

Galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen

Die Erfindung betrifft ein Goldbad zur galvanischen Abscheidung hochglänzender und duktiler Goldlegierungsüberzüge auf der Basis von Kaliumcyanoaurat(III), das eine Säure, mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze und einen Komplexbildner bei einem pH-Wert von weniger als 3 enthält.

In der Elektrotechnik wird der überwiegende Teil der Goldüberzüge heute aus schwach sauren Elektrolyten abgeschieden, die im pH-Bereich von 3,5 bis 5 arbeiten. Sie enthalten das Gold in Form von Kaliumdicyanoaurat(I), $\text{KAu}(\text{CN})_2$, und als Puffer Salze von schwachen anorganischen oder organischen Säuren wie Phosphate, Citrate oder Phosphonate. Durch Zusätze von Metallsalzen, vor allem des Nickels, Kobalts oder Indiums, werden die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten stark beeinflusst. Man erhält aus diesen Bädern unter Bedingungen, bei denen 0,2 bis 0,5% Ni oder Co mitabgeschieden werden, Überzüge, die glänzend sind, eine Härte von 150 bis 180 HV haben und eine gute Beständigkeit gegen mechanischen Abrieb aufweisen. Ab etwa 5 μm sind diese Überzüge praktisch porenfrei. Sie zeichnen sich durch gute elektrische Leitfähigkeit und niedrigen Kontaktwiderstand aus.

Die Überzüge aus diesen Bädern weisen allerdings auch erhebliche Nachteile auf. Ihre Duktilität ist gering. Bei leichter mechanischer Verformung bilden sich Risse. Sie enthalten relativ viel (ca. 1%) nichtmetallische Verunreinigungen, die vermutlich zu Funktionsstörungen bei elektrischen Schwachstromkontakten führen. Vermutlich auch auf Grund dieser Verunreinigungen bleibt bei thermischer Belastung der Kontaktwiderstand nicht konstant und beeinträchtigt die Funktion elektrischer Geräte.

Der Gehalt des Legierungsmetalls im Überzug ist stark von der Stromdichte und dem pH-Wert abhängig, so dass die Arbeitsbedingungen in engen Grenzen gehalten werden müssen, um Überzüge mit gleichbleibender Qualität zu erhalten. Die mittlere Stromdichte ist auf etwa 1 A/dm² begrenzt, die Badtemperatur darf nicht höher als 40°C sein, und bei den meisten Bädern muss der pH-Wert zwischen 3,5 und 4 gehalten werden. Bei pH 4 sind die Schichten oft nur noch milchig-glänzend oder schon matt. Bei pH-Werten unter 3,5 kann nicht gearbeitet werden, da das $\text{KAu}(\text{CN})_2$ bei pH 3 unter Ausscheidung von Goldcyanid, AuCN , zerfällt. Trotzdem wurde versucht, solche Bäder bei pH-Werten unter 3 zu benutzen (z.B. DE-AS Nr. 1262723, US-PS Nr. 2978390), die Ergebnisse waren jedoch nicht befriedigend.

Es wurde auch versucht, mit Bädern im sauren Bereich zu arbeiten, die den Komplex des dreiwertigen Goldes mit Kaliumcyanid, das Kaliumtetracyanoaurat (III), $\text{KAu}(\text{CN})_4$ enthalten.

In der US-PS Nr. 3598706 wird ein Verfahren zur Herstellung der Tetracyanogold(III)säure und

ein Bad auf dieser Basis beschrieben. In der US-PS Nr. 4168214 wird ein salzsaures Bad zur Vorvergoldung von Edelstahl beschrieben, wobei der Tetracyanogold(III)komplex durch Umsetzung von Gold(III)chlorid mit Kaliumcyanid im Bad entsteht und ein pH-Wert zwischen 0,1 und 1,5 eingestellt wird. Dieses Bad enthält ausserdem Legierungsmetalle, wie Nickel, Kobalt, Zinn oder Indium, und Äthylendiaminhydrochlorid als Komplexbildner. Ein reines Legierungsbad zur Abscheidung von Gold/Zinn-Überzügen auf der Basis von $\text{KAu}(\text{CN})_4$ im salzsauren Medium wird in der DE-OS Nr. 2658003 beansprucht.

