

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83109721.7

(51) Int. Cl.³: **C 23 C 3/00**

(22) Anmeldetag: 28.09.83

(30) Priorität: 29.09.82 DE 3236115

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.84 Patentblatt 84/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V.
Bunsenstrasse 10
D-3400 Göttingen(DE)

(72) Erfinder: Schnering, Hans-Georg, Prof. Dr.
Theodor-Storm-Weg 7
D-7034 Aidlingen(DE)

(72) Erfinder: Quast, Helmut, Prof. Dr.
Am Schwarzenberg 6
D-8700 Würzburg(DE)

(72) Erfinder: Kollenz, Gert, Prof. Dr.
Am Mariagründer Wald 2
A-8010 Graz(AT)

(72) Erfinder: Peters, Karl, Dr.
Hauffstrasse 25
D-7250 Leonberg 6(DE)

(72) Erfinder: Uray, Georg, Dr.
Schröckinger Weg 5
A-8010 Graz(AT)

(72) Erfinder: Ott, Walter, Dr.
Zinzendorfasse 23
A-8010 Graz(AT)

(74) Vertreter: Weickmann, Heinrich, Dipl.-Ing. et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. H. Weickmann Dipl.-Phys. Dr.
K. Fincke Dipl.-Ing. F. A. Weickmann Dipl.-Chem. B. Huber
Dr.-Ing. H. Liska Dipl.-Phys. Dr. J. Prechtel Postfach
860820
D-8000 München 86(DE)

(54) Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten auf Oberflächen von Metallen.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten von Metallen der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems auf Oberflächen von unedleren Metallen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Beschichtungsbad verwendet, das einen Metallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines zwei- oder dreiwertigen Metallhalogenids mit dem Hydrohalogenid einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Metall befähigt ist, erhältlich ist. Das Verfahren erlaubt eine sehr einfache und rasche Abscheidung von gut haftenden Metallschichten mit Schichtstärken von etwa 0,01 bis > 1 µm. Die cyanidfreen Beschichtungsbäder ermöglichen eine einfache Handhabung und problemlose Abfallbeseitigung.

EP 0 107 801 A1

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten auf Oberflächen von Metallen.

Mit Metallschichten überzogene Metallgegenstände spielen in zahlreichen Gebieten der Technik, wie zum Beispiel in der Elektrotechnik, in der Elektronik, beim Bau medizinischer Geräte, in der Restaurationstechnik, im Korrosionsschutz, in der Schmuckindustrie, Veredelungstechnik, Raumfahrt, in der Mechanik, aber auch im Unterricht in zunehmendem Maße eine Rolle.

Die bekannten Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten auf Oberflächen von unedleren Metallen besitzen verschiedene Nachteile, die ihre Verwendung zum Teil erheblich einschränken. Das Arbeiten mit bekannten kommerziell erhältlichen Beschichtungsbädern erfordert relativ lange Verweilzeiten der Werkstücke in den Beschichtungsbädern, und es werden Überzüge erhalten, deren Schichtdicken zum Teil den gestellten Anforderungen nicht genügen. Ein weiterer großer Nachteil der bekannten Beschichtungsbäder ist ihre Giftigkeit aufgrund ihres Cyanidgehaltes, wodurch sich insbesondere Probleme bei der Handhabung und Abfallbeseitigung ergeben.

Aufgabe der Erfindung ist deshalb die Bereitstellung eines Verfahrens zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten, das die aufgezeigten Nachteile vermeidet und das die Herstellung gut haftender Schichten mit ausreichenden Schichtstärken ermöglicht. Diese Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten von Metallen der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems auf Metallen durch Inkontaktbringen des zu beschichtenden Gegenstandes mit einem Beschichtungsbad, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Beschichtungsbad verwendet, das einen Metallkomplex enthält, der durch Umsetzung des entsprechenden zwei- oder dreiwertigen Metallhalogenids mit dem Hydrohalogenid einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Metall befähigt ist, erhältlich ist.

Unter "stromlos" wird dabei verstanden, daß während des Abscheidungs Vorganges weder an das Beschichtungsbad noch an das zu beschichtende Werkstück eine Spannung angelegt wird.

Für die Herstellung des Beschichtungsbaus geeignete zwei- oder dreiwertige Metallhalogenide sind vorzugsweise Metallbromide, Metalljodide und in erster Linie Metallchloride. Es können auch Metallhalogenidverbindungen verwendet werden, oder auch Metallverbindungen, die mit Halogeniden, insbesondere Chloriden, leicht zu den entsprechenden Metallhalogeniden reagieren, zum Beispiel μ -Komplexe der Platinmetalle der achten Gruppe mit zwei Metallatomen, wie zum Beispiel μ -Dichlorotetraäthylendichrhodium-(I) und μ -Dichlorotetracarbonyldichrhodium-(1). Anstelle der Metallhalogenide können, insbesondere bei den Nichtplatinmetallen, auch die entsprechenden Oxide oder Hydroxide zusammen mit der äquivalenten Menge Halogenwasserstoffsäure eingesetzt werden. Zwei- oder dreiwertige Metalle der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems sind vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Zinn, Blei,

Antimon, Wismut, und die Platinmetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Die Platinmetalle werden vorzugsweise auf Kupfer, Silber oder unedleren Metallen abgeschieden, die Metalle Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut vorzugsweise auf Eisen, die Metalle Antimon, Nickel oder Wismut vorzugsweise auf Kupfer.

Als zur Komplexbildung mit dem abzuscheidenden Metall befähigte Basen sind prinzipiell alle Verbindungen geeignet, die durch Halogenwasserstoffsäure protoniert werden können. Im Hinblick auf die Stabilität der Komplexe und die Qualität der Beschichtung werden dabei vorzugsweise solche Basen eingesetzt, die unter den angewandten Reaktionsbedingungen leicht protoniert werden.

Geeignet sind anorganische Basen, z. B. Hydrazin, Hydroxylamin und insbesondere Ammoniak, oder organische Basen, vorzugsweise basische stickstoffhaltige Verbindungen, und insbesondere primäre, sekundäre oder tertiäre Amine und basische Stickstoffheterocyclen, wie zum Beispiel Methylamin, Äthylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Anilin, Piperidin, Morpholin, Pyridin oder Aminoessigsäureäthylester, aber auch zum Beispiel 2-Aminopropan, Cyclohexylamin, Benzylamin, 1-Amino-4-methyl-bicyclo[2.2.2]-octan, 1-Aminoadamantan, Glycinmethylester oder Glycinäthylester, N-Methylmorpholin, N-Methyl-2-pyrrolidinon, N-Formylpyrrolidin, 1-Aza-bicyclo[2.2.2]octan-hydrochlorid oder Chinolin; oder auch Carbonsäureamide, wie zum Beispiel Formamid, N-Methylformamid, N-Isopropylformamid,

N-Cyclohexylformamid, N-(2,4-Dimethyl-pentyl-3)-formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diäthylformamid, N-Methylacetamid, N-Äthylacetamid, N,N-Diäthylacetamid oder Propionamid, Harnstoffderivate, wie z. B. N,N'-Dimethylharnstoff oder N,N-Dimethylharnstoff, und basische Phosphorverbindungen, wie zum Beispiel Hexamethyl-phosphorsäure-triamid.

