
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105085**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Chroom(III)-elektrolyt en werkwijze voor de toepassing van een vanadium bevattend reductiemiddel.**
- ⑤1 Int.CP.: C25D 3/06, C01G 31/00.
- ⑦1 Aanvrager: Hooker Chemicals & Plastics Corp. te Warren, Michigan, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8105085.
- ②2 Ingediend 10 november 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 10 november 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 205406 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Chroom(III)-elektrolyt en werkwijze voor de toepassing van een vanadium bevattend reductiemiddel.

Baden voor het galvanisch verchromen worden commercieel op ruime schaal toegepast voor het galvanisch aanbrengen van beschermende en decoratieve lagen op metaalsubstraten. Merendeels werd tot nu toe in commerciële galvanische verchrombaden gewoonlijk gebruik gemaakt van zeswaardig chroom afkomstig van verbindingen zoals b.v. chroomzuur als bron van het chroombestanddeel. Deze zeswaardig chroom bevattende galvanische oplossingen werden reeds lang gekenmerkt door het feit, dat zij een beperkte dekkracht hebben en overmatig gasvormen, in het bijzonder rondom openingen in de onderdelen die worden verchromd, hetgeen kan resulteren in onvolledige dekking. Dergelijke zeswaardig chroom bevattende galvanische oplossingen zijn tevens zeer gevoelig voor stroomonderbrekingen, hetgeen resulteert in het zogenaamde kalken ("whitewashing") van de afzetting.

Vanwege deze en andere problemen, waaronder de betrekkelijke giftigheid van zeswaardig chroom, en de begeleidende problemen betreffende de opruiming van afval, is uitvoerig werk verricht in de afgelopen jaren om chroomelektrolyten te ontwikkelen, waarvan driewaardig chroom deel uitmaakt en die talrijke voordelen opleveren boven de tot nu toe bekende chroom(VI)-elektrolyten. Volgens de uitvinding werden een nieuwe chroom(III)-elektrolyt en een werkwijze voor het galvanisch afzetten van chroomlagen gevonden, met behulp waarvan glanzende chroomafzettingen worden vervaardigd met een kleur gelijkwaardig aan die wordt verkregen uit chroom(VI)-baden. De elektrolyt en werkwijze volgens de uitvinding maakt het voorts mogelijk galvanisch te verchromen onder gebruikmaking van stroomdichtheden die variëren binnen ruime grenzen zonder het schroeien (Engels: burning) te veroorzaken, dat optreedt bij uit zeswaardig chroom bevattende galvanische baden

afgezette lagen; waarbij het elektrolytmengsel de ontwikkeling van nevel of kwalijke geuren gedurende het galvanische proces tot een minimum beperkt of elimineert; de elektrolyt en werkwijze verschaffen een uitstekende dekking van de substraten en een goede werpkracht (Engels: throwing power); de stroomonderbrekingen gedurende de galvanische cyclus de chroomafzetting niet nadelig beïnvloeden, waardoor het mogelijk is onderdelen uit de elektrolyt te verwijderen, deze te inspecteren en daarna terug te brengen in het bad om de galvanische cyclus voort te zetten; in de elektrolyt kleine chroomconcentraties worden gebruikt, waardoor chroomverliezen als gevolg van "drag-out" worden verminderd; en het opruimen van chroom in afval wordt vergemakkelijkt doordat het driewaardige chroom gemakkelijk kan worden neergeslagen uit de afvaloplossingen door zodanige toevoeging van alkalische materialen, dat de pH wordt vergrößt tot ca. 8 of meer.

Van de elektrolyt volgens de uitvinding maakt voorts een reductiemiddel deel uit, ter voorkoming van de vorming van schadelijke concentraties aan zeswaardig chroom gedurende de werking van het bad, hetgeen tot nu toe stoorde bij een doelmatige galvanische afzetting van chroom uit driewaardig chroom bevattende galvanische baden, met inbegrip van de vermindering van de efficiëntie en de dekkraft van het bad. In sommige gevallen trad de ophoping van schadelijk, zeswaardig chroom in zodanige mate op, dat stilstand van de galvanische afzetting van chroom plaats vond, hetgeen het wegwerpen en vervangen van de elektrolyt noodzakelijk maakte. Verder werd volgens de uitvinding gevonden, dat de toevoeging van het reductiemiddel aan de hier beschreven elektrolyt een verjonging van een te sterk met zeswaardig chroom verontreinigde elektrolyt tot stand brengt en aldus de efficiëntie wat betreft het galvanisch afzetten van lagen, en de werpkracht van een dergelijk bad herstelt en de kostbare en tijdrovende trap van het wegwerpen en vervangen van de elektrolyt elimineert.

De voordelen van de uitvinding wat betreft het aspecten ten aanzien van de samenstelling worden bereikt door middel van een waterige zure elektrolyt die als essentiële bestanddelen de

5 volgende bevat: beheerste hoeveelheden driewaardig chroom, een
in een voldoende hoeveelheid om een chroomcomplex te vormen aan-
wezig complexeermiddel, halogenide-ionen, ammoniumionen en een
reductiemiddel, dat vanadiumionen bevat in een voldoende hoeveel-
heid om doelmatig de concentratie van chroom(VI)-ionen te handha-
ven bij een waarde kleiner dan die waarbij een voortgezette opti-
male efficiëntie en werpkracht van het galvanische bad blijft
gehandhaafd. Meer in het bijzonder kan de elektrolyt, ruim gespro-
ken, ca. 0,2 tot ca. 0,8 mol chroom(III)-ionen, een formiaat en/of
10 acetaat als complexeermiddel, dat aanwezig is in een met de con-
centratie van het chroombestanddeel verband houdende hoeveelheid
en wel b.v. in een molecuulverhouding van complexeermiddel tot
chromionen van ca. 1 : 1 tot ca. 3 : 1, een in het bad oplosbaar
en daarmee verenigbaar vanadiumzout dat aanwezig is in een zoda-
15 nige concentratie, dat een vanadiumionconcentratie wordt verkre-
gen van minstens ca. 0,015 tot ca. 6,3 g/dm³ als reductiemiddel
voor eventueel gedurende het galvanische proces gevormd zeswaar-
dig chroom, ammoniumionen als secundair complexeermiddel, aanwezig
in een molecuulverhouding van ammonium tot chroom van ca. 2,0 : 1
20 tot ca. 11 : 1, halogenide-ionen, bij voorkeur chloride- en bro-
mide-ionen die aanwezig zijn in een molecuulverhouding van haloge-
nide- tot chromionen van ca. 0,8 : 1 tot ca. 10 : 1, een in het
bad oplosbaar zout of een combinatie van in het bad oplosbare zou-
ten voor het vergroten van de geleidendheid van het bad, die be-
staan uit verenigbare enkelvoudige zouten van sterke zuren, b.v.
25 zoutzuur of zwavelzuur, en aardalkali-, alkali- en ammoniumzouten,
waarvan natriumfluorboraat een bij voorkeur toegepast geleidend-
heidszout voorstelt, en waterstofionen aanwezig om een zure elek-
trolyt te vormen met een pH van ca. 2,5 tot ca. 5,5.

