

Wydano 15 stycznia 1941 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29474.

Kl. 48a 5/10

E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware.

Sposób elektrolitycznego osadzania cynku metalicznego.

Zgłoszono 28 sierpnia 1937 r.

Udzielono 18 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 29 sierpnia 1936 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

C236, 5/10

Wynalazek dotyczy elektrolitycznego wytwarzania z roztworów cyjanku cynku powłok, zwłaszcza o jasnych kolorach, powłok świecących, lustrzanych powłok świecących z cynku na stali lub na innych powierzchniach przewodzących.

Elektrolityczne powłoki cynkowe wykonane sposobami znanymi, mimo ich taniości i znakomitego działania ochronnego np. na stali, nie znalazły szerszego zastosowania ze względu na ich ciemny wygląd i skłonność do czernienia i plamienia się przy dotykaniu rękami. Dotyczy to również powłok uzyskanych z kąpeli kwaśnych, jakkolwiek powłoki te są nieco jaśniejsze od powłok uzyskanych z zasadowych roztworów cyjankowych i przeto na ogół dawano im dotąd pierwszeństwo. W sto-

sunku do powłok uzyskanych z roztworów cyjanku cynku posiadają one jednak tę wadę, że ich struktura krystaliczna jest grubsza. Kwaśne kąpiele posiadają w stosunku do zasadowych kąpeli cyjankowych jeszcze tę wadę, że ich działanie w głąb jest znacznie mniejsze, wobec czego utrudnione jest uzyskanie równomiernych powłok na powierzchniach ukształtowanych nierównomiernie. Poza tym wydajności prądu katodowego uzyskane z kąpeli kwaśnych są gorsze, jakkolwiek w elektrochemicznym szeregu napięciowym cynk stoi powyżej wodoru, tak iż jego wydzielenie z takich roztworów jest możliwe w ogóle tylko przy zastosowaniu dużego napięcia i związane z silnym wytwarzaniem się wodoru.

Tak jak przy stosowaniu kwaśnych kąpeli cynkowych próbowano, choć bez wielkiego skutku, polepszyć wygląd powłok przez dodanie materiałów takich, jak np. gliceryna, dekstryna, tragant, lukrecja, związki naftalenu i glinu, tak samo proponowano stosowanie niektórych materiałów, np. alunu, gumy arabskiej lub fluorków, jako dodatku do kąpeli cyjanku cynku w celu uzyskania ładniejszych powłok, jednak sposób ten nie dawał dobrego rezultatu.

Proponowano też już nadawanie powłokom cynkowym wytworzonym z zasadowych kąpeli cyjanku wyglądu ładniejszego, a zwłaszcza większego połysku, przez obróbkę odpowiednim do tego celu roztworem, np. rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego. Ponieważ jednak tego rodzaju obróbka dodatkowa jest połączona z kosztami, byłoby rzeczą o wiele więcej pożądaną, aby można było cynk osadzać od razu w takiej postaci, a zwłaszcza o takim połysku, które czyniłaby zbędną obróbkę dodatkową roztworem wytwarzającym połysk lub polerowanie mechaniczne.

Stwierdzono, że rezultat ten można osiągnąć wydzielając cynk z kąpeli cyjankowej, do której dodano heterocyklicznego organicznego związku zawierającego tlen w pierścieniu lub kilka takich związków. Takimi związkami jest np. piperonal $CH_2O_2C_6H_3CHO$, kwas piperonylowy $C_8H_6O_4$, piperyna $C_{17}H_{19}NO_3$, safrol $C_{10}H_{10}O_2$, alkohol piperonylowy $C_8H_8O_3$, acetofenon piperonalu $C_{16}H_{12}O_3$, kumaryna $C_9H_6O_2$, fluoresceina $C_{20}H_{12}O_5$, chlorowodorek fenylomorfoliny. W ten sposób w wielu przypadkach można osiągnąć powłoki błyszczące nawet na niepolerowanych powierzchniach np. ze stali, których połysku nie można już w ogóle powiększyć za pomocą obróbki dodatkowej. Odporność wytworzonych powłok cynkowych na nadżeranie i tworzenie się plam jest

większa, niż powłok wydzielonych z kąpeli cyjankowych sposobami znanymi.