Die Wahl der am besten geeigneten Säure hängt aber auch von den übrigen Komponenten, insbesondere vom pK_b -Wert der Base bzw. dem pK_a -Wert ihrer konjugierten Säure ab, aber auch von den übrigen Reaktionsbedingungen. Als Halogenwasserstoffsäure kommt insbesondere Chlorwasserstoff in Frage.

Die Umsetzung des Metallhalogenids mit der Base und der Halogenwasserstoffsäure bzw. dem Hydrohalogenid der Base kann durch einfaches Zusammenmischen dieser Komponenten erfolgen. Die Reaktion kann ohne oder vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden, wobei als Lösungsmittel auch ein Überschuß an Base dienen kann.

Das Molverhältnis Hydrohalogenid der Base/Metallhalogenid wird mindestens so gewählt, daß die gesamte Menge an Metallhalogenid bei der Reaktion gelöst wird. Vorzugsweise liegt es im Bereich von 0,5 bis 40/1, insbesondere von 2 bis 6/1, wobei aber der Molwert des Hydrohalogenids auch wesentlich höher sein kann und beispielsweise die 180-fache molare Menge betragen kann. Das günstigste Molverhältnis richtet sich dabei insbesondere nach der Art der Durchführung der Umsetzung.

Geeignete Lösungsmittel sind gegenüber der Komplexbildungsreaktion inerte, insbesondere aprotische organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, oder deren Gemische. Die Lösungsmittel müssen dabei schwächer basisch sein als die eingesetzte Base.

Die Umsetzung wird bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen, vorzugsweise zwischen 20 und 150 °C, und insbesondere zwischen 70 und 150 °C, durchgeführt. In letzterem Fall resultieren jedoch besonders bei hydrolyseempfindlichen Basen basische Spaltprodukte, die wieder ihrerseits mit Halogenwasserstoffsäure Hydrochloride ergeben und mit dem Metallhalogenid komplexieren. Dieser Fall tritt zum Beispiel ein, wenn Formamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid, in der Hitze mit Halogenwasserstoffsäure und Metallhalogenid zur Reaktion gebracht werden. Es tritt Spaltung in Ameisensäure und Amin ein, letzteres reagiert dann sogleich zum Hydrochlorid, welches letztlich das eigentlich komplexierende Agens darstellt. Es kann auch vorteilhaft sein, die Umsetzung und die daran anschließende Metallabscheidung unter einer Inertgasatmosphäre, zum Beispiel unter Stickstoff, durchzuführen.

Das Metallhalogenid wird vorzugsweise in feinpulverisierter Form zugegeben; die Halogenwasserstoffsäure kann in flüssiger Form zugegeben oder gasförmig eingeleitet werden.

Die Umsetzung kann so erfolgen, daß zuerst das Hydrohalogenid der Base gebildet wird, zu dem dann das Metallhalogenid in einem geeigneten Lösungsmittel zugegeben wird. Die Zugabe des Metallsalzes kann aber auch

zu einer Mischung von Base und Säure ohne vorherige Isolierung des Hydrohalogenids erfolgen. Oder aber das Metallhalogenid wird mit einem Gemisch aus dem Hydrohalogenid und der freien Base, zum Beispiel im Verhältnis 2/1, umgesetzt.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird zum Beispiel 1 Mol des Metallhalogenids, zum Beispiel Rhodium-(III)-chlorid-trihydrat, unter mechanischem Rühren mit 2 bis 4 Mol Hydrohalogenid (zum Beispiel Aminhydrochlorid, Ammoniumchlorid, oder zum Beispiel auch ein Gemisch von Ammoniumchlorid/Ammoniumfluorid, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 5/1, welches in möglichst wenig Wasser gelöst wird) oder mit 2 Mol Hydrohalogenid und 1 Mol der freien Base in einem organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Dimethylformamid, bei 20 bis 140 °C umgesetzt. Die Reaktionszeit ist dabei ca. 1 bis 48 Stunden, aber mindestens solange, bis das Metallhalogenid und das Hydrohalogenid gänzlich in Lösung gegangen sind. Zur Sicherstellung einer möglichst quantitativen Ausbeute soll das zur Lösung der Hydrochloride eingesetzte Wasser möglichst weit abgedampft werden. Vorzugsweise erwärmt man deshalb etwas über 100 °C in einem nicht verschlossenen Reaktionsgefäß, wobei die größte Menge an eingesetztem Wasser langsam abdampft.

Die erhaltene Reaktionslösung kann, gegebenenfalls nach Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel wie z. B. DMSO, direkt als Beschichtungsbad (Metallabscheidelösung) eingesetzt werden.

Wenn die Reaktionslösung ohne vorherige Isolierung der Metallkomplexverbindung direkt verwendet werden soll, kann zweckmäßigerweise zum Beispiel nach dem folgenden Verfahren gearbeitet werden: Das Metallhalogenid, zum Beispiel Rhodium(III)-chlorid, aber auch zum Beispiel μ -Dichlorotetraäthylendirhodium-(I) oder μ -Dichlorotetracarbonyldirhodium-(I), werden mit der 0,5 bis 5,0-fachen molaren Menge der Base und mit einem Überschuß der Halogenwasserstoffsäure (oder mit den Hydrohalogeniden der Base im entsprechenden Molverhältnis) in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise zum Beispiel Dimethylsulfoxid, bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C umgesetzt. Die erhaltene Reaktionslösung kann direkt als Beschichtungsbad verwendet werden.

Die Stabilität der erhaltenen Lösungen ist im allgemeinen sehr gut. In der Regel können sie mehrere Jahre fast unverändert aufbewahrt werden.

Vorzugsweise werden die Metallkomplexe aus ihren Reaktionslösungen isoliert und erst kurz vor dem Gebrauch wieder aufgelöst. Die Metallkomplexe können durch Abkühlen der Reaktionslösung, zum Beispiel auf 20 bis 0 °C, oder durch Verdünnen der Reaktionslösungen mit einem die Komplexe schlecht lösenden Lösungsmittel, wie zum Beispiel mit Aceton, Acetonitril, primären Alkoholen, Diäthyläther, Cyclohexan, Chloroform oder Mischungen davon, isoliert werden.