30 De elektrolyt kan naar keuze, echter bij voorkeur, tevens
een buffermiddel zoals boorzuur, bij voorkeur aanwezig in een con-
centratie tot ca. 1 mol, een bevochtigingsmiddel dat aanwezig is
in kleine, maar doelmatige hoeveelheden, van de in galvanische
chrom- of nikkelbaden gewoonlijk gebruikte typen, alsook de eer-
35 ste doelmatige hoeveelheden van antischuimmiddelen. Bovendien kun-

nen van het bad andere opgeloste metalen als keuzebestanddelen deel uitmaken, waaronder ijzer, kobalt, nikkel, mangaan, wolfram of dergelijke, in die gevallen waarin een afzetting van een chroomlegering wordt gewenst.

5 Volgens de uitvinding in haar procesaspecten, wordt het galvanisch afzetten van chroom op een geleidend substraat uitgevoerd onder gebruikmaking van de elektrolyt bij een temperatuur van ca. 15 tot ca. 45°C. Het substraat is kathodisch geladen en het chroom wordt afgezet bij stroomdichtheden van ca. 5,38 tot
10 ca. 26,9 A dm⁻², waarbij gewoonlijk gebruik wordt gemaakt van onoplosbare anoden, zoals b.v. koolstof, geplatineerd titaan of platina. Het substraat wordt, voorafgaand aan het verchromen, op gebruikelijke wijze vooraf behandeld en bij voorkeur voorzien van een galvanische nikkellaag waar overheen de chroomafzetting wordt
15 aangebracht.

Volgens de uitvinding in een verder procesaspect worden de elektrolyten van het type met driewaardig chroom, die niet meer werkzaam of ondoelmatig zijn geworden door de ophoping van zes-
20 waardige chroomionen, opgefrist door het toevoegen van beheerste doelmatige hoeveelheden van het vanadium bevattende reductiemiddel teneinde de concentratie aan zeswaardig chroom te verminderen tot waarden kleiner dan ca. 100 mg kg⁻¹ en bij voorkeur kleiner dan 50 mg kg⁻¹, waarbij doelmatig verchromen kan worden hervat.

Bijkomende voordelen van de uitvinding mogen blijken uit
25 de navolgende beschrijving van voorkeursuitvoeringsvormen en de gegeven specifieke voorbeelden.

Volgens de uitvinding in haar aspecten betreffende de samenstelling, bevat de chroom(III)-elektrolyt als een van zijn essentiële bestanddelen chroom(III)-ionen in een concentratie van
30 ca. 0,2 tot ca. 0,8 mol en bij voorkeur van ca. 0,4 tot ca. 0,6 mol. Kleinere chroom(III)-concentraties dan ca. 0,2 mol bleken een slechte werpkracht en een slechte dekking op te leveren in sommige gevallen, terwijl grotere concentraties dan ca. 0,8 mol in sommige gevallen resulteerden in neerslag van het chroombestanddeel in de vorm van complexe verbindingen. Om deze reden
35

wordt de chroom(III)-ionconcentratie bij voorkeur gehandhaafd tussen ca. 0,2 en ca. 0,8 mol en bij voorkeur 0,4 en ca. 0,6 mol. De chroom(III)-ionen kunnen worden ingebracht in de vorm van elk enkelvoudig, in water oplosbaar en verenigbaar zout, zoals b.v. chroom(III)-chloride-hexahydraat, chroom(III)-sulfaat, en dergelijke. Bij voorkeur worden de chroomionen ingebracht als chroom(III)-sulfaat om economische redenen.

Een tweede essentieel bestanddeel van de elektrolyt is een complexenvormend middel voor het vormen van complexen met het aanwezige chroombestanddeel teneinde dit in oplossing te houden. Het gebruikte complexeermiddel moet voldoende stabiel en gebonden aan de chroomionen zijn teneinde galvanische afzetting daarvan alsook het neerslaan van het chroom gedurende de behandeling van afgewerkte badvloeistof mogelijk te maken. Het complexeermiddel kan bestaan uit formiaationen, acetaationen of mengsels van beide, waarbij het formiaation voorkeur heeft. Het complexeermiddel kan worden gebruikt in concentraties van ca. 0,2 tot ca. 2,4 mol als functie van de aanwezige chroom(III)-ionen. Het complexeermiddel wordt gewoonlijk toegepast in een molecuulverhouding van complexeermiddel tot chroomionen van ca. 1 : 1 tot ca. 3 : 1, waarbij verhoudingen van ca. 1,5 : 1 tot ca. 2 : 1 voorkeur genieten. Overmatige hoeveelheden complexeermiddel, b.v. formiaationen, zijn ongewenst, daar deze overmaat in sommige gevallen bleek het neerslaan van het chroombestanddeel in de vorm van complexe middelen te veroorzaken.

Een derde essentieel bestanddeel van de elektrolyt bestaat uit een reductiemiddel in de vorm van in het bad oplosbare en daarmee verenigbare vanadiumzouten, die aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat een vanadiumionconcentratie ontstaat van minstens ca. 0,015 g dm⁻³ tot ca. 6,3 g dm⁻³. Overmatige hoeveelheden vanadium blijken in sommige gevallen de werking van de elektrolyt nadelig te beïnvloeden door het veroorzaken van de vorming van donkere strepen op de afgezette laag en een vermindering van de hoeveelheid van de galvanisch afgezette laag per tijdseenheid. B.v. en bij voorkeur zijn vanadiumconcentraties van ca. 0,2 tot

ca. 1 g dm^{-3} bevredigend voor het handhaven van de chroom(VI)-concentratie in de elektrolyt bij waarden kleiner dan ca. 100 mg kg^{-1} en meer in het algemeen van ca. 0 tot ca. 50 mg kg^{-1} , waarbij een optimale doelmatigheid van het bad wordt bereikt.

