



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 056 590 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
24.04.85

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 D 3/52**

(21) Anmeldenummer : **82100109.6**

(22) Anmeldetag : **09.01.82**

(54) **Galvanisches Bad zum Abscheiden von Rhodiumüberzügen.**

(30) Priorität : **15.01.81 DE 3100997**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
28.07.82 Patentblatt 82/30

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **24.04.85 Patentblatt 85/17**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 048 929
AT-B- 341 850
DD-A- 109 409
DE-A- 1 771 746
DE-A- 2 226 699

(73) Patentinhaber : **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

(72) Erfinder : **Kreuter, Erika**
Wiesenstrasse 29
D-6458 Rodenbach (DE)
Erfinder : **Kuhn, Werner**
In der Gartel 35
D-6458 Rodenbach 1 (DE)
Erfinder : **Zilske, Wolfgang, Dipl.-Chem.**
Ernst-Reuter-Strasse 26
D-6450 Hanau 9 (DE)

EP 0 056 590 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Bad zum Abscheiden schleierfrei glänzender Rhodiumüberzüge, das aus Rhodiumsulfat oder -phosphat, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure besteht.

Für dekorative Rhodinierungen, besonders für die Beschichtung von Weißgold, werden Rhodiumüberzüge benötigt, die einen schleierfreien Hochglanz und einen besonders hellen, der Weißgoldfarbe ähnlichen Grauton aufweisen. Die Schichtdicken dieser Überzüge liegen zwischen 0,1 und 1 μm .

Zur Abscheidung galvanischer Rhodiumschichten werden hauptsächlich Bäder verwendet, die Rhodiumphosphat oder -sulfat und Schwefel- oder Phosphorsäure enthalten. Werden Schichten von mehr als 0,1 μm Dicke abgeschieden, so gelingt es aus diesen Bädern ohne weitere Zusätze nicht, die geforderten schleierfrei glänzenden Überzüge abzuschneiden. Auch der hellgraue Farbton der Schichten ist mit den bekannten Bädern nur schwer reproduzierbar zu erhalten, selbst wenn bei der Herstellung der Rhodiumpräparate die erforderlichen Bedingungen genau eingehalten werden.

Überzüge aus diesen Bädern weisen außerdem starke innere Spannungen auf, so daß bereits bei sehr dünnen Schichten zahlreiche Risse in der Schicht auftreten. Die korrosionsschützende Wirkung der Rhodiumschicht wird dadurch stark vermindert.

Es sind bereits Rhodiumbäder mit verschiedenen Zusätzen bekannt, die die genannten nachteiligen Eigenschaften der abgeschiedenen Rhodiumschichten verbessern sollen. Metallische Zusätze wie Thallium (CH-PS 553 255) oder Kupfer (FR-PS 1 577 593) haben den Nachteil, daß sie stark giftig sind oder nicht den gewünschten hellen Farbton ergeben.

Bei der Verwendung von Alkalimetallchloriden, wie MgCl_2 oder AlCl_3 (DE-AS 2 329 578), kann an der Anode etwas Chlor entstehen, wodurch die Anwendung wesentlich erschwert wird. Außerdem ist es durch den ständigen Chloridaustrag schwer, konstante Abscheidungsbedingungen zu erzielen.

Die Verwendung organischer Verbindungen in Rhodiumbädern führt in der Regel zu Schichten, die zwar glänzend sein können, aber nicht mehr die helle Farbe aufweisen.

So ist ein Rhodiumbad bekannt (DE-PS 62 72 64), das Benzoesäure, Phenollösung und Gelatine enthalten kann. Weiterhin sind mehrbasische organische Säuren (DE-AS 2 242 503) und Glutarsäure (DE-OS 2 242 503) als Zusätze bekannt. Die aus diesen Bädern hergestellten Rhodiumschichten zeigen jedoch nicht die gewünschte Weißgoldfarbe.

In der nicht vorveröffentlichten EP-A-48 929 werden Rhodiumbäder beschrieben, die ein Rhodiumsalz, eine Säure und eine aromatische Sulfonsäure, wie beispielsweise Phenolsulfonsäure enthalten. Diese Bäder führen aber zu blauen

und schwarzen Rhodiumüberzügen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein galvanisches Bad zum Abscheiden schleierfrei glänzender Rhodiumüberzüge zu finden, das aus Rhodiumsulfat oder -phosphat, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure besteht und einen dem Weißgold ähnlichen Farbton und spannungsarme Schichten liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Rhodiumbad zusätzlich Pyridin-3-sulfonsäure oder Naphthalin-tri-sulfonsäure enthält.

