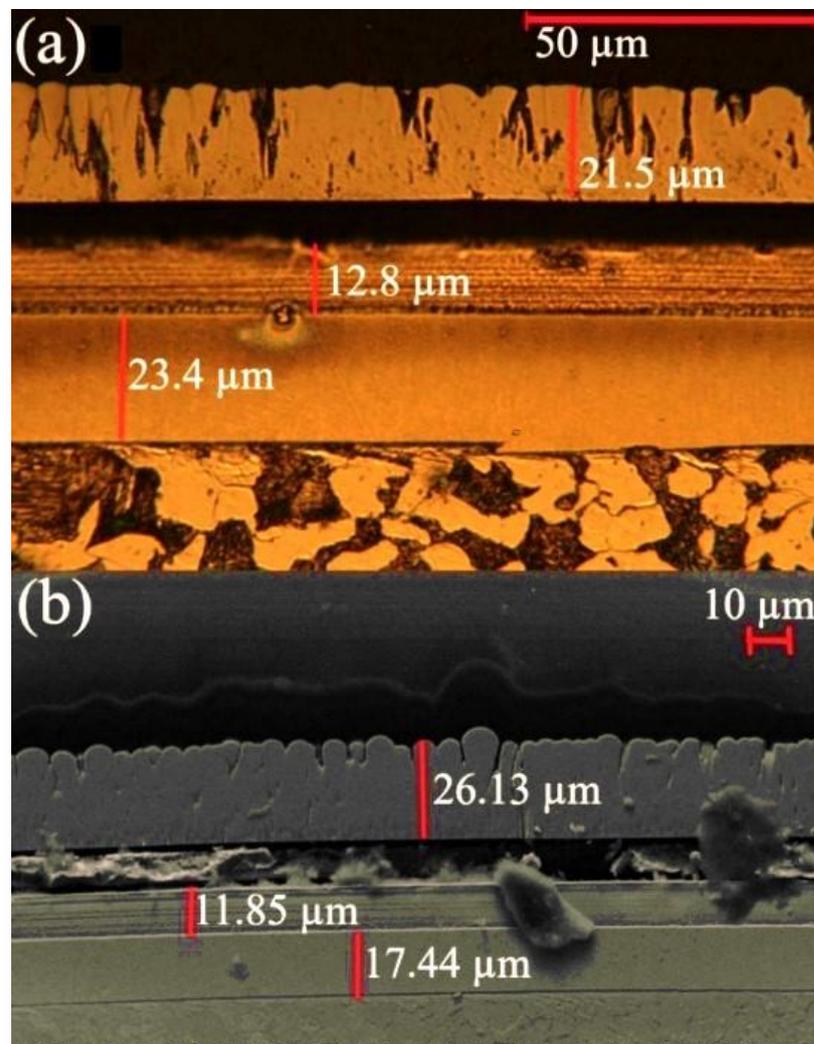


Abbildung 4.20: (a) Mikroskop-Aufnahme und (b) REM-Bild des Querschnitts der mit Chrom beschichteten Probe 14 mit Stromunterbrechung (60 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ), aus einem Malonsäure-haltigen Elektrolyten. Durch das Anätzen des Schliffs werden die einzelnen Schichten besser unterscheidbar.

Die Querschnittsanalyse der Chromschicht (Muster q und r) aus dem Oxalsäure-Elektrolyten zeigte eine höhere Rissneigung. Die Chromschicht ist nicht dicht (Abb. 4.21). Es ist eine deutliche Zunahme der Risse mit zunehmender Schichtdicke zu erkennen (Abb. 4.21 a, b). Gleichzeitig sinkt die Abscheiderate, da die Zunahme der Schichtdicke nicht proportional zur Abscheidezeit ist, was im Einklang mit den EQCM-Ergebnissen steht (Abb. 4.14).

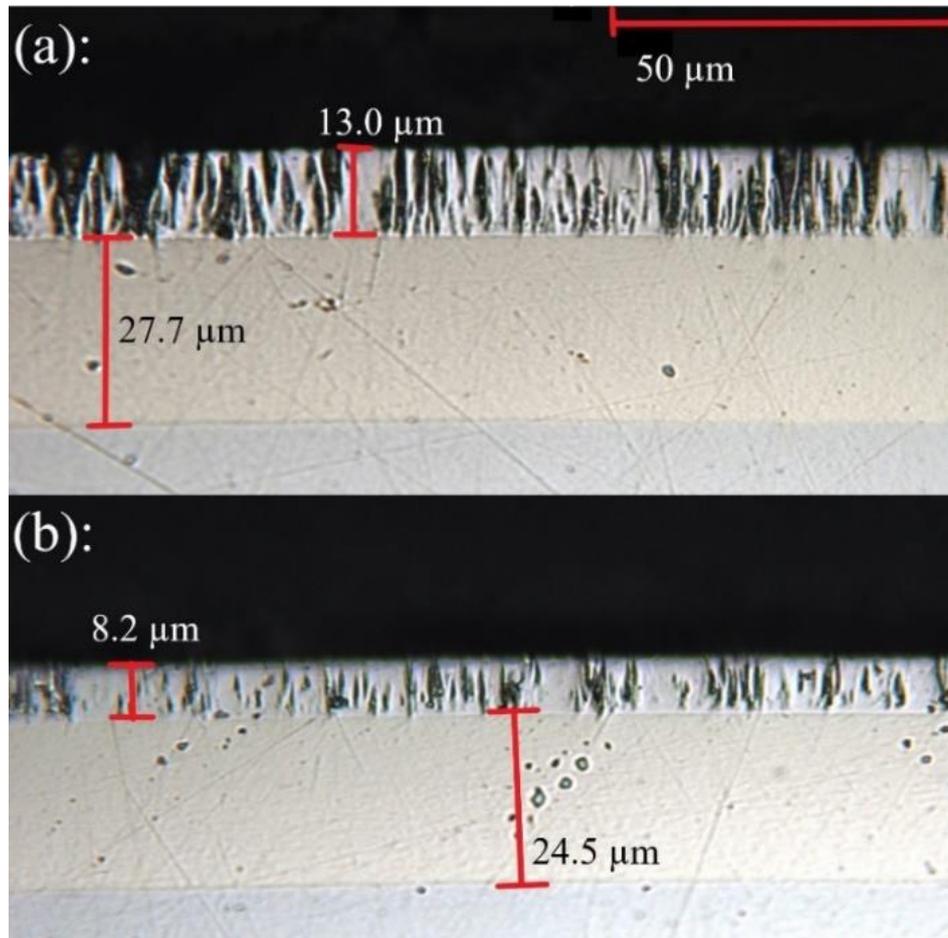


Abbildung 4.21: Optisches Bild der Querschnitte der mit Chrom beschichteten Proben (a) r (120 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ) und (b) q (60 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ) aus einem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten.

Im REM ist die oben erwähnte blumenkohlartige Schichtstruktur in der Draufsicht zu sehen (Abb. 4.22 a, b). Diese bildet sich erst bei höheren Schichtdicken. An den Grenzen der Erhebungen finden sich kleine Poren mit einer Größe im nm-Bereich (Abb. 4.22 b). Eine Beschichtungszeit von 5 min ( $(2,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$ ) ist ausreichend, um eine dichte Schicht zu erzeugen (Abb. 4.22 c, d).

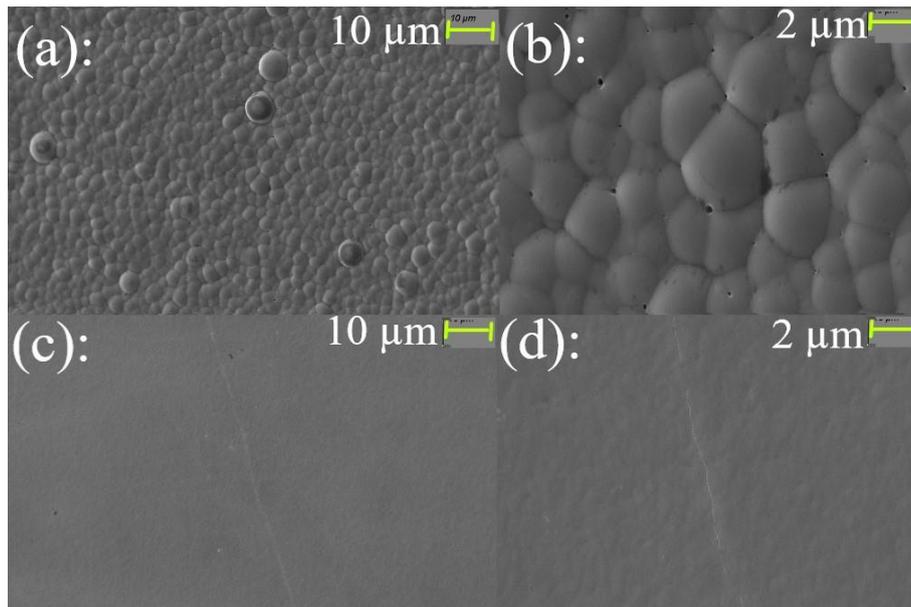


Abbildung 4.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der bei (a)  $17 \text{ A dm}^{-2}$  für 60 min, mit Stromunterbrechung (5 min Abscheidung, 1 min Pause), (b)  $17 \text{ A dm}^{-2}$  für 60 min, ohne Stromunterbrechung, (c und d)  $17 \text{ A dm}^{-2}$  für 5 min beschichteten Proben.

Im Vergleich dazu sind die Schichten aus dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten deutlich gröber strukturiert (Abb. 4.23, Muster r). Es sind deutliche Risse in der Schicht sichtbar, wie sie auch anhand von Schliffen gezeigt wurden (Abb. 4.23 a). Diese Rissbildung ist nicht auf das Ätzen der Schliffe zurückzuführen, sondern auf innere Spannungen der Schicht. Bei den Spalten in Abb. 4.23 handelt es sich nicht mehr um kleine Poren im nm Bereich, sondern um größere Risse im  $\mu\text{m}$  Bereich, die bis zum Grundmaterial reichen (siehe Abb. 4.21).

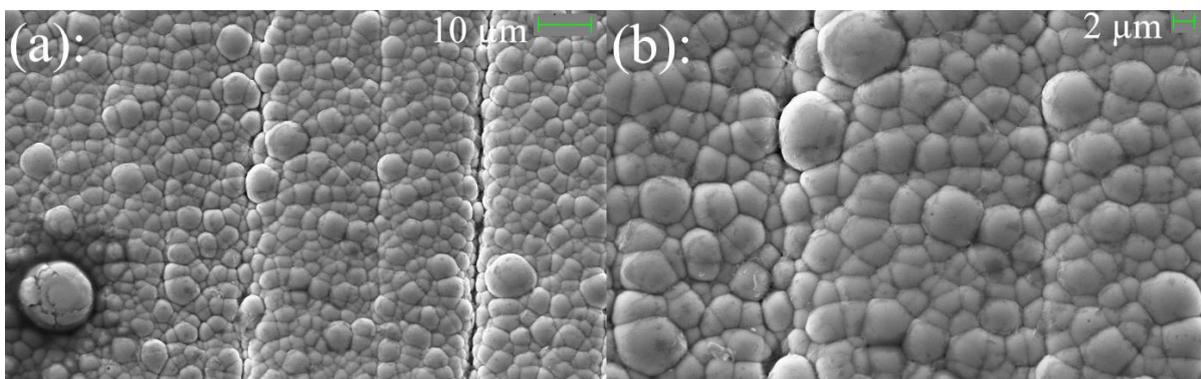


Abbildung 4.23: REM Aufnahme der Oberfläche von Muster r mit einer 500 fachen (a) und einer 2000 fachen Vergrößerung (b), die Schichtdicke beträgt durchschnittlich  $12 \mu\text{m}$ .

Die blumenkohlartige Schichtstruktur wird dadurch verursacht, dass das Keimwachstum gegenüber der Keimbildung überwiegt. Das bedeutet, dass zu Beginn (Abb. 4.22 c und d) ein

gleichmäßiges Keimbildungsverhalten vorherrscht, welches aber bei steigender Schichtdicke dem Keimwachstum unterliegt. Das führt dazu, dass aufgrund unterschiedlicher Wachstumsraten der Kristallisationskeime eine raue Oberfläche entsteht (Abb. 4.22 a und b sowie Abb. 4.23 a und b). Es wird deutlich, dass einige Bereiche größere Knospen aufweisen als andere. Aus diesem Grund wurde im Folgenden der Einfluss der Stromunterbrechung auf die Elektrolyte weiter untersucht.

#### 4.3.5 Abscheidung aus optimierten Elektrolyten

Die zuvor diskutierten Ergebnisse stellen eindeutig den Malonsäure-haltigen Elektrolyten aufgrund seiner Eigenschaften und der höheren Leistungsfähigkeit als vielversprechenden Kandidaten für ein Hartchromverfahren dar. Deswegen wurden die weiterführenden Untersuchungen ausschließlich an diesem Elektrolyten fortgeführt. Um die bestmögliche Schichtabscheidung aus dem Elektrolyten zu erzielen, wurden zusätzlich Versuche durchgeführt, die unter anderem die Konzentrationsbereiche der Puffer enger einbeziehen (ANHANG VII). Aus diesen Versuchsreihen wurde eine optimierte Rezeptur (Tabelle 4.15) für die weiteren Untersuchungen abgeleitet. Ziel war es, die bisher erreichten Schichtdicken weiter zu erhöhen und die Rissbildung zu minimieren, sowie die Schichtstruktur zu verbessern. Des Weiteren wurde der Elektrolyt mit über 200 Ah l<sup>-1</sup> belastet, um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Abscheidung treffen zu können.

Tabelle 4.15: Rezeptur des Elektrolyten nach Überarbeitung der Puffer-Konzentrationen.

<b>Substanz</b>	<b>Stoffmenge in mol l<sup>-1</sup></b>	<b>Konzentration in g l<sup>-1</sup></b>
Chromquelle	0,48	240
Leitsalz 2	1,15	150
Puffer 1	1,45	90
Puffer 2	0,08	50
Carbonsäuren	0,48	50

Die Versuche zeigten, dass die abgeschiedenen Schichten über die gesamte Zeit eine konstant gute Qualität aufwiesen. Auf der ersten Stahlstange (5 min;  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ) wurde eine Schichtdicke von durchschnittlich  $1,2 \mu\text{m}$  gemessen. Nach  $100 \text{ Ah l}^{-1}$  und  $200 \text{ Ah l}^{-1}$  konnten dieselben Schichtdicken auf den Mustern festgestellt werden. Es ist von großer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, dass die Elektrolyte auch über eine längere Zeit konstante Leistung bringen. Nach  $200 \text{ Ah l}^{-1}$  konnten Schichtdicken von durchschnittlich  $20 \mu\text{m}$  (60 min,  $17 \text{ A dm}^{-2}$ ) erzielt werden.

Für Beschichtungszeiten von 5 h konnten Schichtdicken von ca.  $85 \mu\text{m}$  erhalten werden (Abb. 4.24). Im Querschliff wird deutlich, wie gravierend der Effekt des Keimwachstums gegenüber der Keimbildung wird, wenn die Schichtdicken zunehmen. Der Effekt der Rissbildung, der bei dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten schon bei geringeren Schichtdicken auftritt, wird bei dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten ebenfalls sehr deutlich beobachtet. Obwohl die Schichtdicken die Ansprüche für eine Hartchromschicht erfüllen, kann der Elektrolyt so nicht in der Praxis eingesetzt werden. Dieser Sachverhalt wird bei der Untersuchung der Muster mittels REM noch deutlicher.

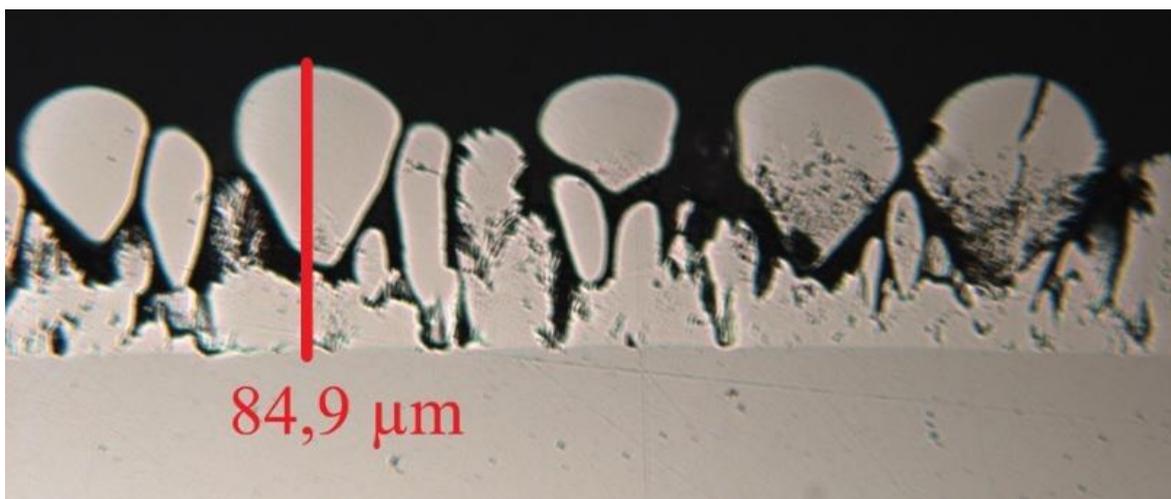


Abbildung 4.24: Querschliff der Chromschicht aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten nach einer Beschichtungszeit von 5 h bei  $17 \text{ A dm}^{-2}$ .

Es wurden zwei Muster miteinander verglichen, die nach Schichtdickenmessung eine Schichtstärke von  $(80 \pm 5) \mu\text{m}$  (Abbildung 4.24) bzw. eine Schichtstärke von  $(22 \pm 2) \mu\text{m}$  aufwiesen [118]. Des Weiteren wurde bei dem Muster mit geringerer Schichtstärke die schon beschriebene Stromunterbrechung (siehe Kapitel 3.3.2) angewandt (Abbildung 4.25 c und d).

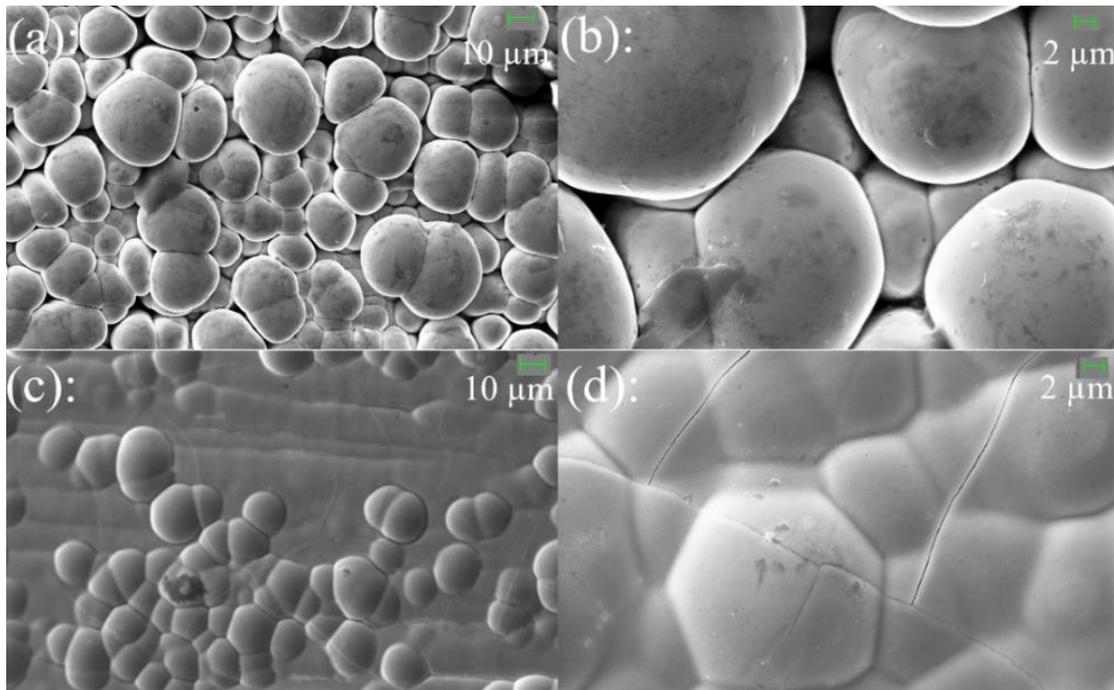


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen von Chromschichten aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten, mit einer Beschichtungszeit von 5 h bei  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , ohne Stromunterbrechung (a und b) und einer Beschichtungszeit von 90 min bei  $17 \text{ A dm}^{-2}$ , mit Stromunterbrechung (c und d)

Die Abscheidung mittels Stromunterbrechung zeigt eine deutlich dichtere Schicht, als bei der Abscheidung ohne Stromunterbrechung. Es zeigt sich eine feinere Keimverteilung und nur einige größere Keime, die aber dicht mit den angrenzenden Körnern verwachsen sind (Abb. 4.25 d). Bei den Schichten ohne Stromunterbrechung wird deutlich, dass die Kornstruktur deutlich gröber ist und dass die Knospen nicht miteinander verwachsen, sondern für sich selbst auf Kosten anderer größer werden, ohne die Schicht zu schließen. Li et al. berichteten ebenfalls über eine grobe Kornverteilung nach langen Depositionszeiten ( $> 300 \text{ s}$ ) und einen

positiven Effekt auf die Rauheit bei der Verwendung von MMO-Anoden [131]. Allerdings erwähnten sie auch deutlich sprödere Abscheidungen mit zunehmender Schichtdicke. Das Wachstum kann mittels Stromunterbrechung gehemmt werden, sodass eine gleichmäßigere Schichtbildung erfolgen kann.<sup>21</sup>

In Bezug auf den Korrosionsschutz und der Farbgebung der Oberfläche ist es von hohem Interesse eine glatte, aber vor allem dichte Chromschicht abzuscheiden. Die Schicht aus hexavalenten Elektrolyten zeigt das Phänomen des verstärkten Keimwachstums nicht. Dort ist die Keimbildungsrate so hoch, dass das Keimwachstum gering ist [133,134]. Selbst bei höheren Schichtdicken ist aus diesem Grund eine glatte und dichte Schicht möglich. Wenn Risse aufgrund der inneren Spannungen entstehen, reichen diese bei hohen Stromdichten nicht bis zum Substrat, weshalb weiterhin ein guter Korrosionsschutz gewährleistet wird.

Die Zusammensetzung der Schichten wurden mit EDS bestimmt, um eine Aussage über die Schichtzusammensetzung treffen zu können. Es stellte sich heraus, dass die Schichten analog zu den Ergebnissen aus ANHANG V lediglich 2,6 wt% Kohlenstoff enthalten. Es konnten keine Spuren von Al, Fe oder Ni festgestellt werden, was zum einen mit der deutlich höheren Schichtdicke, aber auch der niedrigeren Konzentration von Puffer 2 erklärt werden kann. Die Messungen ergaben eine Konzentration von  $(96,0 \pm 1,0)$  wt% Chrom und eine Kohlenstoffkonzentration von  $(2 \pm 1,0)$  wt%. Der C-Anteil ist auf den Einbau von Organik (Abbauprodukte der Carbonsäuren) in die Schicht zurückzuführen.

#### 4.3.6 Zwischenfazit

Die Beschichtung von Musterstangen aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten konnte die vorher erhaltenen Ergebnisse bestätigen. Es wurde deutlich, dass die Elektrolyte mit Oxalsäure und Malonsäure Stromausbeuten von 7 – 10 % erreichen (siehe Kapitel 4.2.3). Aus diesem

---

<sup>21</sup> Leimbach et al. konnte dieses Phänomen an Glanzchromschichten untersuchen [132], hier wird der Einfluss des Keimwachstums auf die Farbgebung einer Chromschicht diskutiert.

Grund wurden diese Elektrolyte in den Fokus der Arbeit gerückt. Im Vergleich der Elektrolyte konnte ebenfalls bestätigt werden, dass aus dem Oxalsäure-Elektrolyten bei gleichen Bedingungen geringere Schichtdicken als aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten abgeschieden werden können (siehe Kapitel 4.2.3 und 4.3.3). Durch die Rückstände der Chrompartikel im Oxalsäure-Elektrolyten konnte bestätigt werden, dass die Schicht abplatzt, was der direkte Beweis für die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.3 ist (Abb.4.14). Ein weiterer Unterschied der Systeme konnte in der Art des Schichtaufbaus festgestellt werden. Die Schicht aus dem Oxalsäure-Elektrolyten ist im Vergleich zu der Schicht aus dem Malonsäure-Elektrolyten stärker von Rissen durchzogen (Abb. 4.20 und 4.21). Aus diesem Grund wurde der Malonsäure-haltige Elektrolyt weiter untersucht. Dazu wurden Anpassungen der Elektrolyt-Komponenten und deren Konzentrationen, mit dem Ziel die Schichtdicke weiter zu erhöhen, vorgenommen. Allerdings wurde deutlich, dass die Schicht deutlich rissiger wird und das Keimwachstum der Keimbildung dann überwiegt (siehe Kapitel 4.3.5).

Um die Keimbildung zu fördern, wurden Stromunterbrechungen eingesetzt (siehe Kapitel 3.3.2). Dadurch konnten dichte Schichten erzielt werden (Abb. 4.25). Die Schichten aus einem hexavalenten und einem trivalenten Elektrolyten können so gut verglichen werden. Im Folgenden werden die Anforderungen zwischen dem hier besprochenen trivalenten System mit einem industriell genutzten hexavalenten System verglichen.

## 4.4 Vergleich von Chromschichten aus hexavalenten und trivalenten Elektrolyten

Die Ansprüche an ein Hartchromverfahren für die industrielle Verwendung sind hoch und gehen weit über eine ausreichende Schichtdicke hinaus. Korrosionsschutz, Rissbildung und Härte sind für die Leistungsfähigkeit der Schicht ebenso von Bedeutung. In diesem Abschnitt wird der diskutierte Chrom(III)-Elektrolyt mit einem industriell genutzten hexavalenten Hartchromelektrolyten (Saphir 40, KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co. KG) verglichen [135]. Der Fokus lag auf Mustern mit Schichtdicken von  $(23 \pm 2)$   $\mu\text{m}$  Chrom.

### 4.4.1 Stromausbeute der Elektrolyte

Die Stromausbeute der Elektrolyte wurde nach Gleichung 4.20<sup>22</sup> ermittelt und liegt für kommerziell erhältliche hexavalente Chromelektrolyte in der Regel unter 20 %, was darauf zurückzuführen ist, dass die Wasserstoffbildung eine gegenüber der Chromreduktion deutlich bevorzugte Reaktion ist. Für die Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{II}}$  (Gl. 4.15) liegt das Standardpotenzial bei  $E^0 = -0,407$  vs. NHE<sup>23</sup> und für die Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cr}^0$  bei  $-0,913$  vs. SHE (Gl. 2.16) [42].

Die Standardpotentiale beider Reaktionen sind negativ und die träge Kinetik des Ladungstransfers zu den Aquakomplexen führt zu hohen Überspannungen [45,136]. Daher ist die Bildung von Wasserstoff die dominante Reaktion an der Kathode (Gl. 4.22).



Für eine Schichtdicke von  $(23 \pm 2)$   $\mu\text{m}$  Chrom werden im Saphir 40-Elektrolyten 30 min bei einer Stromdichte von  $50 \text{ A dm}^{-2}$  benötigt. Aus dem trivalenten Chrom-Elektrolyten ist diese Schichtdicke nach 90 min und einer Stromdichte von lediglich  $17 \text{ A dm}^{-2}$  erreicht.

<sup>22</sup>  $\eta = \frac{zF \cdot \Delta m}{M \cdot \Delta Q}$

<sup>23</sup> Normal-Wasserstoffelektrode (engl. Normal Hydrogen Electrode, NHE)

#### 4.4.1 STROMAUSBEUTE DER ELEKTROLYTE

Die Stromausbeuten des hexavalenten Systems ist um zweifache höher als die des trivalenten Systems. Es muss berücksichtigt werden, dass bei der elektrochemischen Reaktion von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu  $\text{Cr}^0$  nur die Hälfte der Elektronen ( $e^-$ ) benötigt im Vergleich zur Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  zu  $\text{Cr}^0$ . Somit ist der Wirkungsgrad der beiden Elektrolyte identisch.

Tabelle 4.16: Beschichtungsparameter und Masse der Stahlstangen vor und nach dem Beschichten zur Bestimmung der Stromausbeute.

	Zeit in min	Stromdichte in $\text{A dm}^{-2}$	Einwaage in g	Auswaage in g	Stromausbeute in %
<b>Hexavalent</b>	30	50	58,9	59,2	24,4
			58,6	59,0	
			58,7	59,0	
<b>Trivalent</b>	90	17	58,8	59,1	12,4
			58,9	59,2	
			58,6	59,0	

Hervorzuheben ist, dass die Stromausbeute bei dem hexavalenten Chrom-Elektrolyten aufgrund von Modifikationen über 20 % liegt. Die berechnete Ausbeute aus dem trivalenten System liegt deutlich über der von anderer dreiwertiger Verfahren.

Die Schliffbilder aus den Elektrolyten wurden miteinander verglichen (Abb. 4.26). Dabei wurde die Schicht aus dem trivalenten Elektrolyten mittels Stromunterbrechung (5 min, 17  $\text{A dm}^{-2}$  beschichten, 1 min stromlos) (Abb. 4.26a) und die Schicht aus dem hexavalenten Elektrolyten kontinuierlich (30 min, 50  $\text{A dm}^{-2}$ ) abgeschieden.