Dalsze zalety kąpeli według wynalazku niniejszego polegają na wysokiej jej skuteczności działania w głąb, dzięki czemu nadaje się ona również do obróbki przedmiotów zaopatrzonych w znaczne wgłębienia, oraz na możliwości stosowania znacznych gęstości prądu katodowego.

Stwierdzono, że skuteczność działania poprzednio wymienionych organicznych materiałów dodatkowych można jeszcze spotęgować przez dodanie do kąpeli znanych związków metali wpływających na zwiększenie połysku. Jako takie wchodzi w rachubę np. związki metali pierwszych podgrup grup VI (*Mo, Cr, W i U*) i VII (*Mn, Ra, Re*), jak również czwartej podgrupy grupy VIII (*Fe, Co i Ni*) systemu okresowego. Te ostatnie okazały się szczególnie skutecznymi w połączeniu z metalami pierwszej podgrupy grupy VI lub grupy VII. Prócz lub obok związków metali wymienionych można jednak też stosować związki innych metali, np. tytanu i glinu.

Stwierdzono dalej, że przy jednoczesnym stosowaniu związków metali przytoczonych wyżej wydane rezultaty mogą być uzyskane nie tylko przy pomocy związków heterocyklicznych zawierających tlen w pierścieniu, skondensowanych jednym rdzeniem benzenowym, lecz również przy pomocy innych związków organicznych zawierających tlen w pierścieniu. Takimi związkami są np. furfurol $C_5H_4O_2$, furan C_4H_4O , hydrofurfuramid, furoina $C_{10}H_8O_4$, paral dol $C_6H_{12}O_3$, ester etylowy kwasu pirośluzowego $C_7H_8O_3$, ester metylowy kwasu pirośluzowego $C_6H_6O_3$, furyloamina C_5H_7ON , furfuramid $C_{15}H_{12}O_3N_2$, czterohydrofuryloamina $C_5H_{11}ON$.

Kąpiele cyjankowe zawierające materiały dodatkowe wymienionego rodzaju winny być możliwie wolne od zanieczyszczeń wpływających niekorzystnie na ja-

kość osadzanych powłok cynkowych, zwłaszcza wolne od związków ołowiu. Również podczas elektrolizy należy dbać o to, by kąpiele pozostawały wolne od takich zanieczyszczeń.

Przy przeprowadzaniu prób z różnymi materiałami dodatkowymi, których wyniki są zestawione w poniżej umieszczonej tabeli, liczbowe porównanie połysku powłok cynkowych wytwarzanych w poszczególnych przypadkach przeprowadzano w ten sposób, że w skrzyni zamkniętej pokrywą zaopatrzoną w wycięcie umieszczono na dnie lustro wklęsłe, umieszczone w położeniu ukośnym, które rzucało od dołu światło żarówki na powierzchnię cynkową płyty próbnej nakładanej na wykrój pokrywy. Powierzchnia cynkowa odrzucała światło na umieszczoną na spodzie skrzynki komórkę selenową, włączoną w obwód prądu o stałym napięciu, tak że działanie świetlne można było mierzyć przy pomocy miliamperomierza włączonego w ten sam obwód prądu. Za podstawę porównawczą służył przy tym prąd o natężeniu 45 miliamperów, uzyskany wsku-

tek odbicia światła od posrebrzanego lustra szklanego. Liczby podane w niżej umieszczonej tabeli w rubryce „wartość połysku przy A/dm²” przedstawiają natężenia prądu wyrażone w miliamperach, wskazanych wymienionym przyrządem, gdy zamiast poprzednio wymienionego lustra srebrnego na wykrój w pokrywie przyrządu nakładano płyty próbne z powłokami cynkowymi, osadzonymi przy pomocy prądu o gęstościach 0,7, 2,7, 4,3 i 8,6 Amp/dm², podanych w poszczególnych rubrykach pionowych. W tabeli wartości połysku liczby znajdujące się na lewo od pionowej kreski oznaczają natężenie prądu dla powłok wykonanych na polerowanych płytach miedzianych bez obróbki dodatkowej, liczby zaś znajdujące się na prawo od tej kreski oznaczają natężenia prądu dla tych samych płyt próbnych po dodatkowej obróbce powłoki cynkowej za pomocą 0,25%-owego wodnego roztworu HNO₃ w ciągu mniej więcej 15 sekund.