Der bei Verwendung eines Lösungsmittels, das den gebildeten Komplex schlecht löst, beim Abkühlen ausfallende Komplex wird vor der Weiterverwendung zweckmäßigerweise umkristallisiert. Bei Verwendung eines Lösungsmittels, das den gebildeten Komplex gut löst, wie zum Beispiel Dimethylformamid, kristallisiert der Komplex nach dem Abkühlen der Lösung und Zugabe einer mehrfachen, zum Beispiel zwei- bis 10-fachen Menge eines den Komplex schlecht lösenden Lösungsmittels, wie zum Beispiel von Aceton, quantitativ aus und kann zur Herstellung der Beschichtungsbäder in der Regel direkt verwendet werden. (Zur Erhöhung der Ausbeute kann das erhaltene Filtrat nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nochmals mit dem Hydrochlorid erwärmt werden, wobei noch in Lösung befindliches Metallhalogenid in den Komplex übergeführt wird.) Es kann aber auch das Lösungsmittel ganz oder teilweise abdestilliert werden und der Rückstand dann, zum Beispiel durch Anreiben mit einem für die Ausfällung geeigneten Lösungsmittel, zum Beispiel mit Aceton, kristallisiert werden.

Aus diesen Komplexen kann dann das Beschichtungsbad bei Bedarf durch Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten werden. Als Lösungsmittel eignen sich polare, nicht wäßrige Lösungsmittel, zum Beispiel Formamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid, Acetamide, N-Methyl-2-pyrrolidinon, cyclische Ketone, wie zum Beispiel Cyclohexanon, Aromaten, höhersiedende Äther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Alkohole, und insbesondere Sulfoxide, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid (DMSO), sowie auch deren Gemische, insbesondere mit Dimethylsulfoxid. Zur Verbesserung des Aussehens, des Glanzes und der Haftfestigkeit der Beschichtungen ist es zweckmäßig, den Beschichtungsbädern Natriumfluorid und/oder Ammoniumfluorid zuzusetzen, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

Die Auflösung kann bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, zum Beispiel auf 100 bis 180 °C, erfolgen. Die Platinmetallkomplexe werden vorzugsweise unter Erwärmen auf 100 bis 160 °C gelöst. Zur Vermeidung einer Zersetzung des Komplexes und zur Erhaltung der Abscheidungsqualität und Stabilität soll dabei eine Überhitzung vermieden werden. Die Konzentration der Metallkomplexe in der Beschichtungslösung ist in weiten Grenzen variierbar. In der Regel beträgt sie 0,01 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-%.

Die Wahl und Menge einer komplexbildenden Komponente (Base, Metall oder Halogenwasserstoffsäure) richtet sich insbesondere nach der Art der übrigen komplexbildenden Komponenten, nach der Art des abzuscheidenden Metalls, aber auch nach der Art des Metallsubstrats, auf das abgeschieden werden wird, sowie nach den angewandten Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel der Art des Lösungsmittels. Es ist auch möglich, zwei oder mehrere Basen und/oder zwei oder mehrere Halogenwasserstoffsäuren zu verwenden. Ferner können auch zum Beispiel Platinmetallmischungen abgeschieden werden.

Die Abscheidung der Metallschichten auf dem Substrat erfolgt nach den für die stromlose Abscheidung aus Beschichtungsbädern üblichen Methoden, insbesondere durch Eintauchen der zu beschichtenden Gegenstände in das Abscheidebad. Die zu beschichtenden Gegenstände können dabei im allgemeinen jede beliebige Form besitzen, die insbesondere durch den späteren Verwendungszweck bestimmt wird.

Für eine einwandfreie, gut haftende Beschichtung ist es notwendig, die Oberfläche der zu beschichtenden Metalle zu reinigen, wobei vor allem auf Staub-, Fett-, Feuchtigkeits- und insbesondere auch Oxidfreiheit zu

achten ist. Dabei kann es in einigen Fällen, zum Beispiel bei der Abscheidung auf Aluminium, zweckmäßig sein, unter inerten Bedingungen, wie zum Beispiel in einer Inertgasatmosphäre, zu arbeiten. Nach erfolgter Reinigung wird das zu beschichtende Werkstück in trockenem Zustand dann vorzugsweise in das Beschichtungsbad eingetaucht. Für eine gute und gleichmäßige Beschichtung ist es erforderlich, den Gegenstand ruhig (bewegungslos) in dem unbewegten Beschichtungsbad zu belassen. Als Substrat für die abzuscheidenden Metalle können im allgemeinen alle Metalle verwendet werden, die unter den jeweils gegebenen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen nach der Nerust'schen Gleichung unedler sind als das jeweilige abzuscheidende Metall.

Anstelle des Eintauchens des Werkstücks in das Beschichtungsbad kann in einigen Fällen das Inkontaktbringen auch durch Aufbringen (Aufstreichen, Bepinseln) der Beschichtungslösung (Beschichtungsbad) auf das Werkstück erfolgen. Bei dieser Beschichtungsmethode ist es zweckmäßig, möglichst konzentrierte Beschichtungsbäder zu verwenden. Dieser Vorgang kann beliebig oft bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke wiederholt werden. Dieses Verfahren wird insbesondere dann vorzuziehen sein, wenn nur Teile eines Gegenstandes beschichtet werden sollen (dazu ist bei der Eintauchmethode eine teilweise Abdeckung mit einer später wieder leicht zu entfernenden Schicht erforderlich) oder wenn ein Eintauchen nicht oder nur schwierig möglich ist, wie zum Beispiel in der Restaurationstechnik.

Die Dauer der Kontaktzeit richtet sich vor allem nach der Abscheidungsgeschwindigkeit und der gewünschten Schichtdicke. Der Abscheidevorgang kann jederzeit

unterbrochen werden (z. B. durch Herausnehmen des Werkstücks aus der Lösung) und nach Begutachten der Beschichtung durch abermaliges Inkontaktbringen weitergeführt werden. Dieser Vorgang kann bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke beliebig oft wiederholt werden. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke werden Reste des Beschichtungsbades mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. mit Methanol, Äthanol oder Aceton, entfernt und das Werkstück getrocknet, z. B. durch Abwischen mit einem Tuch.

Die Qualität der Beschichtung, insbesondere deren Haftfestigkeit, ist in hohem Maße von der Abscheidegeschwindigkeit abhängig. Eine zu rasche Abscheidung (zu hohe Reaktivität) ergibt in der Regel einen schlechter haftenden "amorphen" Belag als mit einem Beschichtungsbad geringerer Reaktivität. Günstige Beschichtungszeiten liegen zwischen einer Minute und einer Stunde.

