



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer :

0 119 424
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
06.05.87

51 Int. Cl.⁴ : **C 25 D 3/62**

21 Anmeldenummer : 84101158.8

22 Anmeldetag : 04.02.84

54 Verfahren zum Abschelden von niederkarätigen, glänzenden Gold-Silber-Legierungsüberzügen.

30 Priorität : 16.03.83 DE 3309397

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.09.84 Patentblatt 84/39

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : 06.05.87 Patentblatt 87/19

84 Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

56 Entgegenhaltungen :
DE-C- 750 185
DE-C- 1 213 196
US-A- 3 475 292
US-A- 3 864 222
US-A- 4 121 982
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 73, Nr. 14, 5. Oktober
1970, Seite 444, Nr. 72575w, Columbus, Ohio, USA
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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

72 Erfinder : Dorbath, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.
Fürstenbergstrasse 4
D-6450 Hanau 9 (DE)
Erfinder : Schlodder, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.
Ulmenstrasse 63
D-6458 Rodenbach 1 (DE)
Erfinder : Giesecke, Norbert
Feldbergstrasse 18
D-6454 Bruchköbel (DE)

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 Verfahren zum Abscheiden von niederkarätigen, glänzenden, in weiten Arbeitsbereichen zusammensetzungsstabilen Legierungen.

galvanische Abscheidung von Gold-Silber-Legierungsüberzügen ist schon viele Jahre bekannt. Bei Stromdichten von 0,1 bis 1 A/dm² können dabei Legierungsschichten mit Gehalten von 29 bis 79 % Gold abgeschieden werden. Mit abnehmendem Goldgehalt und zunehmender Schichtdicke wächst jedoch die Sprödigkeit der Überzugsschicht. Außerdem sind diese Überzüge wenig glänzend.

Durch Zusatz von organischen Substanzen und/oder Fremdmetallen, die nicht mitabgeschieden werden, zum Elektrolyten lassen sich glänzende Überzüge abscheiden. Bekannt sind beispielsweise Verbindungen von Nickel, Antimon, Titan und Indium als Glanzzusätze bei elektrolytischen Gold-Silber-Bädern. Bekannt als organische Glanzbildner sind z. B. Triphenylmethanfarbstoffe (DD-PS 98 698), Kondensationsprodukte aus Polyalkylenimin und Alkylpolyaminen (DE-PS 27 13 507). In der CH-PS 629 260 wird als Glanzzusatz eine wasserlösliche Indiumverbindung zusammen mit einem organischen aliphatischen Amin beschrieben, in der US-PS 4 121 982 die Kombination einer selenhaltigen Verbindung mit einem Polyäthylenamin und in der DE-PS 12 13 196 die Kombination einer selenhaltigen Verbindung und eines mit Aminoalkoholen stabilisierten Titanatesters. Alle diese bekannten Glanzzusätze haben jedoch den Nachteil, daß ein befriedigender Glanz nur bis Schichtdicken von ca. 25 µm erhalten werden kann und gegebenenfalls organische Substanzen in die Schicht eingebaut werden. Die Sprödigkeit der Überzüge können sie nicht vermindern.

Bei den bekannten Gold-Silber-Legierungsbädern ist der Goldgehalt im Überzug weitgehend abhängig von Au/Ag-Verhältnis im Bad und von den gewählten Betriebsparametern bei der Abscheidung, insbesondere von der Stromdichte und der Badtemperatur. Diese Abhängigkeiten sind nachteilig für einen praktischen Badbetrieb zur Abscheidung niederkarätiger Gold-Silberlegierungen mit einem gleichbleibendem Karatgehalt.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Abscheiden von niederkarätigen, glänzenden, in weiten Arbeitsbereichen zusammensetzungsstabilen Gold-Silber-Legierungen zu entwickeln, bei dem gleichbleibend niederkarätige Schichten weitgehend unabhängig von den Betriebsparametern, wie Stromdichte und Badtemperatur, erhalten werden, und bei dem auch Schichtdicken über 25 µm glänzend und möglichst duktil abgeschieden werden können.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein elektrolytisches Bad, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 0,5 bis

25 g/l Gold in Form von Alkaligoldcyanid, 0,25 bis 15 g/l Silber in Form von Alkalisilbercyanid und 10 bis 200 g/l Alkalizyanid und zusätzlich 0,000 5 bis 5 g/l Tellur in Form einer wasserlöslichen Tellurverbindung und eventuell einem Netzmittel verwendet wird.