5 Vanadium als reductiemiddel wordt in de elektrolyt gebracht in de vorm van een van een verscheidenheid aan vanadiumzouten, waaronder die met een slechts minimale oplosbaarheid, in welk geval mengsels van dergelijke zouten worden gebruikt om de vereiste concentratie te bereiken. Het vanadiumzout kan bestaan
10 uit een van een verscheidenheid aan zouten die de chroomafzetting niet nadelig beïnvloeden, deze omvatten b.v. natriummetavanadaat (NaVO_3); natriumorthovanadaat (Na_3VO_4 , $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$); natriumpyrovanadaat ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$); vanadiumpentoxyde (V_2O_5); vanadylsulfaat (VOSO_4); vanadiumtrioxyde (V_2O_3); vanadiumdi-, -tri- of
15 -tetrachloride (VCl_2 , VCl_3 , VCl_4); vanadiumtrifluoride ($\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); vanadiumtetrafluoride (VF_4); vanadiumpentafluoride (VF_5); vanadiumoxybromide (VOBr); vanadiumoxydi- of -tribromide (VOBr_2 , VOBr_3); vanadiumtribromide (VBr_3); ammoniummetavanadaat (NH_4VO_3); ammoniumvanadiumsulfaat ($\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); lithiummetavanadaat
20 ($\text{LiVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); kaliummetavanadaat (KVO_3); thalliumpyrovanadaat (Tl_4VO_7); thalliummetavanadaat (TlVO_3), alsmede mengsels daarvan.

Aangezien de chroom(III)-zouten, het complexeermiddel en de vanadiumzouten niet op zichzelf zorgen voor een voldoende geleidendheid van het bad, verdient het voorkeur verder in de elektrolyt beheerste hoeveelheden geleidendheidszouten op te nemen, die
25 b.v. bestaan uit zouten van alkalimetalen of aardalkalimetalen en sterke zuren, b.v. zoutzuur en zwavelzuur. Het opnemen van dergelijke geleidendheidszouten is in de techniek bekend en hun toepassing vermindert energieverlies gedurende de galvanische bewerking tot een minimum. Typische voorbeelden van geleidendheidszouten omvatten kalium-, natrium- en ammoniumsulfaat en -chloride.
30 Een bijzonder bevredigend geleidendheidszout is fluorboorzuur en de in het bad oplosbare alkalimetaal-, aardalkalimetaal- en ammoniumzouten van fluorboorzuur, die het fluorboration in het
35 bad invoeren en die bleken de chroomafzetting verder te verbete-

ren. Dergelijke fluorboraattoevoegsels worden bij voorkeur gebruikt in zodanige hoeveelheden, dat een fluorborationconcentratie wordt verkregen van ca. 4 tot ca. 300 g dm⁻³. Ook wordt typisch gebruik gemaakt van metaalzouten van sulfaminezuur en methaansulfonzuur als geleidendheidszout, ofwel afzonderlijk of in combinatie met anorganische geleidendheidszouten. Dergelijke geleidendheidszouten of mengsels daarvan worden gewoonlijk toegepast in hoeveelheden tot ca. 300 g dm⁻³ of groter, om de vereiste geleidendheid en optimale chroomafzetting te bereiken.

Ook werd waargenomen, dat ammoniumionen in de elektrolyt gunstig zijn doordat zij de doelmatige reductiewerking van het vanadiumbestanddeel wat betreft de omzetting van het gevormde zeswaardige chroom in de driewaardige toestand bevorderen. Bijzonderbevredigende resultaten worden bereikt bij molecuulverhoudingen tussen ammoniumionen in totaal tot chroomionen van ca. 2,0 : 1 tot ca. 11 : 1 en bij voorkeur van ca. 3 : 1 tot ca. 7 : 1. De ammoniumionen kunnen gedeeltelijk worden ingebracht als ammoniumzouten van het complexeermiddel, b.v. als ammoniumformiaat, alsook in de vorm van aanvullende hoeveelheden geleidendheidszout.

De doelmatigheid van het vanadium bevattende reductiemiddel wat betreft het beheersen van de vorming van zeswaardig chroom, wordt eveneens verbeterd door de aanwezigheid van halogenide-ionen in het bad, waarvan chloride- en bromide-ionen voorkeur hebben. De toepassing van een combinatie van chloride- en bromide-ionen belemmert tevens de ontwikkeling van chloor bij de anode. Hoewel jodium ook kan worden gebruikt als het halogenidebestanddeel, maken zijn betrekkelijk hogere prijs en kleinere oplosbaarheid het minder gewenst dan chloride en bromide. In het algemeen bleken halogenideconcentraties van minstens ca. 15 g dm⁻³ noodzakelijk te zijn om een voortdurend doelmatige werking van de elektrolyt te verkrijgen. Meer in het bijzonder wordt de halogenideconcentratie beheerst in verband met de aanwezige chroomconcentratie en wel bij een molecuulverhouding van ca. 0,8 : 1 tot ca. 10 : 1 halogenide tot chroom, waarbij een molecuulverhouding van ca. 2 : 1 tot ca. 4 : 1 voorkeur heeft.

5 Naast de vorengenoemde bestanddelen kan het bad naar keuze, echter bij voorkeur, tevens een buffermiddel bevatten in een hoeveelheid van ca. 0,15 mol tot zijn oplosbaarheid in het bad, welke hoeveelheden b.v. tot ca. 1 mol bedragen. Bij voorkeur wordt de concentratie van het buffermiddel beheerst bij waarden tussen ca. 0,45 tot ca. 0,75 mol, berekend als boorzuur. De toepassing van boorzuur alsook de alkalimetaal- en ammoniumzouten ervan, als buffermiddel is tevens doelmatig voor het inbrengen van boraat-
10 ionen in de elektrolyt, die bleken de dekkraft van de elektrolyt te verbeteren. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm wordt de boraatconcentratie in het bad beheerst bij een waarde van minstens ca. 10 g dm⁻³. De bovenste grens is niet kritisch en concentraties van zelfs 60 g dm⁻³ of groter kunnen worden toegepast zonder enig ogenschijnlijk schadelijk effect.