Obwohl organische Verbindungen in der Regel als Zusatz zu Rhodiumbädern die helle Farbe der Überzüge beeinträchtigen, hat sich überraschend gezeigt, daß Pyridin-3-sulfonsäure oder Naphthalin-tri-sulfonsäure, in schwefel- und phosphorsäuren Bädern äußerst stabil sind und zu sehr hellen und glänzenden Schichten führen, die spannungsarm sind, so daß auch noch Schichten über 1 μm Dicke abgeschieden werden können.

Durch Zusatz einer kleinen Menge, z. B. 0,5 bis 10 g/l, einer Phosphorsäure, z. B. von 1 Hydroxyäthan-1,1-diphosphorsäure und/oder eines stabilen Netzmittels, z. B. eines Fluortensids, wird ein Festhaften des an der Kathode entstehenden Wasserstoffes verhindert, wodurch die Gleichmäßigkeit von Farbe und Glanz auf der gesamten zu rhodinierenden Oberfläche noch verbessert wird.

Die erfindungsgemäßen Bäder enthalten vorteilhafterweise 1-10 g/l Rhodium als Sulfat und/oder Phosphat, 20-200 g/l Schwefel-, Phosphorsäure oder Gemische beider Säuren und 0,1-5 g/l Pyridin-3-sulfonsäure.

Die Bäder können bei Stromdichten von 0,5-5 A/dm^2 und Temperaturen bis 60 °C betrieben werden.

Die Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels näher erläutert werden:

Aus einem Rhodiumbad, das 5 g/l Rhodium als Rhodiumphosphat, 10 g/l Phosphorsäure und 60 g/l Schwefelsäure enthält, wird bei Raumtemperatur und einer Stromdichte von 1 A/dm^2 eine 0,2 μm dicke Rhodiumschicht abgeschieden.

Die Schicht ist glänzend und weist einen Lichtreflexionsgrad von 0,716 auf.

Nach Zusatz von 1 g/l Pyridin-3-sulfonsäure wird die Abscheidung wiederholt. Der Lichtreflexionsgrad hat sich auf 0,770 erhöht.

Patentansprüche

1. Galvanisches Bad zum Abscheiden schleierfrei glänzender Rhodiumüberzüge, das aus Rhodiumsulfat oder -phosphat, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad zusätzlich Pyridin-3-sulfonsäure oder Naphthalin-tri-sulfonsäure enthält.

2. Galvanisches Rhodiumbad nach Anspruch

1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad 1-10 g/l Rhodium als Rhodiumsulfat und/oder Rhodiumphosphat, 20-200 g/l Schwefel- und/oder Phosphorsäure und 0,1-5 g/l Pyridin-3-sulfonsäure enthält.

3. Galvanisches Rhodiumbad nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad zusätzlich 0,01 bis 2 g/l eines Netzmittels enthält.

4. Galvanisches Rhodiumbad nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad zusätzlich 0,5 bis 10 g/l einer Phosphonsäure enthält.

Claims

1. Electrolytic bath for depositing haze-free lustrous rhodium coatings, which consists of rhodium sulphate or phosphate, sulphuric acid and/or phosphoric acid, characterised in that the bath additionally contains pyridine-3-sulphonic acid or naphthalene-tri-sulphonic acid.

2. Electrolytic rhodium bath according to claim 1, characterised in that the bath contains 1 to 10 g/l of rhodium as rhodium sulphate and/or rhodium phosphate, 20 to 200 g/l or sulphuric acid and/or phosphoric acid and 0.1 to 5 g/l of pyridine-3-sulphonic acid.

3. Electrolytic rhodium bath according to claims 1 and 2, characterised in that the bath

additionally contains 0.01 to 2 g/l of a wetting agent.

4. Electrolytic rhodium bath according to claims 1 to 3, characterised in that the bath additionally contains 0.5 to 10 g/l of a phosphonic acid.

Revendications

1. Bain électrolytique destiné à déposer des revêtements de rhodium brillants, exempts de trouble, qui est constitué de sulfate ou phosphate de rhodium, d'acide sulfurique et/ou phosphorique caractérisé en ce que le bain contient supplémentamment de l'acide pyridine-3-sulfonique ou naphthaline-tri-sulfonique.

2. Bain électrolytique suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le bain contient 1 à 10 g/l de rhodium sous la forme de sulfate et/ou de phosphate de rhodium, 20 à 200 g/l d'acide sulfurique et/ou phosphorique, et 0,1 à 5 g/l d'acide pyridine-3-sulfonique.

3. Bain électrolytique au rhodium suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le bain contient supplémentamment 0,01 à 2 g/l d'un agent mouillant.

4. Bain électrolytique suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain contient supplémentamment 0,5 à 10 g/l d'un acide phosphonique.

35

40

45

50

55

60

65