Vorzugsweise enthält der Elektrolyt 0,001 bis 1 g/l Tellur in Form einer wasserlöslichen Tellurverbindung, wobei das Tellur in der Oxydationsstufe II, IV oder VI vorliegen kann. Beispiele für solche tellurhaltigen Badzusätze sind das Tellurdioxid (TeO₂), das Tellurtrioxid (TeO₃), die tellurige Säure und ihre Derivate, wie Tellurite und höherkondensierte molekulare Komplexe, die Tellursäure und ihre Derivate, Tellur-Halogenverbindungen und Telluride. Am besten bewährt hat sich die Anwesenheit von Telluriten und/oder Telluraten im Bad.

Bereits bei Anwesenheit von geringen Mengen der wasserlöslichen Tellurverbindungen im Bad erhält man glänzende, niederkarätige Gold-Silber-Legierungsüberzüge, ohne sonstige organische oder anorganische Verbindungen zur Glanzbildung zusetzen zu müssen. Die Überzüge enthalten kein nachweisbares Tellur.

Man erhält bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hervorragend glänzende, brillante Gold-Silber-Legierungsüberzüge, die sich nicht nur durch ihren Glanz auszeichnen, sondern auch durch ihre relativ geringe Anlaufempfindlichkeit und ihre Duktilität.

Außerdem wird durch den Tellurzusatz die bekannte deutliche Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung in den niederkarätigen Au/Ag-Legierungsschichten von den Arbeitsparametern des Bades, wie Stromdichte, Badtemperatur und Metallgehalte, erheblich abgeschwächt. Mit einem solchen Bad erhält man in wesentlich breiteren Arbeitsbereichen eine gleichmäßige Legierungszusammensetzung.

Dieser Effekt ist vor allem für die praktische Anwendung des Bades von besonderem Vorteil.

Beispielsweise erzielt man im Stromdichtebereich von 0,6-1,2 A/dm² eine auf ein Karat genaue, 12-karätige, glänzende Gold-Silber-Legierungsabscheidung. Auch praxisnahe Abweichungen anderer Arbeitsparameter, wie Temperatur, pH-Wert, Gold-, Silber-, und KCN-Gehalt, von den festgelegten Badbetriebswerten verändern die Zusammensetzung und Qualität der abgeschiedenen Legierungen kaum. Zum Beispiel können sich bei der Abscheidung einer niederkarätigen Gold-Silber-Legierung bei einer Stromdichte von ca. 0,9 A/dm², einer Badtemperatur von 40 °C und einem pH-Wert von 11,5 die Badtemperatur um ± 5 °C oder der pH-Wert zwischen 10,5 und 12,5 ändern, ohne daß die Zusammensetzung der abgeschiedenen 12-karätigen Legierung um mehr als ± 1 Karat schwankt.

Auch für den Gehalt an freiem KCN und KAg(CH₃)₂ sind relativ große Konzentrationsschwankungen möglich, ohne daß sich Zu-

sammensetzung und Qualität der niederkarätigen Gold-Silber-Überzüge wesentlich verändern. Dabei sollte aber das Verhältnis Gold zu Silber einen Wert von 4 : 1 möglichst nicht überschreiten und einen Wert von 1 : 2 möglichst nicht unterschreiten.

Außerdem erlauben es diese Bäder, daß niederkarätige, glänzende Gold-Silber-Legierungs-schichten mit Schichtdicken über 100 µm in einem einzigen Abscheidvorgang ohne Zwischenbehandlung erzeugt werden können. Auch die ca. 100 µm dicken, niederkarätigen Gold-Silber-Legierungsschichten zeigen noch einen hervorragenden Glanz und eine auffallend gleichbleibende Legierungszusammensetzung über die gesamte Schichtdicke. Daher eignen sich solche Gold-Silber-Legierungsbäder auch für die galvanoplastische Erzeugung von 12-14-karätigen Gold-Silber-Formteilen.