15 Het bad bevat verder naar keuze, echter bij voorkeur, als bestanddeel een bevochtigingsmiddel of mengsel van bevochtigingsmiddelen van een van de gewoonlijk in nikkel- en chroom(VI)-elektrolyten gebruikte typen. Deze bevochtigingsmiddelen of oppervlakactieve middelen kunnen anionogeen of kationogeen zijn en zij worden gekozen uit die bevochtigingsmiddelen, die verenigbaar zijn met de elektrolyt en die geen nadelige invloed hebben op de galvanische afzettingsprestatie van het chroombestanddeel. Voorbeelden van bevredigend gebruikte bevochtigingsmiddelen omvatten sulfo-
20 succinaten of natriumlaurylsulfaat en alkylethersulfaten afzonderlijk of in combinatie met andere verenigbare antischuimmiddelen, zoals b.v. octylalcohol. De aanwezigheid van dergelijke bevochtigingsmiddelen bleek een heldere chroomafzetting op te leveren, onder het elimineren van donkere, vlekke afzettingen en onder het verschaffen van een verbeterde dekking in gebieden met een
25 kleine stroomdichtheid. Ofschoon betrekkelijk grote concentraties aan dergelijke bevochtigingsmiddelen niet bijzonder schadelijk zijn, bleken grotere concentraties dan ca. 1 g dm⁻³ in sommige gevallen een wazige afzetting op te leveren. Wanneer een bevochtigingsmiddel wordt toegepast, wordt zijn concentratie dan ook zodanig beheerst, dat deze kleiner is dan ca. 1 g dm⁻³ en b.v. ca.
30
35

0,05 tot ca. 1 g dm^{-3} bedraagt.

5 Volgens de uitvinding kan de elektrolyt tevens andere metalen bevatten, waaronder ijzer, mangaan en dergelijke, in concentraties van 0 tot verzadiging of bij kleinere waarden dan die bij verzadiging, waarbij geen nadelige invloed op de elektrolyt wordt
uitgeoefend, en wel in die gevallen waarin het gewenst is galvanisch chroomlegeringen af te zetten. Wordt gebruik gemaakt van ijzer, dan wordt de ijzerconcentratie bij voorkeur gehandhaafd bij kleinere waarden dan ca. $0,5 \text{ g dm}^{-3}$.

10 De elektrolyt bevat verder waterstofionen in een voldoende concentratie om de elektrolyt zuur te maken. De waterstofionconcentratie wordt ruim genomen zodanig beheerst, dat een pH van ca. 2,5 tot ca. 5,5 wordt verkregen, waarbij een pH-gebied van ca. 3,5 tot 4,0 bijzonder bevredigend is. De aanvankelijke instelling van de elektrolyt tot binnen het gewenste pH-gebied, kan worden bereikt door toevoeging van elk geschikt zuur of elke geschikte base, die resp. dat verenigbaar is met de bestanddelen
15 van het bad, waarbij zoutzuur of zwavelzuur en/of ammonium- of natriumcarbonaat of -hydroxyde voorkeur hebben. Gedurende het gebruik van de galvanische oplossing heeft de elektrolyt een neiging sterker zuur te worden en de pH wordt op passende wijze ingesteld door het toevoegen van alkalimetaal- en ammoniumhydroxyde en -carbonaten, waarvan ammoniumzouten voorkeur hebben, doordat zij tevens het ammoniumbestanddeel van het bad aanvullen.

25 Volgens de uitvinding in haarswerkwijze-aspecten wordt de bovenstaand beschreven elektrolyt gebruikt bij een werkt temperatuur van ca. 15 tot ca. 45°C , bij voorkeur ca. 20 tot ca. 35°C . Stroomdichtheden gedurende het galvaniseren kunnen liggen tussen $5,38$ en $26,9 \text{ A dm}^{-2}$, meer in het bijzonder $8,07$ en ca. $13,5 \text{ A dm}^{-2}$.
30 De elektrolyt kan worden gebruikt voor het verchromen van gebruikelijke ijzer bevattende of nikkelsubstraten en roestvast staal, alsook nonferro-substraten, zoals aluminium en zink. De elektrolyt kan tevens worden gebruikt voor het verchromen van kunststofsubstraten die werden onderworpen aan een geschikte behandeling
35 vooraf, volgens op zichzelf bekende technieken, om daarop een elek-

trisch geleidende bekleding, zoals b.v. een nikkel- of koperlaag, te vormen. Dergelijke kunststoffen omvatten ABS, polyalkeen, PVC en fenolformaldehydepolymeren. De te bekleden lagen worden onderworpen aan gebruikelijke behandelingen vooraf volgens de tot de stand der techniek behorende technieken, en de werkwijze is in het bijzonder doelmatig voor het afzetten van chroomlagen op geleidende substraten die vooraf werden onderworpen aan een vernikkelbehandeling.

Gedurende het galvanisch aanbrengen van een laag worden de werkstukken kathodisch geladen en een geschikte anode wordt opgenomen in het bad, welke anode bestaat uit een materiaal dat het elektrolytmengsel niet nadelig beïnvloed en dat daarmee verenigbaar is. Voor dit doel genieten anoden uit een inert materiaal, zoals b.v. koolstof, voorkeur, hoewel andere inerte anoden b.v. uit geplatineerd titaan of uit platina eveneens kunnen worden toegepast. Moet een chroomijzerlegering worden afgezet, dan kan de anode geschikt bestaan uit ijzer dat op zichzelf dienst doet als bron voor de ijzerionen in het bad.