Die Abscheidegeschwindigkeit (Reaktivität) des Beschichtungsbads kann durch geeignete Auswahl und Kombination der komplexbildenden Komponenten eingestellt werden. Sie ist aber auch von der Konzentration des Metallkomplexes im Beschichtungsbad und/oder der Säurekonzentration abhängig. In der Regel erhöht sich mit steigender Konzentration an Metallkomplex die Abscheidegeschwindigkeit. Aus sehr konzentrierten Lösungen kann die Abscheidung z. B. schon in wenigen Sekunden erfolgen.

Durch Variation der komplexbildenden Komponenten, insbesondere von Base und Halogenwasserstoffsäure, ist es auch möglich, Beschichtungslösungen zu erhalten, mit denen selektiv nur bestimmte Metalle beschichtet

werden. Die Selektivität steht auch in engem Zusammenhang mit der Reaktivität. So kann z. B. die Abscheidengeschwindigkeit für ein bestimmtes Metall durch Variation der Säuremengen reguliert werden. Eine Veränderung der Konzentration der Metallkomplexe beeinflusst in der Regel nur die Abscheidengeschwindigkeit.

Zur Abscheidung der Metalle wird in der Regel bei einer Badtemperatur von 20 bis 180 °C gearbeitet. Die günstigste Temperatur ist insbesondere vom verwendeten Lösungsmittel, von der Art des abgeschiedenen Metalles und in erster Linie von der Art des Metallkomplexes abhängig. Insbesondere zur Beschichtung mit Platinmetallen beträgt die Badtemperatur vorzugsweise 100 bis 170 °C. Die Dauer des Beschichtungsvorgangs kann eine Minute bis zu mehreren Stunden betragen.

Die erreichbaren Schichtdicken sind in der Regel proportional zur Metallkomplex-Konzentration des Beschichtungsbads und zur Kontaktzeit. Durch geeignete Wahl der Abscheidebedingungen werden im allgemeinen Schichtstärken von 0,01 bis $>1 \mu\text{m}$ erhalten.

In der Regel vermindern zu lange Beschichtungszeiten ohne Badwechsel die Haftfestigkeit und den metallischen Glanz der Beschichtung. Zur Erreichung größerer Schichtdicken ist es deshalb, insbesondere bei Beschichtung mit Platinmetallen, zweckmäßig, die Beschichtung in mehreren Stufen und dazwischen liegendem Badwechsel durchzuführen. Vorzugsweise wird dabei die Konzentration der einzelnen Beschichtungsbäder sukzessive erhöht. So wird zum Beispiel die Abscheidung von

Rhodium oder einem anderen Platinmetall zweckmäßig hintereinander mit mehreren, zum Beispiel drei, Beschichtungsbädern durchgeführt, deren Komplexsalz-Konzentration bei drei Beschichtungsbädern 0,6, 0,8 und 1,0 Gew.-% beträgt, wobei man für Schichtdicken $> 1 \mu\text{m}$ die Temperatur von Stufe zu Stufe steigert, also zum Beispiel bei einer Temperatur von 110°C beginnt und die Temperatur dann jeweils um 3 bis 5°C erhöht. Als Lösungsmittel wird zum Beispiel Dimethylsulfoxid verwendet. Bei der stufenweisen Beschichtung können die einzelnen Beschichtungsstufen auch so durchgeführt werden, daß man mit Bädern, die verschiedene Komplexe enthalten, arbeitet. Ein Beschichtungsbad kann aber auch ein Gemisch aus zwei oder mehreren Metallkomplexen enthalten, wodurch insbesondere bei den Platinmetallen die Haftfestigkeit und/oder Schichtdicke erhöht werden kann. Geringe Schichtdicken bis ca. $0,05 \mu\text{m}$ können zum Beispiel in weniger als 5 Minuten erreicht werden, wenn man mit hohen Komplexsalz-Konzentrationen, zum Beispiel mit 2 Gew.-%, in der Nähe der Siedetemperatur des Lösungsmittels arbeitet.

Zur Abscheidung der Platinmetalle verfährt man zweckmäßigerweise zum Beispiel nach einer der folgenden Vorschriften:

- a) In eine Lösung von 5 bis 10 mg Natriumfluorid in 10 ml Dimethylsulfoxid gibt man bei einer Temperatur von 120 bis 130°C 40 bis 60 mg Rhodium-, Palladium- bzw. Platinkomplex oder bei einer Temperatur von 155 bis 165°C 40 bis 100 mg Osmium-, Ruthenium- bzw. Iridiumkomplex, welche sich sofort lösen. Anschließend taucht man in diese Lösung das Metallsubstrat, zum Beispiel Nickel-, Kupfer- oder

Silberblech, welches sich je nach der Art des eingesetzten Platinmetallkomplexes deutlich sichtbar in Zeiten zwischen 1 und 15 Minuten mit dem Platinmetall überzieht. Die durchschnittliche Beschichtungsdauer beträgt 30 Minuten bis 2 Stunden. Für die Beschichtung mit Osmium, Ruthenium und Iridium erweist es sich als günstig, das zu beschichtende Werkstück nach ca. 15 bis 25 Minuten aus dem Beschichtungsbad zu entnehmen und in einem wie vorstehend beschriebenen frisch bereiteten Bad noch zweimal gleich zu behandeln, wobei man die Platinmetallkomplex-Konzentration jeweils um ca. 20 % steigert. Nach Beendigung des Beschichtungsvorganges entnimmt man das Werkstück der Lösung, spült es mit Wasser oder Aceton und trocknet dieses.

- b) Ein zur Beschichtung mit allen Platinmetallen geeignetes Bad kann auch ohne Isolierung der Platinmetallaminkomplexe direkt dargestellt werden, indem man zum Beispiel Platinmetallhalogenid, Aminhydrohalogenid und Natriumfluorid in Dimethylsulfoxid bei den entsprechenden Beschichtungstemperaturen (120 bis 130 °C oder 155 bis 165 °C) löst, wobei Bäder dieser Art sofort nach deren Darstellung verwendet werden sollen, was besonders für die Metalle Osmium, Ruthenium und Iridium gilt. Anstelle von Dimethylsulfoxid kann auch eine andere hochsiedende organische Base verwendet werden.

Zweckmäßig ist es, ein Beschichtungsbad immer nur für Substrate aus dem gleichen Metall zu verwenden.