Üblicherweise verwendet man einen bekannten Elektrolyten, der in einer wässrigen Lösung Gold, Silber und freies Kaliumcyanid gelöst enthält, und setzt ihm eine tellurhaltige Verbindung zu, die entweder in Wasser löslich ist oder sich mit Wasser zu einer löslichen Verbindung umsetzt. Vorzugsweise wird das Bad mit Kaliumsalzen angesetzt, jedoch können auch Natriumsalze oder Ammoniumsalze verwendet werden, bzw. sonstige Umsetzungsprodukte von AuCN und AgCN mit Alkalizyaniden. Bewährt haben sich Bäder, die 5 bis 10 g/l Gold in Form von Kalium-Goldzyanid, 1 bis 6 g/l Silber in Form von Kaliumsilberzyanid und 50 bis 150 g/l Kaliumcyanid enthalten.

Unterschiedliche tellurhaltige Verbindungen erfordern zur Erzielung des gleichen Effektes unterschiedliche Konzentrationen. Beispielsweise reichen beim Zusatz von K_2TeO_3 bereits 5-30 mg/l für eine gleichmäßige Abscheidung einer niederkarätigen Gold-Silber-Legierungsabscheidung. Bei Verwendung von Tellursäure muß man zum Erreichen des gleichen Effektes hingegen im Grammbereich, bezogen auf die Tellursäure, arbeiten. Der Tellurgehalt des Bades läßt sich dabei analytisch leicht überwachen.

Durch Zusatz von Benetzungsmitteln, wie z. B. teilveresterter Formen der Phosphorsäure, kann die Qualität der Überzüge verbessert werden. Vorzugsweise verwendet man solche Netzmittel im Konzentrationsbereich von 0,5-5 ml/l.

Das Bad wird auf einen alkalischen pH-Wert gehalten, vorzugsweise zwischen 10,5 und 12,5. Die geeignete Badtemperaturen liegen zwischen 25 °C und 70 °C. Je höher die Badtemperatur, desto höher liegt auch die für die Abscheidung qualitativ einwandfreier niederkarätiger Au/Ag-Legierungen notwendige Stromdichte.

Beispielsweise erhält man bei einer Badtemperatur von 40 °C in einem Stromdichtebereich von 0,6 bis 1,2 A/dm² eine Gold-Silber-Legierung von 12 Karat = 1 Karat. Bei einer Badtemperatur von 70 °C erhält man die gleiche Legierungszusammensetzung in einem Stromdichtebereich von 2,2 bis 3,0 A/dm².

Folgende Beispiele sollen das erfindungs-gemäße Verfahren näher charakterisieren :

1. Aus einem wässrigen Elektrolyten, der 9 g/l $KAu(CN)_2$, 4,5 g/l $KAg(CN)_2$, 1 ml/l Netzmittel und 80 g/l KCN gelöst enthält, kann man bei 40 °C und pH 11 im Stromdichtebereich von 0,6 bis 1,0 gründlich-gelbe, matte ca. 18-karätige Gold-Silber-Legierungsüberzüge abscheiden. Gibt man diesem Bad 20 mg/l K_2TeO_3 zu, so erhält man unter den gleichen Bedingungen in einem Stromdichtebereich von 0,6 bis 1,2 A/dm² glänzende, gelblich weiße, ca. 12-karätige Gold-Silber-Legierungsüberzüge.

2. Ein wäßriger Elektrolyt enthält 3 g/l $KAu(CN)_2$, 1 g/l $KAg(CN)_2$, 20 g/l freies KCN, 0,05 ml/l Netzmittel und 2 g/l Tellursäure. Bei einem pH-Wert von 11 und einer Badtemperatur von 40 °C erhält man bei 0,6 ; 0,8 ; 1,0 A/dm² glänzende ca. 12-14-karätige Gold-Silber-Legierungsabscheidungen.

3. Ein wäßriger Elektrolyt enthält 10 g/l $KAg(CN)_2$, 15 g/l $KAu(CN)_2$, 200 g/l freies KCN und 5 ml/l Netzmittel. Nach Zugabe von 4 g/l $TeCl_4$ lassen sich zwischen 2,2 und 3,0 A/dm² bei pH 11 und einer Badtemperatur von 70 °C glänzende, 10-14-karätige Gold-Silber-Legierungen erzeugen.