Volgens een verder aspect van de werkwijze overeenkomstig de uitvinding wordt oprissing van een chroom(III)-elektrolyt die ondoelmatig of onwerkzaam is geworden als gevolg van de grote concentratie aan chroom(VI)-ionen, bereikt door de toevoeging van een beheerste doelmatige hoeveelheid van het vanadium bevattende reductiemiddel. Al naar gelang de specifieke samenstelling van de driewaardige elektrolyt, kan het ook noodzakelijk zijn andere bestanddelen toe te voegen of hun hoeveelheid in het bad in te stellen binnen de ruim bruikbare of voorkeursgebieden, zoals die voorrenstaand werden beschreven, teneinde een optimale galvaniseerprestatie te bereiken. Zo kan b.v. het oprissingsmiddel bestaan uit een concentraat dat een geschikt vanadiumzout bevat verder in combinatie met halogenidezouten, ammoniumzouten, boraten en geleidendheidszouten, zoals dat gewenst of noodzakelijk is. Het vanadium bevattende reductiemiddel kan worden toegevoegd in de vorm van een droog zout of een waterig concentraat, onder roeren teneinde uniforme menging te verkrijgen. De voor het herstellen van een

doelmatige werkzaamheid van de elektrolyt vereiste tijd varieert al naar gelang van de aanwezige concentratie van schadelijk, zwaardig chroom, en bedraagt gewoonlijk van slechts 5 minuten tot ca. 2 uren of langer. Voor de opfrisbehandeling kan tevens met voordeel gebruik worden gemaakt van een elektrolytische behandeling van het bad, gevolgd door toevoeging van het opfrismiddel en wel door het bad te onderwerpen aan een kleine stroomdichtheid van ca. 1,01 tot ca. 3,23 A dm⁻² gedurende een periode van ca. 30 minuten tot ca. 24 uren, om aldus een conditionering of het zogenaamd "simuleren" (Engels "dummying") van het bad uit te voeren alvorens de commerciële galvaniseerhandelingen te hervatten. De concentratie van de vanadiumionen voor het tot stand brengen van de opfrissing kan liggen tussen dezelfde grenzen als vorenstaand omschreven voor de elektrolyt in werking.

Ter nadere toelichting van de badsamenstelling en de werkwijze volgens de uitvinding volgen hieronder specifieke voorbeelden. Het moge duidelijk zijn, dat deze voorbeelden slechts dienen ter toelichting en niet mogen worden geacht de uitvinding zoals deze hier wordt beschreven en verder omschreven in de conclusies, op enigerlei wijze te beperken.

Een reeks van chroom(III)-elektrolyten wordt bereid met de in tabel A aangegeven samenstelling.

Tabel Aa

Concentratie, g dm⁻³

Voorbeeld No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Bestanddeel												
Cr(III)-ionen	20	20	26	20	20	20	26	20	20	26	20	20
ammoniumformiaat	40	40	50	40	40	40	50	40	40	50	40	40
kaliumformiaat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
vanadylsulfaat	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
natriumsulfaat	142	-	-	-	142	76	76	142	142	76	142	142
ammoniumsulfaat	-	132	-	-	-	132	-	-	-	66	132	132
natriumchloride	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
kaliumchloride	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ammoniumchloride	25	25	90	90	90	25	90	25	25	90	25	25
ammoniumbromide	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
natriumfluorboraat	-	-	110	-	-	-	110	-	-	110	-	-
ammoniumsulfamaat	-	-	-	114	-	-	-	114	-	-	114	-
ammoniummethaansulfonaat	-	-	-	-	113	-	-	-	113	-	-	113
boorzuur	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
oppervlaktactief middel	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	2,5- 4,0	2,5- 4,0	2,5- 5,5	2,5- 4,0	2,5- 4,0	2,5- 4,5	2,5- 5,2	2,5- 4,0	2,5- 4,0	2,5- 5,2	2,5- 4,0	2,5- 4,0

Tabel Ab
Concentratie, g dm⁻³

Voorbeeld No.	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV
<u>Bestanddeel</u>												
Cr(III)-ionen	26	26	20	26	26	26	20	26	20	26	20	2026
ammoniumformiaat	50	50	40	50	50	50	40	50	40	50	40	50
kaliumformiaat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
vanadylsulfaat	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
natriumsulfaat	76	76	142	76	76	-	-	-	-	-	-	-
ammoniumsulfaat	-	-	-	66	66	132	132	66	132	66	132	66
natriumchloride	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25	25
kaliumchloride	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ammoniumchloride	90	90	25	90	90	90	25	90	-	-	-	-
ammoniumbromide	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
natriumfluorboraat	110	110	-	110	110	110	-	110	-	110	-	110
ammoniumsulfamaat	114	-	114	60	60	-	114	114	-	-	114	55
ammoniummethaansulfonaat	-	113	113	-	55	-	-	-	113	113	113	55
boorzuur	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
oppervlakactief middel	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	2,5- 5,5	2,5- 5,5	2,5- 4,0	2,5- 5,5	2,5- 5,5	2,5- 5,5	2,4- 4,0	2,5- 5,5	2,5- 4,0	2,5- 5,5	2,5- 4,0	2,5- 5,5

Tabel Ac

Concentratie, g dm⁻³

Voorbeeld No.	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XIX	XXX	XXXI	XXXII	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI
Bestanddeel												
Cr(III)-ionen	26	26	26	20	20	20	20	20	20	26	26	23
ammoniumformiaat	50	50	50	40	40	40	40	40	80	50	50	-
kaliuformiaat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80
vanadylsulfaat	2	2	2	2	2	4	4	4	4	2	2	2
natriumsulfaat	-	-	-	142	-	142	142	142	142	-	-	-
ammoniumsulfaat	-	-	-	-	-	132	-	-	-	-	-	-
natriumchloride	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
kaliuochloride	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74	74	76
ammoniumchloride	90	90	90	50	90	90	90	80	80	90	90	55
ammoniumbromide	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,2	-	-	0,5	-
natriumfluorboraat	110	110	110	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ammoniumsulfamaat	114	-	55	114	-	-	-	-	-	-	-	-
ammoniummethaansulfonaat	-	113	55	113	-	-	-	-	-	-	-	-
boorzuur	45	45	45	45	45	45	40	40	40	45	45	45
oppervlakactief middel	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-	2,5-
	5,5	5,5	5,5	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

