



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl. 3: C 25 D

3/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

626 122

(21) Gesuchsnummer: 12018/76

(22) Anmeldungsdatum: 22.09.1976

(30) Priorität(en): 22.09.1975 US 615195

(24) Patent erteilt: 30.10.1981

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.10.1981

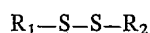
(73) Inhaber:
M & T Chemicals Inc., Greenwich/CT (US)

(72) Erfinder:
Edward Paul Harbulak, Allen Park/MI (US)

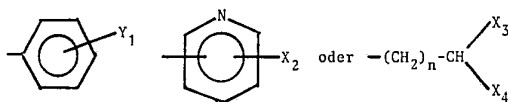
(74) Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung einer galvanischen Abscheidung und galvanisches Bad zu dessen Durchführung.

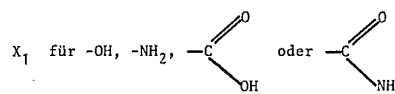
(57) Galvanische Abscheidungen, die ein Metall aus der Gruppe Nickel und Kobalt oder eine binäre oder ternäre Legierung von Metallen aus der Gruppe Nickel, Eisen und Kobalt enthalten, werden erhalten, indem man Strom durch eine wässrige saure galvanische Lösung leitet, welche Verbindungen, die die zur gewünschten Abscheidung notwendigen Ionen abgeben, oder in welche die Metalle durch die Anode geliefert werden, enthält. Zur Erzielung von Abscheidungen mit höherer Duktilität, erhöhtem Glanz, stärkerer Deckkraft und besserer Einebnung wird die Abscheidung in Gegenwart von 10 bis 2000 Mikromol pro Liter einer organischen Disulfidverbindung oder eines Salzes oder Esters davon der Formel



durchgeführt, in welcher R_1 und R_2



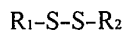
worin n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,



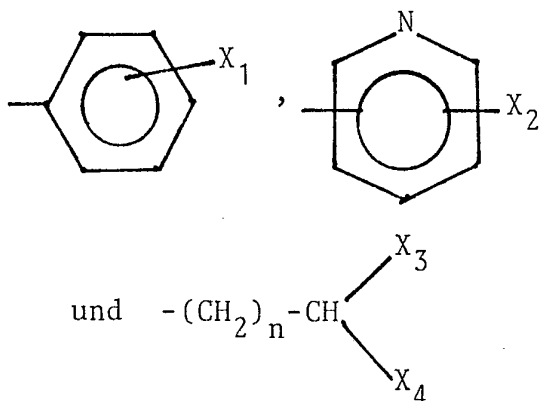
oder einen Ester davon steht und X_2 , X_3 und X_4 dasselbe wie X_1 oder H bedeutet, wobei X_3 und X_4 nicht gleichzeitig H sind.

PATENTANSPRÜCHE

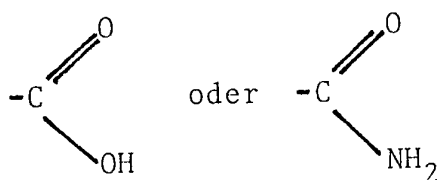
1. Verfahren zur Herstellung einer galvanischen Abscheidung, die ein Metall aus der Gruppe Nickel und Kobalt oder eine binäre oder ternäre Legierung von Metallen aus der Gruppe Nickel, Eisen und Kobalt enthält, bei dem man Strom von einer Anode zu einer Kathode durch eine wässrige saure Lösung leitet, welche die entsprechenden Metallverbindungen enthält oder in welche die Metalle für die galvanische Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickel-Kobalt-Legierungen, Nickel-Eisen-Legierungen, Kobalt-Eisen-Legierungen oder Nickel-Eisen-Kobalt-Legierungen durch die Anode geliefert werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die galvanische Abscheidung in Gegenwart von 10 bis 2000 Mikromolen pro Liter einer organischen Disulfidverbindung oder eines Salzes oder Esters davon mit der allgemeinen Formel:



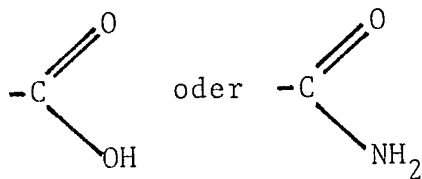
in welcher R_1 und R_2 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus



ausgewählt werden, worin n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, X_1 für $-OH$, $-NH_2$,



oder ein Salz oder Ester davon steht und X_2 , X_3 und X_4 unabhängig voneinander $-H$, $-OH$, $-NH_2$,



und Salze oder Ester davon bedeuten, mit der Massgabe, dass X_3 und X_4 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, über einen Zeitraum durchführt, der ausreichend ist, dass auf der Kathode ein galvanisch erzeugter Metallüberzug gebildet wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 2,2'-Dithiodiäthanol verwendet.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 2,2'-Dithiodiessigsäure verwendet.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 3,3'-Dithiodipropionsäure verwendet.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 4,4'-Dithiodibuttersäure verwendet.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung Cystamin verwendet.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung Cystin verwendet.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 2,2'-Dithiodibenzoessäure verwendet.

9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 4,4'-Dithiodianilin verwendet.

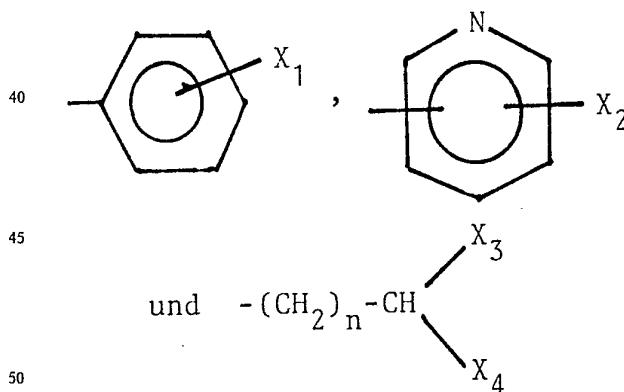
10. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 4,4'-Dithiodipyridin verwendet.

11. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Disulfidverbindung 6,6'-Dithiodinicotinsäure verwendet.

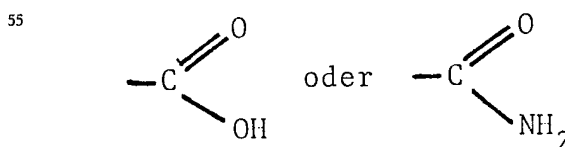
12. Galvanisches Bad zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, bestehend aus einer wässrigen sauren galvanischen Lösung, welche mindestens eine Verbindung, die Nickel-, Kobalt- oder Eisenionen für die galvanische Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickel-Kobalt-Legierungen, Nickel-Eisen-Legierungen, Kobalt-Eisen-Legierungen oder Nickel-Eisen-Kobalt-Legierungen abgibt, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 bis 2000 Mikromol pro Liter einer organischen Disulfidverbindung oder eines Salzes oder Esters davon mit der allgemeinen Formel:



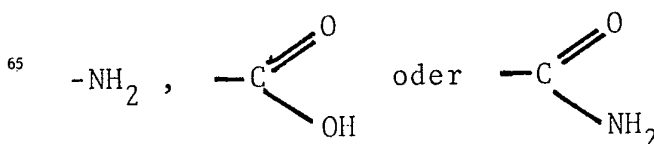
in welcher R_1 und R_2 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus



ausgewählt sind, worin n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, X_1 für $-OH$, $-NH_2$,



oder ein Salz oder Ester davon steht und X_2 , X_3 und X_4 unabhängig voneinander $-H$, $-OH$,



und Salze oder Ester davon bedeuten, mit der Massgabe, dass X_3 und X_4 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, enthält.

13. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 2,2'-Dithiodiäthanol enthält.

14. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 2,2'-Dithiodiessigsäure enthält.

15. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 3,3'-Dithiodipropionsäure enthält.

16. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 4,4'-Dithiodibuttersäure enthält.

17. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung Cystamin enthält.

18. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung Cystin enthält.

19. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 2,2'-Dithiodibenzoesäure enthält.

20. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 4,4'-Dithiodianilin enthält.

21. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 4,4'-Dithiodipyridin enthält.

22. Bad nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als organische Disulfidverbindung 6,6'-Dithiodinicotinsäure enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer galvanischen Abscheidung und ein galvanisches Bad zu dessen Herstellung.

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der technischen galvanischen Abscheidung von Glanznickel ist derzeit und in der vorhersehbaren Zukunft die Minimalisierung der Kosten der Abscheidung von Nickel und die Einsparung an Nickelmetall selbst. Dieses Metall ist nicht unbegrenzt verfügbar und es ist manchmal nur mit hohen Kosten erhältlich. Zur Einsparung von Nickel und zur Verminderung der Kosten sind in der Nickelgalvanotechnik schon eine Anzahl von Verfahrensweisen untersucht worden. Einer der frühesten Vorschläge zur Lösung dieses Problems bestand darin, die Dicke des abgeschiedenen Nickels zu vermindern. Um jedoch den Grad des Glanzes und der Einebnung beizubehalten, an den sich die galvanische Nickelindustrie gewöhnt hat, ist es erforderlich, wirksamere oder kräftigere Nickel-Glanzmittel oder höhere Konzentrationen von Nickel-Glanzmitteln anzuwenden, so das auch bei dünneren Abscheidungen ein glänzender und gut eingeebneter Nickelüberzug erhalten werden kann. Kräftigere Nickel-Glanzmittel oder höhere Konzentrationen der Glanzmittel können, obgleich hierdurch der gewünschte Glanz und die gewünschte Einebnung erhalten werden, jedoch nicht-annehmbare Nebenwirkungen bewirken. So können z. B. die Nickelabscheidungen eine hohe Spannung haben und sie können stark versprödet sein. Weiterhin können sie für nachfolgende Chromabscheidungen weniger aufnahmefähig sein oder sie können Schleiererscheinungen, eine verminderte Deckkraft bei niedriger Stromdichte oder «Würfe» oder Streifenbildungen und abscheidungs-freie Gegenden haben.