4. Aus einem Elektrolyten gemäß Beispiel 1 kann man bei einer Stromdichte von 1,0 A/dm² auf ein 1 x 2 cm großes, poliertes und vernickeltes Messingblech eine 12-karätige, glänzende, 100 µm dicke Gold-Silber-Legierungsschicht abscheiden. Bei einem pH-Wert von 11 und einer Badtemperatur von 40 °C wird die 100 µm dicke Au/Ag-Schicht ohne Zwischenbehandlung glänzend erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden von niederkarätigen, glänzenden, in weiten Arbeitsbereichen zusammensetzungsstabilen Gold-Silber-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein elektrolytisches Bad, bestehend aus einer wäßrigen Lösung von 0,5 bis 25 g/l Gold in Form von Alkaligoldzyanid, 0,25 bis 15 g/l Silber in Form von Alkalisilberzyanid und 10 bis 200 g/l Alkalizyanid und zusätzlich 0,000 5 bis 5 g/l Tellur in Form einer wasserlöslichen Tellurverbindung und eventuell einem Netzmittel verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad 0,001 bis 1 g/l Tellur in Form einer wasserlöslichen Tellurverbindung enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad das Tellur in Form von Tellurit und/oder Tellurat enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad teilveresterte Phosphorsäuren als Netzmittel enthält.

Claims

1. A process for the deposition of low-carat.

lustrous gold-silver alloys which are stable in composition in wide spheres of operation, characterised in that an electrolytic bath composed of an aqueous solution of from 0.5 to 25 g/l of gold in the form of alkali gold cyanide, from 0.25 to 15 g/l of silver in the form of alkali silver cyanide and from 10 to 200 g/l of alkali cyanide and also 0.0 to 5 g/l of tellurium in the form of a water-soluble tellurium compound and optionally a wetting agent is used.

2. A process according to claim 1, characterised in that the bath contains from 0.001 to 1 g/l of tellurium in the form of a water-soluble tellurium compound.

3. A process according to claim 1 and 2, characterised in that the bath contains the tellurium in the form of tellurite and/or tellurate.

4. A process according to claims 1 to 3, characterised in that the bath contains partially esterified phosphoric acids as wetting agent.

Revendications

1. Procédé pour déposer des alliages or/argent à faible nombre de carats, brillants, dont la composition soit stable dans de larges champs d'opération, caractérisé en ce que l'on utilise un bain électrolytique, constitué d'une solution aqueuse de 0,5 à 25 g/l d'or, sous la forme de cyanure d'or alcalin, 0,25 à 15 g/l d'argent, sous la forme de cyanure d'argent alcalin, et 10 à 200 g/l de cyanure alcalin, et supplémentairement 0,0005 à 5 g/l de tellure sous la forme d'un composé du tellure soluble à l'eau, et éventuellement d'un agent mouillant.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le bain contient 0,001 à 1 g/l de tellure, sous la forme d'un composé de tellure soluble à l'eau.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le bain contient le tellure sous la forme de tellurite et/ou de tellurate.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain contient, comme agent mouillant de l'acide phosphorique partiellement estérifié.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

REGISTER ENTRY FOR EP0119424

European Application No EP84101158.8 filing date 04.02.1984

Application in German

Priority claimed:

16.03.1983 in Federal Republic of Germany - doc: 3309397

Designated States BE CH DE FR GB IT LI NL AT

Title

Applicant/Proprietor

DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main
1, Federal Republic of Germany [ADP No. 504803910021]

Inventors

DR. DIPL.-CHEM. BERND DORBATH, Fürstenbergstrasse 4, D-6450 Hanau 9,
Federal Republic of Germany [ADP No. 529496580011]

DR. DIPL.-CHEM. RAINER SCHLODDER, Ulmenstrasse 63, D-6458 Rodenbach 1,
Federal Republic of Germany [ADP No. 529496660011]

NORBERT GIESECKE, Feldbergstrasse 18, D-6454 Bruchköbel, Federal Republic
of Germany [ADP No. 529496740011]

Classified to

C7B

C25D

Address for Service

ELKINGTON AND FIFE, High Holborn House, 52/54 High Holborn, London, WC1V
6SH, United Kingdom [ADP No. 000000670011]

Publication No EP0119424 dated 26.09.1984 and granted by EPO 06.05.1987.