8105085

In welke bepaalde volgorde de badbestanddelen gedurende het
aanmaken van het bad worden toegevoegd, is niet kritisch voor het
bereiken van een bevredigende prestatie. Bij alle voorbeelden, met
uitzondering van voorbeeld XXXIV en XXXV, worden de chroom(III)-
5 ionen ingebracht in de vorm van chroom(III)sulfaat. In de voor-
beelden XXXIV en XXXV wordt het chroom(III)-bestanddeel inge-
bracht door gebruik te maken van chroom(III)-chloride-hexahydraat.
In ieder voorbeeld bestaat het gebruikte oppervlakactieve middel
uit een mengsel van de dihexylester van natriumsulfobarnsteen-
10 zuur en het natriumsulfaatderivaat van 2-ethyl-1-hexanol. De
werktemperatuur van de in de voorbeelden gebruikte elektrolyten
ligt tussen 21 en ca. 27°C bij stroomdichtheden aan de kathode
van ca. 10,8 tot ca. 26,9 A dm⁻² en een stroomdichtheid aan de
anode van ca. 5,38 A dm⁻². De elektrolyten worden gebruikt onder
15 toepassing van een grafietanode bij een verhouding van anode tot
kathode van ca. 2 : 1. Men laat het galvaniseerbad werken onder
gebruikmaking van zacht roeren met lucht en/of mechanische midde-
len. Het is voordelig gebleken bij enkele van de in de voorbeel-
den vermelde badsamenstellingen, het bad te onderwerpen aan een
20 elektrolytische conditionering vooraf bij een kleine stroomdicht-
heid, b.v. ca. 1,08 tot ca. 3,23 A dm⁻² gedurende een periode
tot ongeveer 24 uren, teneinde een behoorlijke galvaniseerpresta-
tie te bereiken bij de grotere normale werkstroomdichtheden.

Ieder van de baden met de in de voorbeelden I - XXXVI ge-
25 noemde samenstellingen leverde onder de bovenstaand genoemde om-
standigheden volle, glanzende en uniforme chroomafzettingen op
met een goede tot uitstekende dekking bij de gebruikte stroom
dichtheid, met inbegrip van goede dekking in de sterk terugsprin-
gende gebieden van de J-vormige panelen die werden gebruikt voor
30 het proefverchromen.

Voorbeeld XXXVII

35 Uit dit voorbeeld blijkt de doelmatigheid van de vanadium-
verbinding voor het opfrissen van chroom(III)-elektrolyten die
onaanvaardbaar of onwerkzaam zijn geworden als gevolg van een
toeneming van de chroom(VI)-concentratie tot een ongewenste waar-

de. Proefondervindelijk werd vastgesteld, dat de voortschrijdende
toeneming van de chroom(VI)-concentratie uiteindelijk leidt tot
niet bedekte plekken binnen de chroomlaag en uiteindelijk resul-
teert in de algehele verhindering van de afzetting van een
5 chroomlaag. Uit die proeven, waarbij gebruik wordt gemaakt van
typische chroom(III)-elektrolyten waaraan met opzet chroom(VI)-
wordt toegevoegd, bleek, dat een chroom(VI)-concentratie van ca.
0,47 g dm⁻³ resulteert in afgezette lagen met grote plekken in
de chroomlaag en kleinere gebieden die geheel en al onbedekt zijn.
10 Naarmate de chroom(VI)-concentratie verder wordt vergroot tot ca.
0,55 g dm⁻³ bij deze proeven, wordt verdere afzetting van chroom
op het substraat geheel verhindert. De chroom(VI)-concentratie
waarbij het ontstaan van een chroomlaag ophoudt, varieert een wei-
nig, al naar gelang de specifieke samenstelling van de elektrolyt.

15 Om het opruisen van een met chroom(VI) verontreinigde elek-
trolyt te demonstreren, wordt een chroom(III)-bad bereid met de
volgende samenstelling:

<u>Bestanddeel</u>	<u>Concentratie, g dm⁻³</u>
natriumfluorboraat	110
20 ammoniumchloride	9390
boorzuur	50
ammoniumformiaat	50
Cr(III)-ionen	26
oppervlakactief middel	0,1

25 Het bad wordt ingesteld op een pH tussen ca. 3,5 en 4,0 bij een
temperatuur van ca. 26,7 tot ca. 32,2°C. S-vormige vernikkelde
proefpanelen worden in het bad verchromd bij een stroomdichtheid
van ca. 10,7 A dm⁻². Na iedere proef wordt de concentratie van
chroom(VI)-ionen vergroot van nagenoeg 0 in het oorspronkelijke
30 bad met incrementen van ca. 0,1 g dm⁻³ door de toevoeging van
chroomzuur. Enige schadelijke invloed bij het verchromen van de
proefpanelen werd niet waargenomen binnen het gebied van chroom-
(VI)-ionconcentraties van 0,1 tot 0,4 g dm⁻³. Naarmate echter
de chroom(VI)-concentratie werd vergroot tot waarden boven 0,4
35 g dm⁻³, werden grote donkere chroomafzettingen tezamen met kleine

gebieden die vrij waren van enige chroomafzetting, waargenomen op de proefpanelen. Toen de chroom(VI)-concentratie een waarde van $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ bereikte, kon geen verdere chroomafzetting meer worden verkregen op het proefpaneel.

5 Onder dergelijke omstandigheden was het tot nu toe algemeen gebruikelijk het bad met de grote chroom(VI)-concentratie weg te werpen, hetgeen het aanmaken van een nieuw bad noodzakelijk maakte, wat een kostbare en tijdrovende bewerking is.

10 Om de oprisingsaspecten volgens de uitvinding aan te tonen, werden vanadiumionen toegevoegd in incrementen van ca. $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ aan het $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ chroom(VI)-ionen bevattende bad en het verchromen van de proefpanelen werd hervat onder de eerder beschreven omstandigheden. De toevoeging van $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ vanadiumionen beantwoordt aan $2,6 \text{ g dm}^{-3}$ vanadylsulfaat en komt overeen met een incrementele vergroting van de gewichtsverhouding van vanadiumionen tot chroom(VI)-ionen van ca. 1 : 1.

15 De aanvankelijke toevoeging van $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ vanadiumionen aan het met $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ chroom(VI)-ionen verontreinigde bad resulteerde in het herstel van de doelmatigheid van het galvanische chroombad en leverde een goede chroomafzetting van goede kleur en dekking op, ofschoon de aanwezigheid van chroom(VI)-ionen in het bad nog steeds kon worden aangetoond.