Liczby podane w tabeli w zamian nazw stosowanych organicznych materiałów dodatkowych oznaczają:

nr 1 piperonal $CH_2O_2C_6H_3CHO$	}	Związki skondensowane pierścieniem benzenu
nr 2 kwas piperonylowy $C_8H_6O_4$		
nr 3 piperyna $C_{17}H_{19}NO_3$		
nr 4 safrol $C_{10}H_{10}O_2$		
nr 5 alkohol piperonylowy $C_8H_8O_3$		
nr 6 acetofenon piperonalu $C_{16}H_{12}O_3$		
nr 7 kumaryna $C_9H_6O_2$		
nr 8 fluoresceina $C_{20}H_{12}O_5$		
nr 9 chlorowodorek fenylomorfoliny		
nr 10 furfurol $C_5H_4O_2$		
nr 11 furan C_4H_4O		
nr 12 hydrofurfuramid		
nr 13 furoina $C_{10}H_8O_4$		
nr 14 paral dol $C_6H_{12}O_3$		
nr 15 ester etylowy kwasu pirośluzowego $C_7H_8O_3$		
nr 16 ester metylowy kwasu pirośluzowego $C_6H_6O_3$		
nr 17 furyloamina C_5H_7ON		
nr 18 furfuramid $C_{15}H_{12}O_3N_2$		
nr 19 czterohydrofuryloamina $C_5H_{11}ON$		

Z dalszych materiałów, które okazały się odpowiednie w połączeniu z solami metali wspomnianego rodzaju, można wyszczególnić np. alkohol furylowy $C_5H_6O_2$, alkohol czterohydrofurylowy $C_5H_{10}O_2$, kwas pirośluzowy $C_5H_4O_3$, ksantyna dwuoksymetylowa $C_6H_7O_4N_4$, morfolina C_4H_9ON , etanol morfoliny $C_6H_{13}O_2N$, chlorowodorek butylomorfoliny, tlenek cyklohekse-nowy, glikoloformal $C_3H_6O_2$, kwas kumalinowy, 3 - hydroksy - γ - piron, tioksan C_4H_8OS .

Litery podane w tabeli w zamian nazw stosowanych nieorganicznych materiałów dodatkowych oznaczają:

a — MoO_3

b — $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15 H_2O$
c — cyjanek manganu
d — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$
e — $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$
f — $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$
g — $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$
h — $TiOSO_4$
i — $KReO_4$
k — WO_3
l — $Al_2(SO_4)_3$
m — $NiSO_4(NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$.

Zawartość innych nieorganicznych związków cynku i sodu w kąpielach stosowanych podczas przeprowadzania doświadczeń wynika z rubryk pionowych 2 — 5 następującej tabeli.

nr	liczba gramów w litrze				liczba gramów w litrze		wartość połysku przy A/dm^2			
	ZnO	$Zn(CN)_2$	NaCN	NaOH	materiału organicznego	materiału nieorganicznego	0,7A	2,7A	4,3A	8,6A
1	—	60	23	53	0 —	0 —	12/29	15/29	4/18	9/27
2	—	60	78	42	0 —	0 —	15/30	15/30	4/19	7/17
3	—	„	„	„	1 3,5	0 0	25/36	11/29	8/27	10/26
4	—	„	„	„	0 —	a 8,0	15/28	22/30	30/33	30/30
5	—	„	„	„	1 3,5	a 8	33/37	38/38	38/40	30/36
6	—	„	„	„	0 —	b 4,0	19/24	19/24	24/25	23/20
7	—	„	„	„	1 3,5	b 4,0	34/38	34/34	32/31	30/30
8	45	0	100	38	1 3,5	{ a 3,0 c 2,5 }	35/40	36/41	36/39	32/33
9	„	„	„	„	1 3,0	{ c 10,0 d 5,0 a 4,0 }	33/38	35/38	35/38	35/38
10	0	60	78	42	0 —	e 8,0	10/24	23/33	23/34	7/23
11	„	„	„	„	1 3,5	e 8,0	34/39	32/37	7/15	12/24
12	45	0	100	38	0 0	f 1,0	16/31	13/27	3/5	2/2
13	„	„	„	„	1 3,5	f 1,0	29/40	30/34	10/18	2/6
14	0	60	78	42	0 0	g 0,5	31/29	10/16	24/22	23/24
15	„	„	„	„	1 3,5	g 0,5	30/31	29/28	30/27	12/12
16	„	„	„	„	0 0	d 12,0	13/23	12/27	9/26	9/27
17	„	„	„	„	1 3,5	d 12,0	23/37	14/35	14/35	14/35
18	„	„	„	„	0 0	h 0,5	16/33	14/29	11/25	13/27
19	„	„	„	„	1 3,5	h 0,5	27/34	24/32	13/28	7/30
20	„	„	„	„	0 0	i 0,1	24/30	24/23	22/27	5/14
21	„	„	„	„	1 3,5	i 0,1	22/32	21/29	27/35	24/36