Bei einem weiteren Verfahren zur Einsparung von Nickel hat man einen Teil des Nickels durch Kobalt ersetzt, wodurch Nickel-Kobalt-Legierungen abgeschieden werden. Kobalt ist

zwar im allgemeinen teurer als Nickel, doch kann zu bestimmten Zeiten das Kobalt besser erhältlich sein als das Nickel. Wenn sodann dünnere Abscheidungen von Nickel-Kobalt-Legierungen erzeugt werden, um die Kosten zu verringern, jedoch höhere Konzentrationen an Glanzmitteln oder kräftigere Glanzmittel in dem galvanischen Bad verwendet werden, um den gewünschten Grad der Glanzbildung und der Einebnung beizubehalten, dann treten die gleichen Probleme auf, wie sie zuvor hinsichtlich der galvanischen Nickelplattierung beschrieben worden sind, d. h. die Abscheidungen können eine hohe Spannung haben, sie können stark versprödet sein, sie können Schleier zeigen und sie können eine Streifenbildung usw. aufweisen.

In neuerer Zeit werden galvanisch abgeschiedene Legierungen aus Nickel-Eisen, Nickel-Kobalt-Eisen und Kobalt-Eisen in der Technik als Ersatzstoffe für dekorative galvanische Nickelabscheidungen in Perioden verwendet, wo das Nickel knapp wird oder wo die Kosten für galvanische Nickelabscheidungen vermindert werden sollen, indem man einen Teil des teuren Nickel und/oder Kobalts durch das relativ billige Eisen ersetzt. Galvanisch abgeschiedene Legierungen, die bis zu 60 Gew.-% Eisen (und zum Rest vorwiegend Nickel und/oder Kobalt) enthalten, werden daher technisch bei Anwendungszwecken verwendet, wo bislang ganz aus Nickel bestehende galvanische Abscheidungen als erforderlich angesehen wurden.

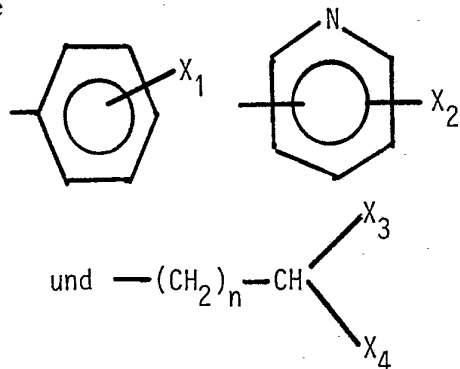
Obgleich in vielfacher Hinsicht die galvanische Abscheidung von Nickel-Eisen-, Kobalt-Eisen- oder Nickel-Kobalt-Eisen-Legierungen sehr stark der galvanischen Nickelabscheidung ähnlich ist, weil ähnliche Einrichtungen, Betriebsbedingungen und organische Additive verwendet werden, bringt doch die galvanische Abscheidung mit eisenhaltigen Legierungen von Nickel und/oder Kobalt spezielle Probleme mit sich. So wird zur Aufrechterhaltung des gewünschten Verhältnisses von Nickel- oder Kobaltionen zu Eisenionen in der Elektrolytlösung ein Teil der Nickel- oder Kobaltanoden zweckmässigerweise durch Eisenanoden ersetzt, um der galvanischen Lösung Eisenionen als Ergänzung für das Eisen zuzuführen, das galvanisch aus dem Bad entfernt worden ist. Diese Eisenanoden sollten sich gleichmässig glatt und wirksam auflösen, um eine Anodenpolarisation zu vermeiden. Auch sollte ausgeschlossen sein, dass Teilchen der Eisenanoden abgestreift werden, wodurch die Anodenbeutel und die Filter verstopft werden könnten oder rauhe Abscheidungen bewirkt werden könnten. Da die Einführung von unerwünschten Fremdmaterialien in ein galvanisches Bad immer verhindert werden muss, sollten die Eisenanoden eine hohe Reinheit haben. Nachteiligerweise kann jedoch Eisen mit genügender Reinheit zur Verwendung als Anoden für ein Eisenlegierungsbad im Bad nicht gleichmässig korrodieren und es kann zu den vorgenannten Problemen kommen.

Ein weiteres Erfordernis bei der galvanischen Abscheidung von Eisenlegierungen von Nickel und/oder Kobalt besteht darin, dass das Eisen in der galvanischen Lösung vorwiegend im Eisen(II)-zustand anstelle im Eisen(III)-zustand vorhanden sein sollte. Bei einem pH-Wert von etwa 3,5 fallen nämlich basische Eisen(III)-salze aus, welche die Anodenbeutel und Filter verstopfen können und die rauhe galvanische Abscheidungen ergeben können. Es ist daher vorteilhaft, die Ausfällung von basischen Eisen(III)-salzen zu verhindern. Dies kann durch Zugabe von geeigneten Komplexbildungs-, Chelierungs-, Antioxidans- oder Reduktionsmitteln zu eisenhaltigen galvanischen Bädern für die Abscheidung von Legierungen bewerkstelligt werden, wie es z. B. in den US-PSen 3 354 059, 3 804 726 oder 3 806 429 beschrieben wird. Obgleich diese Komplexbildungs- oder Chelierungsmittel erforderlich sind, um das mit Eisen(III)-ionen verbundene Problem zu lösen, kann ihre Verwendung jedoch zu mehreren unerwünschten Nebenwirkungen führen. So können sie z. B. eine Verminderung der Einebnung der

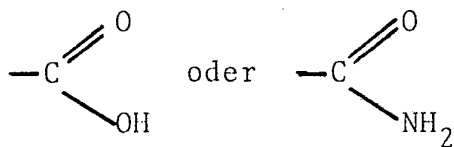
Abscheidungen bewirken und sie können auch gestreifte schleierförmige oder matte Abscheidungen ergeben, die weiterhin Stellen haben können, die überhaupt nicht plattiert sind, oder Stellen, die im Vergleich zu den anderen Abschnitten der Abscheidungen nur sehr dünn plattiert sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Nickel, Kobalt oder binären oder ternären Legierungen der Metalle Nickel, Kobalt und Eisen, die eine grössere Toleranz gegenüber hohen Glanzmittelkonzentrationen haben, zur Verfügung zu stellen. Auch sollen durch die Erfindung galvanische Abscheidungen von Nickel, Kobalt oder binären oder ternären Legierungen der Metalle Nickel, Kobalt und Eisen erhalten werden können, die eine erhöhte Duktilität, einen erhöhten Glanz, eine erhöhte Deckkraft und eine erhöhte Einebnung oder eine erhöhte Fähigkeit, Kratzer zu verbergen, haben. Auch soll durch die Erfindung die gleichförmigere Korrosion oder Auflösung von Eisenanoden in eisenhaltigen galvanischen Legierungsbädern von Nickel, Kobalt oder Nickel und Kobalt erzielt werden können.

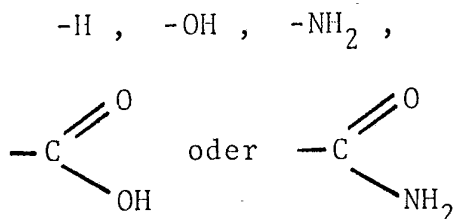
Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer galvanischen Abscheidung, die Nickel oder Kobalt oder eine binäre oder ternäre Legierung von Metallen aus der Gruppe Nickel, Eisen und Kobalt enthält, bei dem man Strom von einer Anode zu einer Kathode durch eine wässrige saure Lösung leitet, welche die entsprechenden Metallverbindungen enthält oder in welche die Metalle für die galvanische Abscheidung von Nickel, Kobalt oder binären oder ternären Legierungen von Nickel, Kobalt und Eisen durch die Anode geliefert werden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die galvanische Abscheidung in Gegenwart von 10 bis 2000 Mikromolen pro Liter einer organischen Disulfidverbindung oder eines Salzes oder Esters davon mit der allgemeinen Formel: $R_1-S-S-R_2$, in welcher R_1 und R_2 unabhängig voneinander aus der Gruppe



ausgewählt werden, worin n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, X_1 für $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

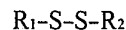


oder ein Salz oder Ester davon steht und X_2 , X_3 und X_4 unabhängig voneinander aus der Gruppe

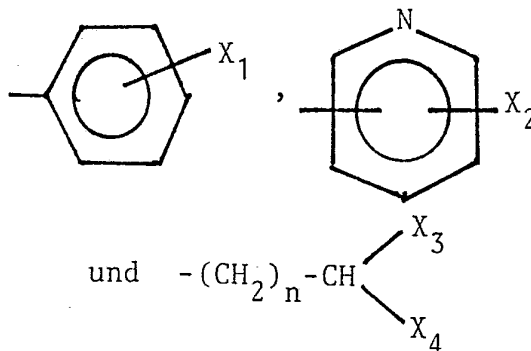


und Salze oder Ester davon ausgewählt werden, mit der Massgabe, dass X_3 und X_4 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, über einen Zeitraum durchführt, der ausreichend ist, dass auf der Kathode ein galvanisch erzeugter Metallüberzug gebildet wird.