20 De verdere toevoeging van $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ vanadiumionen leverde een verdere verbetering van de chroomafzetting op en bij analyse blijkt de aanwezigheid van een kleine hoeveelheid chroom(VI) in het bad.

25 Tenslotte resulteerde de toevoeging van een verdere hoeveelheid van $0,55 \text{ g dm}^{-3}$ vanadiumionen tot een totaal van $1,65 \text{ g dm}^{-3}$ vanadiumionen aan het bad in een uitstekende chroomafzetting en de analyse op chroom(VI) was negatief. Uit deze proefresultaten blijkt duidelijk, dat vanadium afdoend werkt als oprisingsmiddel voor verontreinigde chroom(III) bevattende galvanische baden.

30 Voorbeeld XXXVIII

35 Om de werkwijze voor de oprissing van met chroom(VI) verontreinigde chroom(III)-baden verder toe te lichten, werd een

5 chroom(III)-galvaniseerbad bereid met de in voorbeeld XXXVII beschreven samenstelling, waaraan $1,65 \text{ g dm}^{-3}$ chroom(VI) wordt toegevoegd, hetgeen beantwoordt aan een concentratie die, ongeveer driemaal zo groot is als die waarbij het ophouden van de afzetting van chroom proefondervindelijk bleek.

10 Een proefpaneel wordt verchromd onder de eerder in voorbeeld XXXVII beschreven omstandigheden, waarbij duidelijk bleek, dat de afzetting van chroom op het proefpaneel algeheel achterwege bleef. Daarna werd $4,95 \text{ g dm}^{-3}$ vanadiumionen, beantwoordend aan $23,5 \text{ g dm}^{-3}$ vanadylsulfaat, toegevoegd aan het bad, welke hoeveelheid overeenkomt met die wordt berekend voor de reductie van al het aanwezige chroom(VI) tot chroom(III).

15 Na de toevoeging van vanadium als opfrissingsmiddel liet men het bad onder roeren ongeveer 10 minuten staan, waarna een proefpaneel werd verchromd onder de eerder in voorbeeld XXXVII beschreven omstandigheden. Waargenomen werd, dat het proefpaneel een spoor van een chroomlaag op zijn oppervlak vertoonde.

20 Na in totaal 45 minuten wachten na de toevoeging van vanadium aan het bad, werd een tweede proefpaneel verchromd, waarbij een verbeterde galvanische chroomafzetting bleek uit een toename van de dikte en een beter uiterlijk.

25 Het bad werd daarna geëlektrolyseerd bij een kleine stroomdichtheid van ca. $3,23 \text{ A dm}^{-2}$ gedurende verdere 3 uren, en een derde proefpaneel wordt verchromd. De chroomafzetting blijkt geheel glanzend te zijn met een goede kleur, met wat gedeelten dunne afzetting in de gebieden met een kleine stroomdichtheid.

30 Het bad wordt verder geëlektrolyseerd bij een kleine stroomdichtheid van $3,23 \text{ A dm}^{-2}$ gedurende een verdere periode van 17 minuten, waarna een vierde proefpaneel werd verchromd, hetgeen resulteerde in een chroomafzetting met een goede dikte, een volle glans en met dunne plekken in de gebieden met een kleine stroomdichtheid.

35 De proefoplossing wordt aangevuld om de concentratie van de bestanddelen op de oorspronkelijke waarden, voorafgaand aan de toevoeging van chroom(VI) en vanadium, te brengen, waarbij te-

vens 3 g dm^{-3} chroom(III) werd toegevoegd, waarna een vijfde proefpaneel werd verchromd. Het resulterende paneel bleek een vol glanzende chroomlaag met een goede kleur te dragen, waarbij de dekking nagenoeg volledig was over het volledige oppervlak ervan, met inbegrip van de gebieden met een kleine stroomdichtheid.

Het zal duidelijk zijn, dat de doelmatigheid van de vanadiumverbinding voor het opruimen van met chroom(VI) verontreinigde chroom(III)-baden van toepassing is op een ruime verscheidenheid van dergelijke chroom(III)-elektrolyten en niet specifiek is beperkt tot de in voorbeeld XXXVII en XXXVIII beschreven elektrolyt.

Terwijl het duidelijk zal zijn, dat de hier beschreven uitvinding berekend is op het bereiken van de bovenstaand beschreven voordelen, zal het tevens duidelijk zijn, dat de uitvinding zich leent voor wijzigingen en variaties, zonder dat deze leiden tot het treden buiten het kader van de uitvinding.

Conclusies :

=====

1. Waterige, zure, chroom(III)-ionen bevattende chroom(III)-elektrolyt, met het kenmerk, dat het naast chroom(III)-ionen een complexeermiddel om de chroom(III)-ionen in oplossing te houden, halogenide-ionen, ammoniumionen, waterstofionen om te zorgen voor een pH aan de zure zijde, en een vanadiumionen in zodanige hoeveelheden bevattend reductiemiddel, dat hun hoeveelheid doelmatig is om de concentratie van chroom(VI)-ionen te handhaven bij een waarde waarbij bevredigende galvanische chroomafzettingen worden verkregen, bevat.
2. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de chroom(III)-ionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,2 tot 0,8 mol.
3. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de chroom(III)-ionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,4 tot ca. 0,6 mol.
4. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het complexeermiddel aanwezig is in een molecuulverhouding van complexeermiddel tot chroomionen van ca. 1 : 1 tot ca. 3 : 1.
5. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het complexeermiddel aanwezig is in een molecuulverhouding van complexeermiddel tot chroomionen van ca. 1,5 : 1 tot ca. 2 : 1.
6. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vanadiumionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,015 tot ca. 6,3 g dm⁻³.
7. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vanadiumionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,2 tot ca. 1 g dm⁻³.
8. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de ammoniumionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat een molecuulverhouding van ammoniumionen tussen ca. 2,0 : 1 en ca. 11 : 1 wordt verkregen.
9. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de am-

moniumionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat een molecuulverhouding van ammoniumionen tot chroomionen tussen ca. 3 : 1 en ca. 7 : 1 wordt verkregen.

5 10. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de halogenide-ionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat een molecuulverhouding van halogenide-ionen tot chroomionen van ca. 0,8 : 1 tot ca. 10 : 1 wordt verkregen.