nr	liczba gramów w litrze				liczba gramów w litrze				wartość połysku przy A/dm^2			
	ZnO	Zn(CN) ₂	NaCN	NaOH	materiału organicznego		materiału nieorganicznego		0,7A	2,7A	4,3A	8,6A
22	45	0	100	38	0	0	k	8,0	12/31	23/28	8/9	1/1
23	"	"	"	"	1	3,5	k	8,0	32/38	33/36	13/17	4/8
24	0	60	78	42	2	4,0	0	0	18/30	17/33	16/30	11/21
25	"	"	"	"	2	4,0	a	8,0	17/33	36/40	36/37	29/30
26	"	"	"	"	0	0	l	12,0	6/14	6/16	3/11	2/7
27	"	"	"	"	2	5,0	l	12,0	24/41	21/35	23/34	23/32
28	"	"	"	"	2	4,0	b	4,0	36/36	33/32	26/28	24/26
29	"	"	"	"	2	4,0	e	8,0	22/34	33/37	29/37	14/21
30	"	"	"	"	3	1,0	0	0	17/32	7/21	7/21	6/18
31	"	"	"	"	3	1,0	a	8,0	17/32	22/32	27/30	24/26
32	"	"	"	"	3	1,0	b	4,0	30/37	27/32	28/31	28/28
33	"	"	"	"	3	1,0	m	1,0	35/35	36/33	34/28	23/15
34	"	"	"	"	3	1,0	e	8,0	17/28	27/35	25/31	17/23
35	"	"	"	"	4	1,0	0	0	12/30	10/29	9/28	8/28
36	"	"	"	"	4	1,0	a	8,0	13/27	25/34	28/35	27/34
37	"	"	"	"	4	1,0	b	4,0	21/28	23/29	23/29	22/32
38	"	"	"	"	4	1,0	e	8,0	15/26	23/31	27/31	20/31
39	"	"	"	"	5	5,0	0	0	13/27	14/30	10/30	11/30
40	"	"	"	"	5	5,0	a	8,0	—	—	—	31/35
41	"	"	"	"	6	1,0	0	0	15/28	23/30	25/33	21/33
42	"	"	"	"	6	1,0	a	8,0	16/36	29/36	34/35	28/31
43	"	"	40	80	7	3,0	0	0	14/30	14/30	11/24	11/23
44	"	"	"	"	7	3,0	a	8,4	30/32	32/35	35/34	26/35
45	"	0	100	38	7	3,0	{	a 3,0	—	33/37	—	—
46	"	"	80	"	7	3,0		c 2,5				
47	"	"	100	"	7	3,0	f	1,0	—	21/34	—	—
48	"	"	110	"	7	3,0	k	5,0	—	17/32	—	—
49	"	"	100	"	7	3,0	{	e 12,0	—	—	25/34	—
								c 10,0				
								d 5,0				
50	"	60	78	42	7	3,0	a	4,0	32/37	—	—	—
51	"	"	"	"	7	3,0	b	4,0	24/32	22/27	20/23	16/23
52	"	"	"	"	7	3,0	g	0,5	19/19	20/25	32/30	31/28
53	"	"	"	"	8	5,0	0	0	18/30	9/28	10/26	7/18
54	"	"	"	"	8	5,0	a	8,0	16/28	25/34	27/36	23/31
55	"	"	"	"	8	5,0	m	1,0	35/32	31/30	28/23	20/17
56	"	"	"	"	9	0,5	0	0	17/34	10/30	4/25	4/15
57	"	"	"	"	9	0,5	a	8,0	16/34	19/31	28/34	31/35
58	"	"	"	"	9	0,5	e	8,0	19/29	29/33	28/37	—
59	"	"	"	"	10	6,0	a	8,0	20/28	34/36	33/36	33/35
60	"	"	"	"	10	6,0	g	0,5	32/20	32/24	31/23	29/17
60	"	"	"	"	11	5,0	a	8,0	16/25	28/32	29/35	26/30