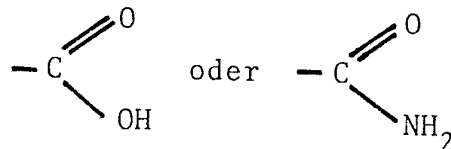
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Bad zur Durchführung des obigen Verfahrens, bestehend aus einer wässrigen sauren galvanischen Lösung, welche mindestens eine Verbindung, die Nickel-, Kobalt- oder Eisenionen für die galvanische Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickel-Kobalt-Legierungen, Nickel-Eisen-Legierungen, Kobalt-Eisen-Legierungen oder Nickel-Eisen-Kobalt-Legierungen abgibt enthält und dadurch gekennzeichnet ist, dass es 10 bis 2000 Mikromol pro Liter einer organischen Disulfidverbindung oder eines Salzes oder Esters davon mit der allgemeinen Formel:



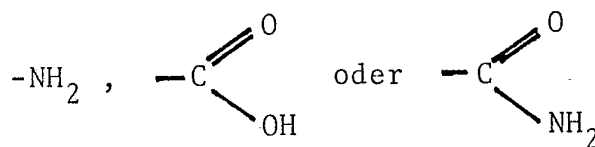
in welcher R_1 und R_2 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus



ausgewählt sind, wenn n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, X_1 für $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,



oder ein Salz oder Ester davon steht und X_2 , X_3 und X_4 unabhängig voneinander $-\text{H}$, $-\text{OH}$,



und Salze oder Ester davon bedeuten, mit der Massgabe, dass X_3 und X_4 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, enthält.

Die erfindungsgemässen Bäder können auch zusätzlich eine wirksame Menge von mindestens einer Komponente aus der folgenden Gruppe enthalten:

- Glanzmittel der Klasse I;
- Glanzmittel der Klasse II;
- Mittel gegen Lochfrass oder Benetzungsmittel.

Die hierin verwendete Bezeichnung «Glanzmittel der Klasse I», wie sie in Modern Electroplating, 3. Auflage, herausgegeben von F. Lowenheim, verwendet wird, soll aromatische Sulfonate, Sulfonamide, Sulfonimide, Sulfinate usw. sowie aliphatische oder aromatisch-aliphatische olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Sulfonate, Sulfonamide, Sulfonimide usw. einschliessen.

Spezielle Beispiele für solche Additive für galvanische Bäder sind:

- (1) Natrium-o-sulfobenzimid
- (2) Dinatrium-1,5-naphthalindisulfonat
- (3) Trinatrium-1,3,6-naphthalintrisulfonat
- (4) Natriumbenzolmonosulfonat
- (5) Dibenzolsulfonimid
- (6) Natriumbenzolmonosulfonat
- (7) Natriumallylsulfonat
- (8) Natrium-3-chlor-2-buten-1-sulfonat
- (9) Natrium- β -styrolsulfonat
- (10) Natriumpropargylsulfonat
- (11) Monoallylsulfamid
- (12) Diallylsulfamid
- (13) Allylsulfonamid

Solche Additivverbindungen für galvanische Bäder, die einzeln oder in geeigneten Kombinationen verwendet werden können, werden zweckmässigerweise in Mengen von etwa 0,5 bis 10 g/l verwendet. Sie haben eine oder mehrere der folgenden Funktionen:

- (1) Sie dienen zum Erhalt von halbgänzenden Abscheidungen oder zum Erhalt einer erheblichen Kornverfeinerung gegenüber den gewöhnlich glanzlosen, matten, körnigen, nicht-selektiven Abscheidungen aus additivfreien Bädern;
- (2) sie wirken als Duktilisierungsmittel, wenn sie in Kombination mit anderen Additiven, wie z. B. Glanzmitteln der Klasse II, verwendet werden;
- (3) sie kontrollieren die Innenspannungen der Abscheidungen, indem im allgemeinen die Spannungen in gewünschter Weise kompressiv gemacht werden;
- (4) sie führen kontrollierte Schwefelgehalte in die galvanischen Abscheidungen ein, wodurch die chemische Reaktivität, die Potentialunterschiede in zusammengesetztem Überzugssystem usw. günstig beeinflusst werden, so dass Korrosionerscheinungen vermindert werden und das Basismetall besser vor Korrosion geschützt wird usw.;
- (5) sie können eine Lochfrassbildung verhindern oder minimalisieren;
- (6) sie können die Kathodenoberfläche durch eine katalytische Vergiftung usw. konditionieren, so dass die Verbrauchsgeschwindigkeiten der kooperierenden Additive (gewöhnlich Glanzbildner der Klasse II) erheblich vermindert werden können, wodurch eine bessere Wirtschaftlichkeit und Kontrolle ermöglicht werden.

Die hierin verwendete Bezeichnung «Glanzmittel der Klasse II», wie sie in Modern Electroplating, 3. Auflage, herausgegeben von F. Lowenheim, verwendet wird, soll Additivverbindungen für galvanische Bäder, wie die Reaktionsprodukte von Epoxiden mit α -Hydroxyacetylenalkoholen, z. B. diäthoxyliertes 2-Butin-1,4-diol oder dipropoxyliertes 2-Butin-1,4-diol, andere Acetylenverbindungen, N-Heterocyclen, aktive Schwefelverbindungen, Farbstoffe usw. einschliessen.

Spezielle Beispiele für solche Additive sind:

- (1) 1,4-Di-(β -hydroxyäthoxy)-2-butin
- (2) 1,4-Di-(β -hydroxy- γ -chlorpropoxy)-2-butin
- (3) 1,4-Di-(β , γ -epoxypropoxy)-2-butin
- (4) 1,4-Di-(β -hydroxy- γ -butoxy)-2-butin
- (5) 1,4-Di-(2'-hydroxy-4'-oxa-6'-heptenoxy)-2-butin
- (6) N-(2,3-Dichlor-2-propenyl)-pyridiniumchlorid
- (7) 2,4,6-Trimethyl-N-propargylpyridiniumbromid
- (8) N-Allylchinaldiniumbromid
- (9) 2-Butin-1,4-diol
- (10) Propargylalkohol
- (11) 2-Methyl-3-butin-2-ol
- (12) Chinaldyl-N-propansulfonsäurebetain
- (13) Chinaldindimethylsulfat
- (14) N-Allylpyridiniumbromid
- (15) Isochinaldyl-N-propansulfonsäurebetain
- (16) Isochinaldindimethylsulfat
- (17) N-Allylisochinaldinbromid

- (18) disulfoniertes 1,4-Di-(β -hydroxyäthoxy)-2-butin
- (19) 1-(β -Hydroxyäthoxy)-2-propin
- (20) 1-(β -Hydroxypropoxy)-2-propin
- (21) sulfoniertes 1-(β -Hydroxyäthoxy)-2-propin
- (22) Phenosafranin
- (23) Fuchsin

Bei alleiniger Verwendung oder in Kombination können die Glanzmittel der Klasse II zweckmässigerweise in Mengen von etwa 5 bis 1000 mg/l keinen sichtbaren Effekt auf die galvanische Abscheidung erzeugen oder sie können halbgänzende feinkörnige Abscheidungen liefern. Die besten Ergebnisse werden jedoch erhalten, wenn Glanzmittel der Klasse II mit einem oder mehreren Glanzmitteln der Klasse I verwendet werden, damit optimale Werte hinsichtlich des Glanzes der Abscheidung, der Glanzrate, der Einebnung, des Stromdichtebereiches für glänzende Überzüge, der Bedeckung bei niedriger Stromdichte usw. erhalten werden.

Die hierin verwendete Bezeichnung «Mittel gegen Lochfrass oder Benetzungsmittel» soll Substanzen einschliessen, die einen Gaslochfrass verhindern oder auf einen Minimalwert zurückführen. Die Mittel gegen Lochfrass können, wenn sie allein oder in Kombination verwendet werden, zweckmässigerweise in Mengen von 0,05 bis 1 g/l zum Einsatz gebracht werden; dabei können sie auch so wirken, dass sie die Bäder gegenüber Verunreinigungen, wie Ölen, Fett und dergleichen, verträglicher machen, was durch ihre emulgierende, dispergierende, solubilisierende und ähnliche Einwirkung auf solche Verunreinigungen geschieht. Hierdurch wird der Erhalt von besseren Abscheidungen gefördert. Bevorzugte Mittel gegen Lochfrass sind z. B. Natriumlaurylsulfat, Natriumlauryläthersulfat und Natriumdialkylsulfosuccinate.

Die Nickelverbindungen, Kobaltverbindungen und Eisenverbindungen, die verwendet werden, um Nickel-, Kobalt- und Eisenionen für die galvanische Abscheidung von Nickel, Kobalt oder binären oder ternären Legierungen von Nickel, Kobalt und Eisen (z. B. Nickel-Kobalt-, Nickel-Eisen-, Kobalt-Eisen- und Nickel-Kobalt-Eisen-Legierungen) zu liefern, werden typischerweise als Sulfat-, Chlorid-, Sulfamat- oder Fluorboratsalze zugesetzt. Die Sulfat-, Chlorid-, Sulfamat- oder Fluorboratsalze von Nickel oder Kobalt werden im allgemeinen in ausreichenden Konzentrationen verwendet, dass in den galvanischen Lösungen Nickel- und/oder Kobaltionen in Konzentrationen von etwa 10 bis 150 g/l erhalten werden. Die Eisenverbindungen, z. B. das Sulfat, Chlorid usw., werden, wenn sie zu den Nickel-, Kobalt oder Nickel und Kobalt enthaltenden galvanischen Lösungen zugesetzt werden, in Konzentrationen eingesetzt, die im allgemeinen ausreichend sind, dass Eisenionen in Konzentrationen von etwa 0,25 bis 25 g/l erhalten werden. Das Verhältnis von Nickelionen oder Kobaltionen oder Nickel- und Kobaltionen zu Eisenionen kann sich von etwa 50:1 bis etwa 5:1 erstrecken.