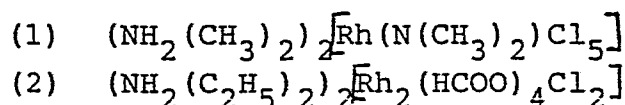
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit ein Verfahren bereitgestellt, mit dem auf sehr einfache und rasche Weise die Herstellung gut haftender, abriebfester, porenfreier, korrosionsbeständiger und metallisch glänzender Überzüge mit bei stromlosen Verfahren bisher nicht erreichten Schichtstärken und dichten Schichtstrukturen möglich ist. Das Verfahren kann ohne großen mechanischen Aufwand durchgeführt werden. Durch einfaches Recycling (Abscheidung der Metalle aus den "erschöpften" Beschichtungsbädern, Destillation der Lösungsmittel) ist die Umweltbelastung sehr gering. Insbesondere werden durch die cyanidfreien Beschichtungsbäder auch die bei den cyanidhaltigen bekannten Beschichtungsbädern auftretenden Probleme bei der Handhabung und Abfallbeseitigung vermieden. Durch die Verwendung ungiftiger und schwer flüchtiger Stoffe wird auch ein gefahrloses Inkontaktbringen der zu überziehenden Gegenstände möglich.

Schließlich ist es aufgrund der aufgezeigten großen Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung der Beschichtungsbäder möglich, Beschichtungsbäder unterschiedlicher Reaktivität und Selektivität zu erhalten, wodurch sich die Geschwindigkeit der Abscheidung, die Schichtdicke, die Selektivität für verschiedene Metallsubstrate usw. regulieren lassen.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch Beschichtungsbäder zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten von Metallen der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems auf entsprechend der oben gegebenen Definition unedleren Metallen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Metallkomplex enthalten, der durch Umsetzung des entsprechenden zwei- oder dreiwertigen Metallhalogenids mit dem Hydrohalogenid einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Metall befähigt ist, erhältlich ist.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung ist die Verwendung von Metallkomplexen von Metallen der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems, die erhältlich sind durch Umsetzung des entsprechenden zwei- oder dreiwertigen Metallhalogenids mit dem Hydrohalogenid einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Metall befähigt ist, oder mit dieser Base und Halogenwasserstoffsäure, und nachfolgende Ausfällen aus dem Reaktionsgemisch, zur stromlosen Beschichtung von Metallen.

Von zwei erfindungsgemäß hergestellten Rhodiumkomplexen wurden röntgenographisch folgende Formeln ermittelt:



Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Rhodiumkomplex aus Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und Ammoniumchlorid

1,05 g Rhodium(III)-chlorid-trihydrat (4mMol) und
0,42 g Ammoniumchlorid (8 mMol) werden in 20 ml

Dimethylformamid unter Zusatz von 1 ml Wasser bei 80 °C 5 Stunden gerührt. Aus der tiefroten Lösung kristallisieren nach Abkühlen und Verdünnen mit 180 ml Aceton nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur 1,4 g rote Nadeln.

Beispiel 2

Rhodiumkomplex aus Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und Methylaminhydrochlorid

1,05 mg Rhodium(III)-chlorid-trihydrat (4 mMol) und 0,54 g (8 mMol) Methylaminhydrochlorid werden in 20 ml Dimethylformamid unter Zusatz von 0,5 ml Wasser bei 80 °C 6 Stunden gerührt. Aus der tiefroten Lösung kristallisieren nach Abkühlen und Verdünnen mit 180 ml Aceton nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur 1,2 g rote Nadeln.

Beispiel 3

Rhodiumkomplex aus Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und Dimethylaminhydrochlorid

Zu 20 ml Dimethylformamid werden 0,5 ml konzentrierte Salzsäure (Dichte ca. 1,19) hinzugefügt und 10 Minuten auf 50 °C erwärmt. Dabei wird Dimethylformamid teilweise zu Dimethylamin hydrolysiert. Diese Lösung versetzt man anschließend mit 0,5 g (2 mMol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und rührt 2 Stunden bei 50 °C. Aus der tiefroten Lösung kristallisieren nach Abkühlen und Verdünnen mit 100 ml Aceton nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur 0,7 g rote Nadeln.

Beispiel 4

Rhodiumkomplex aus μ -Dichlorotetraäthylen-dirhodium(I) und konzentrierter Salzsäure

0,5 ml konzentrierte Salzsäure werden zu 15 ml Dimethylformamid gegeben, das Gemisch wird 3 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Anschließend wird auf 50 bis

60 °C erhitzt und unter Rühren 0,39 g μ -Dichlorotetraäthylen-dirhodium(I) (1 mMol) hinzugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 50 bis 60 °C ist die nach der Rhodiumkomplezzugabe aufgetretene Gasentwicklung (Äthen) beendet. Aus der tiefroten Lösung kristallisieren nach Abkühlen und Verdünnen mit Aceton auf 100 ml Gesamtvolumen nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur 0,57 g rote Nadeln.

Beispiel 5

Rhodiumkomplex aus μ -Dichlorotetraäthylen-dirhodium(I) und Morphinhydrochlorid

0,26 g (2mMol) Morphinhydrochlorid werden in 5 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wird mit 0,39 g (1 mMol) μ -Dichlorotetraäthylendirhodium(I) versetzt und 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Filtration wird zweimal mit je 50 ml Cyclohexan extrahiert. Das zurückbleibende rote Öl wird aus Äther umkristallisiert und man erhält 0,36 g gelbbraune Kristalle, die in Dichlormethan sehr leicht löslich sind.

Beispiel 6

Rhodiumkomplex aus Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und Ammoniumchlorid

1,05 g (4 mMol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und 1,07 g (20 mMol) Ammoniumchlorid werden in 20 ml Dimethylformamid bei 140 °C drei Stunden gerührt. Nach Abkühlen, Filtration und Verdünnen mit 100 ml Aceton und 5 ml Wasser isoliert man 0,7 g farblose bis gelbliche Kristalle.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind für einige analog den Beispielen 1 bis 6 hergestellte Rhodiumkomplexe Schmelzpunkt und Farbe angegeben.

Tabelle 1

Rhodiumverbindung	Base	Hydrochlorid	Säure	Schmp. °C	Farbe	Methode nach Beispiel
Rhodium(III)-chlorid		Dimethylaminhydrochlorid		242	rote Nadeln	2
μ -Dichlorotetra-äthylendirhodium(I)	Dime-thyl-formamid	a)	HCl konz.	242	rote Nadeln	4
Rhodium(III)-chlorid		Pyridinhydrochlorid		108	rosarote Nadeln	2
Rhodium(III)-chlorid		Diäthylaminhydrochlorid		210	rote Nadeln	2
Rhodium(III)-chlorid		Triäthylaminhydrochlorid		205 Zers. 230	rote Nadeln	2
Tetracarbonyldi- μ -chlorodirhodium(I)	Dime-thyl-formamid	a)	HCl konz.	242	rote Nadeln	4
μ -Dichlorotetra-äthylendirhodium(I)	Diäthylformamid	a)	HCl konz.	210	rote Nadeln	4
Rhodium(III)-chlorid		Ammoniumchlorid		310	rote Nadeln	1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Rhodiumverbindung	Base	Hydrochlorid	Säure	Schmp. °C	Farbe	Methode nach Beispiel
Rhodium(III)-chlorid		Morpholinhydrochlorid		233	rosarote Nadeln	2
Rhodium(III)-chlorid		Piperidinhydrochlorid		211	rote Nadeln	2
μ -Dichlorotetraäthylendirhodium(I)		Morpholinhydrochlorid		130	gelbbraune Nadeln	5
Rhodium(III)-chlorid		Ammoniumchlorid		über 300	farblose bis gelbliche Kristalle	6
Rhodium(III)-chlorid	Di-methylformamid	a)	HCl Konz.	242	rote Nadeln	3

a) Die zur Komplexierung benötigte Base bzw. das Hydrochlorid wird durch Hydrolyse aus eingesetzter Base und Säure während der Reaktion gebildet.