nr	liczba gramów w litrze				liczba gramów w litrze				wartość połysku przy A/dm^2			
	ZnO	Zn(CN) ₂	NaCN	NaOH	materiału organicznego		materiału nieorganicznego		0,7A	2,7A	4,3A	8,6A
61	45	0	80	38	11	7,0	f	15,0	24/33	—	—	—
62	0	60	78	42	11	5,0	e	8,0	9/22	24/35	24/33	16/32
63	"	"	"	"	11	5,0	i	0,1	23/26	30/34	23/37	17/27
64	"	"	"	"	13	5,0	a	8,0	17/26	27/33	28/32	26/32
65	"	"	"	"	13	5,0	f	1,0	19/27	31/35	21/30	2/2
66	"	"	"	"	13	5,0	b	4,0	13/26	19/27	18/25	22/25
67	"	"	"	"	13	5,0	d	12,0	16/32	15/33	24/33	24/30
68	"	"	"	"	13	5,0	h	1,0	13/30	16/27	26/35	22/29
69	"	"	"	"	12	5,0	a	8,0	16/27	25/36	27/34	21/29
70	"	"	"	"	14	5,0	a	8,0	14/21	24/29	30/38	28/33
71	"	"	"	"	14	5,0	g	0,5	33/34	32/30	21/21	42/36
72	"	"	"	"	14	5,0	b	4,0	23/30	21/30	28/33	29/33
73	"	"	"	"	15	3,0	a	8,0	—	—	22/35	32/37
74	"	"	"	"	16	5,0	a	8,0	30/35	25/32	—	—
75	"	"	"	"	16	5,0	g	0,5	37/28	37/30	37/33	26/8
76	"	"	"	"	16	5,0	l	12,0	9/22	20/30	21/32	20/30
77	"	"	"	"	17	5,0	a	8,0	—	21/34	27/35	—
78	"	"	"	"	17	3,0	o	0	16/30	18/31	5/17	2/12
79	"	"	"	"	17	3,0	a	8,0	19/29	28/34	29/35	24/29
80	"	"	"	"	18	3,0	b	4,0	20/33	18/29	23/29	26/28
81	"	"	"	"	18	3,0	h	0,5	—	—	21/27	—
82	"	"	"	"	19	5,0	a	8,0	14/26	18/29	24/39	18/33

Ilości organicznych i nieorganicznych materiałów dodatkowych stosowanych według wynalazku mogą na ogół wahać się w szerokich granicach.

Rodzaj i ilość materiałów względnie materiałów dodatkowych, jakie w poszczególnym przypadku należy stosować w celu osiągnięcia najlepszych wyników, zależą od pozostałych warunków pracy. W każdym razie można je łatwo ustalić za pomocą prób wstępnych. Materiały dodatkowe z pierwszej podgrupy grupy VI systemu okresowego stosuje się w ilości od 0,01 g do 40 g, w obliczeniu na zawartość metalu i na jeden litr cieczy, przy czym górna granica, zwłaszcza przy stosowaniu kosztownych materiałów dodatkowych, jest też zależna od względów gospodarczych.

Związki molibdenu, uznanego jako szczególnie skuteczny dodatek, stosuje się z korzyścią w ilościach 0,25 — 25 g na jeden litr, w obliczeniu na metaliczny *Mo*, najkorzystniej w ilości 1 — 12 g *Mo*. Związki metali pierwszej podgrupy grupy VII systemu okresowego stosuje się z korzyścią w ilości odpowiadającej mniej więcej 0,005 — 15 g metalu na litr kąpieli, związki manganu w ilościach odpowiadających mniej więcej 1 — 5 g, najkorzystniej 1 — 3 g *Mn*. Najkorzystniejsze ilości związków czwartej podgrupy grupy VIII systemu okresowego są zawarte między 0,05 i 1,0 g metalu, przy czym związki tych metali stosuje się najkorzystniej łącznie ze związkami metali jednej lub obydwóch poprzednio wymienionych innych

grup systemu okresowego lub ze związkami innych metali wytwarzających połysk.

