

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84103995.1

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 D 3/62**

⑱ Anmeldetag: 10.04.84

⑳ Priorität: 27.05.83 DE 3319772

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
05.12.84 Patentblatt 84/49

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: **SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT** Berlin  
und Bergkamen  
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11  
D-1000 Berlin 65(DE)

⑦② Erfinder: **Dettke, Manfred, Dr.**  
Treibjagdweg 1 a  
D-1000 Berlin 37(DE)

⑦② Erfinder: **Klein, Rudolf**  
Goldhähnchenweg 15  
D-1000 Berlin 47(DE)

⑥④ **Bad für die galvanische Abscheidung von Goldlegierungen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein wässriges Bad für die galvanische Abscheidung von gleichmäßigen rosé- bis violett-farbenen Goldlegierungen, enthaltend ein Alkali- oder Ammoniumdicyanoaurat-I, Alkalikupfercyanid, Alkalicyanid, eine Wismutverbindung sowie gegebenenfalls organische Netz- und Glanzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wismutverbindung eine wasserlösliche Komplexverbindung des Wismuts enthält.

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Bad für die galvanisch  
Abscheidung von gleichmäßigen rosé- bis violett-farbenen  
Goldlegierungen, enthaltend ein Alkali- oder Ammoniumdicyano-  
aurat-I, Alkalikupfercyanid, Alkalicyanid, eine Wismutverbin-  
5 dung sowie gegebenenfalls organische Netz- und Glanzmittel.

Es sind bereits wismuthaltige Bäder bekannt, aus denen galva-  
nisch Zwei- oder Dreistofflegierungen abgeschieden werden  
können. Als Wismutverbindungen werden in der Regel Wismut-  
10 trifluorid oder Wismuttriperchlorat beziehungsweise Alkali-  
wismutate verwendet, von denen erstere nur im sauren Bereich  
und letztere nur im stark alkalischen Bereich eingesetzt wer-  
den können, da diese Verbindungen im pH-Bereich von 6 bis 13  
schwerlöslich sind.

Bäder dieser Zusammensetzung sind ohne technische Bedeutung,  
da sie instabil sind und Überzüge mit nur geringem Glanz ab-  
scheiden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Zurverfügungstel-  
20 lung eines stabilen wismuthaltigen Goldlegierungsbadens,  
welches die Abscheidung glänzender ternärer Goldlegierungen  
mit einem hohen Wismutgehalt ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein wäßriges  
Bad der eingangs bezeichneten Art, das dadurch gekennzeichnet  
ist, daß es als Wismutverbindung eine wasserlösliche Komplex-  
verbindung des Wismuts enthält.

Das erfindungsgemäße Bad eignet sich in hervorragender Weise  
30 zur Abscheidung von glänzenden rosé- bis violett-farbenen  
ternären Goldlegierungen auf dekorativen Gegenständen, wie  
beispielsweise Schmuck, Uhren und Brillen, was mit den be-  
kannten Bädern ähnlicher Zusammensetzung nicht möglich ist.

Von besonderer technischer Bedeutung ist es, daß das Wismut in die Legierungen mit außerordentlich hohen Gehalten bis zu 30 Gewichtsprozent und höher eingebaut werden kann, womit sich weitere Anwendungsbereiche erschließen.

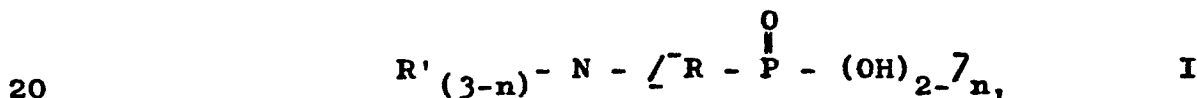
5 So eignet sich das erfindungsgemäße Bad überraschenderweise auch zur Veredelung von elektronischen Bauteilen, wie Steckverbindungen, da die hiermit abgeschiedenen Niederschläge besonders hart sind und eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie eine hervorragende Abriebbeständigkeit aufweisen.

10

Als erfindungsgemäße Komplexverbindungen eignen sich insbesondere solche des Wismuts mit organischen Phosphorsäuren, Carbonsäuren oder Aminoalkoholen.