Publication in German

Examination requested 04.02.1984

Patent Granted with effect from 06.05.1987 (Section 25(1)) with title PROCESS
FOR THE DEPOSITION OF LOW CARAT BRILLIANT GOLD-SILVER ALLOY COATINGS

**** END OF REGISTER ENTRY ****

DABO-01
FG

OPTICS - PATENTS

17/05/91 11:48:56
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0119424

PROPRIETOR(S)

Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, W-6000 Frankfurt
am Main 1, Federal Republic of Germany

DATE GRANTED . 06.05.1987

DATE NEXT RENEWAL DUE 04.02.1992

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL 25.01.1991

YEAR OF LAST RENEWAL 08

STATUS PATENT IN FORCE

(1)

IN THE MATTER OF European Patent
No. 0 119 424
in the name of
Degussa Aktiengesellschaft
and
IN THE MATTER OF a Patent
Application in Hong Kong

I, MARIA ANTONIA JOSEFA RYDER, translator,
of 40, Compton Road, London N1 2PB, England,
do solemnly and sincerely declare as follows:

1. That I am well acquainted with the English and
German languages
2. That the following is a true translation made by
me of European Patent Specification
No. 0 119 424 B1

AND I MAKE this Solemn Declaration conscientiously
believing the same to be true and by virtue of the
provisions of the Statutory Declarations Act 1835

DECLARED AT 3, Albemarle Street,
London W1X 3HF, England
THIS 3rd day of October

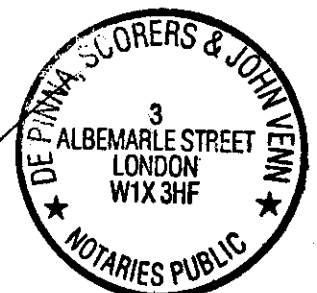
1991)

MA J Ryder

BEFORE ME:

A. N. Robinson

A. N. ROBINSON
Notary Public of London, England



(12) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Publication date of

(51) Int.Cl⁴: C 25 D 3/62

Patent specification: 06.05.87

(21) Application No. 84101158.8

(22) Application date: 04.02.84

(54) Process for the deposition of low carat brilliant gold-silver alloy coatings

(30) Priority: 16.03.83 DE 3309397

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

(43) Publication date of Application:
26.09.84 Patentblatt 84/39

(45) Publication of notification
of Patent grant: 06.05.87 Patentblatt 87/19

72) Inventor: Dorbath, Bernd, Dr. Dipl.-Chem
Fürstenbergstrasse 4
D-6450 Hanau 9 (DE)

Inventor: Schlodder, Rainer, Dr. Dipl.-Chem
Ulmenstrasse 63
D-6458 Rodenbach 1 (DE)

Inventor: Giesecke Norbert
Feldbergstrasse 18
D-6454 Bruchköbel (DE)

(84) Designated Treaty States:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(56) Citations:

DE-C.750 185; DE-C.1 213 196;

US-A.3 475 292; US-A.3 864 222; US-A. 4 121 982

CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 73, No. 14, 5th October 1970, page 444,
No. 72575w, Columbus, Ohio, USA.

The file contains technical details which were filed after the
Application was received and are not contained in this Patent
Specification.

Note: Within nine months after publication of the notification of grant of the European Patent in the European Patent Journal, any person can file opposition at the European Patent Office against the granted European Patent. The opposition must be filed in writing with Grounds. It is validly filed only when the Opposition fee has been paid. (Art.99(1) of European Patent Agreement).

Jouve, 18, rue St.-Denis, 75001 Paris,

Description

This invention relates to a process for the deposition of low carat, brilliant alloys which are stable in their composition over wide operating ranges.

5 The galvanic deposition of coatings of gold-silver alloys has been known for many years. Layers of alloys containing from 29 to 79% of gold can be deposited at current densities of from 0.1 to 1 A/dm² but the brittleness of the coating layer increases with decreasing gold
10 content and increasing thickness of the layer. Moreover, these coatings have little lustre.

Brilliant coatings can be deposited by adding to the electrolyte organic substances and/or foreign metals which are not deposited at the same time. It is known, for
15 example, to use compounds of nickel, antimony, titanium and indium as lustering additives to electrolytic gold-silver baths. Known organic lustering agents are, for example, triphenylmethane dyes (DD-PS 98 698) and condensation products of polyalkylene imines and alkylene
20 polyamines (DE-PS 27 13 507). A water-soluble indium compound used together with an organic aliphatic amine is described as lustering additive in CH-PS 629 260; the combination of a selenium-containing compound and a polyethylene amine is described in US-PS 4 121 982 and the
25 combination of a selenium-containing compound and a titanium ester which has been stabilized with amino alcohols is described in DE-PS 12 13 196. All these known lustering additives have, however, the disadvantage that a satisfactory lustre can only be obtained with layers
30 thicknesses of up to about 25 μ m and organic substances are liable to be incorporated in the layer. They are unable to reduce the brittleness of the coatings.