Dobre wyniki można osiągnąć przy stosowaniu mniej więcej 0,5 g $TiOSO_4$ lub przy stosowaniu znacznie większych i mniejszych ilości związków tytanu, jak również przy stosowaniu związków glinu, np. w postaci siarczanu glinu, w ilościach odpowiadających mniej więcej 5 — 12 g $Al_2(SO_4)_3$ na litr.

Według jednej postaci wykonania wynalazku pożądane nieorganiczne materiały dodatkowe można doprowadzać do kąpeli ewentualnie całkowicie lub częściowo w taki sposób, że stosuje się anody zawierające odnośny metal lub odnośne metale w postaci stopu z cynkiem.

Jeśli przy stosowaniu niektórych nieorganicznych materiałów dodatkowych, np. związków manganu lub wolframu, otrzymane powłoki cynkowe w niektórych przypadkach wykazują lekkie zamglenie lub zabarwienie, np. brązowe, wówczas to zamglenie względnie brązową błonkę można usunąć przy równoczesnym uzyskaniu doskonałego połysku przez obróbkę dodatkową kąpielą odpowiednią do wytwarzania połysku, np. według patentu polskiego nr 25689 kąpielą silnie rozcieńczonego kwasu azotowego lub kwaśnego roztworu nadtlenu wodoru.

Przy wyborze organicznych środków dodatkowych zaleca się zwracać uwagę na to, aby te materiały dodatkowe, zależnie od składu kąpeli, możliwie się nie rozkładały w kąpeli albo też rozkładały się w bardzo nieznacznym stopniu. Wcielanie trudnorozpuszczalnych organicznych materiałów dodatkowych można częstokroć ułatwić dodając materiałów tych do kąpeli w postaci roztworu, np. w alkoholu lub acetonie.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e.

1. Sposób elektrolitycznego osadzania cynku metalicznego, zwłaszcza w celu wy-

twarzania powłok cynkowych z kąpeli zawierających cyjanek cynku, zwłaszcza obok cyjanku potasowca i materiału zasadowego, np. wodorotlenku potasowca, znamieny tym, że stosuje się kąpiele, które zawierają jeden lub więcej niż jeden organiczny heterocykliczny związek zawierający tlen w pierścieniu, np. piperonal, safrol lub kumarynę, obok związku lub związków metalu lub metali podgrupy 1 grupy VI układu okresowego (zwłaszcza *Mo* lub *W*), podgrupy 1 grupy VII lub też podgrupy 4 grupy VIII, ewentualnie metali różnych tych grup.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się kąpiele, które zawierają związek lub związki metalu lub metali podgrupy 1 grupy VI układu okresowego w ilości odpowiadającej od 0,01 do 40 g zawartości metalu lub metali na litr kąpeli.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że stosuje się kąpiele zawierające związki molibdenu w ilości odpowiadającej około 0,25 do 25 g, najkorzystniej 1 — 12 g molibdenu na litr.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się kąpiele zawierające związek lub związki metalu lub metali podgrupy 1 grupy VII układu okresowego w ilości odpowiadającej około 0,005 do 15 g metalu lub metali na litr.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że stosuje się kąpiele zawierające związki manganu w ilości odpowiadającej około 1 — 5 g, najlepiej 1 — 3 g manganu na litr.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się kąpiele, które obok związku lub związków metalu lub metali pierwszej podgrupy grupy VI i (lub) VII układu okresowego zawierają związek lub związki metalu lub metali czwartej podgrupy grupy VIII układu okresowego w ilości odpowiadającej od 0,05 do 1 g metalu lub metali na litr.

7. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że stosuje się kąpiele zawierające
związek tytanu, np. około 0,5 g $TiOSO_4$
na litr.

8. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że stosuje się kąpiele zawierające
glin, np. w postaci siarczanu glinu, naj-
korzystniej w ilości około 5 do 12 g
 $Al_2(SO_4)_3$ na litr.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, zna-
mienny tym, że pożądaný dodatkowy me-
tal lub pożądané dodatkowe metale do-
prowadza się do kąpeli całkowicie lub
częściowo przez stosowanie anod zawiera-

jących metal lub metale w postaci stopu
z cynkiem.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9,
znamienny tym, że powłoki cynkowe pod-
daje się łagodnie utleniającej obróbce do-
datkowej potęgującej połysk, za pomocą
nadtlenku wodoru lub roztworu zawiera-
jącego kwas azotowy.

E. I. du Pont de Nemours
and Co.

Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.