15

Zur Bildung der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Komplexverbindungen des Wismuts eignen sich als Phosphorsäuren zum Beispiel solche der allgemeinen Formel



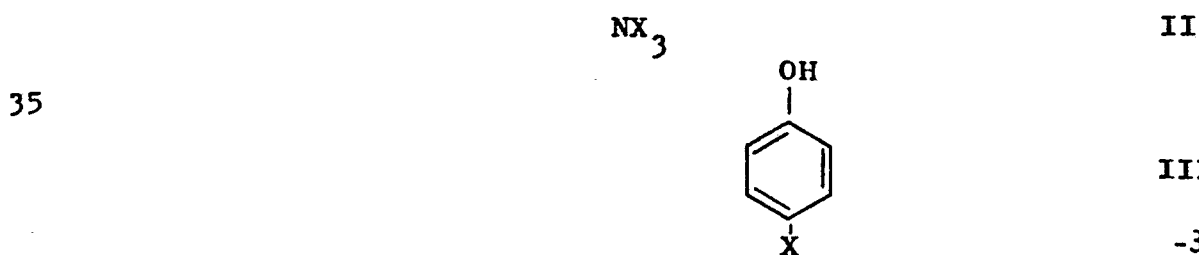
in der R' Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, wie Methyl, Äthyl oder Propyl, R eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylengruppe, wie Methylen, Äthylen oder Trimethylen, und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

25

Als besonders geeignete Phosphorsäuren seien beispielsweise genannt Äthylendiamintetramethylphosphorsäure, 1-Hydroxi-äthandiphosphorsäure und 2,3-Dihydroxypropyl-phosphorsäure.

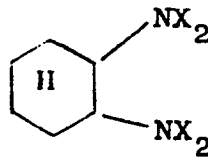
30

Außerdem können auch Carbonsäuren verwendet werden, die beispielsweise den folgenden allgemeinen Formeln



Formule Nr. 1199 4

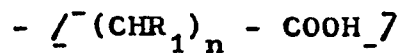
oder



IV

5

entsprechen, worin X die Gruppe



10

darstellt, mit  $R_1$  in der Bedeutung von Wasserstoff,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl, wie Methyl, Äthyl oder Propyl, und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

15

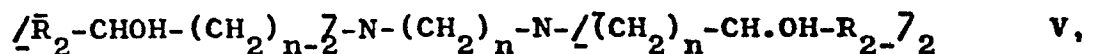
Als besonders geeignete Carbonsäuren seien beispielsweise genannt Nitrilotriessigsäure, 4-Oxyphenylmalonsäure und 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure.

20

Als weiterhin geeignete Carbonsäuren sind außerdem Polyhydroxisäuren hervorzuheben, wie d-Zuckersäure, d-Mannozuckersäure, Schleimsäure, 1,2,3,4-Tetrahydroxi-butan-1,1,4-tricarbonensäure und 3,4,5-Trihydroxibenzoesäure.

Als Aminoalkohole für die Komplexierung eignen sich schließlich solche der allgemeinen Formel

25



worin  $R_2$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl, wie Methyl, Äthyl oder Propyl, und n die Zahlen 1 oder 2 darstellen.

30

Als ein besonders geeigneter Alkohol ist beispielsweise zu nennen Äthylendiaminotetraisopropylalkohol.

35

Die löslichen Komplexverbindungen des Wismuts können vor ihrer erfindungsgemäßen Verwendung hergestellt werden, indem zum Beispiel die Komplexierungsmittel mit Wismuthydroxid

-4-

5 oder Wismutnitrat in wäßriger Lösung in einem Molverhältnis von 1 Mol Wismut auf 1 bis 4 Mol Komplexmierungsmittel bei Zimmertemperatur umgesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, Wismuthydroxid oder Wismutnitrat und Komplexmierungsmittel der Badlösung direkt zuzusetzen.

10 Als Bad wird im allgemeinen eine wäßrige Lösung verwendet, welche Alkali- oder Ammoniumdicyanoaurat-I, Alkalikupfercyanid, Alkalicyanid und die wasserlösliche Komplexverbindung des Wismuts enthält.

Die bevorzugten Konzentrationen betragen:

15	Alkali- oder Ammoniumdicyanoaurat	0,5 - 15 g/Liter
	Alkalikupfercyanid	20,0 - 200 g/Liter
	Komplexverbindung des Wismuts	2,0 - 30 g/Liter
	Alkalicyanid	0,1 - 50 g/Liter

\* (bezogen auf Wismut)

20 Als Alkalisalz werden vorteilhafterweise Natrium- und Kaliumsalze verwendet.

25 Als Zusatzstoffe kann das Bad übliche Netzmittel in nicht-ionoger, kation- oder anionaktiver Natur enthalten. Diese Stoffe können auch als Glanzbildner wirken, und zwar in Konzentrationen von 0,01 bis 20 g/Liter.