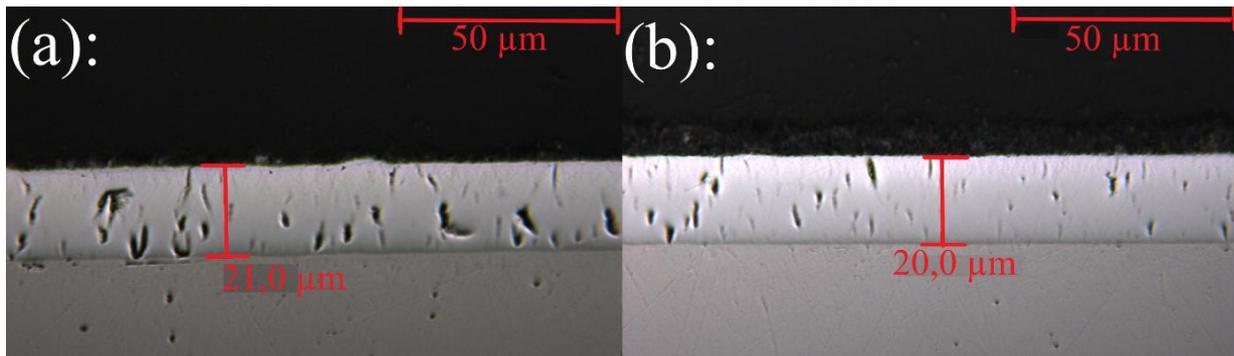


Abbildung 4.26: Querschliff von Proben die in dem trivalenten, Malonsäure-haltigen Elektrolyten mit Stromunterbrechung (a) und in einem hexavalenten Elektrolyten (b) beschichtet wurden.

Die Schicht aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten ist dicht und glatt, es sind vereinzelte Poren / Risse in der Schicht zu sehen, allerdings keine offenen Stellen oder der tropfenförmige Aufbau (siehe Abb. 4.20 und Abb. 4.24). Auch die Oberfläche wirkt deutlich ebener als in Abbildung 4.19. Analog dazu erscheint auch die Abscheidung aus dem hexavalenten Elektrolyten dicht und gleichmäßig (Abb. 4.26b).

#### 4.4.2 Rissbildung in der Chromschicht

Die zu erkennenden Risse in den Schichten sind zum einen auf die inneren Spannungen und zum anderen auf Wasserstoffbildung während der Beschichtung zurückzuführen. Die Risse sind charakteristisch für Hartchromverfahren. Auch die Oberflächenaufnahmen der Muster zeigen annähernd die gleiche Anzahl der Risse bei beiden Verfahren (Abb. 4.27). Das hexavalente Verfahren weist 180 Risse  $\text{cm}^{-1}$  und das trivalente 140 – 160 Risse  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Risse in der Chromschicht sind nicht als Nachteil zu betrachten, da die Schicht aufgrund des Abbaus der inneren Spannung eine höhere Haftfestigkeit aufweist. Wichtig für die Anwendung ist, dass die Risse nicht durch die gesamte Schicht verlaufen. Aus diesem Grund wird die Bildung von vielen feinen Rissen in hexavalenten Elektrolyten aktiv gefördert, damit nicht einzelne sehr große Risse entstehen, die dann bis zum Grundmaterial reichen würden. Im dreiwertigen System kann die Anzahl der Risse durch die Stromunterbrechung reduziert werden. Die Verfahren verhalten

sich in diesem Bezug unterschiedlich, was auf den unterschiedlichen Schichtaufbau zurückzuführen ist.

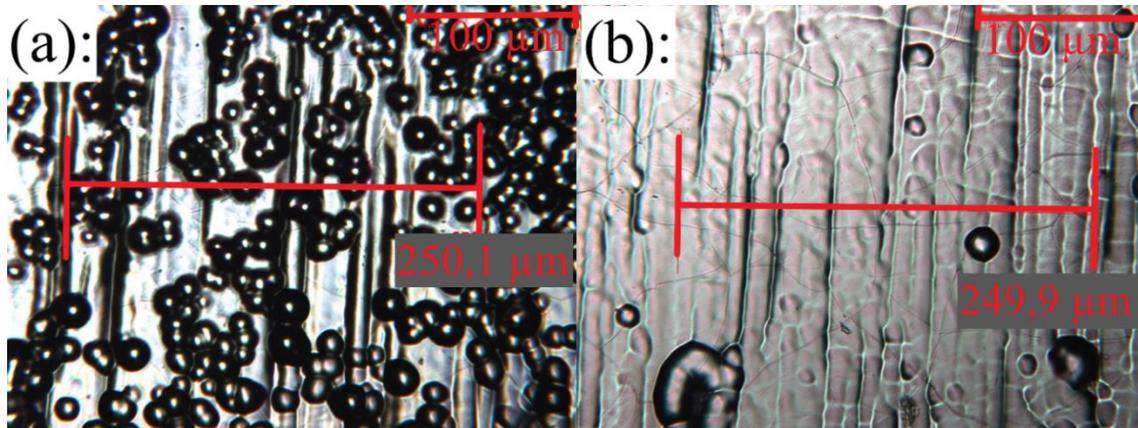


Abbildung 4.27: Oberflächenaufnahmen von Chromschichten abgeschieden aus einem trivalenten (a) und einem hexavalenten Chromelektrolyten (b). Deutlich zu erkennen sind die ausgebildeten Risse in den Chromschichten.

Die Abscheidung aus hexavalenten Elektrolyten ist in ihrer Kornstruktur feiner und dichter, als die Abscheidung aus trivalenten Verfahren (siehe Kapitel 2.1.2). Aus diesem Grund muss bei dem hexavalenten Chrom-Elektrolyten die Rissbildung unterstützt und bei dem trivalenten Chrom-Elektrolyten minimiert werden (siehe Kapitel 2.1.2).

Die kreisrunden Strukturen auf der Oberfläche (Abb. 4.27 a) sind Poren, die durch auf der Oberfläche haftende Wasserstoffblasen verursacht werden. Bei der Bildung der Poren ist es von großer Bedeutung, dass diese nicht bis auf das Grundmaterial reichen. Es ist festzuhalten, dass die Abscheidung aus dem trivalenten Elektrolyten eine deutlich höhere Anzahl solcher Poren aufweist, als die aus dem hexavalenten. Das könnte ein Indiz dafür sein, dass sich der Korrosionsschutz deutlich unterscheidet.

#### 4.4.3 Korrosion

In der Natur kommen Metalle nicht in ihrer reinen Form vor, sondern liegen meist in ihrer beständigeren, oxidierten Spezies vor [137]. Das Bestreben des Metalls zu oxidieren kann und muss durch Schichtsysteme oder besondere Eigenschaften eines Metalls verhindert werden.

Chrom aus einem hexavalenten Elektrolyten, bildet eine Passivschicht. Diese schützt das Bauteil effektiv gegen Korrosion und dem damit verbundenen Verschleiß. Chromschichten aus trivalenten Elektrolyten bilden diese Passivschicht nicht bzw. nur sehr langsam aus (Kapitel 2.1.2) und neigen, zu rissigen mit Poren versetzten Schichten (Kapitel 4.4.2) [137].

In der Glanzverchromung ( $< 1 \mu\text{m Cr}$ ), kann der Korrosionsschutz, unabhängig davon, ob es sich dabei um Schichten aus hexavalenten oder trivalenten Verfahren handelt, nicht über die Endsicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund wird der Korrosionsschutz bei diesen Verfahren über ein Schichtsystem, bestehend aus Nickel (Halbglanz und Glanznickel) und Chrom, gewährleistet [45]. Der Korrosionsschutz und die optische Erscheinung werden dadurch sichergestellt, dass die Nickelschichten untereinander, aber auch die Chromschicht, unterschiedliche elektrochemischen Potentiale aufweisen und die Korrosion am unedelsten Element des Schichtsystems einsetzt. In dem erwähnten Dreischichtsystem ist die Glanznickelschicht die unedelste und würde zuerst korrodieren. Der Einsatz solcher Schichtsysteme findet in der Hartverchromung meist keine Anwendung, da der Korrosionsschutz hier über die Schichtstärke und die (im hexavalenten Elektrolyten) entstehende Passivität der Chromschicht generiert wird.

Schichten von  $25 \mu\text{m}$  Chrom wurden auf den Stahlstäben abgeschieden anhand des entstehenden Rotrostes<sup>24</sup> (RR) konnte die Korrosion schnell festgestellt werden. Zum einen wurden drei Stahlstangen im sechswertigen Elektrolyten (Saphir 40) und Malonsäure-haltigen Elektrolyten beschichtet (Tabelle 4.15). Im trivalenten Verfahren wurden zusätzlich drei Stahlstangen vorher vernickelt (Orion 4000, 10 min,  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co KG). Im Anschluss wurden die Proben im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 geprüft. Die trivalent verchromten Muster ohne Nickelschicht (Abb. 4.28 t1 - t3) zeigten schon nach 48 h eine starke RR-Entwicklung. Die vorvernickelten Proben (u1 - u3) weisen nach dieser Zeit auf der verchromten Fläche keine RR-Stellen auf. Die hexavalenten Prüflinge zeigen auf zwei Mustern

---

<sup>24</sup>Korrosionsprodukte des Eisens:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$   
 $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

(Abb. 4.28 v2 und v3) leichte Korrosionserscheinungen. Der Test wurde für die nur trivalent verchromten Muster (t1 bis t3) nach 48 h und für die sechswertig verchromten Muster (v1 - v3) nach 120 h aufgrund der RR Bildung abgebrochen. Die Stange u1 zeigte nach 144 h mehrere RR-Poren. Die Stangen u2 und u3 zeigten vereinzelt RR-Poren, die Teile wurden nach 552 h aus dem Test genommen.

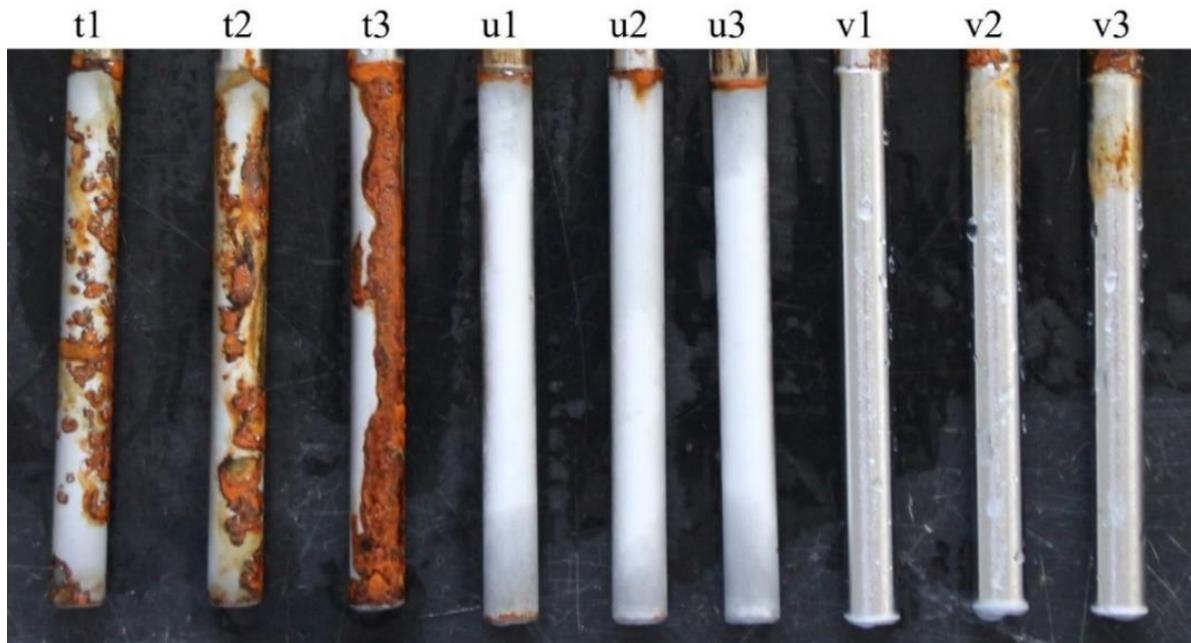


Abbildung 4.28: Ergebnisse des Korrosionstests (DIN EN ISO 9227) nach 48 h. Verglichen werden Muster, die nur dreiwertig verchromt wurden (t1 – t3), dreiwertig verchromte Muster, die vorher vernickelt wurden (u1 – u3) und sechswertig verchromte Muster (v1 – v3).

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das hexavalente Verfahren auch ohne zusätzliche Nickelschicht im Vergleich zu den dreiwertig verchromten Teilen einen deutlich besseren Korrosionsschutz bietet. Mit einer zusätzlichen Sperrschicht bei den Mustern u1 bis u3 konnte der Korrosionsschutz der dreiwertig verchromten Substrate verbessert werden (siehe Kapitel 2.1.2). Sollte das trivalente Verfahren für eine industrielle Nutzung im Bereich Hartchrom in Betracht gezogen werden, sollten die Teile vorher vernickelt werden. Dies ist aus Kosten- und Anwendungsgründen ein Nachteil des trivalenten Verfahrens.

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war ein besseres Verständnis, für dreiwertigen Chrom-Elektrolyten und deren Abscheidung mit dem Schichtdicken größer 1  $\mu\text{m}$  zu schaffen. Ausschlaggebend für diese Entwicklungsarbeit ist die Reglementierung der EU (REACH, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006), die Verwendung hexavalenter Chromverbindungen einzuschränken. Während die Substitution von Glanzchromverfahren durch dreiwertige Chrom-Elektrolyte möglich ist, ist der Ersatz sechswertiger Hartchromverfahren durch die umwelt- und gesundheitsfreundlicheren  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Varianten herausfordernd.

Um einen Ersatz für hexavalente Chromelektrolyte zu finden, wurden Oxalsäure, Malonsäure, Äpfelsäure und Glykolsäure auf ihre Komplexbildung und Wirkung in Chrom-Elektrolyten auf Basis von  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Sulfaten hin untersucht.

Mittels einer HPLC-Methode, die in Zusammenarbeit mit der Fa. KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co. KG entwickelt wurde, konnten die Kinetik der Komplexbildung der eingesetzten Carbonsäuren und dem Chrom quantifiziert werden. Dabei wurde die Konzentrationsänderung der freien Säure über mehrere Wochen hinweg bestimmt, wodurch es möglich war die Reaktionsordnung der Reaktion zu bestimmen. Die Auswertung der Daten erfolgte über die Reaktion pseudo erster Ordnung und der zweiten Ordnung (Kapitel 4.1). Zum einen wurde angenommen, dass die Konzentration an Chrom deutlich im Überschuss zu den Carbonsäuren vorliegt und diese Konzentration als konstant betrachtet werden kann (Kapitel 4.1.3). Bei der zweiten Auswertungsmethode wurde angenommen, dass sich nicht nur die Konzentration an Carbonsäure verändert, sondern auch die Konzentration an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (Kapitel 4.1.4).

Die Auswertung nach der zweiten Methode erwies sich als genauer, da die Geschwindigkeitskonstanten für die Versuchsreihen mit und ohne Erwärmen besser übereinstimmten. So konnte die Aussage getroffen werden, dass die Reaktion zwischen Chrom und Carbonsäuren nach einer

Reaktion zweiter Ordnung erfolgt. Die Tendenzen aus beiden Methoden waren allerdings konform zueinander. Es konnten somit die gleichen Schlüsse gezogen werden. Mit zunehmender Säurekonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, genauso mit zunehmender Molekülgröße der Carbonsäure. Die Oxalsäure und die Malonsäure zeigten die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten (Tabelle 5.1). Es konnte gezeigt werden, dass die Carbonsäuren unterschiedlich schnell mit Chrom reagieren. Dabei zeigte sich das Oxalsäure und Malonsäure mit dem Chrom schneller reagieren, als Äpfelsäure und Glykolsäure (Kapitel 4). Dies konnte unter anderem über den Chelat-Effekt der Komplexbildung erklärt werden. Die Bildung von fünf bzw. sechs Ringen zwischen dem Chrom und der Oxalsäure bzw. Malonsäure bevorzugt die Komplexbildung, wohingegen die Äpfelsäure schon ein zu großes Gerüst aufweist, um stabile Verbindungen einzugehen. Die Monocarbonsäure Glykolsäure, zeigt kaum Reaktion mit dem Chrom (Kapitel 4.1.4).

Die untersuchten Carbonsäuren- und Chrom-Lösungen wurden mit Leitsalz, Puffer und Netzmittel ergänzt und die resultierenden Elektrolyte hinsichtlich ihrer Abscheidungen untersucht (Kapitel 4.2). Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung der Carbonsäuren nicht ohne weiteres zu höheren Schichtdicken führt. Der erste verwendete Elektrolyt (Tab. 3.4), konnte nicht die gewünschten Schichtdicken abscheiden und zusätzlich wurde die Schicht deutlich dunkler. Daraufhin wurde die Elektrolytzusammensetzung angepasst (Kapitel 4.2.2).

Der Elektrolyt der zweiten Variante (Tab. 3.4) zeigte in Hullzellen-Versuchen für hohe Carbonsäure-Konzentrationen eine hohe Schichtdicke und helle Farbe der Schicht. Es zeigte sich, dass die höchsten Schichtdicken mit den Oxalsäure- und Malonsäure-haltigen Elektrolyten erzielt werden können. Die elektrochemischen Untersuchungen mittels EQCM und CV bestätigen diese Ergebnisse (Kapitel 4.2.3). Die durchschnittliche Stromausbeute des Elektrolyten mit Malonsäure mit einem Wert von 10,8 % am höchsten ist. Für die Elektrolyte mit Oxalsäure, Äpfelsäure und Glykolsäure wurden Stromausbeuten von 7,3 %, 0,4 % bzw. 1,6 % ermittelt. Für

den Carbonsäure-freien Elektrolyten konnte keine Abscheidung nachgewiesen werden. Dennoch scheint der Einsatz von Malonsäure oder Oxalsäure am vielversprechendsten für die Entwicklung effizienter Chrom-Elektrolyte zu sein. Es konnte festgestellt werden, dass die Schichtdicke aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten stetig steigt, bei den Oxalsäure-haltigen Elektrolyten jedoch abnimmt. Diese Beobachtung war konträr zu den Ergebnissen aus den polarographischen Messungen (Kapitel 4.2.4). Dabei konnte ermittelt werden, dass der Reduktionsschritt von  $\text{Cr}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cr}^0$  aus dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten deutlich bevorzugt sind, im Vergleich zu dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten.

In Kapitel 4.3 wurden die Elektrolyte mit Oxalsäure und Malonsäure auf ihre praktische Leistungsfähigkeit untersucht. Es wurden Stahlstangen als Substrat verwendet. Auf Grund ihrer einfachen und einheitlichen Geometrie konnte eine gute Vergleichbarkeit gewährleistet werden. Es zeigte sich, dass die Schichtdicke aus dem Oxalsäure-Elektrolyten bei gleichen Bedingungen deutlich geringer war als aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten.

Mittels Schliffbild wurde gezeigt, dass die Schicht aus dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten deutlich rissiger und strukturierter ist, was auf deutlich höhere innere Spannungen zurückgeführt werden kann. Zusätzlich konnten abgelöste Partikel der Chromschicht im Elektrolyten nachgewiesen werden, was ebenfalls auf ein Abplatzen der Chromschicht hinweist. Die Schicht aus dem Malonsäure-Elektrolyt war im Vergleich dazu deutlich dichter, zeigte aber ebenfalls Risse und eine blumenkohlartige Oberfläche (Kapitel 4.3.4). Im Lichtmikroskop und REM zeigte sich, dass das Kornwachstum deutlich dominanter ist als die Keimbildung, was zur beschriebenen Schichtstruktur führt. Durch den Einsatz einer Stromunterbrechung (1 min) nach einer Beschichtungszeit von 5 min, konnte die Korngröße minimiert werden. Durch eine weitere Optimierung der Badparameter konnten Schichtdicken von bis zu 85  $\mu\text{m}$  erreicht werden, wobei der tropfenförmige Schichtaufbau weiterhin vorliegt (Abb. 4.24). Bei Schichtdicken von  $(25 \pm 5) \mu\text{m}$  konnten dichte und glatte Abscheidungen hergestellt werden.

Der Vergleich zwischen den Schichten aus einem trivalenten mit den aus einem kommerziellen, hexavalenten Elektrolyten zeigte, dass die Schichten und deren Eigenschaften nahezu identisch sind in Bezug auf Aufbau, Stromausbeute und Härte. Allerdings konnte ein mit der Schicht aus dem hexavalenten Chrom-Elektrolyten vergleichbarer Korrosionsschutz mit den dreiwertig verchromten Schichten nur durch den Einsatz einer Nickelzwischenschicht erreicht werden (Kapitel 4.4).

Die Frage, welche Chrom-Carbonsäure-Komplexe die elektroaktiven Spezies sind konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend beantwortet werden. In Vorversuchen konnten zwar verschiedene Spezies im Ansatz detektiert werden, allerdings konnten diese nicht klar getrennt und zugeordnet werden. Hierzu müssten HPLC-MS oder IC-MS-Messungen durchgeführt werden. Des Weiteren wurde der in dieser Arbeit entwickelte Elektrolyt in einem Volumen von 2 – 3 l betrieben. In weiteren Untersuchungen ist der Einsatz von größeren Volumina interessant. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit lediglich Muster mit einer einfachen Geometrie beschichtet. Es muss getestet werden, ob der Elektrolyt auch zur Beschichtung komplexer Geometrien geeignet ist. Obgleich hohe Schichtdicken erhalten werden konnten, ist der Einfluss der Stromunterbrechung auf diese Systeme noch genauer zu untersuchen, da es ein Ziel sein muss, auch porenfreie Schichten von ca. 100 µm Dicke abscheiden zu können.

# Literaturverzeichnis

- [1] M.J. Muñoz-Portero, J. García-Antón, J.L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C, *Corros. Sci.* 51 (4) (2009) 807–819. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.004>.
- [2] T. Petry, R. Knowles, R. Meads, An analysis of the proposed REACH regulation, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 44 (1) (2006) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2005.07.007>.
- [3] V.K. Gupta, A.K. Shrivastava, N. Jain, Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous solutions by green algae *spirogyra* species, *Water Research* 35 (17) (2001) 4079–4085. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00138-5).
- [4] Z. Zeng, A. Liang, J. Zhang, A Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating, *MATS* 2 (1) (2010) 50–57. <https://doi.org/10.2174/1874465610902010050>.
- [5] D.J. Willis, C. Hammond, Structure of chromium deposits from plating solutions containing trivalent and hexavalent chromium, *Mater. Sci. Technol.* 2 (6) (2013) 630–636.
- [6] L. Gianelos, Production Experience With Trivalent Chromium Plating Solutions, *Plat. Surf. Finish.* (66, 5) (1979) 56–60.
- [7] J.C. Crowther, S. Renton, Recent Developments in Trivalent-Cr Plating, *Electroplat. Met. Finish.* 28 (5) (1975) 6.
- [8] M. Jordan, Chromabscheidung aus Chrom(III)elektrolyten, *WoMag* (12) (2013) S. 18ff.
- [9] G. Schöngen, M. Lapatke, C. Tschaar, R. Dickbreder, Chrom(III)- Eine echte Alternative zu Chrom VI, *JOT* 54 (2014) (11) S. 64-66.
- [10] D. Glassner, Sulfatbasierte dreiwertige Chromelektrolyte als Alternative zur konventionellen dekorativen Verchromung. Sulfatbasierte dreiwertige Chromelektrolyte als Alternative zur konventionellen dekorativen Verchromung, *WoMag* 2018 (3) (2018) S. 20-21.

- [11] K. Nagata, A. Umayahara, R. Tsuchiya, Formation Constants of Chromium (III)-Oxalato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (7) (1965) 1059–1061. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1059>.
- [12] E.A. Werner, XXXII.—Researches on chrom-organic acids. Part II. Certain chromoxalates. Red series, *J. Chem. Soc. Trans.* 53 (0) (1888) 404–410.
- [13] M. Ohta, H. Matsukawa, R. Tsuchiya, The Formation Constant of Chromium (III)-Ethylenediamine Complexes, *BCSJ* 37 (5) (1964) 692–696.
- [14] C.-E. Lu, N.-W. Pu, K.-H. Hou, C.-C. Tseng, M.-D. Ger, The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 544–551. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.008>.
- [15] V.S. Protsenko, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov, S.C. Kwon, M. Kim, J.Y. Lee, Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath, *Surf. Eng.* 27 (9) (2013) 690–692. <https://doi.org/10.1179/1743294410Y.0000000019>.
- [16] Z. Zeng, Y. Zhang, W. Zhao, J. Zhang, Role of complexing ligands in trivalent chromium electrodeposition, *Surface and Coatings Technology* 205 (20) (2011) 4771–4775. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.019>.
- [17] L. Bükér, R. Dickbreder, R. Böttcher, S. Sadowski, A. Bund, Investigation of The Reaction Kinetics of Chromium(III) Ions with Carboxylic Acids In Aqueous Solutions and The Associated Effects on Chromium Deposition, *J. Electrochem. Soc.* (2020). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd1f4>.
- [18] S. Survilienė, S. Eugénio, R. Vilar, Chromium electrodeposition from [BMIm][BF<sub>4</sub>] ionic liquid, *J Appl Electrochem* 41 (1) (2011) 107–114. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0218-3>.

- [19] X. He, Q. Zhu, B. Hou, Y. Cai, C. Li, L. Fu, L. Wu, Electrodeposition of Nanocrystalline Chromium Coatings Based on 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Bromide Ionic Liquid, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (12) (2015) 9431–9437. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10487>.
- [20] X. He, C. Li, Y. Jiang, Q. Zhu, W. Wang, C. Zhang, L. Wu, Electrochemical Mechanism of Cr(III) Reduction for Preparing Crystalline Chromium Coatings Based on 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bisulfate Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.* 162 (9) (2015) D435–D443. <https://doi.org/10.1149/2.0461509jes>.
- [21] A.P. Abbott, A.A. Al-Barzinjy, P.D. Abbott, G. Frisch, R.C. Harris, J. Hartley, K.S. Ryder, Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and urea, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (19) (2014) 9047–9055. <https://doi.org/10.1039/c4cp00057a>.
- [22] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts, *Chemistry* 10 (15) (2004) 3769–3774. <https://doi.org/10.1002/chem.200400127>.
- [23] I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, T. Le Manh, M. Romero-Romo, E.M. Arce-Estrada, I. Campos-Silva, M.T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé, Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent, *J. Electrochem. Soc.* 165 (9) (2018) D393–D401. <https://doi.org/10.1149/2.0851809jes>.
- [24] F. Danilov, V. Protsenko, Chromium electrodeposition using electrolytes based on trivalent chromium compounds: A review, *VKhKhT* (2) (2020) 4–29. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-4-29>.
- [25] G.A. Lausmann, J.N.M. Unruh, *Die galvanische Verchromung*, 2nd ed., Leuze, Bad Saulgau, 2006.

- [26] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102nd ed., De Gruyter, Berlin, New York, 2007.
- [27] A. C. Becquerel, Elements d'Electro-Chimie, Paris 1843, 1843.
- [28] R. Bunsen, Pogg. Ann. (1854) 619–625.
- [29] E. Placet, J. Bonnet, Bull. Soc. Chim. 620.
- [30] W.M. H. Carveth, J. Phys. Chem. (1905) 231.
- [31] J. Moeller E. Street, Brit. Pat. 18,743.
- [32] E. Placet, J. Bonnet Patent US 526114 (1894).
- [33] M. LeBlance, Darstellung des Chroms, 1904.
- [34] B. Ersoz, The Electrodeposition of Chromium from Trivalent Salt Solutions (1943).
- [35] F. Salzer DE 225769, (1909).
- [36] E. Liebreich Patent DE 398054 (1924).
- [37] R. R. Lloyd, J. Electrochem. Soc. 122–138.
- [38] R. R. Lloyd, Eng. Min. J. 98-97.
- [39] R.R. Lloyd, J. Electrochem. Soc. 227–234.
- [40] D. S. Lashmore, I. Weisshaus, E. NamGoong U.S. Pat. No. 4,804,446, 1989.
- [41] C.E. Johnson, D. Lashmore, E. Soltanni U.S. pat. No. 5,415,763, 1995.
- [42] R.P. Renz, J.J. Fortman, E.J. Taylor, P.D. Chalmers J., Appl. Surf. Finish 155.
- [43] K. Ahmadi, R. Radhakrishnan, J. Xu, S. Snyder, M. Feathers, M. Johnson, T. Hall, E.J. Taylor, M. Inman, S. Brankovic, Practical Performance Improvements in Functional REACH-Compliant Trivalent Chromium Plating, Prod. Finish 2020 (84(7) 1) 84(7) 1.
- [44] G.A. Lausmann, Electrolytically deposited hardchrome, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 814–820. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02973-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02973-8).