Beispiel 8

Beschichtung eines Kupferblechs mit Rhodium

In eine Lösung von 5 mg Natriumfluorid in 10 ml Dimethylsulfoxid bei einer Temperatur von 120 °C gibt man 60 mg Rhodiumkomplex, der sich sofort löst. Anschließend taucht man in diese Lösung das Kupferblech (5 cm²), dessen Oberfläche mit bekannten Methoden absolut oxidfrei gemacht wurde (z. B. durch Behandlung mit Neutraclean[®] im Ultraschallbad). Die Rhodiumbeschichtung setzt augenblicklich ein, erkennbar durch einen spontanen silbermetalligen Überzug. Bei einer konstanten Badtemperatur von 120 °C beläßt man das Kupferblech in Ruhe eine Stunde in dieser Lösung, anschließend wird es mit Aceton oder Wasser gespült und dann getrocknet. Die Schichtdicke des auf das Kupferblech abgeschiedenen Rhodiums beträgt 0,1 µm, sofern man einen Rhodiumkomplex, gebildet aus Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und Dimethylaminhydrochlorid in Dimethylformamid eingesetzt hat. Diesen Beschichtungsvorgang wiederholt man noch zweimal, wobei jedesmal eine neue Rhodiumkomplex-Dimethylsulfoxid-Natriumfluoridlösung zur Erreichung größerer Schichtdicken der Rhodiumabscheidung bei optimaler Qualität der Struktur des abgeschiedenen Metalls verwendet wird. Nach der Zweitbeschichtung beträgt die Rhodiumauflage 0,32 µm und nach der Drittbeschichtung 0,60 µm. Um den Glanz der Beschichtung zu erhöhen, erhöht man die Badtemperatur bei der Zweitbeschichtung auf 125 °C und bei der Drittbeschichtung auf 130 °C.

Beispiel 9

Darstellung eines Rutheniumaminkomplexes

1,04 g (4 mMol) Ruthenium(III)-chlorid-trihydrat gibt man zu 0,63 g (12 mMol) Ammoniumchlorid und 0,29 g (8 mMol) Ammoniumfluorid, welche man in ca. 3,5 ml Wasser gelöst hat, und erwärmt diese Mischung in 20 ml N,N-Dimethylformamid unter Rühren 6 Stunden auf 110 °C,

wobei die Hauptmenge Wasser langsam abdampft. Nach Abkühlen und Verdünnen mit ca. 30 ml Aceton isoliert man mittels Filtration 1,4 g braunrötliche Kristalle; Schmelzpunkt $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 10

Osmiumaminkomplex

0,89 g (3 mMol) Osmiumtrichlorid gibt man zu 4,77 g (90 mMol) Ammoniumchlorid, gelöst in möglichst wenig Wasser, und erwärmt die Mischung unter Rühren in 20 ml N,N-Dimethylformamid 4 Stunden auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei die Hauptmenge Wasser abdampft. Nach Erkalten isoliert man 3,46 g braunschwarze Kristalle; Schmelzpunkt $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 11

Rhodiumaminkomplex

1,05 g Rhodium(III)-chlorid-trihydrat (4 mMol) gibt man zu 0,36 g (12 mMol) Ammoniumchlorid und 0,29 g (8 mMol) Ammoniumfluorid, welche man in ca. 2 ml Wasser gelöst hat, und erwärmt diese Mischung in 20 ml N,N-Dimethylformamid unter Rühren 2 Stunden auf 100 bis $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach Erkalten verdünnt man mit 50 ml Aceton und isoliert 1,71 g rosa bis farblose Kristalle; Schmelzpunkt $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 12

Iridiumaminkomplex

1,05 g (3 mMol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat gibt man zu 0,64 g (12 mMol) Ammoniumchlorid und 0,11 g (3 mMol) Ammoniumfluorid, welche man in 4 ml Wasser gelöst hat, und erwärmt diese Mischung unter Rühren 5 Stunden auf 100 bis $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei die Hauptmenge Wasser langsam abdampft. Nach Erkalten verdünnt man mit 70 ml Aceton und isoliert mittels Filtration 1,71 g hellgrüne Kristalle; Schmelzpunkt $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 13

Palladiumaminkomplex

1,06 g (6 mMol) Palladium(II)chlorid gibt man zu 0,64 g (12 mMol) Ammoniumchlorid, gelöst in 2,4 ml Wasser, und erwärmt diese Mischung unter Rühren mit 10 ml N,N-Dimethylformamid 45 Minuten auf 60 bis 70 °C. Nach Abkühlen und Verdünnen mit 70 ml Aceton isoliert man 1,4 g hellgelbe Kristalle; Schmelzpunkt > 300 °C.

Beispiel 14

Platinaminkomplex

1,06 g (4 mMol) Platin(II)-chlorid gibt man zu 1,06 g (20 mMol) Ammoniumchlorid, gelöst in 2 ml Wasser, und erwärmt diese Mischung unter Rühren 1,5 Stunden auf 100 °C in N,N-Dimethylformamid. Nach Abkühlen und Verdünnen mit 80 ml Aceton isoliert man 1,43 g hellgelbe Kristalle; Schmelzpunkt > 300 °C.

Beispiel 15

Beschichtung mit Osmium

10 bis 15 mg eines Gemisches aus 0,89 g (3 mMol) Osmiumtrichlorid und 2,33 g (18 mMol) Anilinhydrochlorid gibt man zu 5 bis 7 ml N-Methylpyrrolidin-2-on, welches man auf 170 °C vorgewärmt hat. In diese Lösung legt man das zu beschichtende Metall, vorzugsweise Kupfer oder Silber, und beläßt es 10 bis 15 Minuten ruhig im Bad.

Beispiel 16

Beschichtung mit Ruthenium

Ca. 25 mg eines Gemisches aus 1,04 g (4 mMol) Ruthenium(II)-chlorid-trihydrat und 5,9 g Morpholinhydrochlorid gibt man zu 5 bis 7 ml N-Methylpyrrolidin-2-on, welches man auf 160 °C vorgewärmt hat. In diese Lösung legt man das zu beschichtende Metall, vorzugsweise Kupfer oder Silber, und beläßt es 15 bis 20 Minuten ruhig im Bad.