Der pH-Wert kann je nach eingesetztem Komplexbildner von 6 bis 13 betragen und wird gewünschtenfalls durch Zusatz von Alkalihydroxid eingestellt.

30 Das Bad wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 70°C betrieben, wobei bevorzugt Stromdichten von 0,1 bis 3 A/dm<sup>2</sup> zur Anwendung kommen.

35 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

BEISPIEL 1

	Kaliumdicyanoaurat-I	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	4,5 g/Liter
5	Kaliumkupfercyanid	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$	200,0 g/Liter
	Wismuthydroxid	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	15,0 g/Liter
	Kaliumcyanid	KCN	20,0 g/Liter
	Äthylendiamintetramethylphosphonsäure		50,0 g/Liter
	Alkylphenolpolyglykoläther		0,2 g/Liter

10

Der pH-Wert von 11,5 wird mit Kaliumhydroxid eingestellt.

15

Bei einer mittleren Stromdichte von  $0,4 \text{ A/dm}^2$  wird ein rosé-farbener Überzug mit einem Feingehalt von 750/000 abgedruckt. Die Überzüge weisen eine Härte von HK 420 auf.

20

25

30

35

BEISPIEL 2

5	Kaliumdicyanoaurat-I	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	4,0 g/Liter
	Kaliumkupfercyanid	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$	150,0 g/Liter
	Wismuthydroxid	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	20,0 g/Liter
	Kaliumcyanid	KCN	0,5 g/Liter
	1.2-Diaminocyclohexantetraessigsäure		30,0 g/Liter
	Natriumlaurylsulfat		1,0 g/Liter

10

pH-Wert	7,5
Temperatur	65°C
Stromdichte	0,5 A/dm <sup>2</sup>

15

Aus diesem Elektrolyten werden Niederschläge abgeschieden mit einem Feingehalt von 850/000. Die Überzüge haben eine unerwartet hohe Korrosionsbeständigkeit und verhalten sich im Verschleißtest hervorragend.

20

25

30

35

BEISPIEL 3

	Kaliumdicyanoaurat-I	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	4,5 g/Liter
5	Kaliumkupfercyanid	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$	110,0 g/Liter
	Wismutnitrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	21,0 g/Liter
	Kaliumcyanid	KCN	3,0 g/Liter
	Milchsäure		60,0 g/Liter
10	äthoxyliertes Fettamin mit ca. 30 Mol Äthylenoxid		2,0 g/Liter
	pH-Wert	9,5	
	Temperatur	60°C	
15	Stromdichte	0,3-0,5 A/dm <sup>2</sup>	

20 Aus diesem Elektrolyten werden Niederschläge mit einem Feingehalt von 650/000 abgeschieden. Die Lötbarkeit ist ausgezeichnet. Die Korrosionsbeständigkeit ist gut, da die Überzüge bereits nach 1 µm porenfrei sind.

25

30

35



P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5
1. Wäßriges Bad für die galvanische Abscheidung von gleichmäßigen rosé- bis violett-farbenen Goldlegierungen, enthaltend ein Alkali- oder Ammoniumdicyanoaurat-I, Alkalikupfercyanid, Alkalicyanid, eine Wismutverbindung sowie gegebenenfalls organische Netz- und Glanzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wismutverbindung eine wasserlösliche Komplexverbindung des Wismuts enthält.
- 10
2. Wäßriges Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Komplexverbindung des Wismuts mit einer organischen Phosphonsäure, einer Carbonsäure oder einem Aminoalkohol enthält.
- 15
3. Wäßriges Bad gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Komplexverbindung des Wismuts mit Äthylendiamintetramethylphosphonsäure, 2,3-Dihydroxypropylphosphonsäure, 1-Hydroxiäthandiphosphonsäure, Nitrilotriessigsäure, 4-Oxyphenylmalonsäure, 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure, d-Zuckersäure, d-Mannozuckersäure, Schleimsäure, 1,2,3,4-Tetrahydroxi-butan-1,1,4-tricarbonsäure, 3,4,5-Trihydroxibenzoessäure oder Äthylendiamintetraisopropylalkohol enthält.
- 20
- 25
4. Wäßriges Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexverbindung in einer auf das Wismut bezogenen Konzentration von 10 mg/Liter bis 100 g/Liter, vorzugsweise von 5 bis 20 g/Liter, enthalten ist.
- 30
5. Wäßriges Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komplexverbindung Wismut und Komplexbildner in einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:4 vorliegen.
- 35
6. Wäßriges Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen pH-Wert von 6 bis 13 aufweist.