- [45] S.L. Handy, C.F. Oduoza, T. Pearson, Theoretical aspects of electrodeposition of decorative chromium from trivalent electrolytes and corrosion rate study of different nickel/chromium coatings, *Trans. Inst. Met. Finish* 84 (6) (2006) 300–308. <https://doi.org/10.1179/174591906X162946>.
- [46] T. Mang, K. Bobzin, T. Bartels, *Industrial tribology: Tribosystems, friction, wear and surface engineering, lubrication*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2011.
- [47] Newby, Kenneth, Russ (Atotech USA, INC.) EP0452471B1, 1991.
- [48] S. Ritzenhoff, *Betriebsanalytik: ... eine Einführung*, 1st ed., Verl. Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer, Haan-Gruiten, 2009.
- [49] C.F. Poole, *The essence of chromatography*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [50] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, 2nd ed., Thieme, Stuttgart, 1996.
- [51] G.B. Kauffman, *Alfred Werner: Founder of Coordination Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg, 1966.
- [52] G.B. Kauffman, Alfred werner's research on geometrically isomeric coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.* 15 (1) (1975) 1–92. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80389-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80389-6).
- [53] E.C. Constable, P.A. Gale, Celebrating the 100th Anniversary of the Nobel Prize in Chemistry awarded to Alfred Werner, *Chem. Soc. Rev.* 42 (4) (2013) 1427–1428. <https://doi.org/10.1039/C2CS90118H>.
- [54] L.H. Gade, J. Lewis, *Koordinationschemie*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [55] E.A. Keiter, J.E. Huheey, R. Steudel, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität (De Gruyter Studium)*, 4th ed., De Gruyter, Berlin/Boston.
- [56] C. Janiak, E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 9th ed., De Gruyter, Berlin.
- [57] P.A. Tipler, G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 6th ed., Springer Spektrum, Berlin, 2012.

- [58] T.L. Brown, B.E. Bursten, H.E. LeMay, *Chemie: Studieren kompakt*, 10th ed., Pearson, München, 2011.
- [59] R.D. Hancock, A.E. Martell, The chelate, cryptate and macrocyclic effects, *Comments on Inorganic Chemistry* 6 (5-6) (1988) 237–284.
- [60] R.D. Hancock, A.E. Martell, Chelate ring geometry, and the metal ion selectivity of macrocyclic ligands. Some recent developments, *Supramolecular Chemistry* 6 (3-4) (1996) 401–407. <https://doi.org/10.1080/10610279608032561>.
- [61] J. Falbe, M. Regitz (Eds.), *Römpp Chemie Lexikon*, 9th ed., G. Thieme, Stuttgart, 1989-1992.
- [62] J. Falbe, M. Regitz (Eds.), *Römpp Chemie Lexikon*, 9th ed., G. Thieme, Stuttgart, 1989-1992.
- [63] H. Beyer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 23rd ed., S. Hirzel, Stuttgart, 1998.
- [64] A. Gossauer, *Struktur und Reaktivität der Biomoleküle: Eine Einführung in die organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [65] H. Römpp, *Römp Chemie-Lexikon*, 9th ed., Thieme, Stuttgart, 1990.
- [66] H. Römpp, M. Regitz, E. Hillen, J. Falbe, *Römpp Chemie-Lexikon*, 9th ed., Thieme, Stuttgart, 1989-1992.
- [67] F.M. DE-Patent, Verfahren zum Unschädlich machen der Härtebildner des Wassers, 1935.
- [68] G. Schwarzenbach, Der Chelateffekt, *Helv. Chim. Acta* 35 (7) (1952) 2344–2359. <https://doi.org/10.1002/hlca.19520350721>.
- [69] C.K. Schmidt, H.J. Brauch, Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt, Veröffentlichungen TZW der DVGW, Bd 20 (2003).
- [70] J. Heyrovský, *Polarographisches Praktikum*, 2nd ed., Springer, Berlin, 1960.
- [71] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, 6th ed., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [72] W. Vielstich, C.H. Hamann, *Elektrochemie*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

- [73] M. Geissler, *Polarographische Analyse*, Weinheim, 1981.
- [74] K. Cammann (Ed.), *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, 2001.
- [75] Y. Song, D.-T. Chin, Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process, *Electrochim. Acta* 48 (4) (2002) 349–356. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00678-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00678-3).
- [76] V. Protsenko, F. Danilov, Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds, *Electrochim. Acta* 54 (24) (2009) 5666–5672. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.072>.
- [77] N. van Phuong, S.-C. Kwon, J.-Y. Lee, J. Shin, B.T. Huy, Y.-I. Lee, Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process, *Microchemical Journal* 99 (1) (2011) 7–14.
- [78] C. Ehrling, U. Schmidt, H. Liebscher, Analysis of chromium(III)-fluoride-complexes by ion chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.* 354 (7-8) (1996) 870–873. <https://doi.org/10.1007/s0021663540870>.
- [79] D.R. Crow, Diffusion phenomena and metal complex formation equilibria. Part 1.—CdII–thiourea systems in aqueous and mixed-solvent media, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82 (11) (1986) 3415. <https://doi.org/10.1039/F19868203415>.
- [80] D. R. Crown, *Polarography of Metal Complexes*. Academic Press, London, 1969.
- [81] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods and applications*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, London, 2000.
- [82] A. Ispas, A. Bund, F. Endres, Application of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for the Investigation of Metal Depositions from Ionic Liquids, *ECS Transaction* 16 (2009) 411–420. <https://doi.org/10.1149/1.3159345>.
- [83] V.M. Mecea, From Quartz Crystal Microbalance to Fundamental Principles of Mass Measurements, *Anal. Lett.* 38 (5) (2005) 753–767. <https://doi.org/10.1081/AL-200056171>.

- [84] G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer New York, New York, NY, 2014.
- [85] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Physik* 155 (2) (1959) 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>.
- [86] A.R. Hillman, The EQCM: Electrogravimetry with a light touch, *J Solid State Electrochem* 15 (7-8) (2011) 1647–1660. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1371-2>.
- [87] A. Ispas, E. Wolff, A. Bund, An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on Electrodeposition of Aluminum and Aluminum-Manganese Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 164 (8) (2017) H5263-H5270. <https://doi.org/10.1149/2.0381708jes>.
- [88] A. Bund, G. Schwitzgebel, Investigations on metal depositions and dissolutions with an improved EQCMB based on quartz crystal impedance measurements, *Electrochimica Acta* 45 (22-23) (2000) 3703–3710. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00463-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00463-1).
- [89] Z. Zeng, Y. Sun, J. Zhang, The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid, *Electrochem. commun.* 11 (2) (2009) 331–334. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.055>.
- [90] A. Lace, D. Ryan, M. Bowkett, J. Cleary, Chromium Monitoring in Water by Colorimetry Using Optimised 1,5-Diphenylcarbazide Method, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16 (10) (2019). <https://doi.org/10.3390/ijerph16101803>.
- [91] M. Leimbach, C. Tschaar, U. Schmidt, A. Bund, Electrochemical characterization of chromium deposition from trivalent solutions for decorative applications by EQCM and near-surface pH measurements, *Electrochim. Acta* 270 (2018) 104–109.
- [92] J. Wijenberg, A. de Vooy, R. Kortlever, M. Koper, Oxidation reactions in chromium(III) formate electrolytes at platinum and at a catalytic mixed metal oxide coating of iridium oxide and tantalum oxide, *Electrochim. Acta* 213 (2016) 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.084>.

- [93] Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, Entfettung EKASIT 028. Technisches Datenblatt, 2008.
- [94] Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, EKASIT E53. Technisches Datenblatt, 2013.
- [95] Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, ORION 4000: Glanznickel-Elektrolyt, 2015.
- [96] R.O. Hull US Patent 2149344, 1935.
- [97] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Prüfung galvanischer Bäder-Galvanisierungsprüfung- Teil 1: Standard-Hull-Zelle 25.220.40, Februar 2016.
- [98] Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, Pre Orion: Halbglanznickel-Elektrolyt, 2015.
- [99] R.S. Hunter, Photoelectric Color Difference Meter\*, J. Opt. Soc. Am. 48 (12) (1958) 985. <https://doi.org/10.1364/JOSA.48.000985>.
- [100] G.M. Johnson, M.D. Fairchild, A top down description of S-CIELAB and CIEDE2000, Color Res. Appl. 28 (6) (2003) 425–435. <https://doi.org/10.1002/col.10195>.
- [101] DIN-Normausschuss, Metallische Werkstoffe-Härteprüfung nach Vickers, 6507th ed. EN ISO 6507-1:2018.
- [102] O. Dony-Hénault, Bemerkung über die Bildung von elektrolytischem Chrommetall, Z. Elektrotech. Elektrochem. 12 (17) (1906) 329–330.
- [103] G. Fuseya, K. Sasaki, Electrodeposition of Chromium-Iron Alloy, Trans. Electrochem. Soc. 59 (1) (1931) 445. <https://doi.org/10.1149/1.3497826>.
- [104] D.J. Barclay, E. Passeron, F.C. Anson, Multiple-ligand bridging by thiocyanate in the electrochemical oxidation of chromium(II) at mercury electrodes, Inorg. Chem. 9 (5) (1970) 1024–1030. <https://doi.org/10.1021/ic50087a005>.
- [105] C. Barnes (Intern. Lead Zinc Research Oranisazion) GB 1552263, 1979.
- [106] D. J. Barclay (IBM) GB 1582711, 1981.

- [107] Deeman (W. Canning Materials Limited) GB 2093861, 1982.
- [108] J. Datta, Chrom/III/-Bäder, Grundlagen für die Entwicklung, Eigenschaften, Abscheidungsmechanismus. *Galvanotechnik* 73 (2) (1982) 106–110.
- [109] O.V. Safonova, L.N. Vykhodtseva, N.A. Polyakov, J.C. Swarbrick, M. Sikora, P. Glatzel, V.A. Safonov, Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes, *Electrochim. Acta* 56 (1) (2010) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.108>.
- [110] H. Matsukawa, M. Ohta, S. Takata, R. Tsuchiya, The Formation Constants of Chromium(III)-Glycinato and  $\alpha$ -Alaninato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (8) (1965) 1235–1239. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1235>.
- [111] P.W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [112] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species, *Coordination Chemistry Reviews* 184 (1) (1999) 311–318.
- [113] A.E. Martell, R.D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Springer International Publishing, Cham, 2013.
- [114] Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, Saphir 2000: Glanzchrom-Verfahren, 2020.
- [115] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1984.
- [116] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Prüfung galvanischer Bäder- Galvanisierungsprüfung-Teil:2 Spezielle Prü fzellen 25.220.40, 2019.
- [117] Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, Saphir 14: Hartchrom- und Glanzchrom-Verfahren. Technisches Datenblatt, 2018.

- [118] L. Bükler, R. Böttcher, M. Leimbach, T. Hahne, R. Dickbreder, A. Bund, Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings, *Electrochimica Acta* 411 (2022) 140054. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140054>.
- [119] V.S. Protsenko, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov, S.C. Kwon, Preparation and Characterization of Nanocrystalline Hard Chromium Coatings Using Eco-Friendly Trivalent Chromium Bath, *E-Journal of Chemistry* 8 (4) (2011) 1925–1929. <https://doi.org/10.1155/2011/253203>.
- [120] N. van Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J.H. Lee, K.H. Lee, The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium, *Surf. Coat. Technol.* 206 (21) (2012) 4349–4355. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.025>.
- [121] G. Hong, K.S. Slow, G. Zhiqlang, A.K. Hsieh, Hard chromium plating from trivalent chromium solution, *Plating surf. finish.* 88 (3) (2001) 69–75.
- [122] E. Gileadi, V. Tsionsky, Studies of Electroplating Using an EQCM. I. Copper and Silver on Gold, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2) (2000) 567. <https://doi.org/10.1149/1.1393234>.
- [123] R.N. Thurston, K. Brugger, Third-Order Elastic Constants and the Velocity of Small Amplitude Elastic Waves in Homogeneously Stressed Media, *Phys. Rev.* 133 (6A) (1964) A1604-A1610. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.133.A1604>.
- [124] E.P. EerNisse, Simultaneous Thin-Film Stress and Mass-Change Measurements Using Quartz Resonators, *J. Appl. Phys.* 43 (4) (1972) 1330–1337. <https://doi.org/10.1063/1.1661322>.
- [125] B.N. Figgis, E.S. Kucharski, P.A. Reynolds, Charge density in  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  at 84 K: A Jahn–Teller distorted complex, *Acta Crystallogr B Struct Sci* 46 (5) (1990) 577–586. <https://doi.org/10.1107/S0108768190005845>.

- [126] B.N. Figgis, C.J. Kepert, E.S. Kucharski, P.A. Reynolds, Charge-density study of deuterated ammonium ferrous Tutton salt at 85 K and comparison with Cr II and Cu II salts, *Acta Crystallogr B Struct Sci* 48 (6) (1992) 753–761. <https://doi.org/10.1107/S0108768192004786>.
- [127] G.S. Chandler, G.A. Christos, B.N. Figgis, P.A. Reynolds, Calculation of spin and charge densities in hexaaqua transition-metal(II) ions and their comparison with experiment, *Faraday Trans.* 88 (14) (1992) 1961. <https://doi.org/10.1039/FT9928801961>.
- [128] H. Arend, H.W. Dettner, *Hartchrom: Ein Werkstoff der Zukunft*, W. Giradet, Essen, 1952.
- [129] O. Krämer, *Die Hartverchromung*, Eugen G. Leuze, Leipzig, 1940.
- [130] R. Bilfinger, *Handbuch der elektrolytischen Verchromung: Theorie und Technik der elektrolytischen Chromabscheidung*, 3rd ed., Fachbuchverlag Siegfried Schütz, Hannover, 1952.
- [131] B. Li, A. Lin, F. Gan, Improvement of stability of trivalent chromium electroplating of Ti based IrO<sub>2</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating anodes, *Rare Metals* 25 (6) (2006) 645–649. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60165-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60165-X).
- [132] M. Leimbach, C. Tschaar, U. Schmidt, A. Bund, Low-frequency pulse plating for tailoring the optical appearance of chromium layers for decorative applications, *J Appl Electrochem* 50 (4) (2020) 489–499. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01406-3>.
- [133] N.N. Martyak, R. Weil, Annealing Behaviour of Electrodeposited Chromium, *Transactions of the IMF* 71 (4) (2017) 133–137. <https://doi.org/10.1080/00202967.1993.11871006>.
- [134] D. Wardecki, R. Przeniosło, A.N. Fitch, M. Bukowski, R. Hempelmann, Crystal microstructure of annealed nanocrystalline Chromium studied by synchrotron radiation diffraction, *J Nanopart Res* 13 (3) (2011) 1151–1161. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0107-z>.

- [135] Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co. KG, Saphir 40: Hartchromelektrolyt, 2018.
- [136] D. Smart, T.E. Such, S.J. Wake, A Novel Trivalent Chromium Electroplating Bath, Transactions of the IMF 61 (1) (1983) 105–110.  
<https://doi.org/10.1080/00202967.1983.11870647>.
- [137] Hein-Peter Stüwe, Einführung in die Werkstoffkunde. Für den Ingenieur, Hochschultaschenbücher, 1969.
- [138] W. Heitler, F. London, Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik, Z. Physik 44 (6) (1927) 455–472.  
<https://doi.org/10.1007/BF01397394>.
- [139] T.W. Jelinek, B. Gaida, H. Goselwitz, W.M. Stein, G. Herberholz, U. Kiwus, W. Burkart, W. Lutter, A. Knödler, E. Roth, R. Brugger, K.P. Binanzer, B.F. Müller, H.P. Sasse, W. Alberth, L. Läser, H.W. Lieber, U. Mäule, Praktische Galvanotechnik, 4th ed., Leuze, Saulgau/Württ., 1988.



# Anhang

## I. Informationen zur Chromatographie

### van Deemter-Gleichung

Das Phänomen der Bandenverbreiterung konnte lange Zeit mathematisch nicht ausreichend beschrieben werden. Die physikalischen Wechselwirkungen und Effekte, die zur Bandenverbreiterung bzw. zur Verringerung der Säulenleistung führen, konnten erst mit der van Deemter-Gleichung (Gl. I.1) ausgedrückt werden.

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u + C_M u \quad (\text{I.1})$$

Dabei ist H die Bodenhöhe in cm, der Term A beschreibt die Eddy-Diffusion, Term B die Longitudinaldiffusion und C den Massentransport zum einem aus der stationären Phase und zum anderen in die mobile Phase.

Die Eddy-Diffusion beschreibt den Effekt, dass gleiche Moleküle unterschiedlich lange Wege durch die Trennsäule nehmen können und aus diesem Grund zeitversetzt zum Detektor gelangen.

Die Longitudinaldiffusion beschreibt die Tendenz von Stoffen aus einem höher konzentrierten Bereich eines Mediums in einen geringer konzentrierten Bereich zu diffundieren. Dies tritt hauptsächlich in der Gaschromatographie auf und ist hier zu vernachlässigen.

Der Term C, beschreibt den Massentransport der zu trennenden Stoffe. Er gibt Auskunft darüber, wie stark die Moleküle mit der stationären bzw. mobilen Phase wechselwirken.

## Herleitung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes

Fällt Licht einer bestimmten Intensität  $I_0$  auf die Messzelle mit der Dicke  $d$ , dann kann der Lichtstrahl dadurch, dass die Probe einen Teil absorbiert, geschwächt werden. Die Intensität  $I$  des Lichtstrahls, die danach noch vorliegt, kann wie folgt angegeben werden (Gl. I.2) [111].

$$I = I_0 - I_{abs.} \quad (I.2)$$

Die Änderung der Lichtstrahlintensität  $dI$  kann mit der Intensität der eintretenden Strahlung  $I(x)$  und der durchstrahlten Schichtdicke  $dx$  in Proportion gesetzt werden (Gl. I.3).

$$-dI(x) = \alpha \cdot I(x) \cdot dx \quad (I.3)$$

Durch Umformung der Gleichung I.3 und der Betrachtung der Grenzen 0 und  $d$  wird Gleichung I.4 erhalten.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha \cdot d \quad (I.4)$$

Wird die Gleichung in die logarithmische Form gebracht gilt mit  $\alpha' = \alpha/2,303$  Gleichung I.5.

$$\lg \frac{I_0}{I} = \alpha' \cdot d \quad (I.5)$$

In verdünnten Lösungen kann  $\alpha'$  wie folgt ausgedrückt werden;  $\alpha' = \varepsilon \cdot c$ , wobei  $\varepsilon$  der Absorptionskoeffizient ist. Außerdem entspricht  $I/I_0$  dem Transmissionsvermögen  $T$ , und der dekadische Logarithmus von  $1/T$  den Absorptionsvermögen  $A$ . Somit folgt in Gleichung I.6 das LAMBERT-BEER-Gesetz.

$$\ln = \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{oder} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (I.6)$$

Bestimmt man für alle  $\lambda$  bzw.  $\tilde{\nu}$  nach dem LAMBERT-BEER-Gesetz die Absorption, so gewinnt man die Absorptionskurve und damit das UV- bzw. UV/VIS-Spektrum [111].

## Detektionsprinzip

Wenn elektromagnetische Strahlung (Licht) mit chemischen Verbindungen wechselwirkt, können Teile dieser Strahlung absorbiert werden. Elektromagnetische Strahlung wird durch die Wellenlänge  $\lambda$  oder die Frequenz  $\nu$  beschrieben (Gleichung I.7).

$$\nu_F \cdot \lambda = c \quad (\text{I.7})$$

$c$  = Lichtgeschwindigkeit ( $c \approx 2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Die Energie einer bestimmten Frequenz  $\nu_F$  kann nach Gleichung I.8 berechnet werden [57].

$$E = h\nu_F \quad (\text{I.8})$$

$E$  = Energie

$h$  = Planck-Wirkungsquantum  $\approx 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Um eine Anregung im UV/VIS-Bereich zu beobachten, muss eine Energie erbracht werden, die ausreicht, um die Elektronen, im Allgemeinen die Valenzelektronen eines Moleküls, anzuregen. Erfolgt die Absorption von Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums, erscheint dem Betrachter die Verbindung in der Komplementärfarbe. Die Wellenlänge wurde früher häufig in Ångström ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$  oder  $\text{m}\mu$ ) angegeben, heute in Nanometer ( $1 \text{ nm} = 1 \text{ m}\mu = 10^{-9} \text{ m}$ ). Anstelle der Frequenz in  $\text{s}^{-1}$  ist es üblich, die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  zu bezeichnen (Gl. I.9).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{I.9})$$

## II. Informationen zur Komplexchemie

### Valance Bond – Theorem

Die Theorie geht auf die Arbeiten von HEITLER, LONDON, SLATER und PAULING (1927-1931) zurück [138]. Nach der Valance-Bond-Theorie werden die Atome im Molekül durch die Bildung von Elektronenpaaren zusammengehalten. Dabei reagiert eine LEWIS-Base (Ligand) mit einer LEWIS-Säure (Metallatom) zu einer Komplexverbindung [55]. Die Bindungselektronen werden vom Liganden gestellt, man unterscheidet hier zwischen inner und outer sphere Komplexen. Die Elektronen der Liganden werden hierbei in die freien Orbitale der Metallatome doniert. Es kommt zur Hybridisierung der s, d und p-Orbitale [56].

Bei der Bildung des Hexaamminchrom(III)-Komplexes ( $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ) wird angenommen, dass das freie Elektronenpaar des Liganden ( $:\text{NH}_3$ ) mit den leeren Metallorbitalen des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions unter Bildung eines  $d^2sp^3$ -Hybridorbitals kovalente Bindungen ausbaut und so der oktaedrische Koordinationspolyeder gebildet wird. Da bei dieser Betrachtung der Komplex drei freie Elektronen besitzt (aus dem  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion), handelt es sich um einen paramagnetischen<sup>25</sup> Komplex [56]. So kann mit der VB-Methode der Magnetismus einer Verbindung gut bestimmt werden. Jedoch konnte oft nicht erklärt werden, warum Metalle einer Hauptgruppe mit denselben Liganden unterschiedliche Magnetismen ausweisen (Beispiel  $\text{NiCl}_4$  und  $\text{PtCl}_4$ ). Des Weiteren konnte die Farbgebung der Komplexverbindungen nicht erklärt werden. Dies konnte mit der Kristallfeld-/Ligandenfeldtheorie verbessert werden.

---

<sup>25</sup> Paramagnetisch sind alle Stoffe, deren Atome, Ionen oder Moleküle ungepaarte Elektronen besitzen. Diamagnetische Stoffe hingegen haben abgeschlossene Schalen oder Unterschalen [56].

## Unterschiede des Magnetismus bei der VB-Theorie

Im folgenden Beispiel sind die beiden Metalle Platin (Pt) und Nickel (Ni), welche dieselbe Valenzelektronenkonfiguration haben, gegenübergestellt und ihre Unterschiede, wenn sie mit Chlor einen Komplex bilden.

Bei der Reaktion von Platin mit Chlor bildet sich nach der VB-Theorie ein  $dsp^2$ -Hybrid, bei der Reaktion von Nickel mit Chlor kommt es zu einer  $sp^3$ -Hybridisierung der bindenden Orbitale. So ist die eine dia- und die andere paramagnetisch. Mit der VB-Methode kann der Magnetismus einer Verbindung auf diese Weise beschrieben werden. Denn der Magnetismus der Proben konnte experimentell bestimmt werden und anhand der Hybridisierungen erklärt werden.

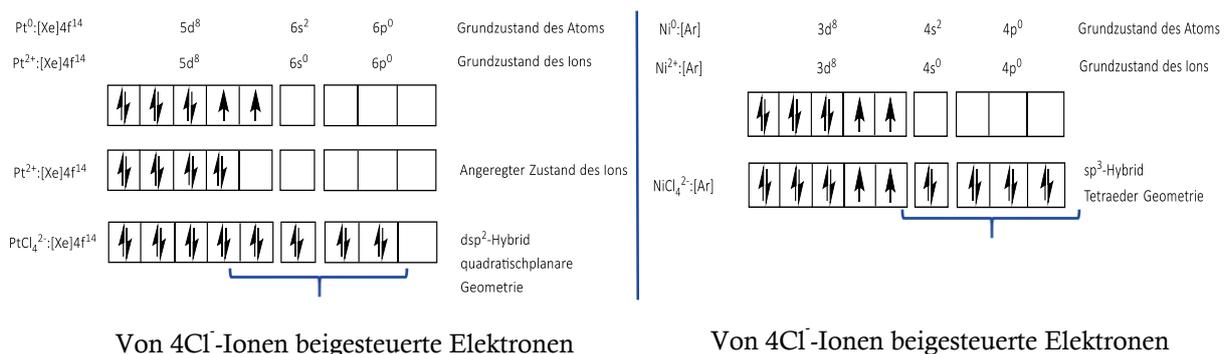


Abbildung II.1: Besetzung der Hybridorbitale nach der VB-Theorie.

Warum es zu diesem Unterschied kommt, kann mit dieser Methode jedoch nicht erklärt werden, genauso wenig wie die Farbgebung von Komplexen. Außerdem ist die Ladung der Komplexe, mit der die Annahme, dass eine LEWIS-Base mit einer LEWIS-Säure unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert, oft nicht zu erklären.

### III. Chemikalien / Geräte

Tabelle III.1: Aufführung aller verwendeten Chemikalien, ihrer Reinheit sowie der Bezugsquelle.

Zusatz	Summenformel	Lieferant	Reinheit
Kaliumchromsulfat	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Vopelius Chemie	–
Malonsäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	Alfa Aesar	99 %
Oxalsäure Dihydrat	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Acros organics	Extra pure, 99 %
Glykolsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	Merck	99 %
Äpfelsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	AppliChem	pure
Aluminiumsulfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	VWR	99 %
Borsäure	$\text{H}_3\text{BO}_3$		
Ammoniumsulfat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	VWR	99 %
Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Merck	99 %
Natronlauge	$\text{NaOH}$	VWR	
Natriumsulfat	$\text{Na}_2\text{SO}_4$		
Acetonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Pan Reac Appli-Chem	UHPLC, 99.9%
verd. Perchlorsäure	$\text{HClO}_4$		UHPLC, 99.9%
Nitrilotriessigsäure	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$		
Ethylendiamintetra- essigsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$		
Surfaclean 900	-		
Ekasit E 53	-	KIESOW OBERFLÄCHEN-	
Orion 4000	-	CHEMIE GmbH & Co. KG	
Mercur A	-		

Tabelle III.2: Aufführung aller verwendeten Geräte und Messverfahren.

