

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 239 876**  
**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87103932.7

51

Int. Cl.4: **C25D 3/56** , C25D 3/64

22

Anmeldetag: 18.03.87

30

Priorität: 20.03.86 DE 3609309

71

Anmelder: **DODUCO KG. Dr. Eugen**  
**Dürrwächter**  
**Im Altgefäll 12 Postfach 480**  
**D-7530 Pforzheim(DE)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.10.87 Patentblatt 87/41

72

Erfinder: **Grossmann, Hermann, Dr.**  
**Dipl.-Chem.**  
**Bergstrasse 32**  
**D-7540 Neuenburg-Arnach(DE)**  
Erfinder: **Holländer, Alfons, Dipl.-Ing. (FH)**  
**Am Wasserturm 1a**  
**D-6744 Kandel(DE)**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB LI NL**

74

Vertreter: **Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al**  
**Westliche Karl-Friedrich-Strasse 29-31**  
**D-7530 Pforzheim(DE)**

54

**Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Silber-Palladium-Legierungen.**

57

Es wird ein wässriges, schwach alkalisches, cyanid- und ammoniakfreies Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Silber-Palladium-Legierungen beschrieben, welches das Silber als Silber-Succinimidkomplex und das Palladium als Palladiumdiphosphat und /oder als Palladiumpolyphosphat enthält.

**EP 0 239 876 A1**

## "Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Silber-Palladium-Legierungen"

Die vorliegende Erfindung handelt von einem wässrigen Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Silber-Palladium-Legierungen mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

Ein Bad mit diesen Merkmalen, welches zum Abscheiden von Silber-Palladium-Legierungen mit bis zu 5 Gewichtsprozent Palladium dient, ist bekannt aus der DE-OS 27 04 691. Es enthält im konkreten Fall Silber als Silbernitrat, Palladium als Palladiumäthylendiaminsulfat und Succinimid sowie Natronlauge, mit welcher ein pH-Wert von 8 eingestellt wird. Für das Abscheiden von Silber-Palladiumlegierungen mit höherem Palladiumgehalt ist die bekannte Badzusammensetzung ungeeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wässriges, cyanidfreies, im alkalischen Bereich arbeitendes Bad zum Abscheiden von Silber-Palladium-Legierungen mit höherem Palladiumanteil sowie mit einem möglichst großen Zusammensetzungsbereich anzugeben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Bad mit der im Patentanspruch 1 angegebenen Zusammensetzung.

Wegen seines Gehalts an Diphosphat und/oder Polyphosphat reagiert dieses Bad bereits - schwach basisch. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes kann ergänzend in an sich bekannter Weise Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid zugesetzt werden. Brauchbare Abscheidebedingungen erreicht man mit einem pH-Wert zwischen 7 und 12; optimal ist ein pH-Wert zwischen 8 und 10. Zum Stabilisieren des pH-Wertes kann man in an sich bekannter Weise eine Puffersubstanz zugeben; geeignet sind Standardpuffer, beispielsweise Borate, Phosphate und Dikarbonsäuren; z.B. läßt sich durch einen Borsäure-Natronlauge-Puffer der pH-Wert auf Werte zwischen 8 und 10 stabilisieren.

Das erfindungsgemäße Bad enthält das Silber in Form einer Komplexverbindung mit Succinimid oder dessen Derivaten (z.B. 2-Methylsuccinimid, 2-Äthylsuccinimid oder Maleimid) soweit sie in - schwach alkalischer, wässriger Lösung leicht lösbar sind.

Das erfindungsgemäße Bad kann zwischen 0,5 und 15g/l Silber enthalten und zwischen 1 und 25 g/l Palladium. Damit lassen sich Silber-Palladium-Legierungen abscheiden, in denen das Gewichtsverhältnis von Silber zu Palladium zwischen 20/80 und 80/20 einstellbar ist; die Einstellung erfolgt durch entsprechendes Einstellen der Silberkonzentration und Palladiumkonzentration im Bad sowie durch Wahl der Badtemperatur.

Das Palladium ist in dem erfindungsgemäßen Bad in Form von Palladiumdiphosphat und/oder Palladiumpolyphosphat enthalten. Diese Verbindungen können dem Bad unmittelbar zugegeben werden; es ist auch möglich, dem Bad eine Palladiumnitritkomplexverbindung zuzusetzen und diese mit Diphosphorsäure oder Polyphosphorsäure oder deren Salzen, beispielsweise mit Kaliumdiphosphat, im Überschuß umzusetzen. Anstatt von einer Palladiumnitritkomplexverbindung kann man aber auch von anderen Palladiumverbindungen, insbesondere vom Palladiumhydroxid ausgehen und dieses mit Di-oder Polyphosphorsäure oder deren Salzen im Überschuß umsetzen. Im Überschuß sollte zweckmäßigerweise auch das Succinimid vorhanden sein. Durch den Überschuß an komplexbildenden Substanzen soll ermöglicht werden, daß das Palladium und das Silber, welche von Beginn an im Bad sind oder im Laufe der Zeit in Form eines Ergänzungssalzes zugegeben werden, vollständig komplex gebunden werden können.

Zweckmäßigerweise enthält das erfindungsgemäße Bad einen Zusatz, welcher als Netzmittel wirkt und die Ausbildung einer feinkörnigen und rißfreien Silber-Palladium-Legierung begünstigt. Als besonders geeignete Feinkornzusatz- und Netzmittel für das erfindungsgemäße Bad haben sich waserlösliche, sulfonierte, aromatische Aldehyde erwiesen, von denen Anisaldehydsulfonsäure und Benzaldehyddisulfonsäure besonders hervorzuheben sind. Andere geeignete Vertreter aus der Gruppe der sulfonierten aromatischen Aldehyde sind sulfoniertes Vanillin, sulfonierter Salicylaldehyd und sulfonierter Zimtaldehyd. Die sulfonierten Aldehyde werden dem Bad zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 3 g/l, zugegeben.

