



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200907**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Bad voor de galvanische afscheiding van een palladium/nikkellegering.**

⑤1 Int.Cl³: C25D 3/56, C25D 3/52, C25D 3/16.

⑦1 Aanvrager: Langbein-Pfanhauser Werke A.G. te Neuss, Bondsrepubliek Duitsland.

⑦4 Gem.: Ir. N.A. Stigter c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

②1 Aanvraag Nr. 8200907.

②2 Ingediend 5 maart 1982.

③2 Voorrang vanaf 6 maart 1981.

③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3108467 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 oktober 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Bad voor de galvanische afscheiding van een palladium/nikkel-legering.

De uitvinding heeft betrekking op een bad voor de galvanische afscheiding van een palladium/nikkellegering voor decoratieve en/of technische bekledingen, - bestaand uit een waterige oplossing van palladium- en nikkelaminen met
5 een palladiumgehalte in het gebied van 5-30 g/l, een nikkelgehalte in het gebied van eveneens 5-30 g/l en met een toevoeging van sulfonzuren en/of zouten daarvan - in welke waterige oplossing de palladium/nikkelverhouding zo is ingesteld, dat de galvanisch afgescheiden legering een palladiumgehalte van
10 30-90 gew.% vertoont. Een met behulp van een dergelijk bad vervaardigde bekleding dient ter vervanging van goud.

Bij de bekende baden (Brits octrooischrift 1.143.178) dient de toevoeging van zouten van de sulfonzuren tot de vorming van glans. In het bijzonder worden genoemd
15 zouten van de naftaleensulfonzuren en aromatische sulfonamiden, zoals het natriumzout van het naftaleen-1,5-disulfonzuur, het natriumzout van het naftaleen-1,3,6-trisulfonzuur, alsmede saccharine (o-sulfobenzoëzuurimide) en p-tolueensulfonamide. In de praktijk is gebleken, dat de met een dergelijk bad ver-
20 vaardigde bekledingen in mechanisch opzicht niet beantwoorden aan de vereisten - en zelfs de glans is voor vele decoratieve doeleinden niet voldoende. Deze gebreken berusten volgens de inzichten die aan de uitvinding ten grondslag liggen, op gebrekkige mengkristalvorming.

25 Aan de uitvinding ligt de opgave ten grondslag het in de aanhef aangeduide bad zodanig in te richten, dat een juiste mengkristalvorming plaatsvindt.

Voor het oplossen van deze opgave leert de uitvinding de toepassing van een acetyleenamine en/of een
30 aminoalcohol of meerdere daarvan, als mengkristalvormers in een bad voor de galvanische afscheiding van een palladium/nikkellegering voor decoratieve en/of technische bekledingen, welk bad uit een waterige oplossing van palladium- en nikkelaminen met een palladiumgehalte van 5-30 g/l en een nikkelge-
35 halte in het gebied van eveneens 5-30 g/l bestaat en waarbij

8200907

de palladium/nikkelverhouding zo is ingesteld, dat de galvanisch afgescheiden legering een palladiumgehalte van 30-90 gew.% vertoont. Een de voorkeur verdienende uitvoeringsvorm van de uitvinding heeft het kenmerk, dat de toevoeging uit

- 5 dimethylpropyn-2-ylamin
 1-diethylaminopropyn-(2)
 1-diethylaminopentyn-2-ol-(4)
 1-dimethylaminopropyn-(2)
 1,1-diethylpropyn-2-ylamine

10 of mengsels daarvan bestaat.

De uitvinding berust op het inzicht, dat in plaats van de bekende zouten van sulfonzuur gebruikte acetyleenamines en/of aminoalcoholen tot verrassende effecten leiden:

- 15 Wanneer men de toevoeging volgens de leer van de uitvinding kiest, dan verkrijgt men namelijk uit het bad door galvanische afscheiding palladium/nikkelbekledingen, die door fijne en gelijkmatige kristallieten en correcte mengkristalvorming uitblinken. Dit verhoogt glans, ductiliteit en
20 corrosiebestendigheid onder de meest uiteenlopende corrosieve invloeden. Bovendien is het afvlakkingseffect verbeterd.

Onderstaand wordt de uitvinding aan de hand van uitvoeringsvoorbeelden nader toegelicht.

- 25 VOORBEELD I (toevoeging van een acetyleen-amine)

Het volgende electrolyt werd bereid:

- 20 g palladium als $(\text{Pd} (\text{NH}_3)_4) \text{Cl}_2$
10 g nikkel als $(\text{Ni} (\text{NH}_3)_6) \text{SO}_4$
50 g geleidings-
30 zout als $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ of NH_4Cl
 voor het instellen van een voldoende geleidingsvermogen van het electrolyt

 NH_4OH voor het instellen van een
35 pH-waarde van 8,5
 water voor een bad van 1 l

0,03 ml 1,1-dimethylpropyn-2-ylamine.

Badtemperatuur bij de galvanische afscheiding 30°C , lichte beweging van de substraten, kathodische stroomdichtheid $1\text{A}/\text{dm}^2$, duur van de blootstelling 10 min.

Op geborstelde messingplaat werd een glanzende
5 palladium/nikkelbekleding met geringe egalisatie zonder zichtbare inhibitie-effecten afgescheiden. Voor de controle van de corrosiebestendigheid werd de zo verkregen proefplaat bij kamertemperatuur gedurende 60 s in een verdunde oplossing van salpeterzuur gedoopt, welke voor gelijke delen uit geconcen-
10 treerd salpeterzuur en water was samengesteld. Geen aantasting door corrosie was zichtbaar.