<b>Bauteil / Einstellungen</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>HPLC - Methode</b>	
Pumpe	LC-20AD, Shimadzu
Auto-Sampler	SIL-20A, Shimadzu
Säulenofen	CTO-20AC, Shimadzu
Säule	EC 250/4 Nucleodur C18 Pyramid, 5 $\mu\text{m}$ , Macherey Nagel
Vorsäule	EC 4/3 Nucleodor C188 Pyramid, 5 $\mu\text{m}$ , Macherey Nagel
UV-Detektor	SPD-M20A, Shimadzu
Fluss	0.5 ml min <sup>-1</sup>
<b>Elektrolyt Zusammensetzung</b>	
Titratoren	Fa. Mettler Toledo, Modell T90
Ionenchromatographie (IC)	Fa. Metrohm , 930 Compact IC Flex
pH-Meter	Portamess, Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG
Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)	Fa. Thermo Scientific: iCAP 6300 Radial.
<b>Elektrochemische Methoden</b>	
<b>EQCM / CV</b>	
Potentiostat	263A (EG&G Princeton Applied Research)
Oszillator	SRS QCM100
Gold-Quarz	Maxtek, Inficon, 5 MHz
Referenzelektrode	Ag /AgCl in Haber-Lugging Kapillare
Gegenelektrode	Tantal-Iridium-Anoden, De Nora GreenChromium®
Polarographie	
<b>DPP</b>	
Arbeitselektrode	Quecksilbertropfelektrode
Gegenelektrode	Platinstab
<b>Schichtcharakterisierung</b>	
Mikroskop	
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	EDS, XFlash Detector 630M, Bruker Nano GmbH
Röntgenfluoreszenzspektroskopie	XRF, Fischerscope X-RAY XDAL 237
Raster Elektronen Mikroskop	SEM, Zeiss Evo MA15
Röntgendiffraktometrie	Bruker D8 Davinci Diffractometer, Vantec 500 Detektor (1 mm Snout), CuK $\alpha$ Strahlung (0.153 nm), Bragg-Brentano geometry ( $\Delta 2\theta = 0.005^\circ$ )
Spektralphotometer	CM-700d, Konica Minolta
Härtemessung	DIN EN ISO 6507, Durimet, Leitz Wetzler, p = 300 g

## IV. Ergänzung Ergebnis und Diskussion

### Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k – pseudo erster Ordnung

#### Messdaten der Malonsäure

Tabelle IV.1: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:4 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
98 422	$2,50 \cdot 10^{-2}$	1,000	0	0
90 049	$2,29 \cdot 10^{-2}$	0,915	14,5	$-8,89 \cdot 10^{-2}$
77 054	$1,96 \cdot 10^{-2}$	0,783	35,0	$-2,45 \cdot 10^{-1}$
69 797	$1,77 \cdot 10^{-2}$	0,709	53,3	$-3,44 \cdot 10^{-1}$
58 846	$1,49 \cdot 10^{-2}$	0,598	79,8	$-5,14 \cdot 10^{-1}$
43 277	$1,10 \cdot 10^{-2}$	0,440	155,4	$-8,22 \cdot 10^{-1}$
39 188	$9,95 \cdot 10^{-3}$	0,398	169,5	$-9,21 \cdot 10^{-1}$
35 064	$8,91 \cdot 10^{-3}$	0,356	199,6	-1,03
32 081	$8,15 \cdot 10^{-3}$	0,326	219,2	-1,12
28 906	$7,34 \cdot 10^{-3}$	0,294	238,2	-1,23
22 745	$5,78 \cdot 10^{-3}$	0,231	313,2	-1,46

Tabelle IV.2: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:2 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
204 040	5,00 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
183 540	4,50 · 10 <sup>-2</sup>	0,900	16,5	-1,06 · 10 <sup>-1</sup>
160 118	3,92 · 10 <sup>-2</sup>	0,785	37,0	-2,42 · 10 <sup>-1</sup>
141 631	3,47 · 10 <sup>-2</sup>	0,694	55,3	-3,65 · 10 <sup>-1</sup>
128 087	3,14 · 10 <sup>-2</sup>	0,628	81,8	-4,66 · 10 <sup>-1</sup>
97 994	2,40 · 10 <sup>-2</sup>	0,480	157,4	-7,33 · 10 <sup>-1</sup>
92 126	2,26 · 10 <sup>-2</sup>	0,452	171,5	-7,95 · 10 <sup>-1</sup>
84 536	2,07 · 10 <sup>-2</sup>	0,414	201,6	-8,81 · 10 <sup>-1</sup>
78 562	1,93 · 10 <sup>-2</sup>	0,385	221,2	-9,54 · 10 <sup>-1</sup>
73 427	1,80 · 10 <sup>-2</sup>	0,360	240,2	-1,02
62 632	1,53 · 10 <sup>-2</sup>	0,307	315,2	-1,18

Tabelle IV.3: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:1 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
420 158	1,0 · 10 <sup>-1</sup>	1,000	0	0
379 660	9,04 · 10 <sup>-2</sup>	0,904	17,0	-1,01 · 10 <sup>-1</sup>
335 428	7,98 · 10 <sup>-2</sup>	0,798	37,5	-2,25 · 10 <sup>-1</sup>
305 675	7,28 · 10 <sup>-2</sup>	0,728	55,8	-3,18 · 10 <sup>-1</sup>
286 206	6,81 · 10 <sup>-2</sup>	0,681	82,3	-3,84 · 10 <sup>-1</sup>
241 898	5,76 · 10 <sup>-2</sup>	0,576	157,9	-5,52 · 10 <sup>-1</sup>
231 293	5,50 · 10 <sup>-2</sup>	0,550	172,0	-5,97 · 10 <sup>-1</sup>
224 013	5,33 · 10 <sup>-2</sup>	0,533	202,1	-6,29 · 10 <sup>-1</sup>
212 740	5,06 · 10 <sup>-2</sup>	0,506	221,7	-6,81 · 10 <sup>-1</sup>
208 958	4,97 · 10 <sup>-2</sup>	0,497	240,7	-6,98 · 10 <sup>-1</sup>
189 107	4,50 · 10 <sup>-2</sup>	0,450	315,7	-7,98 · 10 <sup>-1</sup>

Tabelle IV.4: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:4 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
100 937	2,50 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
12 334	3,05 · 10 <sup>-3</sup>	0,122	15,0	-2,10
10 795	2,67 · 10 <sup>-3</sup>	0,107	35,5	-2,24
9 099	2,25 · 10 <sup>-3</sup>	0,090	53,8	-2,41
8 730	2,16 · 10 <sup>-3</sup>	0,086	80,3	-2,45
6 094	1,51 · 10 <sup>-3</sup>	0,060	155,9	-2,81
5 591	1,38 · 10 <sup>-3</sup>	0,055	170,0	-2,89
4 982	1,23 · 10 <sup>-3</sup>	0,049	200,1	-3,01
4 138	1,02 · 10 <sup>-3</sup>	0,041	219,7	-3,19
3 993	9,89 · 10 <sup>-4</sup>	0,040	238,7	-3,23
3 311	8,20 · 10 <sup>-4</sup>	0,033	313,7	-3,42

Tabelle IV.5: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
204 539	5,00 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
43 696	1,07 · 10 <sup>-2</sup>	0,214	16,5	-1,54
40 355	9,86 · 10 <sup>-3</sup>	0,197	37,0	-1,62
37 881	9,26 · 10 <sup>-3</sup>	0,185	55,3	-1,69
35 697	8,73 · 10 <sup>-3</sup>	0,175	81,8	-1,75
29 423	7,19 · 10 <sup>-3</sup>	0,144	157,4	-1,94
26 887	6,57 · 10 <sup>-3</sup>	0,131	171,5	-2,03
26 835	6,56 · 10 <sup>-3</sup>	0,131	201,6	-2,03
24 615	6,02 · 10 <sup>-3</sup>	0,120	221,2	-2,12
23 259	5,69 · 10 <sup>-3</sup>	0,114	240,2	-2,17
19 972	4,88 · 10 <sup>-3</sup>	0,098	315,2	-2,33

Tabelle IV.6: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:1 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
420 002	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,000	0	0
143 443	$3,42 \cdot 10^{-2}$	0,342	17,5	-1,07
137 546	$3,27 \cdot 10^{-2}$	0,327	38,0	-1,12
132 890	$3,16 \cdot 10^{-2}$	0,316	56,3	-1,15
129 199	$3,08 \cdot 10^{-2}$	0,308	82,8	-1,18
115 938	$2,76 \cdot 10^{-2}$	0,276	158,4	-1,29
113 002	$2,69 \cdot 10^{-2}$	0,269	172,5	-1,31
111 546	$2,66 \cdot 10^{-2}$	0,266	202,6	-1,33
105 753	$2,52 \cdot 10^{-2}$	0,252	222,2	-1,38
105 610	$2,51 \cdot 10^{-2}$	0,251	241,2	-1,38
99 758	$2,38 \cdot 10^{-2}$	0,238	316,2	-1,44

**Messdaten der Oxalsäure**

Tabelle IV.7: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:4 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
1 268 183	2,50 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
1 267 981	2,50 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	2,0	-1,59 · 10 <sup>-4</sup>
1 217 453	2,40 · 10 <sup>-2</sup>	0,960	25,9	-4,08 · 10 <sup>-2</sup>
1 114 688	2,20 · 10 <sup>-2</sup>	0,879	50,7	-1,29 · 10 <sup>-1</sup>
958 539	1,89 · 10 <sup>-2</sup>	0,756	71,0	-2,80 · 10 <sup>-1</sup>
899 600	1,77 · 10 <sup>-2</sup>	0,709	95,8	-3,43 · 10 <sup>-1</sup>
511 785	1,01 · 10 <sup>-2</sup>	0,404	169,6	-9,07 · 10 <sup>-1</sup>
504 411	9,94 · 10 <sup>-3</sup>	0,398	192,6	-9,22 · 10 <sup>-1</sup>
401 018	7,91 · 10 <sup>-3</sup>	0,316	214,8	-1,15
326 247	6,43 · 10 <sup>-3</sup>	0,257	245,2	-1,36
299 165	5,90 · 10 <sup>-3</sup>	0,236	264,1	-1,44

Tabelle IV.8: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:2 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
2 584 004	5,00 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
2 541 087	4,92 · 10 <sup>-2</sup>	0,983	2,4	-1,67 · 10 <sup>-2</sup>
2 389 965	4,62 · 10 <sup>-2</sup>	0,925	24,6	-7,81 · 10 <sup>-2</sup>
2 365 811	4,58 · 10 <sup>-2</sup>	0,916	51,9	-8,82 · 10 <sup>-2</sup>
2 122 452	4,11 · 10 <sup>-2</sup>	0,821	74,2	-1,97 · 10 <sup>-1</sup>
1 883 918	3,65 · 10 <sup>-2</sup>	0,729	95,8	-3,16 · 10 <sup>-1</sup>
1 268 845	2,46 · 10 <sup>-2</sup>	0,491	169,8	-7,11 · 10 <sup>-1</sup>
1 224 940	2,37 · 10 <sup>-2</sup>	0,474	195,5	-7,46 · 10 <sup>-1</sup>
1 034 742	2,00 · 10 <sup>-2</sup>	0,400	218,2	-9,15 · 10 <sup>-1</sup>
904 208	1,75 · 10 <sup>-2</sup>	0,350	246,8	-1,05
796 786	1,54 · 10 <sup>-2</sup>	0,308	266,8	-1,18

Tabelle IV.9: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:1 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
5 257 587	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,000	0	0
5 184 211	$9,86 \cdot 10^{-2}$	0,986	2,8	$-1,41 \cdot 10^{-2}$
4 993 113	$9,50 \cdot 10^{-2}$	0,950	25,0	$-5,16 \cdot 10^{-2}$
4 757 041	$9,05 \cdot 10^{-2}$	0,905	52,3	$-1,00 \cdot 10^{-1}$
4 430 874	$8,43 \cdot 10^{-2}$	0,843	74,6	$-1,71 \cdot 10^{-1}$
4 189 029	$7,97 \cdot 10^{-2}$	0,797	96,2	$-2,27 \cdot 10^{-1}$
3 142 602	$5,98 \cdot 10^{-2}$	0,598	170,2	$-5,15 \cdot 10^{-1}$
2 949 616	$5,61 \cdot 10^{-2}$	0,561	195,9	$-5,78 \cdot 10^{-1}$
2 623 398	$4,99 \cdot 10^{-2}$	0,499	218,6	$-6,95 \cdot 10^{-1}$
2 558 296	$4,87 \cdot 10^{-2}$	0,487	247,2	$-7,20 \cdot 10^{-1}$
2 319 833	$4,41 \cdot 10^{-2}$	0,441	267,2	$-8,18 \cdot 10^{-1}$

Tabelle IV.10: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:4 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
1 278 009	$2,50 \cdot 10^{-2}$	1,000	0	0
73 794	$1,44 \cdot 10^{-3}$	0,058	2,2	-2,85
62 033	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,049	24,4	-3,03
73 528	$1,44 \cdot 10^{-3}$	0,058	51,7	-2,86
78 410	$1,53 \cdot 10^{-3}$	0,061	74,0	-2,79
64 349	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,050	95,6	-2,99
44 909	$8,78 \cdot 10^{-4}$	0,035	169,6	-3,35
49 031	$9,59 \cdot 10^{-4}$	0,038	195,3	-3,26
48 230	$9,43 \cdot 10^{-4}$	0,038	218,0	-3,28
56 757	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,044	246,6	-3,11
39 173	$7,66 \cdot 10^{-4}$	0,031	266,6	-3,49

Tabelle IV.11: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
2 577 333	5,00 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
215 344	4,18 · 10 <sup>-3</sup>	0,084	2,6	-2,48
170 571	3,31 · 10 <sup>-3</sup>	0,066	24,8	-2,72
105 438	2,05 · 10 <sup>-3</sup>	0,041	52,1	-3,20
93 603	1,82 · 10 <sup>-3</sup>	0,036	74,4	-3,32
90 148	1,75 · 10 <sup>-3</sup>	0,035	96,0	-3,35
64 676	1,25 · 10 <sup>-3</sup>	0,025	170,0	-3,69
73 620	1,43 · 10 <sup>-3</sup>	0,029	195,7	-3,56
61 192	1,19 · 10 <sup>-3</sup>	0,024	218,4	-3,74
68 362	1,33 · 10 <sup>-3</sup>	0,027	247,0	-3,63
64 545	1,25 · 10 <sup>-3</sup>	0,025	267,0	-3,69

Tabelle IV.12: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:1 nach 3h bei 60°C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
5 273 427	1,0 · 10 <sup>-1</sup>	1,000	0	0
792 473	1,50 · 10 <sup>-2</sup>	0,150	3,0	-1,90
605 922	1,15 · 10 <sup>-2</sup>	0,115	25,2	-2,16
518 546	9,83 · 10 <sup>-3</sup>	0,098	52,5	-2,32
326 960	6,20 · 10 <sup>-3</sup>	0,062	74,8	-2,78
265 604	5,04 · 10 <sup>-3</sup>	0,050	96,4	-2,99
128 999	2,45 · 10 <sup>-3</sup>	0,024	170,4	-3,71
138 366	2,62 · 10 <sup>-3</sup>	0,026	196,1	-3,64
166 114	3,15 · 10 <sup>-3</sup>	0,032	218,8	-3,46
173 888	3,30 · 10 <sup>-3</sup>	0,033	247,4	-3,41
116 156	2,20 · 10 <sup>-3</sup>	0,022	267,4	-3,82

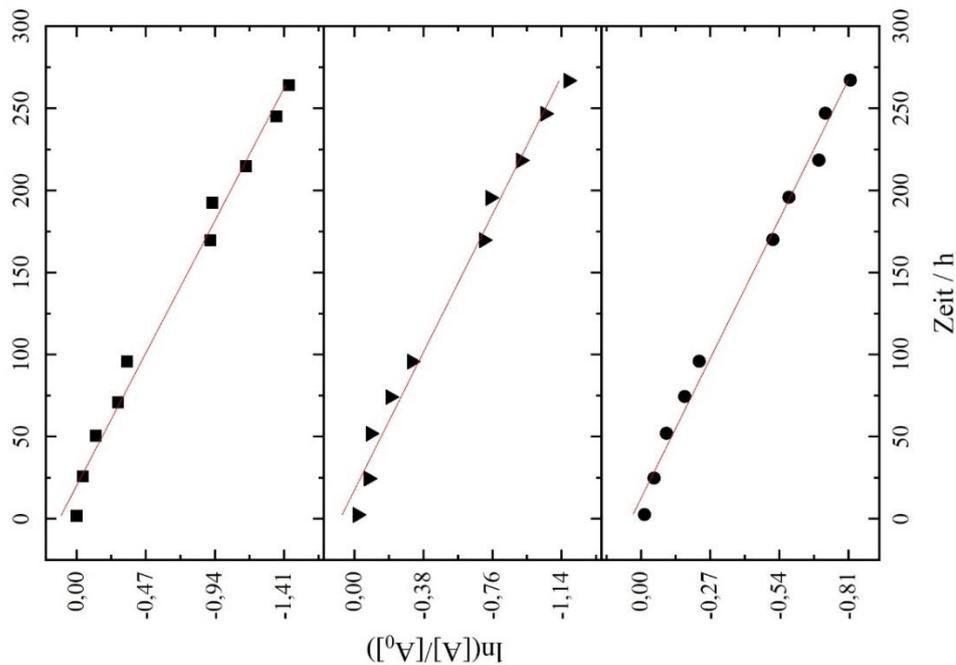


Abbildung IV.2: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Oxalsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur. Molares Verhältnis von Oxalsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

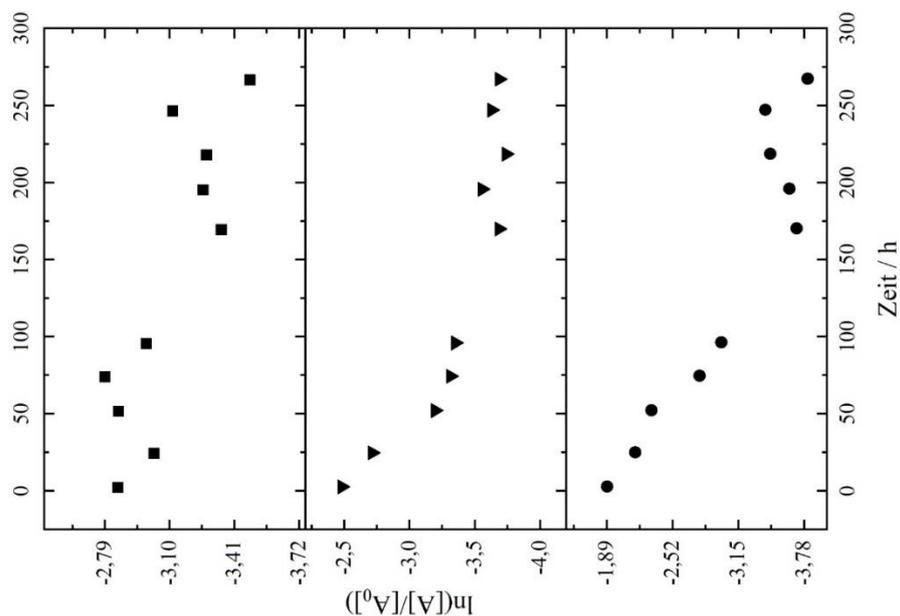


Abbildung IV.3: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Oxalsäure bei der Reaktion mit Chrom, nachdem die Lösungen 3 h lang bei 60 °C erhitzt wurden. Molares Verhältnis von Oxalsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

**Messdaten der Äpfelsäure**

Tabelle IV.13: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:4 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
89 123	$2,50 \cdot 10^{-2}$	1,000	0	0
87 991	$2,47 \cdot 10^{-2}$	0,987	3,0	$-1,28 \cdot 10^{-2}$
82 289	$2,31 \cdot 10^{-2}$	0,923	37,0	$-7,98 \cdot 10^{-2}$
77 895	$2,19 \cdot 10^{-2}$	0,874	59,1	$-1,35 \cdot 10^{-1}$
77 464	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,869	75,7	$-1,40 \cdot 10^{-1}$
68 045	$1,91 \cdot 10^{-2}$	0,763	145,7	$-2,70 \cdot 10^{-1}$
65 029	$1,82 \cdot 10^{-2}$	0,730	171,3	$-3,15 \cdot 10^{-1}$
63 022	$1,77 \cdot 10^{-2}$	0,707	195,6	$-3,47 \cdot 10^{-1}$
60 390	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0,678	216,0	$-3,89 \cdot 10^{-1}$
56 064	$1,57 \cdot 10^{-2}$	0,629	243,8	$-4,64 \cdot 10^{-1}$
52 086	$1,46 \cdot 10^{-2}$	0,584	326,0	$-5,37 \cdot 10^{-1}$

Tabelle IV.14: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:3 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
181 065	$5,00 \cdot 10^{-2}$	1,000	0	0
181 644	$5,02 \cdot 10^{-2}$	1,003	4,0	3,20E-03
169 058	$4,67 \cdot 10^{-2}$	0,934	38,0	$-6,86 \cdot 10^{-2}$
158 851	$4,39 \cdot 10^{-2}$	0,877	60,1	$-1,31 \cdot 10^{-1}$
156 896	$4,33 \cdot 10^{-2}$	0,867	76,7	$-1,43 \cdot 10^{-1}$
139 567	$3,85 \cdot 10^{-2}$	0,771	146,7	$-2,60 \cdot 10^{-1}$
136 508	$3,77 \cdot 10^{-2}$	0,754	172,3	$-2,82 \cdot 10^{-1}$
129 768	$3,58 \cdot 10^{-2}$	0,717	196,6	$-3,33 \cdot 10^{-1}$
126 852	$3,50 \cdot 10^{-2}$	0,701	217,0	$-3,56 \cdot 10^{-1}$
122 247	$3,38 \cdot 10^{-2}$	0,675	244,8	$-3,93 \cdot 10^{-1}$
115 514	$3,19 \cdot 10^{-2}$	0,638	327,0	$-4,49 \cdot 10^{-1}$

Tabelle IV.15: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:1 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
373 195	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,000	0	0
347 077	$9,73 \cdot 10^{-2}$	0,973	5,0	$-7,26 \cdot 10^{-2}$
332 527	$9,30 \cdot 10^{-2}$	0,930	39,0	$-1,15 \cdot 10^{-1}$
324 816	$8,91 \cdot 10^{-2}$	0,891	61,1	$-1,39 \cdot 10^{-1}$
292 906	$8,70 \cdot 10^{-2}$	0,870	77,7	$-2,42 \cdot 10^{-1}$
290 429	$7,85 \cdot 10^{-2}$	0,785	147,7	$-2,51 \cdot 10^{-1}$
281 076	$7,78 \cdot 10^{-2}$	0,778	173,3	$-2,83 \cdot 10^{-1}$
272 955	$7,53 \cdot 10^{-2}$	0,753	197,6	$-3,13 \cdot 10^{-1}$
270 230	$7,31 \cdot 10^{-2}$	0,731	218,0	$-3,23 \cdot 10^{-1}$
259 742	$7,24 \cdot 10^{-2}$	0,724	245,8	$-3,62 \cdot 10^{-1}$
363 011	$6,96 \cdot 10^{-2}$	0,696	328,0	$-2,77 \cdot 10^{-2}$

Tabelle IV.16: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:4 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
88 417	$2,50 \cdot 10^{-2}$	1,000	0	0
47 989	$1,36 \cdot 10^{-2}$	0,543	3,5	$-6,11 \cdot 10^{-1}$
44 297	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,497	37,5	$-6,99 \cdot 10^{-1}$
42 253	$1,19 \cdot 10^{-2}$	0,474	59,6	$-7,46 \cdot 10^{-1}$
41 498	$1,16 \cdot 10^{-2}$	0,466	76,2	$-7,64 \cdot 10^{-1}$
39 274	$1,10 \cdot 10^{-2}$	0,441	146,2	$-8,19 \cdot 10^{-1}$
38 361	$1,08 \cdot 10^{-2}$	0,430	171,8	$-8,43 \cdot 10^{-1}$
36 647	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,411	196,1	$-8,89 \cdot 10^{-1}$
35 027	$9,83 \cdot 10^{-2}$	0,393	216,5	$-9,34 \cdot 10^{-1}$
33 999	$9,54 \cdot 10^{-2}$	0,381	244,3	$-9,64 \cdot 10^{-1}$
33 675	$9,45 \cdot 10^{-2}$	0,378	326,5	$-9,73 \cdot 10^{-1}$

Tabelle IV.17: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
181 840	$5,00 \cdot 10^{-2}$	1,000	0	0
105 618	$2,84 \cdot 10^{-2}$	0,583	4,5	$-5,39 \cdot 10^{-1}$
102 910	$2,71 \cdot 10^{-2}$	0,568	38,5	$-5,65 \cdot 10^{-1}$
98 205	$2,69 \cdot 10^{-2}$	0,542	60,6	$-6,12 \cdot 10^{-1}$
97 306	$2,59 \cdot 10^{-2}$	0,537	77,2	$-6,21 \cdot 10^{-1}$
93 732	$2,49 \cdot 10^{-2}$	0,518	147,2	$-6,58 \cdot 10^{-1}$
90 053	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,497	172,8	$-6,98 \cdot 10^{-1}$
88 667	$2,37 \cdot 10^{-2}$	0,490	197,1	$-7,14 \cdot 10^{-1}$
85 934	$2,36 \cdot 10^{-2}$	0,475	217,5	$-7,45 \cdot 10^{-1}$
85 475	$2,34 \cdot 10^{-2}$	0,472	245,3	$-7,51 \cdot 10^{-1}$
84 674	$2,92 \cdot 10^{-2}$	0,468	327,5	$-7,60 \cdot 10^{-1}$

Tabelle IV.18: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:1 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
373 187	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,000	0	0
241 013	$6,46 \cdot 10^{-2}$	0,646	5,5	$-4,37 \cdot 10^{-1}$
234 374	$6,28 \cdot 10^{-2}$	0,628	39,5	$-4,65 \cdot 10^{-1}$
231 678	$6,21 \cdot 10^{-2}$	0,621	61,6	$-4,77 \cdot 10^{-1}$
230 877	$6,19 \cdot 10^{-2}$	0,619	78,2	$-4,80 \cdot 10^{-1}$
222 164	$5,95 \cdot 10^{-2}$	0,595	148,2	$-5,19 \cdot 10^{-1}$
222 358	$5,96 \cdot 10^{-2}$	0,596	173,8	$-5,18 \cdot 10^{-1}$
217 247	$5,82 \cdot 10^{-2}$	0,582	198,1	$-5,41 \cdot 10^{-1}$
214 280	$5,74 \cdot 10^{-2}$	0,574	218,5	$-5,55 \cdot 10^{-1}$
216 967	$5,81 \cdot 10^{-2}$	0,581	246,3	$-5,42 \cdot 10^{-1}$
216 871	$5,81 \cdot 10^{-2}$	0,581	328,5	$-5,43 \cdot 10^{-1}$

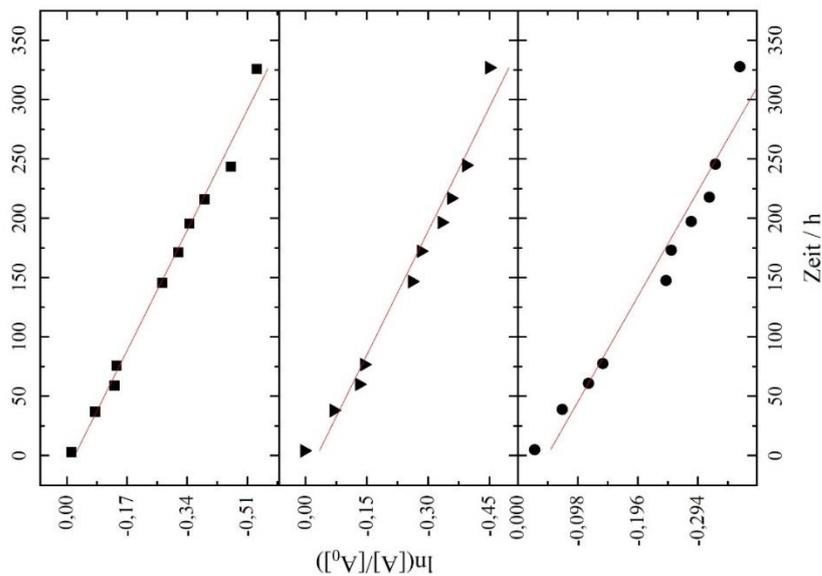


Abbildung IV.4: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Äpfelsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur. Molares Verhältnis von Äpfelsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

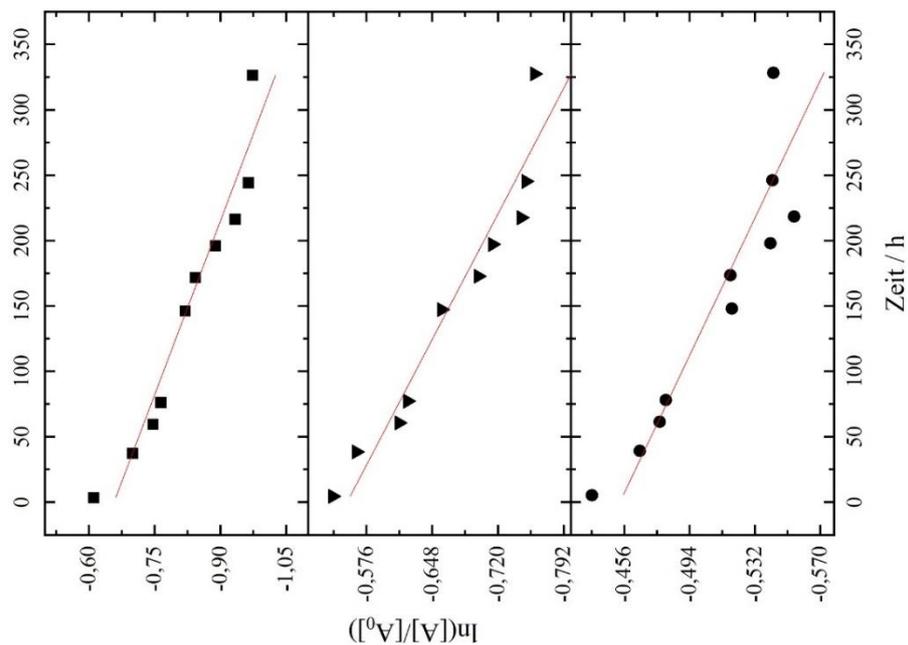


Abbildung IV.5: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Äpfelsäure bei der Reaktion mit Chrom, nachdem die Lösungen 3 h lang bei 60 °C erhitzt wurden. Molares Verhältnis von Äpfelsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

**Messdaten der Glykolsäure**

Tabelle IV.19: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:4 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
66 349	2,50 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
65 777	2,48 · 10 <sup>-2</sup>	0,991	4,0	-8,66 · 10 <sup>-3</sup>
64 878	2,44 · 10 <sup>-2</sup>	0,978	29,9	-2,24 · 10 <sup>-2</sup>
65 076	2,45 · 10 <sup>-2</sup>	0,981	36,3	-1,94 · 10 <sup>-2</sup>
62 630	2,36 · 10 <sup>-2</sup>	0,944	74,0	-5,77 · 10 <sup>-2</sup>
61 692	2,32 · 10 <sup>-2</sup>	0,930	162,4	-7,28 · 10 <sup>-2</sup>
59 163	2,23 · 10 <sup>-2</sup>	0,892	180,2	-1,15 · 10 <sup>-1</sup>
61 185	2,31 · 10 <sup>-2</sup>	0,922	193,1	-8,10 · 10 <sup>-2</sup>
59 870	2,26 · 10 <sup>-2</sup>	0,902	226,4	-1,03 · 10 <sup>-1</sup>
59 642	2,25 · 10 <sup>-2</sup>	0,899	247,9	-1,07 · 10 <sup>-1</sup>
59 437	2,24 · 10 <sup>-2</sup>	0,896	269,9	-1,10 · 10 <sup>-1</sup>

Tabelle IV.20: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:2 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
137 338	5,00 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
135 350	4,93 · 10 <sup>-2</sup>	0,986	5,0	-1,46 · 10 <sup>-2</sup>
134 145	4,88 · 10 <sup>-2</sup>	0,977	30,9	-2,35 · 10 <sup>-2</sup>
132 707	4,83 · 10 <sup>-2</sup>	0,966	37,3	-3,43 · 10 <sup>-2</sup>
130 156	4,74 · 10 <sup>-2</sup>	0,948	75,0	-5,37 · 10 <sup>-2</sup>
128 789	4,69 · 10 <sup>-2</sup>	0,938	163,4	-6,43 · 10 <sup>-2</sup>
123 880	4,51 · 10 <sup>-2</sup>	0,902	181,2	-1,03 · 10 <sup>-1</sup>
125 031	4,55 · 10 <sup>-2</sup>	0,910	194,1	-9,39 · 10 <sup>-2</sup>
123 753	4,51 · 10 <sup>-2</sup>	0,901	227,4	-1,04 · 10 <sup>-1</sup>
123 903	4,51 · 10 <sup>-2</sup>	0,902	248,9	-1,03 · 10 <sup>-1</sup>
122 656	4,47 · 10 <sup>-2</sup>	0,893	270,9	-1,13 · 10 <sup>-1</sup>