Mit Bädern von erfindungsgemäßer Zusammensetzung lassen sich duktile, rißfreie Überzüge aus Silber-Palladium-Legierungen mit seidenglänzender Oberfläche abscheiden.

Nachfolgend werden noch drei Ausführungsbeispiele angegeben.

### BEISPIEL 1

Das Bad enthält  
 10 g/l Palladium als Kaliumtetranitritopalladat (II),  
 2 g/l Silber als Silber-Succinimid-Komplex  
 30 g/l Succinimid  
 40 g/l Kaliumdiphosphat,  
 30 g/l Borsäure  
 1 g/l Salicylaldehydsulfonsäure.

Zum Abscheiden einer Legierung aus 70 Gew.-% Silber und 30 Gew.-% Palladium stellt man in dem Bad durch Zugabe von Kaliumhydroxid einen pH-Wert von 9,5 ein und führt die Abscheidung bei einer Temperatur von 25°C und einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> durch. Als Anoden verwendet man am besten solche aus platinierterem Titan, welche sich in dem Bad nicht auflösen.

Die abgeschiedene Silber-Palladium-Legierung ist duktil und rißfrei und hat eine seidenglänzende Oberfläche.

### BEISPIEL 2

Das Bad enthält:

7 g/l Palladium als Palladiumpolyphosphat, hergestellt aus Palladiumoxidhydrat und Polyphosphat,  
1 g/l Silber als Silber-Succinimid-Komplex,  
25 g/l Succinimid,  
20 g/l Natriumpolyphosphat,  
30 g/l Borsäure  
1 g/l Benzaldehyddisulfonsäure.

Zum Abscheiden einer Legierung aus 50 Gew.-% Silber und 50 Gew.-% Palladium wird durch Zugeben von Kaliumhydroxid ein pH-Wert von 9,5 eingestellt und die Abscheidung bei einer Temperatur von 40°C und einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt. Als Anodenwerkstoff wählt man am besten wiederum platinierter Titan.

Die abgeschiedene Silber-Palladium-Legierung ist duktil und rißfrei und hat eine seidenglänzende Oberfläche.

### BEISPIEL 3

Das Bad enthält:

5 g/l Palladium als Palladiumpolyphosphat,  
0,5 g/l Silber als Silber-Succinimid-Komplex,  
20 g/l Succinimid,  
60 g/l Natriumpolyphosphat,  
15 g/l einer löslichen Dikarbonsäure, z.B. Malonsäure oder höhere Homologe,  
0,5 g/l Benzaldehyddisulfonsäure.

Zum Abscheiden einer Legierung aus 50 Gew.-% Silber und 50 Gew.-% Palladium wird durch Zugeben von Kaliumhydroxid ein pH-Wert von 9,5 eingestellt und die Abscheidung bei einer Temperatur von 40°C und einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt. Als Anodenwerkstoff wählt man am besten wiederum platinierter Titan.

Die abgeschiedene Silber-Palladium Legierung ist duktil und rißfrei und hat eine seidenglänzende Oberfläche.

### **Ansprüche**

1. Wässriges, alkalisches, cyanid- und ammoniakfreies Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Silber-Palladium-Legierungen aus löslichen Silber-Succinimidkomplex- oder Silber-Succinimiderivatkomplexverbindungen und aus löslichen Palladiumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß es das Palladium als Palladiumdiphosphat und/oder als Palladiumpolyphosphat enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 0,5 und 15g/l Silber enthält.

3. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 1 und 25 g/l Palladium enthält.

4. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das Palladiumdiphosphat bzw. das Palladiumpolyphosphat als Reaktionsprodukt aus einer Palladiumverbindung, z.B. Palladiumhydroxid oder Palladiumnitritverbindung, und Di- bzw. Polyphosphorsäure oder deren Salzen enthält.

5. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es die Di- bzw. Polyphosphorsäure bzw. deren Salze - verglichen mit der Palladiumnitritverbindung - mindestens im stöchiometrischen Überschuß enthält.

6. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad das Palladium als Reaktionsprodukt aus Kaliumtetranitritopalladat (II) und Kaliumdiphosphat oder Kaliumpolyphosphat enthält.

7. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 200 g/l, vorzugsweise 5 bis 50 g/l Succinimid im Überschuß enthält.

8. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Feinkornzusatz- und Netzmittel (Tensid) einen wasserlöslichen, sulfonierten, aromatischen Aldehyd enthält.

9. Bad nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aldehyd einen oder mehrere Vertreter aus der Gruppe von sulfoniertem Vanillin, Anis-, Salicyl-, Zimt- und Benzaldehyd enthält, wobei Anisaldehydsulfonsäure und Benzaldehyddisulfonsäure besonders bevorzugt sind.

10. Bad nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad den Aldehyd in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 3 g/l enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y,D	FR-A-2 343 062 (TECHNIC INC.) * Beispiele 23,28; Patentansprüche *	1-4,7	C 25 D 3/56 C 25 D 3/64
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 12, September 1982, Seite 570, Zusammenfassung Nr. 100709j, Columbus, Ohio, US; & JP-A-82 76 196 (KUMAMOTO PREFECTURE) 13-05-1982	1-4,7	
A	--- FR-A-2 496 127 (HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.) * Patentansprüche *	8,9,10	
A	--- GB-A-2 046 794 (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORP.) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D 3/56 C 25 D 3/64
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-07-1987	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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	