Die Eisenionen können in die galvanischen Lösungen auch durch die Eisenanoden eingeführt werden, anstelle dass sie in Form von Eisenverbindungen zugesetzt werden. Wenn daher ein gewisser prozentualer Teil der Gesamtanodenfläche in einem galvanischen Nickelbad aus Eisenanoden besteht, dann ist nach einer gewissen Elektrolysedauer genügend Eisen durch eine chemische oder elektrochemische Auflösung der Eisenanoden in das Bad eingeführt worden, dass die gewünschte Konzentration von Eisenionen erhalten wird.

Die galvanischen Nickel-, Kobalt-, Nickel-Kobalt-, Nickel-Eisen-, Kobalt-Eisen- und Nickel-Kobalt-Eisen-Bäder der Erfindung können weiterhin etwa 30 bis 60 g/l, vorzugsweise etwa 45 g/l, Borsäure oder eines anderen Puffermittels enthalten, damit der pH-Wert (z. B. auf etwa 2,5 bis 5, vorzugsweise etwa 3 bis 4) eingeregelt wird und ein Verbrennen bei hoher Stromdichte verhindert wird.

Wenn Eisenionen in den galvanischen Bädern vorhanden sind, dann kann der Zusatz von einem oder mehreren Komplexbildungs-, Chelierungs-, Antioxidations-, Reduktions- oder eines anderen Eisensolubilisierungsmittels, z. B. von Zitronensäure, Äpfelsäure, Glutarsäure, Gluconsäure, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Muconsäure, Glutaminsäure, Glycolsäure oder Asparaginsäure oder einer ähnlichen Säure oder eines Salzes davon zu den eisenhaltigen Bädern zweckmässig sein, um die Eisenionen zu solubilisieren. Die Konzentration dieser Eisenkomplexbildungs- oder -solubilisierungsmittel kann in der galvanischen Lösung etwa 1 g/l bis etwa 100 g/l betragen, was im Einzelfall natürlich davon abhängt, wieviel Eisen in dem galvanischen Bad vorhanden ist.

Um ein «Verbrennen» der Gegenden mit hoher Stromdichte zu verhindern, ist eine gleichmässige Temperaturkontrolle der Lösung und eine Kontrolle der Eisenmenge in den eisenhaltigen Legierungsabscheidungen empfehlenswert, wobei ein Durchbewegen bzw. Rühren der Lösung angewendet werden kann. Ein Durchbewegen mit Luft, ein mechanisches Rühren, ein Umpumpen, ein Rühren durch Kathodenstäbe und andere Massnahmen zum Durchbewegen der Lösung sind zufriedenstellend. Auch kann das Bad ohne Durchbewegen betrieben werden.

Die Betriebstemperatur des galvanischen Bades kann sich von etwa 45 bis etwa 85 °C, vorzugsweise von etwa 50 bis 70 °C, erstrecken.

Die durchschnittliche Kathodenstromdichte kann sich von etwa 0,5 bis 12 A/dm² erstrecken, wobei 3 bis 6 A/dm² einen optimalen Bereich darstellen.

Typische wässrige nickelhaltige galvanische Bäder (die in Kombination mit wirksamen Mengen von Additiven verwendet werden können) sind z. B. die folgenden angegebenen Bäder. Wenn nichts anderes angegeben ist, dann sind alle Konzentrationen als g/l ausgedrückt.

Tabelle I
Wässrige galvanische nickelhaltige Bäder

Komponenten	Minimum	Maximum	bevorzugt
NiSO ₄ · 6H ₂ O	75	500	300
NiCl ₂ · 6H ₂ O	20	100	60
H ₃ BO ₃	30	60	45
pH (elektrometrisch)	3	5	4

Wenn dem vorgenannten Bad Eisen(II)-sulfat (FeSO₄ · 7H₂O) zugesetzt wird, dann beträgt dessen Konzentration etwa 2,5 g/l bis etwa 125 g/l.

Typische galvanische Nickelbäder vom Sulfamattyp, die für die Erfindung geeignet sind, können z. B. die folgenden Komponenten enthalten:

Tabelle II

Komponenten	Minimum	Maximum	bevorzugt
Nickelsulfamat	100	500	375
NiCl ₂ · 6H ₂ O	10	100	60
H ₃ BO ₃	30	60	45
pH (elektrometrisch)	3	5	4

Wenn dem vorgenannten Bad Eisen(II)-sulfat (FeSO₄ · 7H₂O) zugesetzt wird, dann beträgt dessen Konzentration etwa 2,5 bis 125 g/l.

Typische chloridfreie galvanische Nickelbäder vom Sulfattyp, die für die Erfindung geeignet sind, können die folgenden Komponenten enthalten:

Tabelle III

Komponenten	Minimum	Maximum	bevorzugt
NiSO ₄ · 6H ₂ O	100	500	300
H ₃ BO ₃	30	60	45
pH (elektrometrisch)	2,5	4	3 bis 3,5

Wenn Eisen(II)-sulfat (FeSO₄ · 7H₂O) den vorgenannten Bädern zugesetzt wird, dann beträgt dessen Konzentration etwa 2,5 bis 125 g/l.

Typische chloridfreie Nickelbäder vom Sulfamattyp, die für die Erfindung geeignet sind, können die folgenden Komponenten enthalten:

Tabelle IV

Komponenten	Minimum	Maximum	bevorzugt
Nickelsulfamat	200	500	350
H ₃ BO ₃	30	60	45
pH (elektrometrisch)	2,5	4	3 bis 3,5

Wenn Eisen(II)-sulfat (FeSO₄ · 7H₂O) den vorgenannten Bädern zugesetzt wird, dann beträgt dessen Konzentration etwa 2,5 bis 125 g/l.

Im folgenden werden wässrige kobalthaltige und Kobalt und Nickel enthaltende galvanische Bäder beschrieben, die für die Erfindung geeignet sind:

Tabelle V

Wässrige kobalthaltige und Kobalt und Nickel enthaltende galvanische Bäder
(Alle Konzentrationen sind in g/l angegeben, wenn nichts anderes angegeben ist)

	Minimum	Maximum	bevorzugt
Kobaltbad:			
CoSO ₄ · 7H ₂ O	50	500	300
CoCl ₂ · 6H ₂ O	15	125	60
H ₃ BO ₃	30	60	45
Kobaltbad:			
CoSO ₄ · 7H ₂ O	100	500	400
NaCl	15	60	30
H ₃ BO ₃	30	60	45
Kobaltbad mit hohem Chloridgehalt:			
CoSO ₄ · 7H ₂ O	75	350	225
CoCl ₂ · 6H ₂ O	50	350	225
H ₃ BO ₃	30	60	45
Kobalt-Nickel-Legierungsbad:			
NiSO ₄ · 6H ₂ O	75	400	300
CoSO ₄ · 7H ₂ O	15	300	80

	Minimum	Maximum	bevorzugt
NiCl ₂ · 6H ₂ O	15	75	60
H ₃ BO ₃	30	60	45
Allchlorid-Kobaltbad:			
CoCl ₂ · 6H ₂ O	100	500	300
H ₃ BO ₃	30	60	45
Sulfamatkobaltbad:			
Kobaltsulfamat	100	400	290
CoCl ₂ · 6H ₂ O	15	75	60
H ₃ BO ₃	30	60	45

Der pH-Wert in typischen Formulierungen der Tabelle V kann etwa 3 bis 5 betragen, wobei ein pH-Wert von 4 bevorzugt wird.

Wenn Eisen(II)-sulfat (FeSO₄ · 7H₂O) den vorstehend genannten Bädern zugesetzt wird, dann beträgt dessen Konzentration etwa 2,5 bis 125 g/l.

Typische Nickel und Eisen enthaltende galvanische Bäder, die für die Erfindung geeignet sind, können die folgenden Komponenten enthalten:

Tabelle VI

Komponenten	Minimum	Maximum	bevorzugt
NiSO ₄ · 6H ₂ O	20	500	200
NiCl ₂ · 6H ₂ O	15	300	60
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1	125	40
H ₃ BO ₃	30	60	45
pH (elektrometrisch)	2,5	4	3,5 bis 4

Wenn den vorgenannten Badansätzen Eisen(II)-sulfat (FeSO₄ · 7H₂O) zugesetzt wird, dann ist es zweckmässig, weiterhin ein oder mehrere Komplexbildungs-, Chelierungs- oder Solubilisierungsmittel für Eisen in einer Konzentration von etwa 1 bis etwa 100 g/l, naturgemäss je nach der tatsächlichen Eisenkonzentration, zuzusetzen.