10 11. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de halogenide-ionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat een molecuulverhouding van halogenide-ionen tot chroomionen van ca. 2 : 1 tot ca. 4 : 1 wordt verkregen.

15 12. Elektrolyt volgens conclusie 10 of 11, met het kenmerk, dat de halogenide-ionen bestaan uit chloride-ionen, bromide-ionen en mengsels daarvan, die aanwezig zijn in een hoeveelheid van minstens ca. 15 g dm^{-3} .

15 13. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voorts geleidendheidszouten bevat.

20 14. Elektrolyt volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de geleidendheidszouten aanwezig zijn in een hoeveelheid tot ca. 300 g dm^{-3} .

20 15. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het verder boraationen bevat.

25 16. Elektrolyt volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de boraationen aanwezig zijn in een hoeveelheid van minstens ca. 10 g dm^{-3} .

25 17. Elektrolyt volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de boraationen aanwezig zijn in een hoeveelheid tot ca. 60 g dm^{-3} .

30 18. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voorts een buffermiddel bevat in een hoeveelheid van ca. 0,15 mol tot zijn oplosbaarheid in het bad,

30 19. Elektrolyt volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het buffermiddel aanwezig is in een hoeveelheid van ca. 0,45 tot ca. 0,75 mol, berekend als boorzuur.

35 20. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voorts een buffermiddel bevat, dat bestaat uit boorzuur en de al-

kalimetaal- en ammoniumzouten daarvan, alsmede mengsels daarvan.

21. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voorts een oppervlakactief middel bevat.

5 22. Elektrolyt volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat het oppervlakactieve middel aanwezig is in een hoeveelheid van ca. 0,05 tot ca. 1 g dm^{-3} .

23. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterstofionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat zij zorgen voor een pH van ca. 2,5 tot ca. 5,5.

10 24. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterstofionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat zij zorgen voor een pH van ca. 3,5 tot ca. 4,0.

25. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de chroom(III)-ionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,2 tot ca. 0,8 mol, het complexeermiddel aanwezig is in een molecuulverhouding van complexeermiddel tot chroomionen van ca. 1 : 1 tot ca. 3 : 1, de halogenide-ionen aanwezig zijn in een molecuulverhouding van halogenide-ionen tot chroomionen van ca. 0,8 : 1 tot ca. 10 : 1, de ammoniumionen aanwezig zijn in een molecuulverhouding van ammoniumionen tot chroomionen van ca. 2,0 : 1 tot ca. 11 : 1, de waterstofionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat zij zorgen voor een pH van ca. 2,5 tot ca. 5,5 en de vanadiumionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,015 tot ca. $6,3 \text{ g dm}^{-3}$.

25 26. Elektrolyt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de chroom(III)-ionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,4 tot ca. 0,6 mol, het complexeermiddel aanwezig is in een molecuulverhouding van complexeermiddel tot chroomionen van ca. 1,5 : 1 tot ca. 2 : 1, de halogenide-ionen worden gekozen uit de groep bestaande uit chloride, bromide, en mengsels daarvan en aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat de molecuulverhouding van halogenide-ionen tot chroomionen ca. 2 : 1 tot ca. 4 : 1 bedraagt, de ammoniumionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat de molecuulverhouding van ammoniumionen tot chroomionen ca. 3 : 1 tot ca. 7 : 1 bedraagt, de waterstofionen aanwezig zijn in een zodanige hoeveelheid, dat zij zorgen voor een pH van ca. 3,5 tot ca.

30

35

4,0 en dat vanadiumionen aanwezig zijn in een hoeveelheid van ca. 0,2 tot ca. 1 g dm⁻³.

27. Werkwijze voor het galvanisch aanbrengen van een chroomlaag op een elektrisch geleidende substraat, met het kenmerk, dat het substraat wordt ondergedompeld in een waterige, zure chroom(III)-elektrolyt volgens een der conclusies 1 t/m 11 of 13 t/m 26, waarbij een kathodische lading wordt aangelegd aan het substraat teneinde galvanisch een voortgezette afzetting van een chroomlaag erop tot stand te brengen en waarbij het galvanisch afzetten van deze chroomlaag wordt voortgezet tot de gewenste dikte is verkregen.

28. Werkwijze voor het opruimen van een waterige, zure chroom(III)-elektrolyt, waarvan de doelmatigheid wordt belemmerd als gevolg van verontreiniging door overmatige hoeveelheden chroom(VI), welke elektrolyt chroom(III)-ionen, een complexeermiddel om de chroom(III)-ionen in oplossing te houden, halogenide-ionen, ammoniumionen en waterstofionen om te zorgen voor een pH aan de zure zijde, bevat, met het kenmerk, dat aan deze elektrolyt een vanadiumionen bevattend reductiemiddel wordt toegevoegd in een hoeveelheid die voldoende is om de concentratie van chroom(VI)-ionen te verminderen tot een waarde waarbij de doelmatigheid van de elektrolyt om bevredigende chroomlagen af te zetten, wordt hersteld.

29. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de toegevoegde vanadiumionen een waardigheid van 4⁺ hebben.

30. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de vanadiumionen worden toegevoegd in een hoeveelheid van ca. 0,015 tot ca. 6,3 g dm⁻³.

31. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de vanadiumionen worden toegevoegd in een hoeveelheid van ca. 0,2 tot ca. 1 g dm⁻³.

32. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de vanadiumionen worden toegevoegd in een zodanige hoeveelheid, dat de concentratie van chroom(VI)-ionen wordt verminderd tot een kleinere waarde dan ca. 100 mg kg⁻¹.

33. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de

vanadiumionen worden toegevoegd in een zodanige hoeveelheid, dat zij de concentratie van chroom(VI)-ionen verminderen tot een waarde kleiner dan ca. 50 mg kg^{-1} .

5 34, Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de vanadiumionen in het bad worden gebracht in de vorm van in de elektrolyt oplosbare en daarmee verenigbare vanadiumzouten.

10 35. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat als verdere trap daarvan deel uitmaakt het elektrolyseren van de elektrolyt na de toevoeging van de vanadiumionen, bij een matige stroomdichtheid, teneinde de reductie van de chroom(VI)-ionen door de vanadiumionen te versnellen.