Tabelle IV.21: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:1 bei RT.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
279 482	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,000	0	0
276 862	$9,91 \cdot 10^{-2}$	0,991	6,5	$-9,42 \cdot 10^{-3}$
275 681	$9,86 \cdot 10^{-2}$	0,986	32,4	$-1,37 \cdot 10^{-2}$
272 084	$9,74 \cdot 10^{-2}$	0,974	38,8	$-2,68 \cdot 10^{-2}$
266 660	$9,54 \cdot 10^{-2}$	0,954	76,5	$-4,70 \cdot 10^{-2}$
267 558	$9,57 \cdot 10^{-2}$	0,957	164,9	$-4,36 \cdot 10^{-2}$
258 406	$9,25 \cdot 10^{-2}$	0,925	182,7	$-7,84 \cdot 10^{-2}$
257 631	$9,22 \cdot 10^{-2}$	0,922	195,6	$-8,14 \cdot 10^{-2}$
258 747	$9,26 \cdot 10^{-2}$	0,926	228,9	$-7,71 \cdot 10^{-2}$
257 183	$9,20 \cdot 10^{-2}$	0,920	250,4	$-8,32 \cdot 10^{-2}$
258 593	$9,25 \cdot 10^{-2}$	0,925	272,4	$-7,77 \cdot 10^{-2}$

Tabelle IV.22: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:4 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
66 766	$2,50 \cdot 10^{-2}$	1,000	0	0
44 846	$1,68 \cdot 10^{-2}$	0,672	4,5	$-3,98 \cdot 10^{-1}$
44 279	$1,66 \cdot 10^{-2}$	0,663	30,4	$-4,11 \cdot 10^{-1}$
44 051	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,660	36,8	$-4,16 \cdot 10^{-1}$
45 309	$1,70 \cdot 10^{-2}$	0,679	74,5	$-3,88 \cdot 10^{-1}$
43 191	$1,62 \cdot 10^{-2}$	0,647	162,9	$-4,36 \cdot 10^{-1}$
43 336	$1,62 \cdot 10^{-2}$	0,649	180,7	$-4,32 \cdot 10^{-1}$
45 426	$1,70 \cdot 10^{-2}$	0,680	193,6	$-3,85 \cdot 10^{-1}$
45 266	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0,678	226,9	$-3,89 \cdot 10^{-1}$
45 468	$1,70 \cdot 10^{-2}$	0,681	248,4	$-3,84 \cdot 10^{-1}$
47 173	$1,77 \cdot 10^{-2}$	0,707	270,4	$-3,47 \cdot 10^{-1}$

Tabelle IV.23: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
137 186	2,50 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
99 407	3,62 · 10 <sup>-2</sup>	0,725	6,0	-3,22 · 10 <sup>-1</sup>
99 660	3,63 · 10 <sup>-2</sup>	0,726	7,9	-3,20 · 10 <sup>-1</sup>
99 794	3,64 · 10 <sup>-2</sup>	0,727	38,3	-3,18 · 10 <sup>-1</sup>
100 665	3,67 · 10 <sup>-2</sup>	0,734	76,0	-3,10 · 10 <sup>-1</sup>
97 673	3,56 · 10 <sup>-2</sup>	0,712	164,4	-3,40 · 10 <sup>-1</sup>
97 417	3,55 · 10 <sup>-2</sup>	0,710	182,2	-3,42 · 10 <sup>-1</sup>
100 894	3,68 · 10 <sup>-2</sup>	0,735	195,1	-3,07 · 10 <sup>-1</sup>
100 508	3,66 · 10 <sup>-2</sup>	0,733	228,4	-3,11 · 10 <sup>-1</sup>
102 770	3,75 · 10 <sup>-2</sup>	0,749	249,9	-2,89 · 10 <sup>-1</sup>
102 393	3,73 · 10 <sup>-2</sup>	0,746	271,9	-2,93 · 10 <sup>-1</sup>

Tabelle IV.24: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:1 nach 3 h bei 60 °C.

Peakfläche / a.u.	[A] g je 50 ml <sup>-1</sup>	[A]/[A] <sub>0</sub>	Zeit / h	ln([A]/[A] <sub>0</sub> )
281 246	2,50 · 10 <sup>-2</sup>	1,000	0	0
217 376	7,73 · 10 <sup>-2</sup>	0,773	7,0	-2,58 · 10 <sup>-1</sup>
218 949	7,78 · 10 <sup>-2</sup>	0,778	32,9	-2,50 · 10 <sup>-1</sup>
220 890	7,85 · 10 <sup>-2</sup>	0,785	39,3	-2,42 · 10 <sup>-1</sup>
220 233	7,83 · 10 <sup>-2</sup>	0,783	77,0	-2,45 · 10 <sup>-1</sup>
216 605	7,70 · 10 <sup>-2</sup>	0,770	165,4	-2,61 · 10 <sup>-1</sup>
216 355	7,69 · 10 <sup>-2</sup>	0,769	183,2	-2,62 · 10 <sup>-1</sup>
217 132	7,72 · 10 <sup>-2</sup>	0,772	196,1	-2,59 · 10 <sup>-1</sup>
219 960	7,82 · 10 <sup>-2</sup>	0,782	229,4	-2,46 · 10 <sup>-1</sup>
224 712	7,99 · 10 <sup>-2</sup>	0,799	250,9	-2,24 · 10 <sup>-1</sup>
224 222	7,97 · 10 <sup>-2</sup>	0,797	272,8	-2,27 · 10 <sup>-1</sup>

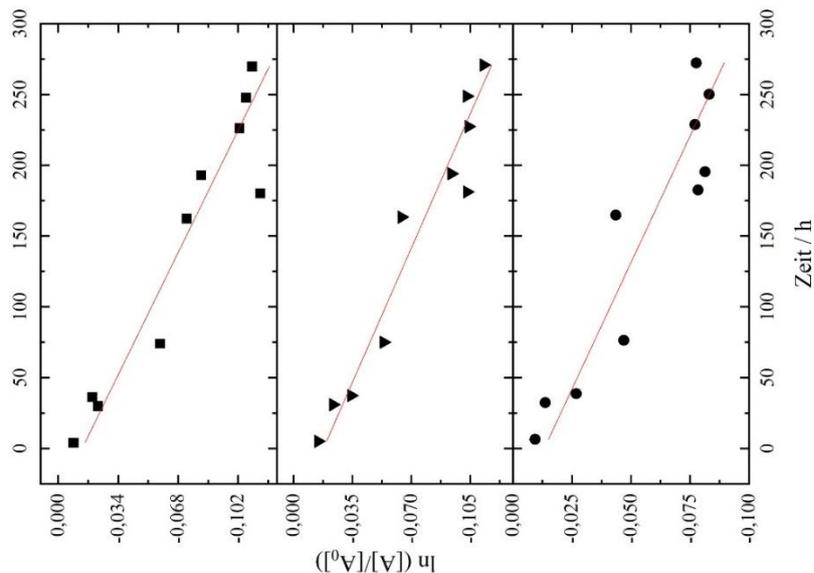


Abbildung IV.6: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Glykolsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur. Molares Verhältnis von Glykolsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

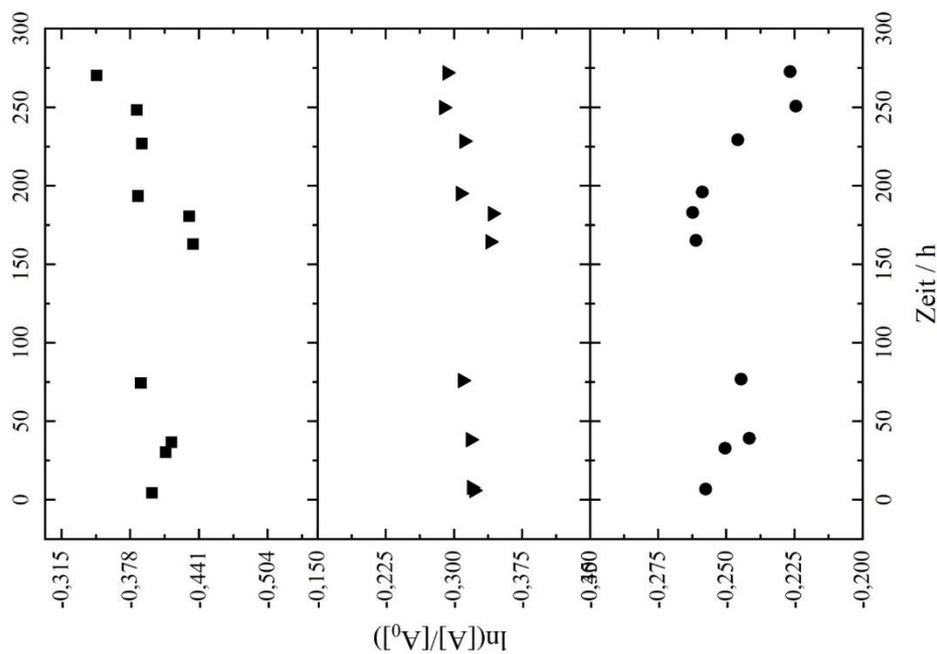


Abbildung IV.7: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Glykolsäure bei der Reaktion mit Chrom, nachdem die Lösungen 3 h lang bei 60 °C erhitzt wurden. Molares Verhältnis von Glykolsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

## Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k – Reaktion 2. Ordnung

### Daten für die Malonsäure

Tabelle IV.25: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Malonsäure 1:2 bei RT.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
9,52·10 <sup>-4</sup>	8,64·10 <sup>-1</sup>	9,52·10 <sup>-1</sup>	186,00
8,97·10 <sup>-4</sup>	7,54·10 <sup>-1</sup>	8,97·10 <sup>-1</sup>	333,79
8,54·10 <sup>-4</sup>	6,67·10 <sup>-1</sup>	8,54·10 <sup>-1</sup>	474,05
8,22·10 <sup>-4</sup>	6,03·10 <sup>-1</sup>	8,22·10 <sup>-1</sup>	594,11
7,51·10 <sup>-4</sup>	4,62·10 <sup>-1</sup>	7,51·10 <sup>-1</sup>	935,66
7,37·10 <sup>-4</sup>	4,34·10 <sup>-1</sup>	7,37·10 <sup>-1</sup>	1 018,69
7,19·10 <sup>-4</sup>	3,98·10 <sup>-1</sup>	7,19·10 <sup>-1</sup>	1 136,81
7,05·10 <sup>-4</sup>	3,70·10 <sup>-1</sup>	7,05·10 <sup>-1</sup>	1 239,76
6,93·10 <sup>-4</sup>	3,46·10 <sup>-1</sup>	6,93·10 <sup>-1</sup>	1 336,48
6,67·10 <sup>-4</sup>	2,95·10 <sup>-1</sup>	6,67·10 <sup>-1</sup>	1 570,40

Tabelle IV.26: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für 1/[A] 1/[A]<sub>0</sub>, und (1/[A])-(1/[A]<sub>0</sub>) für Chrom : Malonsäure 1:1 bei RT.

1/[A]	1/[A] <sub>0</sub>	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
1,15·10 <sup>+3</sup>		151,60
1,30·10 <sup>+3</sup>		303,46
1,43·10 <sup>+3</sup>		430,33
1,53·10 <sup>+3</sup>		527,63
1,89·10 <sup>+3</sup>	1000	890,31
1,95·10 <sup>+3</sup>		951,75
2,06·10 <sup>+3</sup>		1 055,17
2,09·10 <sup>+3</sup>		1 092,37
2,31·10 <sup>+3</sup>		1 312,01

Tabelle IV.27: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Malonsäure 1:4 nach 3 h bei 60 °C.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 2,5·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
7,89·10 <sup>-4</sup>	1,17·10 <sup>-1</sup>	7,89·10 <sup>-1</sup>	2 507,10
7,86·10 <sup>-4</sup>	1,03·10 <sup>-1</sup>	7,86·10 <sup>-1</sup>	2 676,34
7,82·10 <sup>-4</sup>	8,66·10 <sup>-2</sup>	7,82·10 <sup>-1</sup>	2 894,46
7,81·10 <sup>-4</sup>	8,31·10 <sup>-2</sup>	7,81·10 <sup>-1</sup>	2 947,45
7,75·10 <sup>-4</sup>	5,80·10 <sup>-2</sup>	7,75·10 <sup>-1</sup>	3 409,81
7,73·10 <sup>-4</sup>	5,32·10 <sup>-2</sup>	7,73·10 <sup>-1</sup>	3 521,13
7,72·10 <sup>-4</sup>	4,74·10 <sup>-2</sup>	7,72·10 <sup>-1</sup>	3 670,40
7,70·10 <sup>-4</sup>	3,94·10 <sup>-2</sup>	7,70·10 <sup>-1</sup>	3 911,21
7,70·10 <sup>-4</sup>	3,80·10 <sup>-2</sup>	7,70·10 <sup>-1</sup>	3 957,55
7,68·10 <sup>-4</sup>	3,15·10 <sup>-2</sup>	7,68·10 <sup>-1</sup>	4 201,21

Tabelle IV.28: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Malonsäure 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
6,23·10 <sup>-4</sup>	2,05·10 <sup>-1</sup>	6,23·10 <sup>-1</sup>	2 133,71
6,15·10 <sup>-4</sup>	1,90·10 <sup>-1</sup>	6,15·10 <sup>-1</sup>	2 262,28
6,09·10 <sup>-4</sup>	1,78·10 <sup>-1</sup>	6,09·10 <sup>-1</sup>	2 365,67
6,04·10 <sup>-4</sup>	1,68·10 <sup>-1</sup>	6,04·10 <sup>-1</sup>	2 463,60
5,89·10 <sup>-4</sup>	1,38·10 <sup>-1</sup>	5,89·10 <sup>-1</sup>	2 787,79
5,83·10 <sup>-4</sup>	1,26·10 <sup>-1</sup>	5,83·10 <sup>-1</sup>	2 941,58
5,83·10 <sup>-4</sup>	1,26·10 <sup>-1</sup>	5,83·10 <sup>-1</sup>	2 944,90
5,78·10 <sup>-4</sup>	1,16·10 <sup>-1</sup>	5,78·10 <sup>-1</sup>	3 093,68
5,75·10 <sup>-4</sup>	1,09·10 <sup>-1</sup>	5,75·10 <sup>-1</sup>	3 192,02
5,67·10 <sup>-4</sup>	9,38·10 <sup>-2</sup>	5,67·10 <sup>-1</sup>	3 459,01

Tabelle IV.29: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für  $1/[A]$ ,  $1/[A]_0$ , und  $(1/[A]) - (1/[A]_0)$  für Chrom : Malonsäure 1:1 nach 3 h bei 60 °C.

$1/[A]$	$1/[A]_0$	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	
$3,05 \cdot 10^3$		2 046,88
$3,18 \cdot 10^3$		2 177,51
$3,29 \cdot 10^3$		2 288,84
$3,38 \cdot 10^3$		2 382,80
$3,77 \cdot 10^3$	1000	2 769,72
$3,87 \cdot 10^3$		2 867,67
$3,92 \cdot 10^3$		2 918,15
$4,13 \cdot 10^3$		3 132,78
$4,14 \cdot 10^3$		3 138,38
$4,38 \cdot 10^3$		3 381,14

Daten für die Oxalsäure

Tabelle IV.30: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Oxalsäure 1:4 bei RT.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 2,5·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
9,98·10 <sup>-4</sup>	1,00	9,98·10 <sup>-1</sup>	-6,49
9,87·10 <sup>-4</sup>	9,62·10 <sup>-1</sup>	9,87·10 <sup>-1</sup>	34,50
9,64·10 <sup>-4</sup>	8,81·10 <sup>-1</sup>	9,64·10 <sup>-1</sup>	124,94
9,30·10 <sup>-4</sup>	7,58·10 <sup>-1</sup>	9,30·10 <sup>-1</sup>	284,40
8,32·10 <sup>-4</sup>	4,05·10 <sup>-1</sup>	8,32·10 <sup>-1</sup>	1 001,55
8,30·10 <sup>-4</sup>	3,99·10 <sup>-1</sup>	8,30·10 <sup>-1</sup>	1 019,01
8,08·10 <sup>-4</sup>	3,17·10 <sup>-1</sup>	8,08·10 <sup>-1</sup>	1 299,21
7,91·10 <sup>-4</sup>	2,58·10 <sup>-1</sup>	7,91·10 <sup>-1</sup>	1 557,37
7,86·10 <sup>-4</sup>	2,36·10 <sup>-1</sup>	7,86·10 <sup>-1</sup>	1 667,29

Tabelle IV.31: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Oxalsäure 1:2 bei RT.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
9,86·10 <sup>-4</sup>	1,09	9,86·10 <sup>-1</sup>	-232,34
9,54·10 <sup>-4</sup>	1,03	9,54·10 <sup>-1</sup>	-169,11
9,48·10 <sup>-4</sup>	1,02	9,48·10 <sup>-1</sup>	-158,43
8,96·10 <sup>-4</sup>	9,12·10 <sup>-1</sup>	8,96·10 <sup>-1</sup>	-40,64
7,13·10 <sup>-4</sup>	5,45·10 <sup>-1</sup>	7,13·10 <sup>-1</sup>	608,01
7,03·10 <sup>-4</sup>	5,27·10 <sup>-1</sup>	7,03·10 <sup>-1</sup>	657,75
6,62·10 <sup>-4</sup>	4,45·10 <sup>-1</sup>	6,62·10 <sup>-1</sup>	905,15
6,34·10 <sup>-4</sup>	3,89·10 <sup>-1</sup>	6,34·10 <sup>-1</sup>	1 113,26
6,11·10 <sup>-4</sup>	3,43·10 <sup>-1</sup>	6,11·10 <sup>-1</sup>	1 316,44

Tabelle IV.32: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für  $1/[A]$ ,  $1/[A]_0$ , und  $(1/[A]) - (1/[A]_0)$  für Chrom : Oxalsäure 1:1 bei RT.

$1/[A]$	$1/[A]_0$	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	
$9,13 \cdot 10^{+2}$		-86,96
$9,48 \cdot 10^{+2}$		-52,01
$9,95 \cdot 10^{+2}$		-4,97
$1,07 \cdot 10^{+3}$		68,28
$1,13 \cdot 10^{+3}$	1000	129,95
$1,51 \cdot 10^{+3}$		506,21
$1,60 \cdot 10^{+3}$		604,75
$1,80 \cdot 10^{+3}$		804,30
$1,85 \cdot 10^{+3}$		850,22
$2,04 \cdot 10^{+3}$		1 040,41

Tabelle IV.33: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Oxalsäure 1:4 nach 3 h bei 60 °C.

$[B]$	$[A]/[A]_0$	$[B]/[B]_0$	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	$[A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$[B]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	
$7,36 \cdot 10^{-4}$	$5,79 \cdot 10^{-2}$	$7,36 \cdot 10^{-1}$	3 531,71
$7,33 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-2}$	$7,33 \cdot 10^{-1}$	3 768,01
$7,36 \cdot 10^{-4}$	$5,77 \cdot 10^{-2}$	$7,36 \cdot 10^{-1}$	3 536,62
$7,37 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-2}$	$7,37 \cdot 10^{-1}$	3 449,33
$7,34 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-2}$	$7,34 \cdot 10^{-1}$	3 718,05
$7,30 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$7,30 \cdot 10^{-1}$	4 209,59
$7,31 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-2}$	$7,31 \cdot 10^{-1}$	4 089,33
$7,30 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$	$7,30 \cdot 10^{-1}$	4 111,88
$7,32 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-1}$	3 889,29
$7,29 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-2}$	$7,29 \cdot 10^{-1}$	4 397,01

Tabelle IV.34: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Oxalsäure 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
4,86·10 <sup>-4</sup>	9,28·10 <sup>-2</sup>	4,86·10 <sup>-1</sup>	3 764,84
4,77·10 <sup>-4</sup>	7,35·10 <sup>-2</sup>	4,77·10 <sup>-1</sup>	4 249,04
4,63·10 <sup>-4</sup>	4,54·10 <sup>-2</sup>	4,63·10 <sup>-1</sup>	5 274,38
4,60·10 <sup>-4</sup>	4,03·10 <sup>-2</sup>	4,60·10 <sup>-1</sup>	5 532,41
4,59·10 <sup>-4</sup>	3,89·10 <sup>-2</sup>	4,59·10 <sup>-1</sup>	5 614,21
4,54·10 <sup>-4</sup>	2,79·10 <sup>-2</sup>	4,54·10 <sup>-1</sup>	6 341,58
4,56·10 <sup>-4</sup>	3,17·10 <sup>-2</sup>	4,56·10 <sup>-1</sup>	6 056,83
4,53·10 <sup>-4</sup>	2,64·10 <sup>-2</sup>	4,53·10 <sup>-1</sup>	6 463,67
4,55·10 <sup>-4</sup>	2,95·10 <sup>-2</sup>	4,55·10 <sup>-1</sup>	6 219,58
4,54·10 <sup>-4</sup>	2,78·10 <sup>-2</sup>	4,54·10 <sup>-1</sup>	6 346,05

Tabelle IV.35: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für 1/[A] 1/[A]<sub>0</sub>, und (1/[A])-(1/[A]<sub>0</sub>) für Chrom : Oxalsäure 1:1 nach 3 h bei 60 °C.

1/[A]	1/[A] <sub>0</sub>	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
5,99·10 <sup>+3</sup>		4 990,95
7,84·10 <sup>+3</sup>		6 835,44
9,16·10 <sup>+3</sup>		8 155,73
1,45·10 <sup>+4</sup>		13 520,63
1,79·10 <sup>+4</sup>		16 874,98
3,68·10 <sup>+4</sup>	1000	35 803,90
3,43·10 <sup>+4</sup>		33 312,38
2,86·10 <sup>+4</sup>		27 580,77
2,73·10 <sup>+4</sup>		26 303,01
4,09·10 <sup>+4</sup>		39 873,19

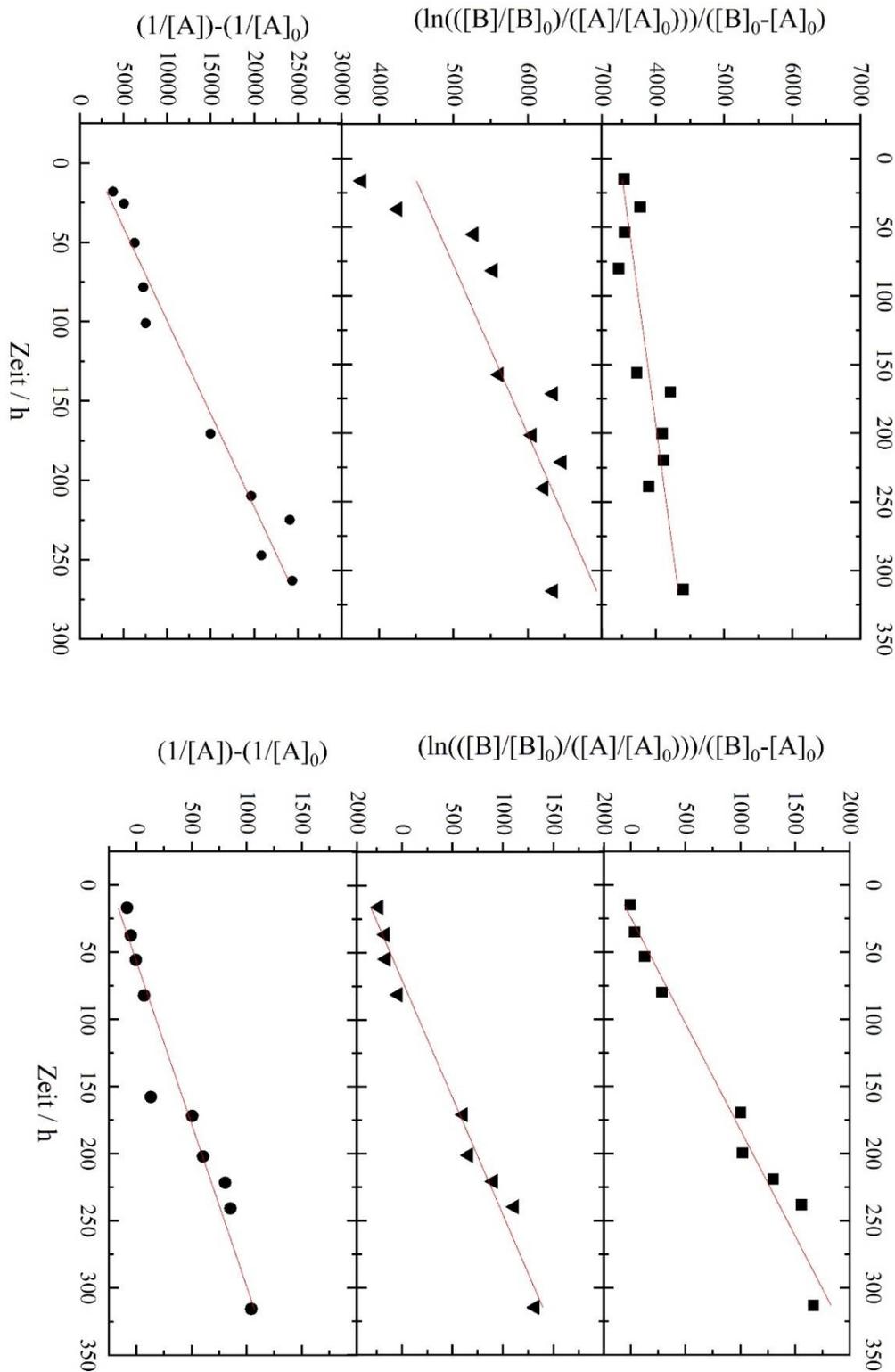


Abbildung IV.8: Darstellung von  $(\ln([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  und  $(1/[A]) - (1/[A]_0)$  gegen die Zeit für Oxalsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (unten) und nach Erwärmen für 3h bei 60 °C (oben). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

Daten für die ÄpfelsäureTabelle IV.36: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:4 bei RT.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 2,5·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
9,04·10 <sup>-4</sup>	8,23·10 <sup>-1</sup>	9,04·10 <sup>-1</sup>	120,67
8,92·10 <sup>-4</sup>	7,70·10 <sup>-1</sup>	8,92·10 <sup>-1</sup>	189,53
8,83·10 <sup>-4</sup>	7,28·10 <sup>-1</sup>	8,83·10 <sup>-1</sup>	246,61
8,82·10 <sup>-4</sup>	7,24·10 <sup>-1</sup>	8,82·10 <sup>-1</sup>	252,41
8,62·10 <sup>-4</sup>	6,36·10 <sup>-1</sup>	8,62·10 <sup>-1</sup>	389,66
8,56·10 <sup>-4</sup>	6,08·10 <sup>-1</sup>	8,56·10 <sup>-1</sup>	438,37
8,52·10 <sup>-4</sup>	5,89·10 <sup>-1</sup>	8,52·10 <sup>-1</sup>	472,26
8,46·10 <sup>-4</sup>	5,65·10 <sup>-1</sup>	8,46·10 <sup>-1</sup>	518,64
8,37·10 <sup>-4</sup>	5,24·10 <sup>-1</sup>	8,37·10 <sup>-1</sup>	600,15
8,29·10 <sup>-4</sup>	4,87·10 <sup>-1</sup>	8,29·10 <sup>-1</sup>	681,70

Tabelle IV.37: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:2 bei RT.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
8,14·10 <sup>-4</sup>	1,00	8,14·10 <sup>-1</sup>	-331,51
7,88·10 <sup>-4</sup>	9,34·10 <sup>-1</sup>	7,88·10 <sup>-1</sup>	-268,89
7,67·10 <sup>-4</sup>	8,77·10 <sup>-1</sup>	7,67·10 <sup>-1</sup>	-212,95
7,63·10 <sup>-4</sup>	8,67·10 <sup>-1</sup>	7,63·10 <sup>-1</sup>	-201,65
7,27·10 <sup>-4</sup>	7,71·10 <sup>-1</sup>	7,27·10 <sup>-1</sup>	-91,90
7,21·10 <sup>-4</sup>	7,54·10 <sup>-1</sup>	7,21·10 <sup>-1</sup>	-70,52
7,07·10 <sup>-4</sup>	7,17·10 <sup>-1</sup>	7,07·10 <sup>-1</sup>	-21,00
7,01·10 <sup>-4</sup>	7,01·10 <sup>-1</sup>	7,01·10 <sup>-1</sup>	1,54
6,92·10 <sup>-4</sup>	6,75·10 <sup>-1</sup>	6,92·10 <sup>-1</sup>	38,62
6,78·10 <sup>-4</sup>	6,38·10 <sup>-1</sup>	6,78·10 <sup>-1</sup>	96,40

Tabelle IV.38: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $1/[A]$   $1/[A]_0$ , und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:1 bei RT.