Es wird ersichtlich, dass die obigen Bäder Verbindungen in Mengen enthalten können, die ausserhalb der oben angegebenen minimalen und maximalen Mengen fallen können. Der zufriedenstellendste und wirtschaftlichste Betrieb wird normalerweise jedoch dann erhalten, wenn die Verbindungen in den Bädern in den angegebenen Mengen enthalten sind. Ein besonderer Vorteil der oben angegebenen chloridfreien Bäder der Tabellen III und IV besteht darin, dass die Abscheidungen von Zugspannungen praktisch frei sein können und dass sie ein Hochgeschwindigkeitsplattieren unter Verwendung von Hochgeschwindigkeitsanoden zulassen können.

Der pH-Wert aller oben beispielhaft angegebener wässriger Nickel enthaltender, Kobalt enthaltender, Nickel und Kobalt enthaltender, Nickel und Eisen enthaltender, Kobalt und Eisen enthaltender, und Nickel, Kobalt und Eisen enthal-

tender Zusammensetzungen kann während der galvanischen Abscheidung bei Werten von 2,5 bis 5,0, vorzugsweise von etwa 3,0 bis 4,0, gehalten werden. Während des Betriebs des Bades neigt der pH-Wert normalerweise dazu anzusteigen, und er kann mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure usw. eingestellt werden.

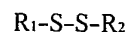
Anoden, die in den obigen Bädern verwendet werden, können auch aus dem jeweiligen einzelnen Metall bestehen, das an der Kathode abgeschieden wird, wie z. B. Nickel oder Kobalt beim galvanischen Abscheiden von Nickel oder Kobalt. Für die galvanische Abscheidung von binären oder ternären Legierungen, z. B. aus Nickel und Kobalt, Kobalt und Eisen, Nickel und Eisen oder Nickel, Kobalt und Eisen, können die Anoden aus den jeweiligen voneinander abgesonderten Metallen bestehen, die in dem Bad in Form von Barren, Streifen oder kleinen Schnitzeln in Titankörben geeigneterweise aufgehängt sind. In diesem Falle wird das Verhältnis der einzelnen Metallanodenflächen so eingestellt, dass es der jeweils gewünschten Kathodenlegierungszusammensetzung entspricht. Für die galvanische Abscheidung von binären oder ternären Legierungen kann auch als Anoden Legierungen der betreffenden Metalle in einem solchen prozentualen Gewichtsverhältnis der einzelnen Metalle verwenden, das dem in Gewichtsprozent ausgedrückten Verhältnis der gleichen Metalle in den gewünschten Kathodenlegierungsabscheidungen entspricht. Diese zwei Arten von Anodensystemen liefern im allgemeinen eine ziemlich konstante Metallionenkonzentration des Bades für die jeweiligen Metalle. Wenn bei Legierungsanoden mit fixiertem Metallverhältnis gewisse Ungleichmässigkeiten des Bades auftreten, dann kann eine gelegentliche Einstellung durch Zugabe der entsprechenden korrigierenden Konzentration der einzelnen Metallsalze durchgeführt werden. Alle Anoden sind gewöhnlich in geeigneter Weise mit Tuch- oder Kunststoffbeuteln mit gewünschter Porosität bedeckt, dass eine Einführung von Metallteilchen, von Anodenschlamm und dergleichen in das Bad minimализiert würde. Diese Verunreinigungen könnten nämlich entweder mechanisch oder elektrophoretisch zu der Kathode wandern, wodurch die Kathodenabscheidungen rauh würden.

Die Substrate, auf die die erfindungsgemäss erzeugten Nickel enthaltende, Kobalt enthaltenden, Nickel und Kobalt enthaltenden, Nickel und Eisen enthaltenden, Kobalt und Eisen enthaltenden oder Nickel, Kobalt und Eisen enthaltenden galvanischen Abscheidungen aufgebracht werden können, können Metalle oder Metallegierungen sein, wie sie üblicherweise in der Galvanotechnik verwendet werden. Beispiele hierfür sind Nickel, Kobalt, Nickel-Kobalt, Kupfer, Zinn, Messing usw. Andere typische Substratbasismetalle, aus denen zu galvanisierende Gegenstände hergestellt werden können, sind z. B. Eisenmetalle, wie Stahl, Kupfer, Zinn und Legierungen davon z. B. mit Blei, Legierungen von Kupfer, wie Messing, Bronze usw., Zink und zwar insbesondere in Form von Strangpresskörpern auf Zinkbasis, und dergleichen. Alle diese Gegenstände können auch Plattierungen von anderen Metallen, z. B. von Kupfer usw., tragen. Die Basismetallsubstrate können eine Vielzahl von Oberflächenzuständen je nach dem gewünschten Endaussehen haben, das seinerseits von solchen Faktoren, wie dem Glanz, der Brillanz, der Einebnung, der Dicke usw., des auf die Substrate aufgetragenen galvanischen Kobalt-, Nickel- oder Eisenüberzugs abhängt.

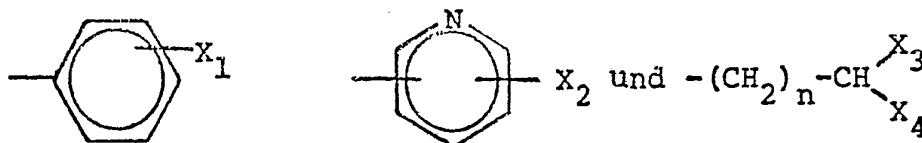
Obleich galvanische Abscheidungen aus Nickel, Kobalt, Nickel und Kobalt, Nickel und Eisen, Kobalt und Eisen oder Nickel, Eisen und Kobalt unter Verwendung der oben angegebenen verschiedenen Parameter erhalten werden können, können doch noch für einen besonderen Anwendungszweck der Glanz, die Einebnung, die Duktilität und die Deckkraft nicht ausreichend oder nicht zufriedenstellend sein. Dazu kommt noch, dass die Abscheidung schleierförmig oder matt sein kann

und auch Streifen haben kann, sowie eine ungleichmässige Dicke aufweisen kann. Dies kann insbesondere nach Zugabe von zu grossen Ergänzungsmengen von Glanzmitteln der Klasse II resultieren oder durch Anwendung von besonders kräftigen Glanzmitteln der Klasse II. Im Falle von Eisen enthaltenden galvanischen Bädern, die weiterhin Eisensolubilisierungsmittel enthalten können, können auch die Solubilisierungsmittel einen Verlust an Einebnung und Glanz bewirken oder sie können zu schleierförmigen matten oder gestreiften Abscheidungen führen. Es wurde nun gefunden, dass die Zugabe von bestimmten, mit dem Bad verträglichen Disulfidverbindungen zu einem wässrigen sauren galvanischen Nickel-, Kobalt-, Nickel-Kobalt-, Nickel-Eisen-, Kobalt-Eisen- oder Nickel-Eisen-Kobalt-Bad die vorstehend genannten Nachteile beseitigt. Weiterhin gestatten die erfindungsgemäss verwendete-

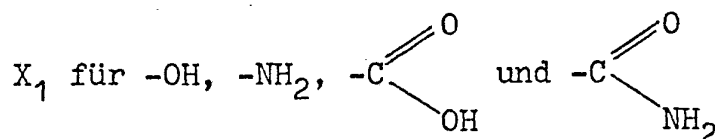
ten Disulfidverbindungen die Anwendung von höheren Konzentrationen an Glanzmitteln der Klasse II als im Normalfall, wodurch höhere Raten der Glanzbildung und der Einebnung ohne unerwünschte Streifenbildungen, ungleichmässige Abscheidungen, Brüchigkeit usw. erhalten werden können, als es normalerweise bei diesen Bedingungen zu erwarten ist. In denjenigen galvanischen Bädern, in denen Eisenanoden verwendet werden, ergeben die erfindungsgemäss verwendeten Disulfidverbindungen auch eine verbesserte Korrosion oder Auflösung der Eisenanode. Diese Disulfidverbindungen können die allgemeine Formel:



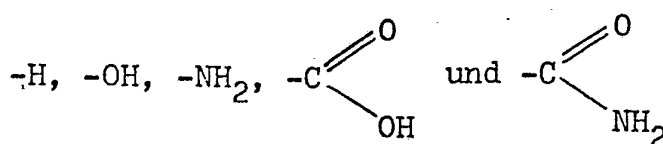
angegeben werden, in der R_1 und R_2 unabhängig aus der Gruppe



ausgewählt werden, worin n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,



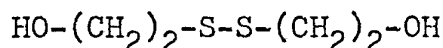
steht und X_2 , X_3 und X_4 unabhängig voneinander aus der Gruppe



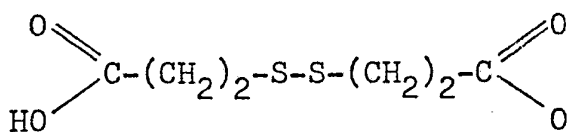
ausgewählt werden, mit der Massgabe, dass nicht beide Substituenten X_3 und X_4 zugleich Wasserstoff sind. Naturgemäss können auch die quaternären Salze der Amingruppen oder die Salze oder Ester der Carbonsäuregruppen mit Erfolg verwendet werden. So können z. B. die Hydrochlorid- oder Hydrosulfatsalze der Aminfunktionen die Löslichkeit der Stammverbindung verbessern, während die Ammonium-, Lithium-, Kalium-, Natrium- und ähnliche Salze der Carbonsäuren mit badverträg-

lichen Kationen ebenfalls mit Vorteil verwendet werden können. Andererseits hydrolysieren die einfachen Ester (z. B. der Methyl-, Äthylester usw.) der Säuren in dem galvanischen Bad zu der Stammsäure.