In the known gold-silver alloying baths, the gold

content in the coating depends to a large extent on the Au/Ag ratio in the bath and on the selected operating parameters for the deposition, in particular on the current density and the bath temperature. These depend-
5 ences are a disadvantage for the practical operation of a bath for the deposition of low carat gold-silver alloys which are to have a constant carat content.

It was therefore an object of the present invention to develop a process for the deposition of low carat,
10 brilliant gold-silver alloys which are stable in their composition over a wide operating range, in which consistently low carat layers are obtained substantially independently of the operating parameters such as the current density and bath temperature and in which layers
15 deposited in a thickness above 25 μm can also be obtained with good lustre and ductility.

This problem was solved according to the invention by using an electrolytic bath consisting of an aqueous solution of from 0.5 to 25 g/l of gold in the form of
20 alkali gold cyanide, from 0.25 to 15 g/l of silver in the form of alkali silver cyanide and from 10 to 200 g/l of alkali cyanide and, in addition, from 0.0005 to 5 g/l of tellurium in the form of a water-soluble tellurium compound and possibly a wetting agent.

25 The electrolyte preferably contains from 0.001 to 1 g/l of tellurium in the form of a water-soluble tellurium compound in which the tellurium may be present in oxidation stage II, IV or VI. Examples of such tellurium-containing bath additives include tellurium
30 dioxide (TeO_2), tellurium trioxide (TeO_3), tellurous acid and its derivatives such as tellurites and relatively highly condensed molecular complexes, telluric acid and its derivatives, tellurium-halogen compounds and tellurides. The presence of tellurides and/or tellurates

in the bath has proved to be the most useful.

The presence of even small quantities of water-soluble tellurium compounds in the bath results in lustrous, low carat coatings of gold-silver alloys without
5 requiring the addition of other organic or inorganic compounds for producing the lustre. The coatings contain no detectable tellurium.

Brilliant coatings of gold-silver alloys with an outstanding lustre are obtained by the process according
10 to the invention; these coatings are distinguished not only by their lustre but also by their relatively low tendency to tarnish and their ductility.

Further, the addition of tellurium considerably attenuates the well known dependence of the composition of
15 the alloys in the layers of low carat Au/Ag alloys on the operating parameters of the bath, such as the current density, the bath temperature and the metal contents. A uniform composition of alloys is obtained with such a bath over substantially wider operating ranges.

20 This effect is particularly advantageous for the use of the bath in practice.

For example, a 12-carat, lustrous gold-silver alloy deposition is obtained to an accuracy of one carat in the current density range of from 0.6 to 1.2 A/dm². Even when
25 other operating parameters, such as temperature, pH and gold, silver and KCN content differ from the values laid down for the operation of the bath within the normal margins of error encountered in practice, hardly any change occurs in the composition and quality of the
30 deposited alloys. For example, when a low carat gold-silver alloy is deposited at a current density of about 0.9 A/dm², a bath temperature of 40°C and a pH of 11.5, the bath temperature may vary by ±5°C or the pH may vary within the range of from 10.5 to 12.5 without the

composition of the deposited 12 carat alloy fluctuating by more than ± 1 carat.

The free KCN content and $KAg(CH)_2$ content may also vary within relatively wide ranges of concentration without the composition and quality of the low carat gold-silver coatings being subject to any significant change. The ratio of gold to silver should, however, as far as possible not exceed a value of 4:1 or fall below a value of 1:2.

Furthermore, these baths enable layers of low carat, lustrous gold-silver alloys with thicknesses above $100\ \mu m$ to be produced in a single deposition process without intermediate treatment. The layers of low carat gold-silver alloys about $100\ \mu m$ in thickness still have excellent lustre and an outstandingly constant composition of the alloy throughout the whole thickness of the layer. Such gold-silver alloy baths are therefore also suitable for the galvanoplastic production of 12-14 carat gold-silver mouldings.