$1/[A]$	$1/[A]_0$	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	
$1,38 \cdot 10^{+4}$	1000	$1,28 \cdot 10^{+4}$
$1,44 \cdot 10^{+4}$		$1,34 \cdot 10^{+4}$
$1,51 \cdot 10^{+4}$		$1,41 \cdot 10^{+4}$
$1,54 \cdot 10^{+4}$		$1,44 \cdot 10^{+4}$
$1,71 \cdot 10^{+4}$		$1,61 \cdot 10^{+4}$
$1,72 \cdot 10^{+4}$		$1,62 \cdot 10^{+4}$
$1,78 \cdot 10^{+4}$		$1,68 \cdot 10^{+4}$
$1,83 \cdot 10^{+4}$		$1,73 \cdot 10^{+4}$
$1,85 \cdot 10^{+4}$		$1,75 \cdot 10^{+4}$
$1,93 \cdot 10^{+4}$		$1,83 \cdot 10^{+4}$

Tabelle IV.39: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:4 nach 3 h bei 60 °C.

$[B]$	$[A]/[A]_0$	$[B]/[B]_0$	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	$[A]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$[B]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	
$8,21 \cdot 10^{-4}$	$4,52 \cdot 10^{-1}$	$8,21 \cdot 10^{-1}$	764,47
$8,13 \cdot 10^{-4}$	$4,14 \cdot 10^{-1}$	$8,13 \cdot 10^{-1}$	863,91
$8,08 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-1}$	$8,08 \cdot 10^{-1}$	917,71
$8,07 \cdot 10^{-4}$	$3,88 \cdot 10^{-1}$	$8,07 \cdot 10^{-1}$	938,32
$8,02 \cdot 10^{-4}$	$3,67 \cdot 10^{-1}$	$8,02 \cdot 10^{-1}$	1 001,53
$8,00 \cdot 10^{-4}$	$3,59 \cdot 10^{-1}$	$8,00 \cdot 10^{-1}$	1 028,63
$7,97 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^{-1}$	$7,97 \cdot 10^{-1}$	1 081,47
$7,93 \cdot 10^{-4}$	$3,28 \cdot 10^{-1}$	$7,93 \cdot 10^{-1}$	1 133,97
$7,91 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-1}$	$7,91 \cdot 10^{-1}$	1 168,68
$7,90 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-1}$	$7,90 \cdot 10^{-1}$	1 179,86

Tabelle IV.40: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
6,58·10 <sup>-4</sup>	5,83·10 <sup>-1</sup>	6,58·10 <sup>-1</sup>	190,11
6,52·10 <sup>-4</sup>	5,68·10 <sup>-1</sup>	6,52·10 <sup>-1</sup>	217,82
6,42·10 <sup>-4</sup>	5,42·10 <sup>-1</sup>	6,42·10 <sup>-1</sup>	268,34
6,40·10 <sup>-4</sup>	5,37·10 <sup>-1</sup>	6,40·10 <sup>-1</sup>	278,35
6,33·10 <sup>-4</sup>	5,18·10 <sup>-1</sup>	6,33·10 <sup>-1</sup>	319,40
6,25·10 <sup>-4</sup>	4,97·10 <sup>-1</sup>	6,25·10 <sup>-1</sup>	363,84
6,23·10 <sup>-4</sup>	4,90·10 <sup>-1</sup>	6,23·10 <sup>-1</sup>	381,20
6,17·10 <sup>-4</sup>	4,75·10 <sup>-1</sup>	6,17·10 <sup>-1</sup>	416,49
6,16·10 <sup>-4</sup>	4,72·10 <sup>-1</sup>	6,16·10 <sup>-1</sup>	422,55
6,14·10 <sup>-4</sup>	4,68·10 <sup>-1</sup>	6,14·10 <sup>-1</sup>	433,24

Tabelle IV.41: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für 1/[A] 1/[A]<sub>0</sub>, und (1/[A])-(1/[A]<sub>0</sub>) für Chrom : Äpfelsäure 1:1 nach 3 h bei 60 °C.

1/[A]	1/[A] <sub>0</sub>	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
2,08·10 <sup>+4</sup>		1,98·10 <sup>+4</sup>
2,14·10 <sup>+4</sup>		2,04·10 <sup>+4</sup>
2,16·10 <sup>+4</sup>		2,06·10 <sup>+4</sup>
2,17·10 <sup>+4</sup>		2,07·10 <sup>+4</sup>
2,25·10 <sup>+4</sup>		2,15·10 <sup>+4</sup>
2,25·10 <sup>+4</sup>	1000	2,15·10 <sup>+4</sup>
2,30·10 <sup>+4</sup>		2,20·10 <sup>+4</sup>
2,34·10 <sup>+4</sup>		2,24·10 <sup>+4</sup>
2,31·10 <sup>+4</sup>		2,21·10 <sup>+4</sup>
2,31·10 <sup>+4</sup>		2,21·10 <sup>+4</sup>

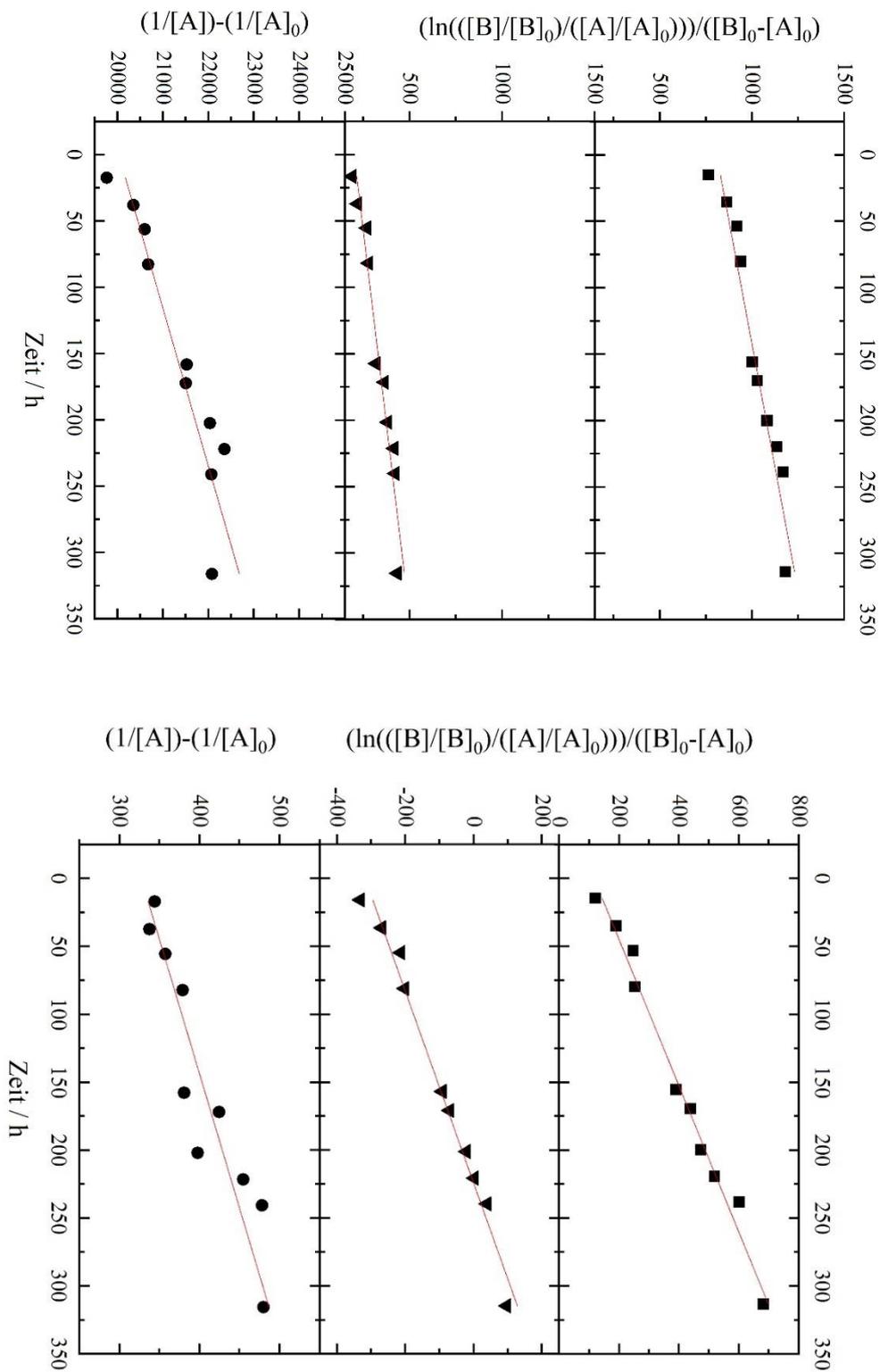


Abbildung IV.9: Darstellung von  $\ln([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0)/([B]_0 - [A]_0)$  und  $(1/[A]) - (1/[A]_0)$  gegen die Zeit für Äpfelsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (unten) und nach Erwärmen für 3h bei 60 °C (oben). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

Daten für die GlycolsäureTabelle IV.42: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:4 bei RT.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 2,5·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
1,13·10 <sup>-3</sup>	1,41	1,07	-409,51
1,07·10 <sup>-3</sup>	1,22	1,08	-186,96
1,08·10 <sup>-3</sup>	1,25	1,12	-158,04
1,12·10 <sup>-3</sup>	1,37	1,07	-368,28
1,07·10 <sup>-3</sup>	1,22	1,10	-158,24
1,10·10 <sup>-3</sup>	1,31	1,05	-326,07
1,05·10 <sup>-3</sup>	1,16	1,08	-103,09
1,08·10 <sup>-3</sup>	1,25	1,10	-191,54
1,10·10 <sup>-3</sup>	1,30	1,03	-339,42
1,03·10 <sup>-3</sup>	1,11	1,03	-102,34

Tabelle IV.43: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:2 bei RT.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
1,05·10 <sup>-3</sup>	9,46	1,05	-6 478,38
1,03·10 <sup>-3</sup>	9,29	1,03	-6 461,11
9,57·10 <sup>-4</sup>	8,28	9,57·10 <sup>-1</sup>	-6 344,50
9,79·10 <sup>-4</sup>	8,57	9,79·10 <sup>-1</sup>	-6 380,13
9,78·10 <sup>-4</sup>	8,55	9,78·10 <sup>-1</sup>	-6 378,18
9,50·10 <sup>-4</sup>	8,18	9,50·10 <sup>-1</sup>	-6 332,19
8,99·10 <sup>-4</sup>	7,49	8,99·10 <sup>-1</sup>	-6 236,64
9,07·10 <sup>-4</sup>	7,60	9,07·10 <sup>-1</sup>	-6 253,44
8,99·10 <sup>-4</sup>	7,50	8,99·10 <sup>-1</sup>	-6 238,30
8,90·10 <sup>-4</sup>	7,38	8,90·10 <sup>-1</sup>	-6 219,93

Tabelle IV.44: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $1/[A]$   $1/[A]_0$ , und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:1 bei RT.

$1/[A]$	$1/[A]_0$	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	$[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	
$7,42 \cdot 10^{+2}$		741,58
$7,76 \cdot 10^{+2}$		776,29
$7,90 \cdot 10^{+2}$		790,10
$7,87 \cdot 10^{+2}$		787,25
$8,28 \cdot 10^{+2}$	1000	828,32
$8,42 \cdot 10^{+2}$		842,19
$8,67 \cdot 10^{+2}$		867,11
$8,99 \cdot 10^{+2}$		898,79
$8,88 \cdot 10^{+2}$		888,27
$9,45 \cdot 10^{+2}$		945,12

Tabelle IV.45: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right)/([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:4 nach 3h bei 60 °C.

$[B]$	$[A]/[A]_0$	$[B]/[B]_0$	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	$[A]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$[B]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	
$8,80 \cdot 10^{-4}$	$6,39 \cdot 10^{-1}$	$8,80 \cdot 10^{-1}$	477,64
$9,08 \cdot 10^{-4}$	$7,23 \cdot 10^{-1}$	$9,08 \cdot 10^{-1}$	338,80
$8,92 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-1}$	$8,92 \cdot 10^{-1}$	415,14
$8,92 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-1}$	$8,92 \cdot 10^{-1}$	415,24
$8,63 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-1}$	$8,63 \cdot 10^{-1}$	572,16
$9,30 \cdot 10^{-4}$	$7,89 \cdot 10^{-1}$	$9,30 \cdot 10^{-1}$	243,70
$8,79 \cdot 10^{-4}$	$6,36 \cdot 10^{-1}$	$8,79 \cdot 10^{-1}$	483,60
$9,01 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-1}$	$9,01 \cdot 10^{-1}$	368,78
$8,94 \cdot 10^{-4}$	$6,81 \cdot 10^{-1}$	$8,94 \cdot 10^{-1}$	405,33
$9,01 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-1}$	$9,01 \cdot 10^{-1}$	369,68

Tabelle IV.46: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und  $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:2 nach 3 h bei 60 °C.

[B]	[A]/[A] <sub>0</sub>	[B]/[B] <sub>0</sub>	$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) / ([B]_0 - [A]_0)$
	[A] <sub>0</sub> = 5,0·10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
8,19·10 <sup>-4</sup>	6,42	8,19·10 <sup>-1</sup>	-6 057,39
7,21·10 <sup>-4</sup>	5,11	7,21·10 <sup>-1</sup>	-5 759,47
7,62·10 <sup>-4</sup>	5,66	7,62·10 <sup>-1</sup>	-5 897,74
7,28·10 <sup>-4</sup>	5,21	7,28·10 <sup>-1</sup>	-5 785,33
7,59·10 <sup>-4</sup>	5,61	7,59·10 <sup>-1</sup>	-5 886,46
7,90·10 <sup>-4</sup>	6,04	7,90·10 <sup>-1</sup>	-5 980,47
8,18·10 <sup>-4</sup>	6,41	8,18·10 <sup>-1</sup>	-6 055,15
8,28·10 <sup>-4</sup>	6,54	8,28·10 <sup>-1</sup>	-6 079,75
7,99·10 <sup>-4</sup>	6,15	7,99·10 <sup>-1</sup>	-6 003,83
8,32·10 <sup>-4</sup>	6,59	8,32·10 <sup>-1</sup>	-6 089,07

Tabelle IV.47: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für 1/[A] 1/[A]<sub>0</sub>, und (1/[A])-(1/[A]<sub>0</sub>) für Chrom : Glycolsäure 1:1 nach 3 h bei 60 °C.

1/[A]	1/[A] <sub>0</sub>	$\left(\frac{1}{[A]}\right) - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	[A] <sub>0</sub> = 1,0·10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	
1,84·10 <sup>+3</sup>		2 081,59
2,08·10 <sup>+3</sup>		2 135,04
2,14·10 <sup>+3</sup>		2 159,46
2,16·10 <sup>+3</sup>		2 039,59
2,04·10 <sup>+3</sup>	1000	2 015,13
2,02·10 <sup>+3</sup>		2 036,80
1,71·10 <sup>+3</sup>		2 065,23
2,07·10 <sup>+3</sup>		2 208,83
2,21·10 <sup>+3</sup>		2 081,59

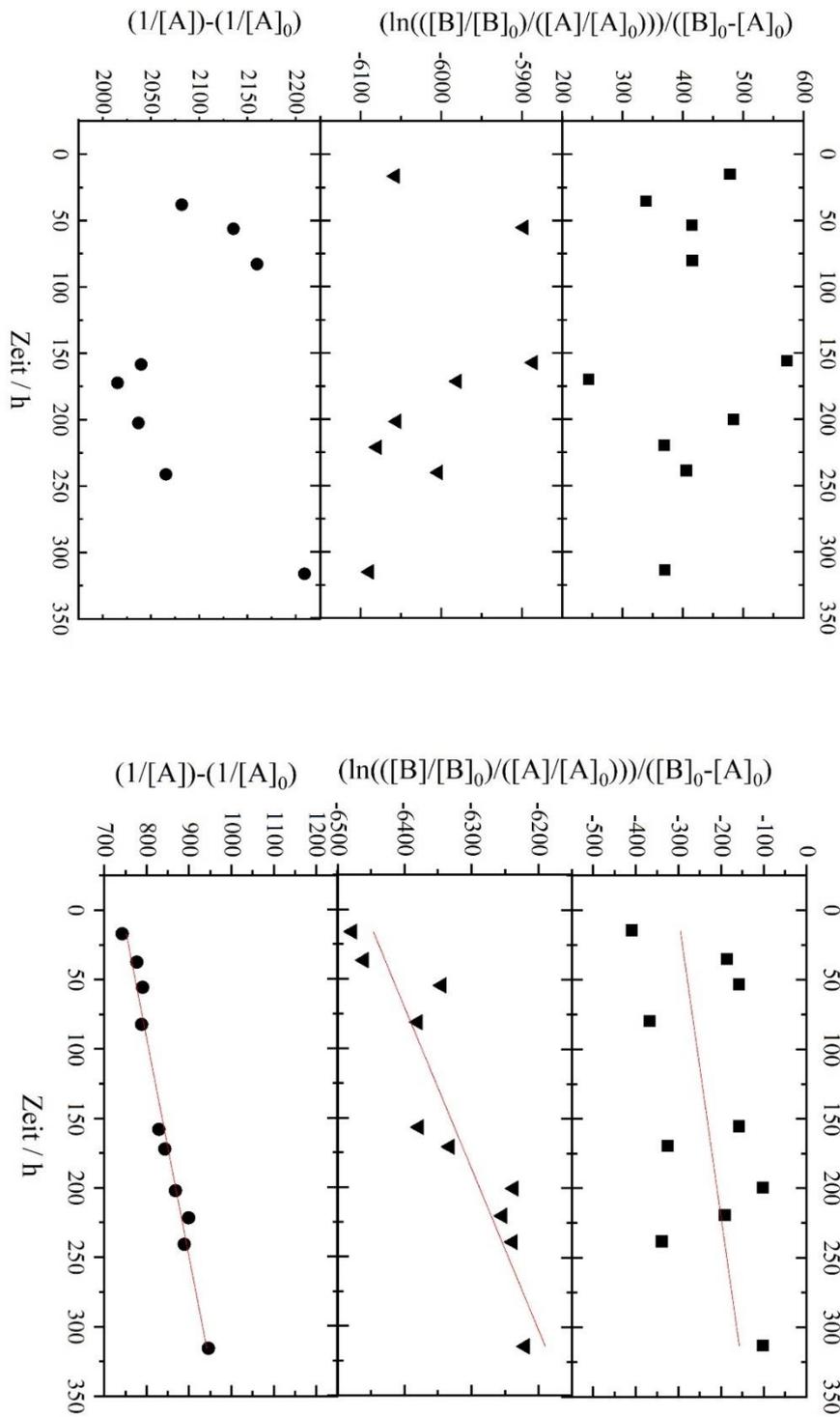


Abbildung IV.10: Darstellung von  $\ln([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0)/([B]_0-[A]_0)$  und  $(1/[A]) - (1/[A]_0)$  gegen die Zeit für Glykolsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (unten) und nach Erwärmen für 3h bei 60 °C (oben). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.

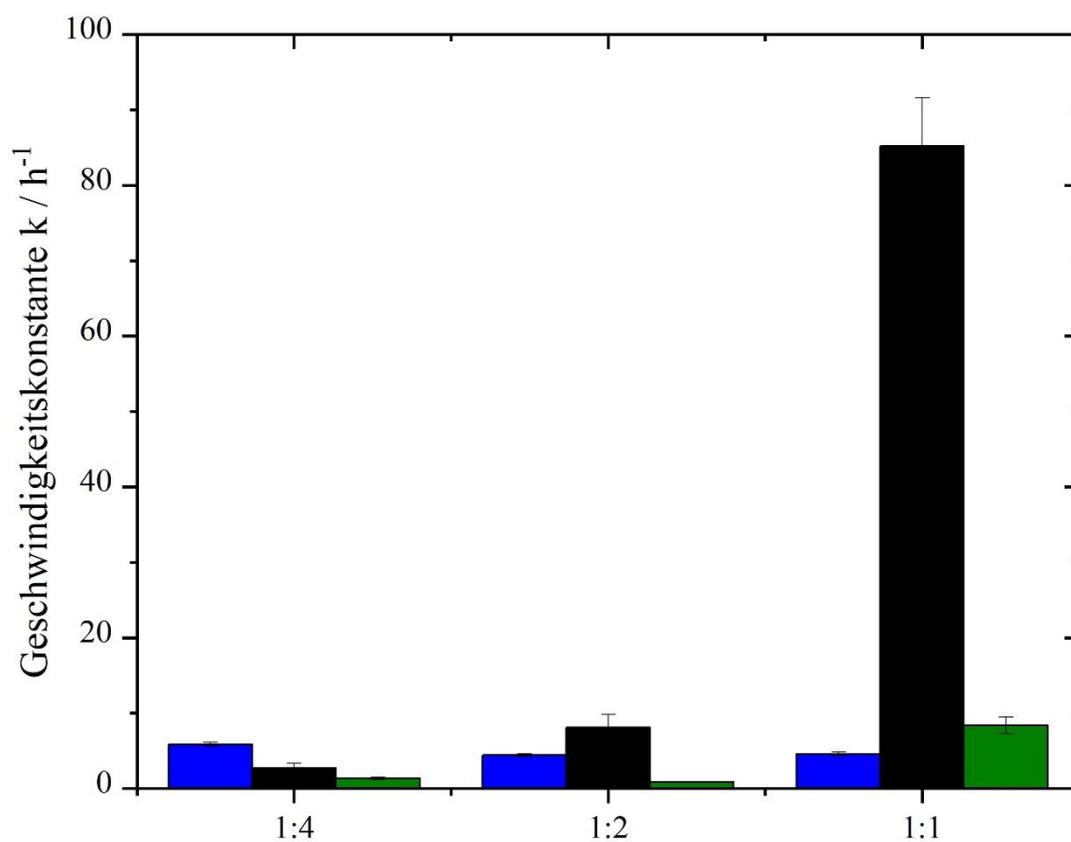


Abbildung IV.11: Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung zwischen Chrom und verschiedener Carbonsäuren (blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, grün: Äpfelsäure) in Abhängigkeit von deren molarem Anteil nach Erwärmen für 3 h bei 60 °C nach Reaktion 2. Ordnung.

## V. Weitere Untersuchungen der Quarze

### Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die verchromten Quarzkristalle wurden mittels REM und EDS untersucht (Abb. V.1). Die REM-Aufnahmen zeigen für alle Elektrolyte gleichmäßige Schichten mit einer feinen Kornstruktur. Die Schicht aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten zeigt eine deutlich sichtbare Pore (Abb. V.1a), die vermutlich durch eine Wasserstoffblase verursacht wurde [139]. Die Schicht zeigt auch Risse, wahrscheinlich verursacht durch Eigenspannungen, die typischerweise bei höheren Schichtdicken auftreten. Die Schichten aus dem Äpfelsäure- (Abb. V.1b) und Glykolsäure-Elektrolyten (Abb. V.1c) zeigen keine solche Risse, da die Schichtdicke zu dünn ist, um nennenswerte Eigenspannungen aufzubauen. Die Schicht aus dem Oxalsäure-Elektrolyten (Abb. V.1d) zeigt ebenfalls keine signifikanten Risse. Die Oberfläche ist im Vergleich zu den aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten abgeschiedenen Schichten (Abb. V.1a) stärker strukturiert, während die erzielte Schichtdicke ähnlich ist.

Die Ergebnisse der EDS-Messungen sind in Tabelle V.1 aufgeführt. Aus dem Nickelsignal lässt sich schließen, dass sich die Chromschichten in ihrer Dicke unterscheiden. Der Elektronenstrahl durchdringt die Beschichtung senkrecht, was zu einem stärkeren Ni-Signal und damit zu einem höheren quantifizierten Ni-Gehalt für dünnere Schichten führt. Die in Tabelle V.1 aufgeführten Werte für das Ni-Signal bestätigen die Diskussion in Kapitel 4.2 bezüglich der Hull-Zellen- und EQCM-Experimente.

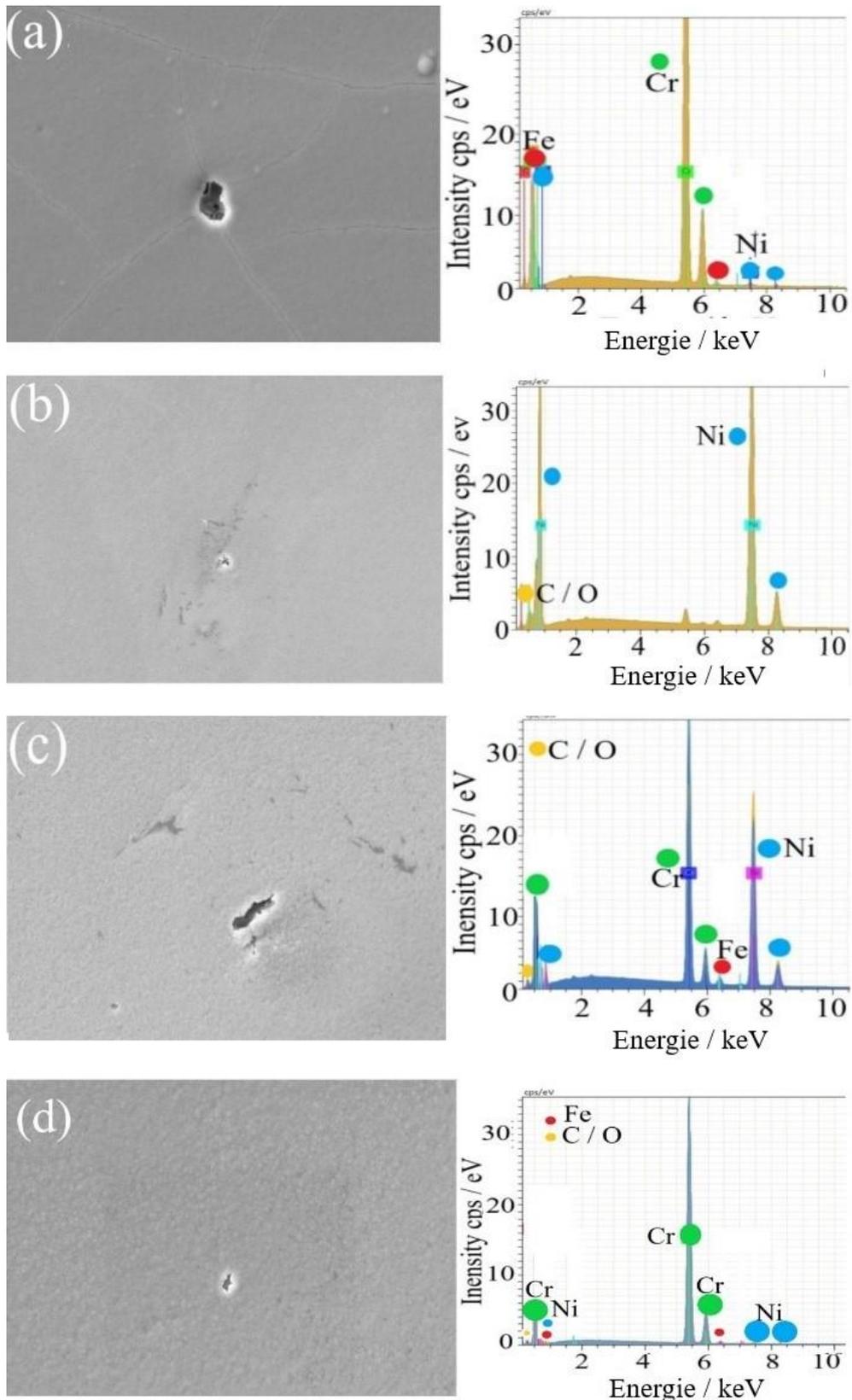


Abbildung V.1: REM-Bilder (links) und EDS-Spektren (rechts) der Abscheidungen auf nickelbeschichteten Quarzkristallen (EQCM bei 20 A dm<sup>-2</sup> für 5 min) von Elektrolyten, die (a) Malonsäure, (b) Äpfelsäure, (c) Glykolsäure und (d) Oxalsäure enthalten.

Nach der EDS-Analyse der Schichtzusammensetzung (Tabelle V.1), kann der höchste Chromgehalt durch Abscheidung aus dem Malon- und Oxalsäure-Elektrolyten erreicht werden. Bei diesem Elektrolyten ist der relative Gehalt an Verunreinigungen am geringsten, während Abscheidungen aus dem Äpfelsäure-haltigen Elektrolyten erheblich größere Mengen an O und C enthalten. Die C- und O-Verunreinigungen sind auf den Einbau von organischen Verbindungen aus dem Elektrolyten und möglicherweise auf die anschließende Reinigung der Schichten mit Ethanol zurückzuführen. Der Fe-Gehalt stammt höchstwahrscheinlich aus den für die Herstellung der Elektrolyte verwendeten Ni- und Cr-Salzen.

Tabelle V.1: Zusammensetzung der Chromschichten auf nickelbeschichteten Quarzkristallen, die mit Elektrolyten abgeschieden wurden, die verschiedene Carbonsäuren enthalten. Während sich die Werte für Cr, O, C und Fe auf den Gehalt der Chromschicht beziehen, stammt das Ni-Signal von der Unterschicht und ist ein indirekter Hinweis auf die Schichtdicke. Alle Werte sind in wt% angegeben.