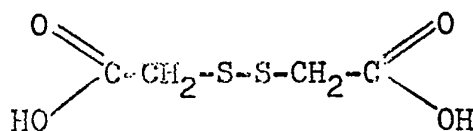
Typische oder repräsentative Verbindungen, die unter die oben angegebene allgemeine Formel fallen, sind z. B. die folgenden Substanzen:



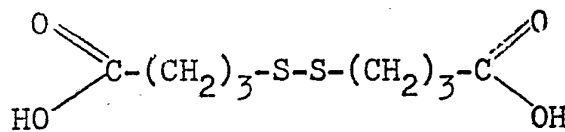
2,2'-Dithiodiäthanol



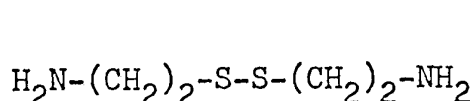
3,3'-Dithiodipropionsäure



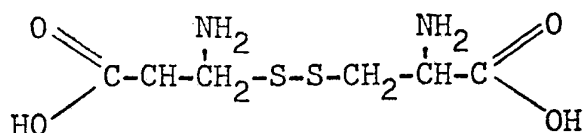
2,2'-Dithiodiessigsäure



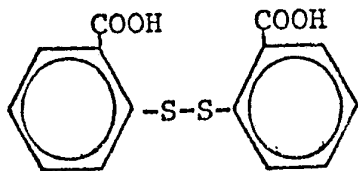
4,4'-Dithiodibuttersäure



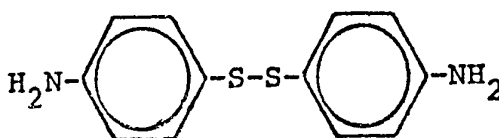
Cystamin



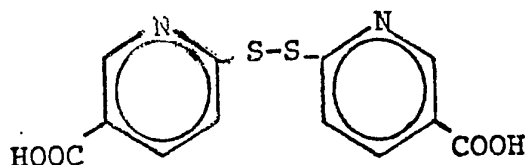
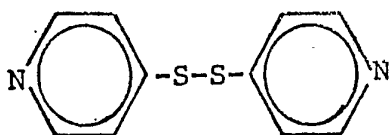
Cystin



2,2'-Dithiodibenzoessäure

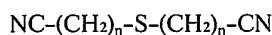


4,4'-Dithiodianilin



Die obigen Verbindungen oder Salze oder Ester sind weiterhin deswegen von Vorteil, weil sie im Handel erhältlich sind. Es brauchen daher keine umständlichen, schwierigen oder gefährlichen Synthesen durchgeführt zu werden, um diese Substanzen zu erhalten.

Die Verwendung von Sulfidverbindungen des Typs



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, als geeignete Glanzmittel für galvanische Nickelbäder ist schon in der US-PS 2 978 391 beschrieben worden. Es wurde jedoch gefunden, dass Monosulfidverbindungen dieses Typs für galvanische Nickel-Eisen-, Kobalt-Eisen- oder Nickel-Eisen-Kobalt-Bäder selbst bei so niedrigen Konzentrationen, wie 0,005 g/l, unerwünscht sind, da sie die Abscheidungen schwerwiegend verspröden, bei mittleren und niedrigen Stromdichten schillernde Schleier ergeben, die Dunkelfärbung der Abscheidungen bewirken und auch die galvanische Lösung gegenüber einem Durchbewegen bzw. Rühren extrem empfindlich machen. Die Monosulfide sowie ähnliche Verbindungen, die die Mercapto-(-SH)Gruppe enthalten, bewirken auch eine Abblätterung von Nickel-Eisen, Kobalt-Eisen- und Nickel-Eisen-Kobalt-Überzügen von dem Basismetall. Die erfindungsgemäss verwendeten Disulfidverbindungen ergeben nun unerwarteter Weise genau die entgegengesetzten Effekte, wenn sie zu galvanischen Nickel-, Kobalt-, Nickel-Eisen-, Kobalt-Eisen- oder Nickel-Eisen-Kobalt-Bädern gegeben werden, d. h. sie eliminieren Schleier bei mittlerer und niedriger Stromdichte, sie verbessern die Abscheidungsbedeckung oder Wurfkraft (d. h. sie dehnen den Niederstromdichteplattierungsbereich aus) und sie erhöhen schliesslich die Duktilität der Abscheidungen.

In der US-PS 3 795 591 wird die Verwendung von Verbindungen beschrieben, die in dem gleichen Molekül eine Sulfid- und eine Sulfonatgruppe enthalten, um den Stromdichtebe-

reich eines galvanischen Nickel-Eisen-Bades auszudehnen. Man nimmt an, dass die Sulfonatgruppe eine wesentliche Rolle spielt, um diese Sulfidverbindungen als Additive geeignet zu machen, da sich tatsächlich Sulfonatgruppen allgemein als wesentlich für eine galvanische Glanznickelabscheidung erwiesen haben (vgl. Modern Electroplating, 3. Auflage, Seiten 297 bis 306). Es ist daher als sehr unerwartet und überraschend anzusehen, dass die erfindungsgemäss verwendeten Disulfidverbindungen, welche zusätzlich Carbonsäure-, Hydroxy-, Amin- oder Amidgruppen enthalten, gegenüber den bekannten Sulfiden sich so überlegen und günstig verhalten, trotzdem sie keinen Sulfonsäureteil enthalten, der bislang als wesentliche Komponente für Hilfsmittel für die galvanische Abscheidung von Nickel, Kobalt und Nickel-Eisen-Legierungen angesehen wurde.

Die erfindungsgemäss verwendeten Disulfidverbindungen sind deswegen ungewöhnlich, weil sie nicht als Glanzmittel per se in der gleichen Weise wie Glanzmittel der ersten oder der zweiten Klasse wirken und daher nicht als Glanzmittel angesehen werden sollten, sondern vielmehr als Mittel, deren Funktionen im Bad darin bestehen, Schleierbildungen, Streifenbildungen und ungleichmässige Abscheidungen zu überwinden. Diese Substanzen fördern weiterhin eine verbesserte Korrosion der Eisenanoden und sie vermindern die Neigung zum Verstopfen der Anodenbeutel und Filter und die Abscheidung von rauen Überzügen.

Die erfindungsgemäss verwendeten Disulfidverbindungen werden in den in Betracht gezogenen galvanischen Bädern in Konzentrationen von 10 bis 2000 Mikromol/l, vorzugsweise von etwa 20 bis 1000 Mikromol/l, verwendet.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickelbad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60
H ₃ BO ₃	45
Natrium-1,5-naphthalindisulfonat	4
1-(β-Hydroxyäthoxy)-2-propin	0,3
pH	3,7
Temperatur	55 °C

Eine polierte Messingtafel wurde einmal horizontal mit einem Schmirgelpapier Korn-Nr. 4/0 angerissen, wodurch ein etwa 1 cm breites Band in einem Abstand von etwa 2,5 cm von der Bodenkante der Tafel und parallel dazu erhalten wurde. Die gereinigte Tafel wurde sodann in einer 267-ml-Hull-Zelle mit der obigen Lösung 10 min lang bei einer Zellstromstärke von 2 A und unter Magnetührung galvanisiert. Die resultierende Testtafel hatte praktisch keine abscheidungsfreien Bereiche im Stromdichtebereich von etwa 8,0 A/dm² mit Ausnahme einer Anzahl von verstreuten «Inseln» aus Nickel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 0,5 mm. Von etwa 8,0 A/dm² bis zum Rand der Tafel mit hoher Stromdichte war die Abscheidung glänzend, jedoch stark gestreift.

Nach der Zugabe von 415 Mikromol/l (0,1 g/l) Cystin zu der galvanischen Lösung (hergestellt als wässrige Lösung mit 25 g/l, hergestellt durch Auflösung von L(-)-Cystin in Wasser mit genügend verdünnter Schwefelsäure, dass das quaternäre Sulfatsalz erhalten wurde, wodurch die Löslichkeit erhöht wurde) und nach Wiederholung des galvanischen Tests war die resultierende Nickelabscheidung glänzend und sie bedeckte die gesamte Testtafel. Es waren keine Gegenden ohne Abscheidung festzustellen.

Beispiel 2

Es wurde ein wässriges galvanisches Kobaltbad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
CoSO ₄ ·7H ₂ O	300
CoCl ₂ ·6H ₂ O	60
H ₃ BO ₃	45
Natrium-o-sulfobenzimid	3,6
1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin	0,1
pH	3,6
Temperatur	55 °C

Eine polierte Messingtafel wurde einmal horizontal mit einem Schmirgelpapier Korn-Nr. 4/0 angerissen, wodurch ein etwa 1 cm breites Band in einem Abstand von etwa 2,5 cm von der Bodenkante der Tafel und parallel dazu erhalten wurde. Die gereinigte Tafel wurde sodann in einer 267-ml-Hull-Zelle mit der obigen Lösung 10 min lang bei einer Zellstromstärke von 2 A und mit Magnetührung galvanisiert. Die resultierende Kobaltabscheidung war über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel glänzend bis brilliant, mit der Ausnahme, dass ein dichter unregelmässiger Schleier vorlag, der sich vom Rand der Platte mit niedriger Stromdichte bis zu etwa 1,2 A/dm² erstreckte. Weiterhin war die Niederstromdichtebedeckung der Rückseite der Testtafel ziemlich begrenzt und die Tafel zeigte eine scharfe Demarkationslinie zwischen plattierten und nicht-plattierten Gegenden.