Wanneer men echter het Britse octrooischrift 1.143.178 volgt en aan het electrolyt in plaats van het boven aangegeven acetyleenamine 10 g natriumnaftaleen-1,3,6-trisul-
15 fonaat toevoegt, dan verkrijgt men palladium/nikkelbekledingen die in de boven beschreven salpeterzuurproef aanzienlijk corrodereren en bovendien een geringere glans zonder afvlakkingsgedrag vertonen. De oorzaak van de corrosie ligt aan de gebrekkige mengkristalvorming, voor zover met aromatische sul-
20 fonzuurzouten in plaats van de voorgestelde acetyleenamines als glansvormers wordt gewerkt. Door röntgenonderzoek was vrij nikkel vast te stellen, hetgeen de oorzaak van de corrosie vormt.

VOORBEELD II (toevoeging van een combinatie
25 van acetyleenamines)

Het volgende electrolyt werd bereid:

20 g palladium als $(\text{Pd} (\text{NH}_3)_4) \text{SO}_4$

10 g nikkel als $(\text{Ni} (\text{NH}_3)_6) \text{Cl}_2$

50 g geleidings-

30 zout als $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ of NH_4Cl
voor het instellen van een voldoende geleidingsvermogen van het electrolyt

35 NH_4OH voor het instellen van een pH-waarde van 8,5
water voor een bad van 1 l

0,03 ml 1,1-dimethylpropyn-2-ylamine

8200907

0,03 ml 1-dimethylaminopropyn-(2)

Badtemperatuur bij de galvanische afscheiding
30°C, lichte beweging van de substraten, kathodische stroom-
dichtheid 1A/dm², duur van de blootstelling 10 min.

5 Op geborstelde messingplaat verkrijgt men een
glanzende palladium/nikkelbekleding met verbeterde egalisatie
ten opzichte van proef 1. Inhibitie-effecten zijn niet waar te
nemen. De salpeterzuurproef volgens proef 1 werd doorstaan.

10 VOORBEELD III (toevoeging van een combinatie
van acetyleenamines in combi-
natie met acetyleenalcoholen)

Het volgende electrolyt werd bereid:

20 g palladium als (Pd (NH₃)₄) Cl₂
10 g nikkel als (Ni (NH₃)₆) SO₄
15 50 g geleidings-

zout als (NH₄)₂ SO₄ of NH₄ Cl voor
het instellen van een voldoende ge-
leidingsvermogen van het electrolyt

20 NH₄OH voor het instellen van een pH-
waarde van 8,5
water voor een bad van 1 l

0,03 ml 1,1-dimethylpropyn-2-ylamine

0,03 ml 1-dimethylaminopropyn-(2)

0,01 g butyn-2-diol (1,4)

25 Badtemperatuur bij de galvanische afscheiding
30°C, lichte beweging van de substraten, kathodische stroom-
dichtheid 1A/dm², duur van de blootstelling 10 min.

Op geborstelde messingplaat werd een glanzende
palladium/nikkelbekleding zonder zichtbare egalisatie en
30 inhibitie-effecten verkregen. De salpeterzuurproef volgens
voorbeeld I werd doorstaan.

VOORBEELD IV (toevoeging van een combinatie
van acetyleenamines in combina-
tie met een acetyleenalcohol
35 en een sulfonzuurzout)

Het volgende electrolyt werd bereid:

8200907

20 g palladium als $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$

10 g nikkel als $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)\text{SO}_4$

50 g geleidings-

5

zout als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ of NH_4Cl voor
het instellen van een voldoende ge-
leidingsvermogen van het electrolyt

NH_4OH voor het instellen van een
pH-waarde van 8,5

water voor een bad van 1 l

10

0,03 ml 1,1-dimethylpropyn-2-ylamine

0,03 ml 1-dimethylaminopropyn-2-(2)

0,01 g butyn-2-diol (1,4)

2,5 g natriumallylsulfonaat.

Badtemperatuur bij de galvanische afscheiding

15 30°C , lichte beweging van de substraten, kathodische stroom-
dichtheid $1\text{A}/\text{dm}^2$, duur van de blootstelling 10 min.

Op geborstelde messingplaat werd een glanzende, afgevlakte palladium/nikkelbekleding zonder inhibitie-effecten verkregen. De salpeterzuurproef volgens voorbeeld I
20 werd doorstaan.

C O N C L U S I E S

1. Toepassing van een acetyleenamine en/of
een aminoalcohol of meerdere daarvan als mengkristalvormers in
een bad voor de galvanische afscheiding van een palladium/
5 nikkellegering voor decoratieve en/of technische bekledingen,
welk bad uit een waterige oplossing van palladium- en nikkel-
amine met een palladiumgehalte van 5-30 g/l en een nikkelge-
halte in het gebied van eveneens 5-30 g/l bestaat en waarin de
palladium/nikkelverhouding zo is ingesteld, dat de galvanisch
10 afgescheiden legering een palladiumgehalte van 30-90 gew.%
vertoont.

2. Toepassing volgens conclusie 1, m e t
h e t k e n m e r k , dat de toevoeging uit
dimethylpropyn-2-ylamine
15 1-diethylaminopropyn-(2)
1-diethylaminopentyn-2-ol-(4)
1-dimethylaminopropyn-(2)
1,1-diethylpropyn-2-ylamine
of mengsels daarvan bestaat.

20

8200907