<b>Elektrolyte</b>	<b>Cr</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>Malonsäure</b>	95,4	1,2	2,6	0,8	0,9
<b>Oxalsäure</b>	93,8	-	5,0	1,2	0,8
<b>Äpfelsäure</b>	28,2	28,1	43,6	-	94,4
<b>Glykolsäure</b>	82,1	8,3	6,4	3,2	50,6

Zusätzlich wurden die Schichtdicken des Chroms auf den vernickelten Quarzkristallen mittels XRF bestimmt. Es wurden Schichtdicken von  $(1,5 \pm 0,2) \mu\text{m}$ ,  $(1,9 \pm 0,1) \mu\text{m}$ ,  $(0,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$  und  $(0,02 \pm 0,01) \mu\text{m}$  für den Malon-, Oxal-, Glykol- und Äpfelsäure haltigen Elektrolyten gefunden, was mit der obigen Diskussion übereinstimmt.

## XRD-Untersuchungen

Aus den XRD-DIFFRAKTOGRAMMEN der Chromschicht, die aus den Malon- und Oxalsäurehaltigen Elektrolyten abgeschieden wurde, kann anhand des Beugungsmusters auf die kristalline Phase der Schicht geschlossen werden (Abb. V.2). Da die Dicke der aus den Glykol- oder Äpfelsäurehaltigen Elektrolyten hergestellten Schichten zu gering war ( $< 1 \mu\text{m}$ ), wurden diese Schichten nicht für die Phasenanalyse berücksichtigt. Die Markierungen geben die Beugungswinkel und Gitterebenen der kristallographischen Phasen Cr, Ni und Au an.

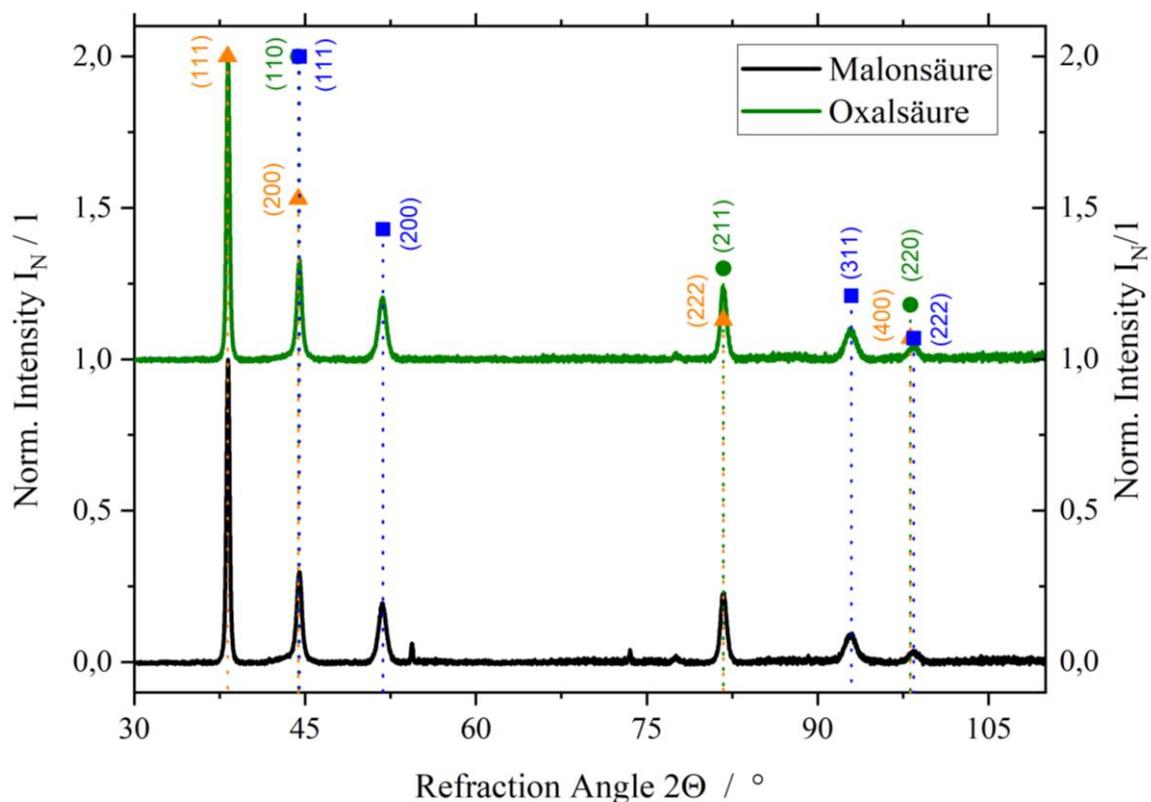


Abbildung V.2: Röntgenbeugungsmuster für Chromschichten aus dem Oxalsäure- (-) und Malonsäurehaltigen (-) Elektrolyten mit einem Cr-Gehalt von 93,8 wt% und 95,4 wt%. Die Markierungen zeigen die Beugungswinkel und kristallographischen Ebenen der Phasen Cr (●), Ni (■) und Au (▲).

In beiden Fällen zeigen die Diffraktogramme scharfe Reflexe mit hoher Intensität, was darauf schließen lässt, dass die abgeschiedenen Schichten eine hohe Kristallinität aufweisen, da amorphe Phasen zu deutlich breiteren Peaks führen würden. Die (110), (211) und (220) Beugungspeaks des Chroms konnten identifiziert werden. Leider interferieren sie mit den (200), (222)

und (220) Beugungspeaks von Au und den (111) und (222) Beugungspeaks von Ni. Daher konnte die Korngröße nicht bestimmt werden. In einem der Diffraktogramme (Abb. V.2, unten) konnten zwei Peaks nicht identifiziert werden. Diese Peaks treten nur hier auf, weshalb die Annahme getroffen wurde, dass sie von der Probenhalterung stammen.

## VI. Abscheidungsergebnisse – Elektrolyte mit Glykolsäure und Äpfelsäure

### Ergebnisse der Hullzellen-Versuche

Im Folgenden sind die aus Kapitel 4.2.2 beschriebenen Bleche der Hullzellen Versuche abgebildet. Einzig die Bleche mit der hohen Carbonsäure-Konzentration zeigen helle Abscheidungen. Auch hier gibt es zwischen den Blechen deutliche Unterschiede. Die einzigen Schichtdicken, die die Erwartungen ( $> 1\mu\text{m}$ ) erfüllen, konnten mit dem Einsatz von Malonsäure bzw. Oxalsäure erhalten werden (Abbildung VI.1 und VI.2).

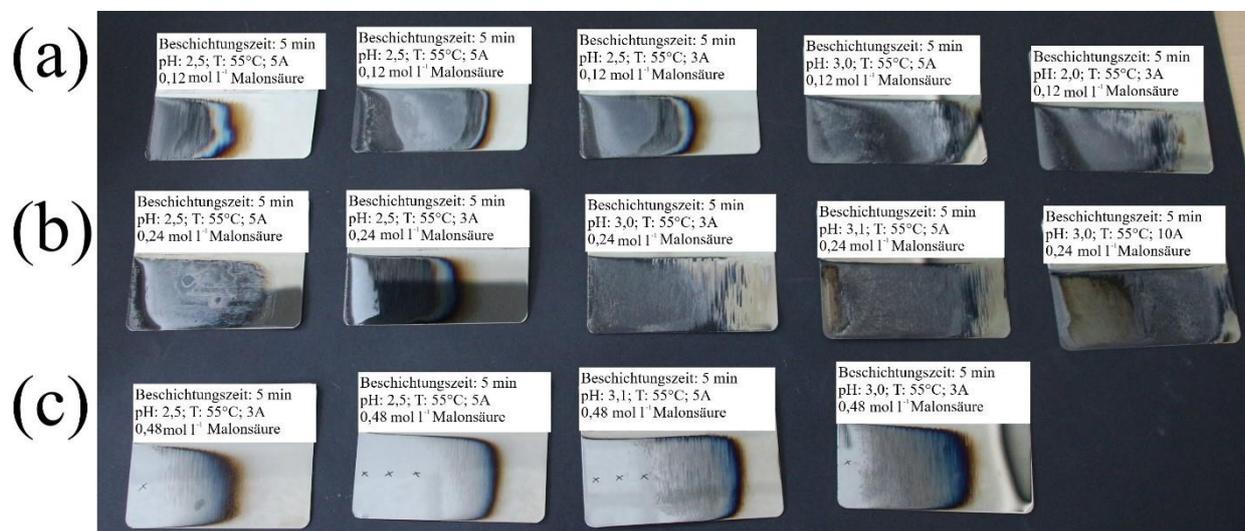


Abbildung VI.1: Mit dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten beschichteten Hullzellenbleche. Unterschiedliche Konzentrationen an Carbonsäure (a)  $0,12\text{ mol l}^{-1}$ ; (b)  $0,24\text{ mol l}^{-1}$  und (c)  $0,48\text{ mol l}^{-1}$  wurden bei pH Wert 2 und 3 und bei unterschiedlichen Zellstrom (3 und 5A) hinsichtlich ihres Einflusses auf die Chrom-Abscheidung untersucht.

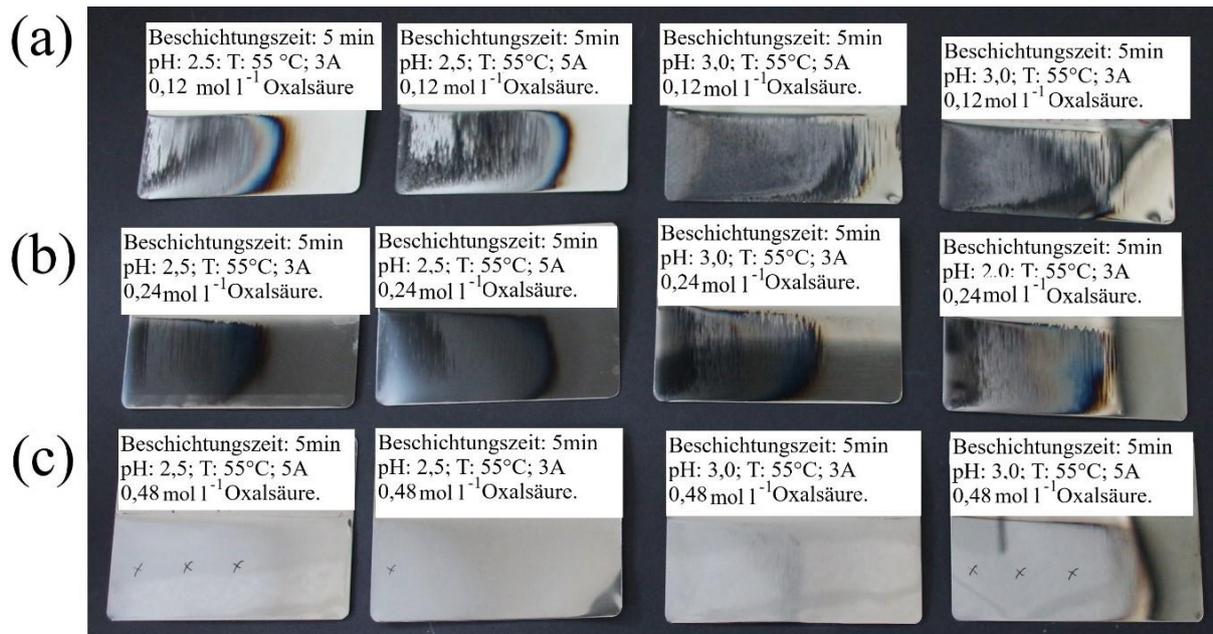


Abbildung VI.2: Mit dem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten beschichteten Hullzellenbleche. Unterschiedliche Konzentrationen an Carbonsäure (a) 0,12 mol l<sup>-1</sup>; (b) 0,24 mol l<sup>-1</sup> und (c) 0,48 mol l<sup>-1</sup> wurden bei pH Wert 2 und 3 und bei unterschiedlichen Zellstrom (3 und 5A) hinsichtlich ihres Einflusses auf die Chrom-Abscheidung untersucht.

Die Versuche mit den Äpfelsäure- bzw. Glykolsäure-Elektrolyten führten in keiner der Kombinationen zu Abscheidungen die die Erwartungen, die an ein Hartchromelektrolyten gerichtet werden, erfüllen.



Abbildung VI.3: Mit dem Äpfelsäure-haltigen Elektrolyten beschichteten Hullzellenbleche. Unterschiedliche Konzentrationen an Carbonsäure (a) 0,12 mol l<sup>-1</sup>; (b) 0,24 mol l<sup>-1</sup> und (c) 0,48 mol l<sup>-1</sup> wurden bei pH Wert 2 und 3 und bei unterschiedlichen Zellstrom (3 und 5A) hinsichtlich ihres Einflusses auf die Chrom-Abscheidung untersucht.

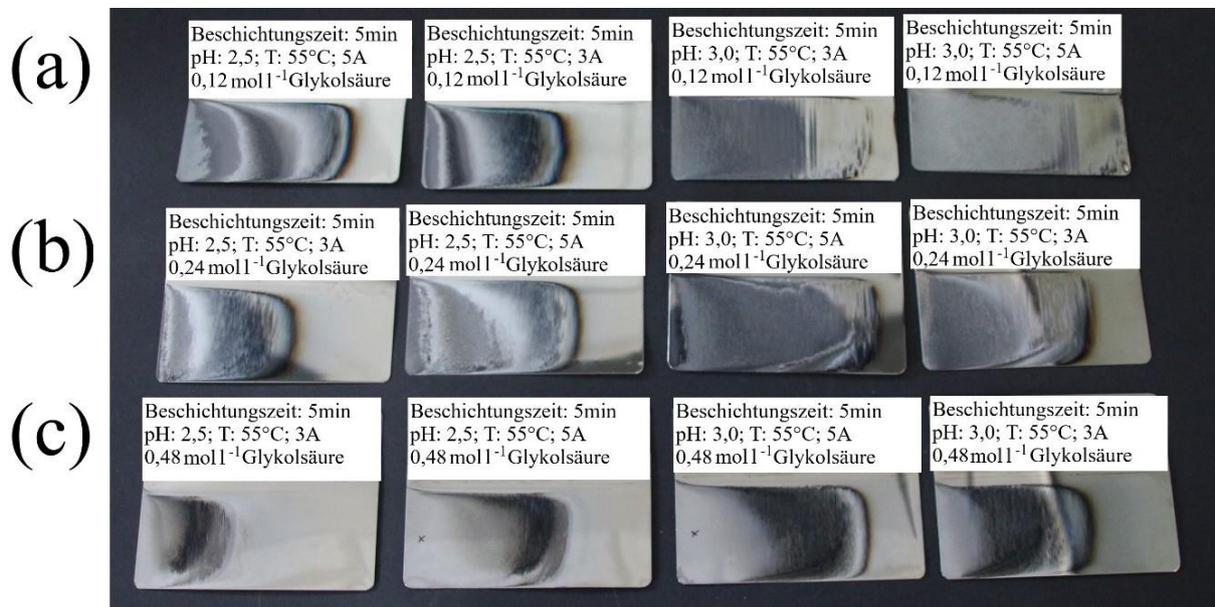


Abbildung VI.4: Mit dem Glykolsäure-haltigen Elektrolyten beschichteten Hullzellenbleche. Unterschiedliche Konzentrationen an Carbonsäure (a) 0,12 mol l<sup>-1</sup>; (b) 0,24 mol l<sup>-1</sup> und (c) 0,48 mol l<sup>-1</sup> wurden bei pH Wert 2 und 3 und bei unterschiedlichen Zellstrom (3 und 5A) hinsichtlich ihres Einflusses auf die Chrom-Abscheidung untersucht.

## Abscheidungen auf den Stahlstangen

Die Elektrolyte mit der hohen Carbonsäure-Konzentration, wurden ebenfalls praktisch überprüft. Es zeigte sich, dass auch mit dem Äpfelsäure- bzw. Glykolsäure-haltigen Elektrolyten Schichtdicken  $> 1 \mu\text{m}$  abgeschieden werden können (Tabelle VI.1). Jedoch konnten auch durch längere Beschichtungszeiten die Erfolge aus dem Malonsäure / Oxalsäure-Elektrolyten nicht erreicht werden. Die Abscheidungen aus dem Glykolsäure-haltigen Elektrolyten zeigten zusätzlich bräunliche Verfärbungen, was einer Verwendung ebenfalls im Wege steht (Abb. VI.5, rechts). Zusätzlich wurde die Erkenntnis erlangt, dass die Verteilung der Schichtdicke über die Stangen bei Verwendung der Glykolsäure starken Schwankungen unterliegt. Dies ist ebenfalls für eine industrielle Anwendung ein Ausscheidkriterium.

Tabelle VI.1: Gemessene Schichtdicken auf den Stahlstangen. Beschichtet bei  $17 \text{ A dm}^{-2}$ .

	Stange	Expositionszeit min	oben d / $\mu\text{m}$	mitte d / $\mu\text{m}$	unten d / $\mu\text{m}$
<b>Äpfelsäure</b>	1	5	$0,2 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,2$
	2	5	$0,4 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
	3	20	$1,6 \pm 0,04$	$2,1 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,5$
	4	60	$4,3 \pm 0,5$	$4,1 \pm 1,2$	$3,3 \pm 0,2$
<b>Glykolsäure</b>	1	5	$0,5 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,3$
	2	5	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,5$
	3	20	$2,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,4$
	4	5	$1,2 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$



Abbildung VI.5: Links: Beschichtete Stahlstangen aus dem Äpfelsäure Elektrolyten. Rechts: Beschichtete Stahlstangen aus dem Glycolsäure Elektrolyten.

## VII. Verbesserung der Abscheidung

Mit der Rezeptur aus Tabelle 4.12 konnten keine Schichtdicken  $> 25 \mu\text{m}$  abgeschieden werden. Diese Schichtdicke ist zwar schon ein großer Erfolg für die dreiwertige Verchromung, allerdings müssten die Schichtdicken deutlich höher sein, um hexavalenten Elektrolyten ebenbürtig zu sein. Aus diesem Grund wurden die Konzentrationsparameter der Komponenten in Hullzellen-Versuche untersucht.

### Einfluss der Puffer auf die Abscheidung

Die Verwendung von Puffer in Chromelektrolyten ist eine existenzielle Komponente, die nicht unterschätzt werden darf. Während der Chromabscheidung kann eine hohe Wasserstoffentwicklung bei der Abscheidung erwartet werden. Durch diese Wasserstoffentwicklung kann es zu einem pH-Wert Anstieg vor der Kathode kommen. Der Einsatz von Puffer ist genau dort

von großer Bedeutung, denn diese verhindern die Bildung von Chromhydroxid und ermöglichen eine fortlaufende Beschichtung [91].

### Puffer 1

Es konnte deutlich gezeigt werden, dass die Konzentration an Puffer 1 deutliche Einflüsse auf die Abscheidung des Elektrolyten hat. Eine Konzentration zwischen  $80 \text{ g l}^{-1}$  und  $120 \text{ g l}^{-1}$  wird empfohlen, als Optimum wurde mit einem Gehalt von  $90 \text{ g l}^{-1}$  gearbeitet.

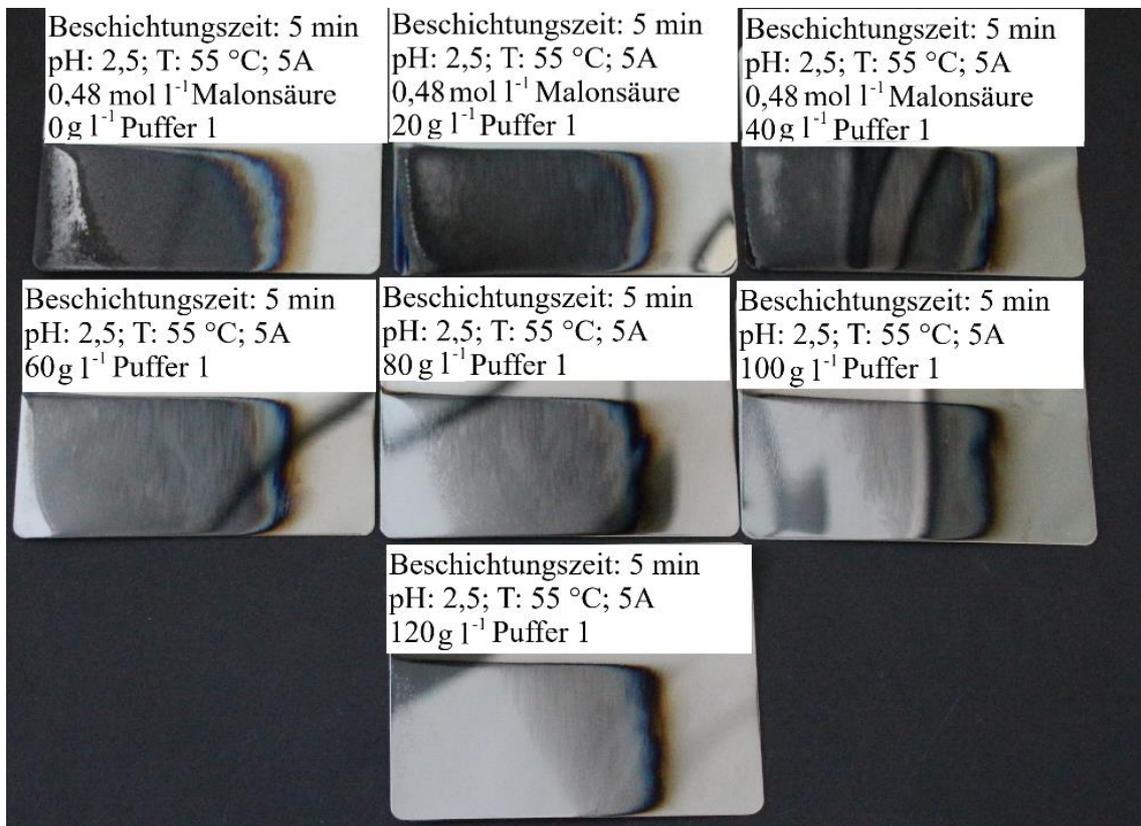


Abbildung VII.1: Hullzellen Versuche der Konzentrationsbestimmung von Puffer 1.

### Puffer 2

Der Einsatz von Puffer 2 scheint auf den ersten Blick einen negativen Einfluss auf die Chromabscheidung zu haben, allerdings konnte festgestellt werden, dass die Schichtverteilung zwischen dem hcd und lcd vergleichbar ist. Es muss hier darauf geachtet werden, dass der Zusatz nicht überdosiert wird, da es dann zu Anbrennungen kommen kann.



Abbildung VII.2: Hullzellen Versuche der Konzentrationsbestimmung von Puffer 2.

Das Fazit aus den Untersuchungen ist, dass die Puffer Konzentrationen angeglichen werden müssen. Der Gehalt von Puffer 1 wurde für die weiteren Versuche auf 90 g l<sup>-1</sup> und für Puffer 2 auf 50 g l<sup>-1</sup> festgelegt. Der Gehalt an Puffer 2 wurde somit um knapp die Hälfte reduziert.

### Einfluss von 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid auf die Abscheidung

Aus vielen galvanischen Elektrolyten, unter anderem auch aus den trivalenten dekorativen Chrom-Anwendungen, ist der Einsatz von 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid bekannt. Die Substanz wird verwendet, um die Chromabscheidung zu verbessern und um eine glänzende Schicht zu erhalten. In den beschriebenen Elektrolyten wurde der Einfluss von 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid ebenfalls mittels Hullzelle, aber auch EQCM untersucht. Beide Methoden zeigten ein deutliches Einbrechen der Abscheidung nach Zugabe der Verbindung (Tabelle VII.1).

Tabelle VII.1: Gemessene Schichtdicken mittels X-Ray vor und nach Zugabe von 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid. Die Bleche wurden für 5 Minuten bei 5 A auf die Zelle beschichtet.

ml l <sup>-1</sup>	Schichtdicke in $\mu\text{m}$		
	1. Messpunkt	2. Messpunkt	3. Messpunkt
0	1,78	1,16	0,688
5	0,181	0,166	0,125
10	0,245	0,205	0,188
15	0,293	0,237	0,226
20	0,286	0,252	0,206

Der Einsatz der Substanz in den diskutierten Elektrolyten wurde nicht weiterverfolgt.

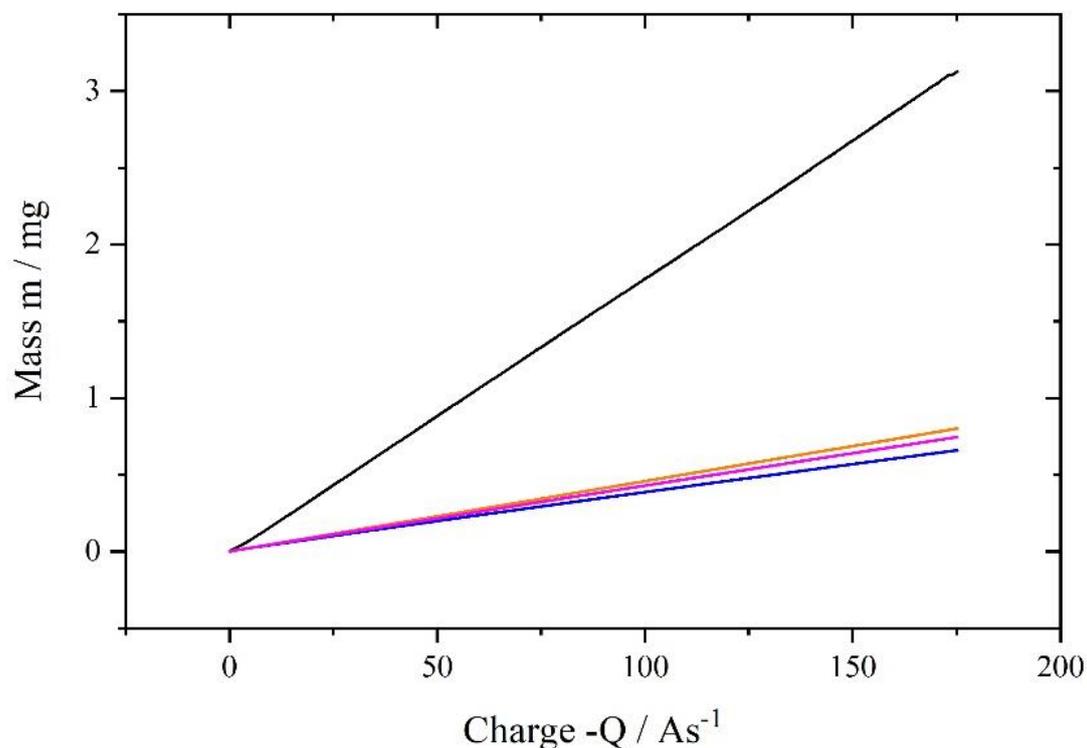


Abbildung VII.3: Einfluss von 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid auf die Massenzunahme in Abhängigkeit der geflossener Ladung  $Q$ . Schwarz: ohne Zugabe, blau: 10 ml l<sup>-1</sup>; orange: 15 ml l<sup>-1</sup>; pink: 20 ml l<sup>-1</sup>.



# Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 2.1: Pourbaix-Diagramm von Chrom (Temperatur: 25 °C) für eine Aktivität des gelösten Chroms von <math>10^{-6}</math> [1].</i>	6
<i>Abbildung 2.2: Die Konsequenz der Rissbildung bei dünnen Chromschichten ist die Korrosion des Grundmaterials (Stahl, links); Der Einsatz einer Nickel-Sperrschicht (mitte) verhindert den Kontakt mit dem Grundmaterial; dicke Chromschichten lassen die Risse wieder zuwachsen (rechts) und verhindern so die Korrosion des Grundmaterials.</i>	7
<i>Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer HPLC-Anlage (In Anlehnung an[48]).</i>	8
<i>Abbildung 2.4: Energieniveaudiagramm der d-Orbitale eines Metallions in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Bei einem isolierten Ion sind die d-Orbitale entartet, bei Annäherung von Liganden werden diese angeregt, es bildet sich das kugelsymmetrische Ligandenfeld. Durch die weitere Annäherung spalten sich die Orbitale letztendlich auf, hier zum oktaedrischen Ligandenfeld [56].</i>	13
<i>Abbildung 2.5: Strukturformel von Oxalsäure.</i>	16
<i>Abbildung 2.6: Strukturformel von Malonsäure.</i>	16
<i>Abbildung 2.7; Strukturformel von Äpfelsäure.</i>	17
<i>Abbildung 2.8: Strukturformel von Glykolsäure.</i>	17
<i>Abbildung 2.9: EDTA bindet über sechs verschiedene Positionen ein Metallion.</i>	18
<i>Abbildung 2.10: Strukturformel von NTA.</i>	18
<i>Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau des Polarographen mit der Arbeitselektrode (AE, Quecksilber), der Gegenelektrode (GE, Platin) und der Referenzelektrode (RE, Ag/AgCl).</i>	19
<i>Abbildung 2.12: Potential-Zeit-Verlauf und Messintervalle bei der Differentiellen Puls-Polarographie nach VIELSTICH et al. <sup>[71]</sup>.</i>	20
<i>Abbildung 2.13: Potential-Zeit-Verlauf an der Messelektrode bei der Dreiecksspannung nach Vielstich et al. <sup>[71]</sup>.</i>	23
<i>Abbildung 2.14: Zykelvoltammogramm eines Ein-Elektronensystems (reversibel). Die Scanrichtung ist durch die Pfeile angegeben.</i>	23
<i>Abbildung 2.15: Darstellung der verwendeten Schwingquarze für die EQCM-Versuche. Bei der Darstellung links, handelt es sich um die Vorderseite des Quarzes (AE).</i>	25

*Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Dickenscherschwungung des Quarzes (Querschnitt). Links: Ohne Anlegen eines Stroms, rechts: Mit Anlegen einer Wechselspannung. .... 25*

*Abbildung 3.1: Hullzellenblech beschichtet in einem Versuchselektrolyten, der für die Schichtanalyse verwendet wurde. Durch die aufgebrauchte Schablone kann die Stromdichte in der Hullzelle, für einen Zellstrom von 5 A, bestimmt werden. .... 32*

*Abbildung 4.1: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Malonsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (links) und nach 3 h bei 60 °C (rechts). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1. .... 43*

*Abbildung 4.2: Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung zwischen Chrom und unterschiedlichen Carbonsäuren (blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, grün: Äpfelsäure, rot: Glykolsäure) in Abhängigkeit von deren molarem Anteil bei Raumtemperatur für die Reaktion pseudo erster Ordnung. .... 45*

*Abbildung 4.3: Darstellung von  $(\ln((\frac{[B]}{[B]_0})/(\frac{[A]}{[A]_0}))/([B]_0-[A]_0))$  und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  gegen die Zeit für Malonsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (links) und nach Erwärmen für 3 h bei 60 °C (rechts). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1. .... 49*

*Abbildung 4.4: Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung zwischen Chrom und verschiedener Carbonsäuren (blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, grün: Äpfelsäure, rot: Glykolsäure) in Abhängigkeit von deren molarem Anteil bei Raumtemperatur nach Reaktion 2. Ordnung. .... 51*

*Abbildung 4.5: Einfluss der Ligandengröße auf die Ringspannung und der damit Verbunden Auswirkung auf den Chelat Effekt. .... 52*

*Abbildung 4.6: Farbbänderungen der Lösungen, die (a) nur Chrom und Chrom mit (b) Malonsäure, (c) Oxalsäure, (d) Äpfelsäure, (e) Glykolsäure enthalten. Die kalten Lösungen wurden bei RT stehen gelassen, die anderen wurden für 3 h bei 60 °C erwärmt, um die Komplexbildung zu beschleunigen. 53*

*Abbildung 4.7: Simulation der Speziesverteilung aus HySS-Simulation. Schwarz: Verlauf der unkomplexierten Chromspezies, rot: Bildung des CrL Komplexes, blau: Bildung des CrL<sub>2</sub> Komplexes und grün: Bildung des CrL<sub>3</sub> Komplexes. Von oben nach unten nimmt die Konzentration an Carbonsäure in der Lösung (0,12 mol l<sup>-1</sup>, 0,24 mol l<sup>-1</sup>, 0,48 mol l<sup>-1</sup>) zu. .... 56*

Abbildung 4.8: Fotografie eines Winkelbleches mit Angabe wichtiger Parameter. .... 59

Abbildung 4.9: Schichtdicke der Chromschicht vs. molarem Anteil von verschiedenen Carbonsäuren und Chrom-Ionen für verschiedene pH-Werte von  $2,1 \pm 0,1$  (oben),  $2,6 \pm 0,1$  (Mitte) und  $3,0 \pm 0,1$  (unten). Die Winkelbleche wurden 7 Minuten bei  $5 \text{ A dm}^{-2}$  beschichtet. (Blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, rot: Glycolsäure, grün: Äpfelsäure) ..... 60

Abbildung 4.10:  $L^*a^*b^*$ -Werte für Chromschichten, abgeschieden aus dem Elektrolyten der Variante 1 mit unterschiedlicher Konzentration von Carbonsäuren (schwarz, Oxalsäure; rot, Glykolsäure; blau, Malonsäure; grün, Äpfelsäure) bei einem pH-Wert von 2,5. Die Winkelbleche wurden für 7 min bei  $5 \text{ A dm}^{-2}$  beschichtet, die Schichtdicken liegen zwischen  $0,05$  und  $0,37 \mu\text{m}$ . ..... 62

Abbildung 4.11: Mit dem Malonsäure-Elektrolyten beschichtete Hullzellenbleche. (a) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links);  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$  Malonsäure; (b) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links);  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$  Malonsäure; (c) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links);  $0,48 \text{ mol l}^{-1}$  Malonsäure. Die Markierungen auf den Blechen zeigen die Punkte, an denen die Schichtdicken gemessen wurden. .... 63

Abbildung 4.12: EQCM – gekoppeltes zyklisches Voltammogramm (Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , dritter Zyklus) mit Auftragung der Massen (rot), Stromdichte (schwarz) und Dämpfungsänderung (blau) gegen die Potentialänderung für Elektrolyte, die Malonsäure (a), Oxalsäure (b) Äpfelsäure (c) und Glykolsäure (d) enthalten. .... 66

Abbildung 4.13: Abgeschiedene Masse als Funktion der geflossenen, elektrischen Ladung (a), Bestimmung der Stromausbeute der Elektrolyte (b) und gemessenes Potential gegenüber der Zeit (c) für die Elektrolyte mit Malonsäure (blau), Oxalsäure (schwarz), Äpfelsäure (grün), Glykolsäure (rot) und ohne Carbonsäure (violett). .... 68

Abbildung 4.14: Abgeschiedene Masse vs. Übertragene, elektrische Ladung (links) und Stromausbeute (rechts) der Elektrolyte mit Malonsäure (blau) und Oxalsäure (schwarz) für eine Abscheidezeit von 600 sec. .... 70

Abbildung 4.15: DP-Polargramme der Elektrolyte mit unterschiedlicher Carbonsäure Konzentrationen (grün)  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$ , (blau)  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$ , (rot)  $0,48 \text{ mol l}^{-1}$ , (schwarz) ohne Carbonsäure. Oben: Malonsäure; unten: Oxalsäure. Das Potential wurde in Schritten von  $\Delta E = -5 \text{ mV}$  nach  $1 \text{ s}$  von 0 bis zu

-1900 mV geändert. Der Elektrodenaufbau bestand aus einer Quecksilber- (AE), Platin- (GE) und Ag/AgCl/KCl-Elektrode (RE, 3 mol l <sup>-1</sup> ).	73
Abbildung 4.16: Beschichtete Proben aus dem Malonsäure-haltigen Chromelektrolyten (pH 2,5). (a) 60 min, 20 A dm <sup>-2</sup> , (b) 20 min, 25 A dm <sup>-2</sup> , (c) 40 min, 25 A dm <sup>-2</sup> , (d) 5 min, 20 A dm <sup>-2</sup> , (e) 20 min, 20 A dm <sup>-2</sup> , (f) 5 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , (g) 20 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , (h) 5 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit Glanznickel, (i) 60 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit Glanznickel, (j) 60 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit Glanznickel und Stromunterbrechung, (k) 60 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit Glanznickel, Stromunterbrechung und aktiver Abschirmung, (l) 180 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit Glanznickel, Stromunterbrechung und aktiver Abschirmung.	79
Abbildung 4.17: Schematische Darstellung einer Stahlstange mit aktiver Abschirmung und Probenhalterung.	80
Abbildung 4.18: Beschichtete Proben aus dem Oxalsäure-haltigen Chromelektrolyten (pH 2,5). (m) 5 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , (n) 5 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , (o) 20 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , (p) 20 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit aktiver Abschirmung, (q) 60 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit aktiver Abschirmung, (r) 120 min, 17 A dm <sup>-2</sup> , mit aktiver Abschirmung, (s) 240 min, 17 A dm <sup>-2</sup> . Die Stangen wurden vor der Chromabscheidung vernickelt (10 min, 5 A dm <sup>-2</sup> , Orion 4000, KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co KG).	82
Abbildung 4.19: Querschliff der mit Chrom beschichteten Probe 8 (5 min, 17 A dm <sup>-2</sup> ) aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten vor (a) und nach dem Ätzen (b). Der Stahlstab ist mit Halbglanznickel (19,2 µm) und Glanznickel (9,4 µm) beschichtet worden.	84
Abbildung 4.20: (a) Mikroskop-Aufnahme und (b) REM-Bild des Querschnitts der mit Chrom beschichteten Probe 14 mit Stromunterbrechung (60 min, 17 A dm <sup>-2</sup> ), aus einem Malonsäure-haltigen Elektrolyten. Durch das Anätzen des Schliffs werden die einzelnen Schichten besser unterscheidbar.	85
Abbildung 4.21: Optisches Bild der Querschnitte der mit Chrom beschichteten Proben (a) r (120 min, 17 A dm <sup>-2</sup> ) und (b) q (60 min, 17 A dm <sup>-2</sup> ) aus einem Oxalsäure-haltigen Elektrolyten.	86
Abbildung 4.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der bei (a) 17 A dm <sup>-2</sup> für 60 min, mit Stromunterbrechung (5 min Abscheidung, 1 min Pause), (b) 17 A dm <sup>-2</sup> für 60 min, ohne Stromunterbrechung, (c und d) 17 A dm <sup>-2</sup> für 5 min beschichteten Proben.	87
Abbildung 4.23: REM Aufnahme der Oberfläche von Muster r mit einer 500 fachen (a) und einer 2000 fache Vergrößerung (b), die Schichtdicke beträgt durchschnittlich 12 µm.	87

Abbildung 4.24: *Querschliff der Chromschicht aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten nach einer Beschichtungszeit von 5 h bei 17 A dm<sup>-2</sup>.* ..... 89

Abbildung 4.25: *REM-Aufnahmen von Chromschichten aus dem Malonsäure-haltigen Elektrolyten, mit einer Beschichtungszeit von 5 h bei 17 A dm<sup>-2</sup>, ohne Stromunterbrechung (a und b) und einer Beschichtungszeit von 90 min bei 17 A dm<sup>-2</sup>, mit Stromunterbrechung (c und d)*..... 90

Abbildung 4.26: *Querschliff von Proben die in dem trivalenten, Malonsäure-haltigen Elektrolyten mit Stromunterbrechung (a) und in einem hexavalenten Elektrolyten (b) beschichtet wurden*..... 95

Abbildung 4.27: *Oberflächenaufnahmen von Chromschichten abgeschieden aus einem trivalenten (a) und einem hexavalenten Chromelektrolyten (b). Deutlich zu erkennen sind die ausgebildeten Risse in den Chromschichten.* ..... 96

Abbildung 4.28: *Ergebnisse des Korrosionstests (DIN EN ISO 9227) nach 48 h. Verglichen werden Muster, die nur dreiwertig verchromt wurden (t1 – t3), dreiwertig verchromte Muster, die vorher vernickelt wurden (u1 – u3) und sechswertig verchromte Muster (v1 – v3).* ..... 98

Abbildung II.1: *Besetzung der Hybridorbitale nach der VB-Theorie.* ..... V

Abbildung IV.2: *Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Oxalsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur. Molares Verhältnis von Oxalsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.* ..... XV

Abbildung IV.3: *Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Oxalsäure bei der Reaktion mit Chrom, nachdem die Lösungen 3 h lang bei 60 °C erhitzt wurden. Molares Verhältnis von Oxalsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.* ..... XV

Abbildung IV.4: *Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Äpfelsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur. Molares Verhältnis von Äpfelsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.* ..... XIX

Abbildung IV.5: *Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Äpfelsäure bei der Reaktion mit Chrom, nachdem die Lösungen 3 h lang bei 60 °C erhitzt wurden. Molares Verhältnis von Äpfelsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.* ..... XIX

Abbildung IV.6: *Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Glykolsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur. Molares Verhältnis von Glykolsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼ 1:2 und ● 1:1.* ..... XXIII

Abbildung IV.7: Darstellung von  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen die Zeit für Glykolsäure bei der Reaktion mit Chrom, nachdem die Lösungen 3 h lang bei 60 °C erhitzt wurden. Molares Verhältnis von Glykolsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼1:2 und ● 1:1..... XXIII

Abbildung IV.8: Darstellung von  $(\ln([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  gegen die Zeit für Oxalsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (unten) und nach Erwärmen für 3h bei 60 °C (oben). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼1:2 und ● 1:1. ...XXX

Abbildung IV.9: Darstellung von  $(\ln([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  gegen die Zeit für Äpfelsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (unten) und nach Erwärmen für 3h bei 60 °C (oben). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼1:2 und ● 1:1. XXXIV

Abbildung IV.10: Darstellung von  $(\ln([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  gegen die Zeit für Glykolsäure bei der Reaktion mit Chrom bei Raumtemperatur (unten) und nach Erwärmen für 3h bei 60 °C (oben). Molares Verhältnis von Malonsäure:Chrom: ■ 1:4, ▼1:2 und ● 1:1. ....XXXVIII

Abbildung IV.11: Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung zwischen Chrom und verschiedener Carbonsäuren (blau: Malonsäure, schwarz: Oxalsäure, grün: Äpfelsäure) in Abhängigkeit von deren molarem Anteil nach Erwärmen für 3 h bei 60 °C nach Reaktion 2. Ordnung. ....XXXIX

Abbildung V.1: REM-Bilder (links) und EDS-Spektren (rechts) der Abscheidungen auf nickelbeschichteten Quarzkristallen (EQCM bei 20 A dm<sup>-2</sup> für 5 min) von Elektrolyten, die (a) Malonsäure, (b) Äpfelsäure, (c) Glykolsäure und (d) Oxalsäure enthalten..... XLI

# Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Stammlösungen</i> .....	27
<i>Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Probelösungen. Die Chrom-Stammlösung hat eine Konzentration von 10 g l<sup>-1</sup> und die Carbonsäure-Lösungen haben eine Konzentration von 50 g l<sup>-1</sup>.</i> .....	28
<i>Tabelle 4.1: Darstellung der Zusammensetzung und Zeiten des verwendeten Gradienten</i> .....	37
<i>Tabelle 4.2: Die per HPLC bestimmten Retentionszeiten der Carbonsäuren. Die eingesetzten Geräte sind im Anhang II aufgeführt</i> .....	38
<i>Tabelle 4.3: Retentionszeiten und Peakflächen der HPLC-Messungen für die Malonsäure ohne Zugabe von Chrom</i> .....	40
<i>Tabelle 4.4: Peakflächen, die bei der Konzentration [A]<sub>0</sub> detektiert wurden. Mit Angabe der Standardabweichung vom Mittelwert. Die maximale Abweichung beträgt 1,8 %. Die Peakflächen für die reinen Carbonsäuren können als Konstant angesehen werden</i> .....	41
<i>Tabelle 4.5: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure-Lösungen für P, [A], [A]/[A]<sub>0</sub> und t für Malonsäure:Chrom 1:4 bei RT</i> .....	42
<i>Tabelle 4.6: Geschwindigkeitskonstanten, die für die gemessenen Carbonsäuren bei 25 °C und 60 °C nach der Auswertung pseudo erster Ordnung erhalten werden konnten</i> .....	44
<i>Tabelle 4.7: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und ln((<math>[B]/[B]_0</math>)/(<math>[A]/[A]_0</math>))/(<math>[B]_0 - [A]_0</math>) für Chrom:Malonsäure 1:4 bei RT</i> .....	48
<i>Tabelle 4.8: Geschwindigkeitskonstanten die für die gemessenen Carbonsäuren bei 25 °C und 60 °C nach der Auswertung für die Reaktion 2. Ordnung erhalten werden konnten. Die Messerwerte die eine zu starke Abweichung aufweisen wurden nicht zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k herangezogen. Aus diesem Grund wurden diese durchgestrichen angegeben</i> .....	50
<i>Tabelle 4.9: Gleichgewichtskonstanten der zu berücksichtigten Spezies [113]</i> .....	55
<i>Tabelle 4.10: Berechnete und experimentell bestimmte Verhältnis für ln(A/A<sub>0</sub>) bei dem das Gleichgewicht erreicht wäre</i> .....	55
<i>Tabelle 4.11: L*a*b*-Werte im Vergleich zwischen Chromschichten aus hexavalenten [117] und trivalenten [114] Verfahren</i> .....	61

<i>Tabelle 4.12: Schichtdicke und L*a*b-Farbwerte, abgeschieden aus dem Variante 1 Elektrolyten mit einer Säurekonzentration von 0,48 mol l<sup>-1</sup>. Der pH-Wert betrug 2,5 bzw. 3. Es wurde ein Strom von 5 A, für 5 min an die Zelle angelegt.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabelle 4.13: Zusammensetzung der Versuchselektrolyte für die Musterbeschichtung der Stahlstäbe. Es wurde jeweils nur eine Carbonsäure pro Elektrolyt verwendet. ....</i>	<i>78</i>
<i>Tabelle 4.14: Mittlere Schichtdickenwerte für Chromschichten auf vernickelten Stahlstäben, abgeschieden aus den Elektrolyten mit einer Carbonsäurekonzentration von 0,48 mol l<sup>-1</sup> bei 17 A dm<sup>-2</sup> und unterschiedlichen Beschichtungszeiten. ....</i>	<i>83</i>
<i>Tabelle 4.15: Rezeptur des Elektrolyten nach Überarbeitung der Puffer-Konzentrationen. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabelle 4.16: Beschichtungsparameter und Masse der Stahlstangen vor und nach dem Beschichten zur Bestimmung der Stromausbeute. ....</i>	<i>94</i>
<i>Tabelle III.1: Aufführung aller verwendeten Chemikalien, ihrer Reinheit sowie der Bezugsquelle. ....</i>	<i>VI</i>
<i>Tabelle III.2: Aufführung aller verwendeten Geräte und Messverfahren. ....</i>	<i>VII</i>
<i>Tabelle IV.3: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:4 bei RT.....</i>	<i>VIII</i>
<i>Tabelle IV.4. Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:2 bei RT.....</i>	<i>IX</i>
<i>Tabelle IV.5: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:1 bei RT.....</i>	<i>IX</i>
<i>Tabelle IV.6: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:4 nach 3 h bei 60 °C. ....</i>	<i>X</i>
<i>Tabelle IV.7: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:2 nach 3 h bei 60 °C. ....</i>	<i>X</i>
<i>Tabelle IV.8: Messdaten für Malonsäure:Chrom 1:1 nach 3 h bei 60 °C. ....</i>	<i>XI</i>
<i>Tabelle IV.9: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:4 bei RT. ....</i>	<i>XII</i>
<i>Tabelle IV.10. Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:2 bei RT.....</i>	<i>XII</i>
<i>Tabelle IV.11: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:1 bei RT. ....</i>	<i>XIII</i>
<i>Tabelle IV.12: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:4 nach 3 h bei 60 °C.....</i>	<i>XIII</i>
<i>Tabelle IV.13: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:2 nach 3 h bei 60 °C.....</i>	<i>XIV</i>
<i>Tabelle IV.14: Messdaten für Oxalsäure : Chrom 1:1 nach 3h bei 60°C.....</i>	<i>XIV</i>
<i>Tabelle IV.15: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:4 bei RT.....</i>	<i>XVI</i>
<i>Tabelle IV.16: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:3 bei RT.....</i>	<i>XVI</i>
<i>Tabelle IV.17: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:1 bei RT.....</i>	<i>XVII</i>

<i>Tabelle IV.18: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:4 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XVII</i>
<i>Tabelle IV.19: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:2 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XVIII</i>
<i>Tabelle IV.20: Messdaten für Äpfelsäure : Chrom 1:1 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XVIII</i>
<i>Tabelle IV.21: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:4 bei RT.</i>	<i>XX</i>
<i>Tabelle IV.22: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:2 bei RT.</i>	<i>XX</i>
<i>Tabelle IV.23: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:1 bei RT.</i>	<i>XXI</i>
<i>Tabelle IV.24: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:4 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XXI</i>
<i>Tabelle IV.25: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:2 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XXII</i>
<i>Tabelle IV.26: Messdaten für Glykolsäure : Chrom 1:1 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XXII</i>
<i>Tabelle IV.27: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und <math>\ln((\frac{[B]}{[B]_0})/(\frac{[A]}{[A]_0})) / ([B]_0 - [A]_0)</math> für Chrom : Malonsäure 1:2 bei RT.</i>	<i>XXIV</i>
<i>Tabelle IV.28: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für <math>1/[A]</math> <math>1/[A]_0</math>, und <math>(1/[A]) - (1/[A]_0)</math> für Chrom : Malonsäure 1:1 bei RT.</i>	<i>XXIV</i>
<i>Tabelle IV.29: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und <math>\ln((\frac{[B]}{[B]_0})/(\frac{[A]}{[A]_0})) / ([B]_0 - [A]_0)</math> für Chrom : Malonsäure 1:4 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XXV</i>
<i>Tabelle IV.30: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und <math>\ln((\frac{[B]}{[B]_0})/(\frac{[A]}{[A]_0})) / ([B]_0 - [A]_0)</math> für Chrom : Malonsäure 1:2 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XXV</i>
<i>Tabelle IV.31: Ermittelte Werte aus der Messung der Malonsäure für <math>1/[A]</math> <math>1/[A]_0</math>, und <math>(1/[A]) - (1/[A]_0)</math> für Chrom : Malonsäure 1:1 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XXVI</i>
<i>Tabelle IV.32: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und <math>\ln((\frac{[B]}{[B]_0})/(\frac{[A]}{[A]_0})) / ([B]_0 - [A]_0)</math> für Chrom : Oxalsäure 1:4 bei RT.</i>	<i>XXVII</i>
<i>Tabelle IV.33: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und <math>\ln((\frac{[B]}{[B]_0})/(\frac{[A]}{[A]_0})) / ([B]_0 - [A]_0)</math> für Chrom : Oxalsäure 1:2 bei RT.</i>	<i>XXVII</i>
<i>Tabelle IV.34: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für <math>1/[A]</math> <math>1/[A]_0</math>, und <math>(1/[A]) - (1/[A]_0)</math> für Chrom : Oxalsäure 1:1 bei RT.</i>	<i>XXVIII</i>
<i>Tabelle IV.35: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für [B], [A]/[A]<sub>0</sub>, [B]/[B]<sub>0</sub> und <math>\ln((\frac{[B]}{[B]_0})/(\frac{[A]}{[A]_0})) / ([B]_0 - [A]_0)</math> für Chrom : Oxalsäure 1:4 nach 3 h 60 °C.</i>	<i>XXVIII</i>

Tabelle IV.36: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Oxalsäure 1:2 nach 3 h 60 °C. ....XXIX

Tabelle IV.37: Ermittelte Werte aus der Messung der Oxalsäure für  $1/[A]$   $1/[A]_0$ , und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  für Chrom : Oxalsäure 1:1 nach 3 h 60 °C. ....XXIX

Tabelle IV.38: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:4 bei RT. ....XXXI

Tabelle IV.39: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:2 bei RT. ....XXXI

Tabelle IV.40: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $1/[A]$   $1/[A]_0$ , und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:1 bei RT. .... XXXII

Tabelle IV.41: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:4 nach 3 h 60 °C. .... XXXII

Tabelle IV.42: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:2 nach 3 h 60 °C. .... XXXIII

Tabelle IV.43: Ermittelte Werte aus der Messung der Äpfelsäure für  $1/[A]$   $1/[A]_0$ , und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  für Chrom : Äpfelsäure 1:1 nach 3 h 60 °C. .... XXXIII

Tabelle IV.44: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:4 bei RT. ....XXXV

Tabelle IV.45: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:2 bei RT. ....XXXV

Tabelle IV.46: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $1/[A]$   $1/[A]_0$ , und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:1 bei RT. .... XXXVI

Tabelle IV.47: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:4 nach 3h 60 °C. .... XXXVI

Tabelle IV.48: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $[B]$ ,  $[A]/[A]_0$ ,  $[B]/[B]_0$  und  $\ln(([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0))/([B]_0-[A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:2 nach 3 h 60 °C. .... XXXVII

Tabelle IV.49: Ermittelte Werte aus der Messung der Glycolsäure für  $1/[A]$   $1/[A]_0$ , und  $(1/[A])-(1/[A]_0)$  für Chrom : Glycolsäure 1:1 nach 3 h 60 °C. .... XXXVII

# Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater HERRN PROF. DR. ANDREAS BUND für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit und die Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Stets stand er mir mit Rat und Tat zur Seite und hatte immer ein offenes Ohr. Ich danke Ihm dafür mir alle Freiheiten gelassen zu haben und sein stetes Interesse am Fortschritt der Arbeit.

HERRN DR. NIKOS G. TSIERKEZOS danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Besonders möchte ich HERRN DR. DICKBREDER danken, der mich während meiner gesamten Promotionszeit stets unterstützt und aufgemuntert hat. Besonders nach Rückschlägen hatte er immer ein offenes Ohr und fand die richtigen Worte um mich erneut zu motivieren. Für die Bereitschaft mein Drittgutachten zu übernehmen möchte ich Ihnen ebenfalls danken.

HERRN DR. BRINKMANN danke ich dafür mir die Möglichkeit gegeben zu haben meine Promotion bei Kiesow durchzuführen. Sein Interesse an der Arbeit und seine unerschütterliche Begeisterung für die Chemie und Galvanotechniken waren stets sehr Beeindruckend und Motivation für mich. Ebenso gilt mein Dank UWE, JAN und JANA BRINKMANN die ebenfalls immer hinter mir und dieser Arbeit standen.

Auch meinen anderen Kollegen von Kiesow möchte ich dafür danken mich nach allen Möglichkeiten unterstützt zu haben. Besonders möchte ich SANDRA, LENA, RENÈ, VANJA und TOBI dafür danken, dass sie mich bei den Messungen und Analysen nie alleine gelassen haben und mich mit Rat und Tat unterstützten. GÜNTER, MARTIN und DETLEV danke ich herzlich dafür, dass wir ein gutes Team geworden sind welches sich gegenseitig unterstützt und den Rücken freihält.

Nicht zu vergessen sind meine lieben Kommilitonen der TU Ilmenau. Besonders möchte ich RENÈ, MARTIN, LARS, MATHIAS, FLORIAN und MIRKO nennen. Vielen Dank für die schönen Doktorandenseminare und eure Unterstützung. RENÈ und MARTIN möchte ich auf diesen Weg noch einmal ganz besonders danken. Die vielen Gespräche und eure Hilfe werde ich euch nie vergessen. Ich danke euch.

Meinen Freunden TIFFY, ANNI, ANNIKA, SEBASTIAN, THOMAS, FABIAN, PHILIPP und MARCEL möchte ich für die schönen, aufmunternden und lustigen Gespräche danken. Die absolute Unterstützung, eure Treue und Freundschaft sind für mich unbezahlbar. Auf das unsere Freundschaften ein Leben lang halten.

Meiner kleinen Schwester SARAH möchte ich dafür danken, dass sie schon immer meine beste Freundin ist. Wir gehen durch dick und dünn und das auf immer und ewig.

Meinen Eltern UTE und ROY gilt wohl der größte Dank. Für eure bedingungslose Unterstützung und Liebe in allen Lebensphasen bin ich euch unendlich dankbar. Ich danke Euch, dass ihr mich bei allen Plänen stets unterstützt habt und auf mich aufgepasst habt. Ich danke euch, dass Ihr mich zu der Person gemacht habt, die ich heute bin. Ohne euch wäre ich nie so weit gekommen. Ich habe euch sehr lieb!

Bei meinem Ehemann JENS möchte ich mich ebenfalls von ganzem Herzen bedanken. Du schaffst es mich jeden Tag zum Lachen zu bringen und mich zu beruhigen. Du bist mein Ruhepol und meine Erdung. Für deine uneingeschränkte Liebe und dein Rückhalt die letzten Jahre danke ich dir sehr.

Vielen Dank!

# Publikationsliste

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Veröffentlichungen und Konferenzvorträge publiziert bzw. gehalten, auf denen die vorliegende Arbeit aufgebaut ist.

## Publikationen (mit Peer-Review)

- *Büker, L.; Dickbreder, R.; Böttcher, R.; Sadowski, S.; Bund, A.*  
**Investigation of the reaction kinetics of chromium(III) ions with carboxylic acids in aqueous solutions and the associated effects on chromium deposition.**  
J. Electrochem. Soc. 2020, 167 (16), S. 162509. DOI: 10.1149/1945-7111/abd1f4
  
- *Büker, L.; Böttcher, R.; Leimbach, M.; Hahne, T.; Dickbreder, R.; Bund, A.*  
**Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings**  
Electrochim. Acta, 2022 (411). DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140054

## Weitere Publikationen

- *Büker, L.*  
**Komplexierungsverhalten von dreiwertigem Chrom mit Carbonsäuren**  
ZVOreport 2018, 5, S. 59

## Konferenzbeiträge

- *Büker, L.*  
**Komplexierungsverhalten von dreiwertigem Chrom durch Carbonsäuren**  
ZVO Oberflächentage, Leipzig, 20.09.2018. (Vortrag)

- *Büker, L.*

**Kinetik von Chrom-Carbonsäure-Komplexen**

ZVO Oberflächentage, Berlin, 13.09.2019. (Vortrag)

- *Büker, L.*

**Einfluss von Carbonsäuren auf die galvanische Abscheidung von Chrom aus dreiwertigen Chrom-Elektrolyten**

ZVO Oberflächentage, Berlin, 23.09.2021. (Vortrag)

Publikationen, die nicht im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen

- *Weisheim, E.; Bücker, L.; Neumann, B.; Stammler, H.G.; Mitzel, N.W.*

**Tridentate Lewis acids with phenyl substituted 1,3,5-trisilacyclohexane backbones**

Dalton Trans., 2016, **45**, 198-207. DOI: 10.1039/C5DT04208A

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Herr Tobias Hahne, REM-Aufnahmen
- Frau Sandra Sadowski, HPLC-Messungen
- Herr Prof. Dr. Spieß, XRD-Messungen

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat

---

*(Ort, Datum)*

---

*(Unterschrift)*