A known electrolyte is normally used, containing gold, silver and free potassium cyanide dissolved in an aqueous solution, and a tellurium-containing compound which is either soluble in water or reacts with water to form a soluble compound is added to this electrolyte. The bath is preferably prepared with potassium salts but sodium salts or ammonium salts or other reaction products of $AuCN$ and $AgCN$ with alkali metal cyanides may also be used. Baths containing from 5 to 10 g/l of gold in the form of potassium gold cyanide, from 1 to 6 g/l of silver in the form of potassium silver cyanide and from 50 to 150 g/l of potassium cyanide have proved to be satisfactory.

Different tellurium-containing compounds require different concentrations for producing the same effect. For example, when K_2TeO_3 is used, the addition of only

5-30 mg/l is sufficient for a uniform deposition of a low carat gold-silver alloy. When telluric acid is used, on the other hand, quantities in the range of grammes, based on the telluric acid, are required for achieving the same effect. The tellurium content of the bath can easily be monitored analytically.

The quality of the coatings may be improved by the addition of wetting agents, e.g. partially esterified forms of phosphoric acid. Such wetting agents are preferably used in the concentration range of from 0.5 to 5 ml/l.

The bath is maintained at an alkaline pH, preferably at a pH of from 10.5 to 12.5. The suitable bath temperatures lie from 25°C to 70°C. The higher the bath temperature, the higher is also the current density required for the deposition of qualitatively perfect low carat Au/Ag alloys.

At a bath temperature of 40°C, for example, a gold-silver alloy of 12-carat ± 1 carat is obtained in a current density range of from 0.6 to 1.2 A/dm². At a bath temperature of 70°C, the same composition of alloy is obtained in a current density range of from 2.2 to 3.0 A/dm².

The following Examples serve to characterise the process according to the invention in more detail:

1. Greenish yellow, matt, approximately 18-carat gold-silver alloy coatings can be deposited from an aqueous electrolyte containing 9 g/l of $\text{KAu}(\text{CN})_2$, 4.5 g/l of $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 1 ml/l of wetting agent and 80 g/l of KCN in solution at 40°C and pH 11 in the current density range of from 0.6 to 1.0. When 20 mg/l of K_2TeO_3 are added to this bath, lustrous, yellowish white, approximately 12-carat gold-silver alloy coatings are obtained under the same conditions in a current density range of from 0.6 to 1.2

A/dm².

2. An aqueous electrolyte contains 3 g/l of KAu(CN)₂, 1 g/l of KAg(CN)₂, 20 g/l of free KCN, 0.05 ml/l of wetting agent and 2 g/l of telluric acid. At a pH of 11 and a bath temperature of 40°C, lustrous, approximately 12-14-carat gold-silver alloy depositions are obtained at 0.6; 0.8; and 1.0 A/dm².

3. An aqueous electrolyte contains 10 g/l of KAg(CN)₂, 15 g/l of KAu(CN)₂, 200 g/l of free KCN and 5 ml/l of wetting agent. After the addition of 4 g/l of TeCl₄, lustrous, 10-14-carat gold-silver alloys can be produced at from 2.2 to 3.0 A/dm² and at pH 11 and a bath temperature of 70°C.

4. A 12-carat, lustrous layer of gold-silver alloy 100 μm in thickness can be deposited on a polished and nickel-plated sheet of brass measuring 1 x 2 cm from an electrolyte according to Example 1 at a current density of 1.0 A/dm². At a pH of 11 and a bath temperature of 40°C, the Au/Ag layer 100 μm in thickness is obtained as a lustrous layer without intermediate treatment.

Patent Claims

1. A process for the deposition of low carat lustrous gold-silver alloys which are stable in composition over wide spheres of operation, characterised in that an electrolytic bath composed of an aqueous solution of from 0.5 to 25 g/l of gold in the form of alkali gold cyanide, from 0.25 to 15 g/l of silver in the form of alkali silver cyanide and from 10 to 200 g/l of alkali cyanide and also 0.0005 to 5 g/l of tellurium in the form of a water-soluble tellurium compound and optionally a wetting agent is used.

2. A process according to Claim 1, characterised in

0 119 424

that the bath contains from 0.001 to 1 g/l of tellurium in the form of a water-soluble tellurium compound.

3. A process according to Claims 1 and 2, characterised in that the bath contains the tellurium in the
5 form of tellurite and/or tellurate.

4. A process according to Claims 1 to 3, characterised in that the bath contains partially esterified phosphoric acids as wetting agent.