Beispiel 17

Kobaltkomplex aus Kobalt(II)-chlorid und Morphinhydrochlorid

1,2 g (5 mMol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden zu einer Aufschlammung von 1,8 g (15 mMol) Morphinhydrochlorid in 10 ml Dimethylformamid gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen der Lösung mit 40 ml Äther fallen blaue Kristalle aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet werden; Schmelzpunkt 191 °C.

Beispiel 18

Cadmiumkomplex aus Cadmiumchlorid und Morphinhydrochlorid 1,15 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ werden zu einer Aufschlammung von 1,5 g (12,5 mMol)

Morphinhydrochlorid in 10 ml Dimethylformamid gegeben und eine Stunde bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Aceton verdünnt. Im Kühlschrank fallen farblose Platten aus, die nach 18 Stunden abgesaugt und mit Aceton gewaschen werden; Schmelzpunkt 138 °C.

Beispiel 19

Antimonkomplex aus Antimontrichlorid und Morphinhydrochlorid

1 g (8 mMol) Morphinhydrochlorid wird gemeinsam mit 1 g SbCl_3 (4,4 mMol) mit 10 ml Dimethylformamid auf 100 °C erwärmt. Nach 5 Minuten entsteht eine klare Lösung, die nach dem Abkühlen mit 40 ml Aceton verdünnt wird. Nach Anreiben fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der isoliert und mit Aceton gewaschen wird; Schmelzpunkt 185 °C.

Beispiel 20

Wismutkomplex aus Wismutoxychlorid und Morpholinhydrochlorid

1 g (8 mMol) Morpholinhydrochlorid wird gemeinsam mit 1 g BiOCl (3,8 mMol) in 10 ml Dimethylformamid aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 0,2 ml konzentrierter Salzsäure wird 20 Minuten auf 120 °C erwärmt. Es entsteht eine klare Lösung, aus der sich nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 10 ml Aceton ein feiner, kristalliner Niederschlag abscheidet, der abgesaugt und mit Aceton gewaschen wird; Schmelzpunkt 201 °C.

Beispiel 21

Kupferkomplex aus Kupfer(II)-chlorid und Morpholinhydrochlorid

0,85 g (5 mMol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden zu einer Aufschlammung von 1,5 g Morpholinhydrochlorid (12,5 mMol) in 10 ml Dimethylformamid gegeben. Schon nach wenigen Minuten entsteht eine gelbgrüne Lösung. Diese wird mit 30 ml Aceton verdünnt und die gebildeten grünen Blättchen werden abgesaugt und mit Aceton gewaschen; Schmelzpunkt 155 °C.

Beispiel 22

Nickelkomplex aus Nickel(II)chlorid und Morpholinhydrochlorid

1,2 g (5 mMol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden zu einer Aufschlammung von 1,8 g (15 mMol) Morpholinhydrochlorid in 12 ml Dimethylformamid gegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird von wenig ungelöstem Hydrochlorid abfiltriert und durch Versetzen mit 25 ml Aceton ein gelblicher Niederschlag ausgefällt. Er wird nach fünf Stunden Rühren abgesaugt und mit Aceton gewaschen; Schmelzpunkt 147 °C.

Beispiel 23

Bleikomplex aus Ammoniumchlorid, gelbem Bleioxid und Salzsäure

1,1 g (5 mMol) PbO wird mit 10 ml Dimethylformamid, 2 ml konzentrierter HCl und 1,1 g (20 mMol) NH_4Cl unter Rühren 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Es wird heiß filtriert, aus dem Filtrat fallen nach dem Abkühlen weiße Kristalle, die mit Äther gewaschen werden; Schmelzpunkt 225 °C (Zers.).

Beispiel 24

Zinnkomplex aus Zinn(II)chlorid und Pyridinhydrochlorid
2,3 g (10 mMol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 2,3 g Pyridinhydrochlorid (20 mMol) in 10 ml Dimethylformamid 10 Minuten auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit 25 ml n-Butanol verdünnt, der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen; Schmelzpunkt 220 °C (Zers.).

Beispiel 25

Beschichtung von Eisenblech mit Zinn

- a) 22,6 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 5 ml Methanol gemeinsam mit 15 mg Ammoniumfluorid auf 50 °C erwärmt und ein oxidfreies, gewöhnliches Eisenblech (4 cm²) wird 30 Minuten eingetaucht. Es wird nach dem Herausnehmen mit Wasser gewaschen, der Zinnüberzug ist hell und gut haftend.
- b) 25 mg des angegebenen Zinnkomplexes werden in 5 ml Dimethylformamid heiß gelöst und 10 mg Ammoniumfluorid werden zugegeben. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 50 °C wird ein oxidfreies, gewöhnliches Eisenblech 30 Minuten durch Eintauchen beschichtet. Es entsteht ein heller, fest haftender Überzug.

Beispiel 26

Beschichtung von Eisenblech mit Kobalt

20 mg des in Beispiel 17 beschriebenen Kobaltkomplexes werden gemeinsam mit 10 mg Ammoniumfluorid in 5 ml Dimethylsulfoxid auf 90 °C erwärmt. Dann wird ein oxidfreies, gewöhnliches Eisenblech (4 cm²) 30 Minuten eingetaucht. Das Blech ist nach dem Waschen mit Wasser mit einer hellen, gut haftenden Kobaltschicht überzogen.

Beispiel 27

Beschichtung von Eisenblech mit Cadmium

10 mg des in Beispiel 18 beschriebenen Cadmiumkomplexes werden heiß in 5 ml Dimethylformamid gelöst und 5 mg Ammoniumfluorid werden zugegeben. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wird ein oxidfreies, gewöhnliches Eisenblech (4 cm²) eingetaucht und ruhig 50 Minuten belassen. Es ist dann mit einer hellen, gut haftenden Cadmiumschicht überzogen.

Beispiel 28

Beschichtung von Kupferblech mit Antimon

0,1 g SbCl₃ werden in 50 ml Dimethylformamid aufgelöst, danach werden 0,25 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben. Dann wird das oxid- und fettfreie Kupferblech (10 cm²) eingetaucht und ruhig 5 Minuten belassen. Es ist dann mit einer glänzenden, fest haftenden Schicht von Antimon überzogen. Mit dem gleichen Ergebnis können auch 0,2 g des beschriebenen Komplexes eingesetzt werden.