Nach der Zugabe von 79 Mikromol/l (0,02 g/l) von Natrium-3,3'-dithiodipropionat zu der galvanischen Lösung und

Wiederholung des galvanischen Versuchs wurde wiederum eine glänzende bis brillante Abscheidung erhalten, mit der Ausnahme, dass der dichte oben festgestellte Schleier vollständig eliminiert worden war. Die Niederstromdichtebedeckung auf der Rückseite der Testtafel war stark ausgedehnt worden. Der Überzug bedeckte die gesamte Rückseite der Testtafel. Die Abscheidung schattierte allmählich ohne eine scharfe Abschnidung weg.

10 Beispiel 3

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickelbad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60
H ₃ BO ₃	45
Natriumbenzolsulfonat	8
Natriumallylsulfonat	3,7
1-(β-Hydroxyäthoxy)-2-propin	0,1
pH	3,5
Temperatur	55 °C

Eine polierte Messingtafel wurde einmal horizontal mit einem Schmirgelpapier Korn-Nr. 4/0 angerissen, wodurch ein etwa 1 cm breites Band in einem Abstand von etwa 2,5 cm von der Bodenkante der Tafel und parallel dazu erhalten wurde. Die gereinigte Tafel wurde sodann in einer 267-ml-Hull-Zelle mit der obigen Lösung 10 min lang bei einer Zellstromstärke von 2 A und unter Anwendung einer Magnetührung galvanisiert. Die resultierende Nickelabscheidung war brilliant und glänzend. Jedoch zeigte sie eine schwere Streifenbildung und eine dünne Abscheidung über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel. Weiterhin hatten die Niederstromdichtebereichen von 0,05 bis etwa 0,6 A/dm² Gegenden ohne Abscheidungen, während die Rückseite der Tafel (die von der Anode weggelegen war) überhaupt keine Abscheidung trug.

Nach der Zugabe von 137 Mikromol/l (0,025 g/l) 2,2'-Dithiodiessigsäure zu der galvanischen Lösung und Wiederholung des galvanischen Versuchs war die resultierende Nickelabscheidung brilliant, glänzend, gut eingeebnet und vollständig von Streifen, Gegenden ohne Abscheidung und Gegenden mit dünner Abscheidung frei. Weiterhin war die Rückseite der Testtafel, die eine Gegend mit extrem niedriger Stromdichte darstellt, vollständig mit einer fehlerfreien Nickelabscheidung bedeckt.

Beispiel 4

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickel-Kobalt-Bad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	240
NiCl ₂ ·6H ₂ O	48
CoSO ₄ ·7H ₂ O	60
CoCl ₂ ·6H ₂ O	12
H ₃ BO ₃	45
Natriumbenzolsulfonat	12,5
Natriumallylsulfonat	4,6
N-(2,3-Dichlor-2-propenyl)-pyridiniumchlorid	0,096
2-Methyl-3-butin-2-ol	0,083
pH	2,5
Temperatur	55 °C

Der Hull-Zellentest wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben und bei den dort beschriebenen Bedingungen, durchgeführt, wodurch aus der obigen Lösung eine Abscheidung aus einer Nickel-Kobalt-Legierung erhalten wurde. Die resultierende Abscheidung war in der Gegend von etwa 0,05 bis etwa 0,6 A/dm² dunkel, schleierförmig und dünn. Von 0,6 A/dm² bis zum Rand mit hoher Stromdichte der Testtafel war die Abscheidung so schweren Spannungen unterworfen, dass sich die gesamte Abscheidung von dem Basismetall ablätterte. Dazu kam noch, dass die Rückseite der Testtafel, die eine Gegend mit extrem niedriger Stromdichte darstellt, praktisch keine Abscheidung trug.

Nach der Zugabe von 1224 Mikromol/l (0,375 g/l) 2,2'-Dithiodibenzoessäure zu der galvanischen Lösung und Wiederholung des galvanischen Versuchs war die resultierende Abscheidung aus einer Nickel-Kobalt-Legierung über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel fehlerfrei, ohne dass ein Anzeichen für Spannungen und ein Ablättern der Abscheidung, wie sie früher festgestellt wurden, vorlagen. Auch die Rückseite der Testtafel war mit einer Abscheidung aus Nickel-Kobalt bedeckt.

Beispiel 5

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickel-Kobalt-Bad mit folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	240
NiCl ₂ ·6H ₂ O	48
CoSO ₄ ·7H ₂ O	60
CoCl ₂ ·6H ₂ O	12
H ₃ BO ₃	45
Natrium-o-sulfobenzimid	1,8
Natriumallylsulfonat	4,6
N-(2,3-Dichlor-2-propenyl)-pyridiniumchlorid	0,0048
2-Methyl-3-butin-2-ol	0,042
pH	3,6
Temperatur	55 °C

Unter Verwendung des Hull-Zellentests gemäss Beispiel 1 und bei den dort beschriebenen Bedingungen wurde aus der obigen Lösung eine Abscheidung aus einer Nickel-Kobalt-Legierung hergestellt. Die Abscheidung war über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel brilliant. Jedoch war die Abscheidung in den Gegenden mit sehr niedriger Stromdichte ziemlich dünn und auch die Bedeckung der Rückseite der Testtafel war sehr schlecht, während in den Gegenden mittlerer bis hoher Stromdichte (d. h. von etwa 2 A/dm² und höher) so hohe Zugspannungen vorlagen, dass die Abscheidung ein Netzwerk von Spannungsrissen hatte.

Nach der Zugabe von 125 Mikromol/l (0,03 g/l) Cystin zu der obigen Lösung und Wiederholung des Plattierungsversuchs wurde erneut eine brillante Abscheidung erhalten, mit der Ausnahme, dass die Abscheidung von Spannungsrissen vollständig frei war und dass die Gegend mit niedriger Stromdichte, beispielsweise die Rückseite der Testtafel, gut mit einer fehlerfreien Abscheidung aus Nickel-Kobalt bedeckt war.

Beispiel 6

Ein wässriges galvanisches Nickel-Eisen-Bad wurde mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300
5 NiCl ₂ ·6H ₂ O	60
FeSO ₄ ·7H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	45
Natriumisoascorbat	8
Natrium-o-sulfobenzimid	2
10 Natriumallylsulfonat	3,7
1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin	0,2
pH	3,6
Temperatur	55 °C

Eine polierte Messingtafel wurde einmal horizontal mit einem Schmirgelpapier Korn-Nr. 4/0 angerissen, wodurch ein etwa 1 cm breites Band in einem Abstand von etwa 2,5 cm von der Bodenkante der Tafel und parallel dazu erhalten wurde. Die gereinigte Tafel wurde sodann in einer 267-ml-Hull-Zelle mit der obigen Lösung 10 min lang bei einer Zellstromstärke von 2 A und unter Magnetührung galvanisiert. Die resultierende Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung war zwar glänzend, doch ziemlich dünn und im Stromdichtebereich unterhalb von etwa 1,2 A/dm² lag keine Einebnung vor. Die Abscheidung in der Gegend von etwa 1,2 bis 5 A/dm² war sehr stark gestreift, sie wies eine dünne Abscheidung, eine schlechte Einebnung und einen schillernden Schleier auf. Dagegen war von etwa 5 A/dm² bis zum Rand der Testtafel mit hoher Stromdichte die Abscheidung bei ausgezeichneter Einebnung brilliant und glänzend.

Nach der Zugabe von 83 Mikromol/l (0,02 g/l) Cystin zu der galvanischen Lösung (zugegeben als wässrige Lösung mit 25 g/l, hergestellt durch Auflösung von L(-)-Cystin in Wasser mit genügend verdünnter Schwefelsäure, dass das quaternäre Sulfatsalz erhalten wurde, wodurch die Löslichkeit erhöht wurde) und Wiederholung des galvanischen Versuchs war die resultierende Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung brilliant und glänzend. Sie war über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel frei von Schleiern, Streifenbildungen oder dünnen Stellen. Weiterhin zeigte die Abscheidung eine gute Duktilität und eine gute Einebnung, was sich durch die Auslöschung oder Auffüllung der Schmirgelkratzer anzeigte.

55 Beispiel 7

Es wurde wie im Beispiel 6 verfahren, mit der Ausnahme, dass 89 Mikromol/l (0,02 g/l) Cystamindihydrochlorid anstelle des Cystins verwendet wurden. Die resultierende galvanische Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung war im wesentlichen die gleiche wie die im Beispiel 6 unter Verwendung von Cystin erhaltene, mit der Ausnahme, dass am Rand der unteren Stromdichte der Testtafel ein geringfügiger Schleier vorhanden war.

55 Beispiel 8

Es wurde wie im Beispiel 6 verfahren, mit der Ausnahme, dass 137 Mikromol/l (0,025 g/l) 2,2'-Dithiodiessigsäure anstelle des Cystins und nur 0,1 g/l anstelle von 0,2 g/l 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin verwendet wurden. Die resultierende Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung war gleichförmig brilliant, glänzend und von Schleiern, Streifen, dünnen Gegenden oder unbedeckten Gegenden über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel frei. Weiterhin war die Abscheidung sehr duktil und sie zeigte eine gute Einebnung.