Beispiel 29

Beschichtung von Eisenblech mit Kupfer

- a) Eine Lösung von 17 mg (0,1 mMol) CuCl₂·2 H₂O in 5 ml Methanol wird mit 5 mg Ammoniumfluorid versetzt und das oxidfreie Eisenblech (4 cm²) wird eingetaucht. Nach 5 Minuten entsteht ein heller, fest haftender Kupferüberzug.

- b) Eine Lösung von 20 mg des in Beispiel 21 angegebenen Morpholin-Kupferkomplexes in 5 ml Dimethylsulfoxid wird auf 90 °C erwärmt und das oxidfreie Eisenblech wird eingetaucht. Nach 5 Minuten ist das Blech mit Kupfer festhaftend beschichtet.

Beispiel 30

Beschichtung von Eisenblech mit Nickel

20 mg des in Beispiel 22 angegebenen Morpholin-Nickelkomplexes werden in 5 ml Dimethylsulfoxid gelöst und gemeinsam mit 5 mg Ammoniumfluorid in 5 mg Natriumfluorid auf 105 °C erwärmt. Ein oxidfreies, gewöhnliches Eisenblech wird eingetaucht und 15 Minuten belassen. Es entsteht ein glänzender, fest haftender Nickelüberzug.

Beispiel 31

Beschichtung von Eisenblech mit Blei

25 mg des in Beispiel 23 angegebenen Bleikomplexes werden gemeinsam mit 5 mg Ammoniumfluorid in 5 ml Dimethylformamid heiß gelöst. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wird das oxidfreie Eisenblech eingetaucht und bei Raumtemperatur 60 Minuten belassen. Es bildet sich ein fest haftender Bleiüberzug.

Beispiel 32

Beschichtung von Kupferblech mit Nickel

40 mg des in Beispiel 22 angegebenen Nickelkomplexes werden gemeinsam mit 5 mg Natriumfluorid und 5 mg Ammoniumfluorid in 5 ml Dimethylsulfoxid auf 120 °C erwärmt. Dann wird ein nach üblichen Methoden gereinigtes Kupferblech 30 Minuten ruhig eingetaucht. Es bildet sich ein silbrig glänzender, festhaftender Überzug aus Nickel.

Beispiel 33

Beschichtung von Kupferblech mit Wismut

0,1 g BiOCl werden in 50 ml N-Methylpyrrolidin-2-on aufgeschlämmt und 0,25 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben. Das Salz löst sich vollständig auf. Dann wird das oxidfreie Kupferblech eingetaucht und ruhig 5 Minuten belassen. Es ist dann mit einer fest haftenden Schicht von Wismut überzogen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten von Metallen der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems auf entsprechend unedleren Metallen durch Inkontaktbringen des zu beschichtenden Gegenstandes mit einem Beschichtungsbad, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß man ein Beschichtungsbad verwendet, das einen Metallkomplex enthält, der durch Umsetzung des entsprechenden zwei- oder dreiwertigen Metallhalogenids mit dem Hydrohalogenid einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Metall befähigt ist, erhältlich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Metall ein solches ist aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Zinn, Blei, Antimon, Wismut, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine basische Stickstoffverbindung ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man anstelle des Hydrohalogenids der Base die freie Base und Halogenwasserstoffsäure einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man als Halogenwasserstoffsäure Chlorwasser-
stoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasser-
stoffsäure verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Molverhältnis Hydrohalogenid der Base/Me-
tallhalogenid 0,5 bis 40/1, insbesondere 2 bis 6/1
beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man die Umsetzung von Hydrohalogenid der Base
und Metallhalogenid oder von Base, Metallhalogenid
und Halogenwasserstoffsäure in einem organischen
Lösungsmittel durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man die durch Umsetzung von Hydrohalogenid der
Base und Metallhalogenid oder von Base, Metallhalo-
genid und Halogenwasserstoffsäure erhaltene
Reaktionslösung direkt als Beschichtungsbad
verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man aus der durch Umsetzung von Hydrohalogenid
der Base und Metallhalogenid
oder von Base, Metallhalogenid und Halogenwasser-
stoffsäure erhaltenen Reaktionslösung den Metall-
komplex ausfällt, den ausgefällten Metallkomplex
in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst und die-
se Lösung als Beschichtungsbad verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu beschichtenden Gegenstand in das Beschichtungsbad eintaucht.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin auf Kupfer, Silber oder unedleren Metallen abscheidet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Zinn, Blei, Antimon oder Wismut auf Eisen abscheidet.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Antimon, Nickel oder Wismut auf Kupfer abscheidet.
14. Beschichtungsbad zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten von Metallen der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems auf entsprechend unedleren Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Metallkomplex enthält, der durch Umsetzung des entsprechenden zwei- oder dreiwertigen Metallhalogenids mit dem Hydrohalogenid einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Metall befähigt ist, erhältlich ist.

15. Beschichtungsbad nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Metall ein solches ist aus der Gruppe
Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Zinn,
Blei, Antimon, Wismut, Ruthenium, Rhodium,
Palladium, Osmium, Iridium und Platin.
16. Beschichtungsbad nach Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine
basische Stickstoffverbindung ist.
17. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 14 bis
16, dadurch gekennzeichnet,
daß man anstelle des Hydro-
halogenids der Base die freie Base und Halogenwas-
serstoffsäure einsetzt.
18. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 14 bis
17, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Halogenwasser-
stoffsäure Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder
Jodwasserstoff verwendet.
19. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 14 bis
18, dadurch gekennzeichnet,
daß das Molverhältnis Hydro-
halogenid der Base/Metallhalogenid 0,5 bis 40/1,
insbesondere 2 bis 6/1 beträgt.
20. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 14 bis
19, dadurch gekennzeichnet,
daß es aus der durch Um-
setzung von Hydrohalogenid der Base und Metallha-
logenuid oder von Base, Metallhalogenid und Halogen-
wasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung
besteht.

21. Verwendung von Metallkomplexen der Metalle der Gruppe Ib, IIb, IVb, Vb und VIII des Periodensystems, die erhältlich sind durch Umsetzung des entsprechenden zwei- oder dreiwertigen Metallhalogenids mit dem Hydrohalogenid einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, oder mit der Base und Halogenwasserstoffsäure, und nachfolgende Ausfällung aus dem Reaktionsgemisch, zur stromlosen Beschichtung von Metallen.
22. Verwendung nach Anspruch 21,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man die Beschichtung mit einer Lösung des Metallkomplexes in einem nicht wäßrigen Lösungsmittel durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0107801

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 9721

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
X	US-A-3 294 578 (POPECK) * Spalte 2, Zeilen 41-42; Spalte 3, Beispiele IV,V *	1-12, 14-22	C 23 C 3/00
X	GB-A-1 411 971 (ICI) * Seite 2, Beispiel I *	1-10, 12,14- 22	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-01-1984	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			