65 Beispiel 9

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickel-Eisen-Bad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60
FeSO ₄ ·7H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	45
Natriumisoascorbat	8
Natrium-o-sulfobenzimid	3,6
Natriumallylsulfonat	3,7
1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin	0,1
pH	3,8
Temperatur	55 °C

Bei den Bedingungen des Hull-Zellentests und der Verfahrensweise gemäss Beispiel 6 wurde eine Abscheidung aus der obigen Lösung erhalten, die zwar glänzend, jedoch schleierhaft, dünn und ohne Einebnung im Stromdichtebereich von unterhalb etwa 1,2 A/dm² war. Die Abscheidung in der Gegend von etwa 1,2 bis 5 A/dm² war sehr stark gestreift. Sie zeigte dünn bedeckte Stellen, eine schlechte Einebnung und einen schillernden Schleier. Dagegen war von etwa 5 A/dm² bis zum Rand der hohen Stromdichte der Testtafel die Abscheidung brilliant und glänzend bei einer ausgezeichneten Einebnung.

Nach der Zugabe von 81 Mikromol/l (0,0125 g/l) 2,2'-Dithiodiäthanol zu der galvanischen Lösung und Wiederholung des galvanischen Tests war die resultierende Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung brilliant und glänzend. Sie war von Streifen, dünnüberzogenen Stellen und überhaupt nicht überzogenen Stellen über den gesamten Stromdichtebereich der Testplatte frei. Weiterhin zeigte die Abscheidung eine ausgezeichnete Duktilität, eine ziemlich gute Einebnung und einen schwachen Schleier bei niedriger Stromdichte.

Die Konzentration an 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin wurde auf 0,2 g/l erhöht und der obige galvanische Test wurde wiederholt. Die resultierende galvanische Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung war vollständig brilliant, glänzend und von Schleiern, Streifen, dünnüberzogenen Stellen und Stellen ohne Überzug über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel frei. Weiterhin zeigte die Abscheidung eine gute Einebnung, eine sehr gute Duktilität und eine überragende Bedeckung bei niedriger Stromdichte.

Die Konzentration von 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin wurde sodann auf 0,4 g/l erhöht und der galvanische Test wurde wiederholt. Die Ergebnisse waren praktisch identisch wie die Ergebnisse bei Verwendung von 0,2 g/l 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin mit der Ausnahme, dass die Abscheidung weniger duktil war. Diese überragenden Ergebnisse wurden trotz der Tatsache erhalten, dass eine ausnehmend hohe Konzentration des Glanzmittels der Klasse II (nämlich 0,4 g/l 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin) beim galvanischen Versuch verwendet wurde. Diese hätte normalerweise zu einer vollständig unannehmbaren Abscheidung geführt.

Beispiel 10

Es wurde wie im Beispiel 6 verfahren, wobei die Badzusammensetzung des Beispiels 9 verwendet wurde, mit der Ausnahme, dass 82 Mikromol/l (0,025 g/l) 2,2'-Dithiodibenzoesäure (zugesetzt als wässrige Lösung des Natriumsalzes) anstelle von 2,2'-Dithiodiäthanol verwendet wurden. Die resultierende galvanische Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung war gleichförmig brilliant und glänzend. Sie war von Schleiern, Streifen, dünnen Stellen bei niedriger Stromdichte oder Stellen ohne Überzug frei. Sie zeigte eine gute Einebnung und eine ausgezeichnete Duktilität über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel.

Die Konzentration an 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin

wurde auf 0,2 g/l erhöht und der obige galvanische Versuch wurde wiederholt. Die resultierende Abscheidung war praktisch mit der oben beschriebenen Abscheidung identisch, mit der Ausnahme, dass die Einebnung besser war, während die Duktilität ausgezeichnet blieb.

Beispiel 11

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickel-Eisen-Bad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60
FeSO ₄ ·7H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	45
Natriumcitratdihydrat	49
Natrium-o-sulfobenzimid	3,6
Natriumallylsulfonat	3,7
1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin	0,2
pH	3,0
Temperatur	55 °C

Bei Anwendung der Hell-Zellentestbedingungen und der Verfahrensweise des Beispiels 6 wurde eine Abscheidung aus der obigen Lösung erhalten, die von etwa 2 A/dm² bis zum Rand der hohen Stromdichte der Tafel glänzend bis brilliant war. Bei einer Stromdichte von weniger als etwa 2 A/dm² war ein schillernder Schleier vorhanden.

Nach der Zugabe von 95 Mikromol/l (0,024 g/l) von Natrium-3,3'-dithiodipropionat zu der galvanischen Lösung und Wiederholung des galvanischen Versuchs war die resultierende Abscheidung im wesentlichen mit der vorigen Abscheidung identisch, mit der Ausnahme, dass der schillernde Schleier nicht mehr vorhanden war. Jedoch war der Gesamtglanz der Abscheidung etwas verringert worden.

Die Konzentration an 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin wurde auf 0,6 g/l erhöht und der obige galvanische Test wurde wiederholt. Die resultierende Abscheidung war glänzend bis brilliant und sie war über den gesamten Stromdichtebereich der Tafel vollständig schleierfrei. Trotz der extrem hohen Konzentration (d. h. von 0,6 g/l) des Glanzmittels der Klasse II (d. h. von 1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin) war die Abscheidung vollständig duktil und die Niederstromstärkebedeckung war ausgezeichnet. Es zeigten sich keinerlei Anzeichen für dünn oder überhaupt nicht überzogene Stellen.

Beispiel 12

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickel-Eisen-Bad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60
FeSO ₄ ·7H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	45
Natriumcitratdihydrat	32
Natrium-p-toluolsulfonat	4
Natrium-o-sulfobenzimid	0,4
Natriumallylsulfonat	3,7
Natriumlaurylsulfat	0,125
1-(β-Hydroxyäthoxy)-2-propin	0,05
pH	3,7
Temperatur	55 °C

Eine polierte Messingtafel wurde einmal horizontal mit einem Schmirgelpapier Korn-Nr. 4/0 angerissen, wodurch ein etwa 1 cm breites Band in einem Abstand von etwa 2,5 cm von der Bodenkante der Tafel und parallel dazu erhalten wurde. Die gereinigte Tafel wurde sodann in einer 267-ml-Hull-Zelle mit der obigen Lösung 10 min lang bei einer Zellstromstärke von 2 A und unter Magnetrührung galvanisiert. Die resultierende galvanische Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung hatte eine schlechte Einebnung und sie war über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel matt, schleierförmig, stark gestreift und spröde. Weiterhin war der Überzug im niedrigen Stromdichtebereich unterhalb 0,6 A/dm² dünn.

Nach der Zugabe von 110 Mikromol/l (0,02 g/l) 2,2'-Dithiodiessigsäure zu der galvanischen Lösung und Wiederholung des galvanischen Tests war die resultierende galvanische Abscheidung aus einer Nickel-Eisen-Legierung über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel glänzend bis brilliant. Weiterhin war die Abscheidung sehr duktil und von Streifen und von einem matten Schleier frei, wie es vor der Zugabe der 2,2'-Dithiodiessigsäure beobachtet wurde. Die Bedeckung bei niedriger Stromdichte war ausgezeichnet. Der Überzug war nicht dünn.

Beispiel 13

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickel-Eisen-Bad mit der Zusammensetzung gemäss Beispiel 11 hergestellt.

Bei Anwendung der Hull-Zellentestbedingungen und der Verfahrensweise des Beispiels 6 wurde eine Abscheidung aus der obigen Lösung erhalten, die von etwa 2 A/dm² bis zum Rand der hohen Stromdichte der Tafel glänzend bis brilliant war. Bei einer Stromdichte von weniger als etwa 2 A/dm² lag ein schillernder Schleier vor.

Nach der Zugabe von 408 Mikromol/l (0,125 g/l) 2,2'-Dithiodibenzoessäure (zugesetzt als alkoholische Lösung) zu der galvanischen Lösung und Wiederholung des galvanischen Tests war die resultierende Abscheidung wiederum glänzend, hatte jedoch nicht den oben beschriebenen schillernden Schleier.

Beispiel 14

Es wurde ein wässriges galvanisches Nickel-Kobalt-Eisen-Bad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Zusammensetzung in g/l
5	
	NiSO ₄ ·6H ₂ O 255
	NiCl ₂ ·6H ₂ O 51
10	CoSO ₄ ·7H ₂ O 45
	CoCl ₂ ·6H ₂ O 9
	FeSO ₄ ·7H ₂ O 40
	H ₃ BO ₃ 45
	Natriumcitratdihydrat 20
15	Natriumisoascorbat 2
	Natrium-o-sulfobenzimid 3,6
	Natriumallylsulfonat 3,7
	1,4-Di-(β-hydroxyäthoxy)-2-butin 0,2
	pH 3,7
20	Temperatur 50 °C

Der Hull-Zellentest wurde wie im Beispiel 1 und bei den dort beschriebenen Bedingungen durchgeführt, wodurch aus der obigen Lösung eine Abscheidung aus einer Nickel-Kobalt-Eisen-Legierung erhalten wurde. Die resultierende Abscheidung war über den gesamten Stromdichtebereich der Testtafel glänzend. Jedoch zeigte die Abscheidung einen dichten blaugrauen Schleier in der Gegend von etwa 0,8 A/dm² bis etwa 4 A/dm². Ein Rührmusterschleier zeigte sich in der Gegend von etwa 4 bis 10 A/dm². Die Abscheidung war auch etwas brüchig.

Nach der Zugabe von 330 Mikromol/l (0,06 g/l) 2,2'-Dithiodiessigsäure zu der galvanischen Lösung und Wiederholung des galvanischen Versuchs war die resultierende Abscheidung aus der Nickel-Kobalt-Eisen-Legierung glänzend wie zuvor, wies jedoch nicht mehr den zuvor festgestellten blaugrauen Schleier und das beschriebene Rührmuster auf. Die Abscheidung war auch signifikant duktiler.