Bäder, in denen das Gold dreiwertig vorliegt, haben gegenüber den Bädern auf der Basis von einwertigen Goldsalzen den Nachteil, dass auf Grund der Wertigkeitsunterschiede bei gleichen Stromdichten und Zeiten nur ein Drittel der Goldmenge abgeschieden wird. Dieser Nachteil kann nur durch Anwendung entsprechend hoher Stromdichten ausgeglichen werden. Das ist aber bei den bisher bekannten Bädern nicht möglich, da dann die abgeschiedenen Schichten matt und rauh werden, so dass dickere Überzüge wirtschaftlich nicht herstellbar sind. Ein weiterer wesentlicher Nachteil ist der hohe Chloridgehalt in diesen Bädern, wodurch eine unangenehme Chlorentwicklung an der Anode auftritt. Enthalten die Bäder noch zusätzlich Salzsäure, so treten ausserdem noch Korrosionsprobleme an den Anlagen auf.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Goldbad zur galvanischen Abscheidung von Goldlegierungsüberzügen auf der Basis von Kaliumcyanoaurat(III), das eine Säure, mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze und einem Komplexbildner bei einem pH-Wert von weniger als 3 enthält, zu finden, das auch bei hohen Stromdichten hochglänzende und duktile Überzüge liefert und bei dem keine Chlorentwicklung auftritt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass im Elektrolyten neben einem Amin, einer Aminocarbonsäure oder Phosphorsäure als Komplexbildner als Säure 20 bis 200 g/l Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronensäure oder Gemische davon enthalten sind. Besonders vorteilhaft ist ein pH-Bereich von 0,4 bis 2,5.

Bewährt haben sich Bäder, die 1 bis 20 g/l Gold in Form von Kaliumcyanoaurat(III), 10 bis 200 g/l Schwefelsäure, Phosphorsäure und/oder Citronensäure, 0,1 bis 20 g/l mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zinn oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze und 1 bis 100 g/l eines Amins, einer Aminocarbonsäure oder einer Phosphorsäure enthalten, die mit dem Legierungsmetall einen Komplex zu bilden vermögen. Vorteilhaft ist ausserdem die Zugabe von Salzen der verwendeten Säuren, wie beispielsweise Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumhydrogensulfat oder Kaliumcitrat. Vorzugsweise

arbeitet man bei Temperaturen von 40 bis 60°C und Stromdichten von 0,1 bis 20 A/dm².

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass aus sauren Elektrolyten auf der Basis des Tetracyanoaurat(III)komplexes glänzende Goldschichten über einen weiten Stromdichtebereich abgeschieden werden können, wenn die Bäder Legierungsmetalle und gleichzeitig geeignete Komplexbildner und geeignete Säuren enthalten. Legierungsmetalle können Co, Ni, In, Sn, Zn oder Cd sein. Geeignete Komplexbildner sind Amine, Aminocarbonsäuren oder Phosphonsäuren. Werden die Legierungsmetalle nur in Form einfacher Salze, wie in den bisher bekannten Bädern, zugegeben, so ist die Metallverteilung im Überzug ungleichmässig, da im allgemeinen die Menge des mitabgeschiedenen Legierungsmetalls stark von der Stromdichte abhängt. Überraschend zeigte sich nun, dass bei Verwendung der genannten Komplexbildner die Mitabscheidung praktisch unabhängig von der Stromdichte wird, so dass bei optimaler Wahl von Goldgehalt, pH-Wert und Badtemperatur die Überzüge einen konstanten Legierungsmetallgehalt aufweisen. In anderen bekannten Bädern ist diese Unabhängigkeit im allgemeinen nicht gegeben.

Dadurch wird die Anwendung hoher Stromdichten möglich und somit können Abscheidungsraten erreicht werden, wie sie bei den bekannten schwach sauren Goldbädern im pH-Bereich zwischen 3,5 und 5 üblich sind.

Die Verwendung der genannten Komplexbildner und der genannten Säuren in galvanischen Bädern ist an sich bekannt, jedoch war nicht zu erwarten, dass die Kombination dieser Substanzen unter den gegebenen Bedingungen die Mitabscheidung der Legierungsmetalle so stark steuern, da die Stabilität der Komplexe mit den genannten Metallen bei pH-Werten unter 3 normalerweise gering ist.

Besondere Vorteile weisen die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten aus dem erfindungsgemässen Bad im Vergleich zu den Überzügen aus den sogenannten schwach sauren Goldbädern auf. Die Schichten sind nicht nur hart und verschleissfest, sondern auch sehr duktil. Sie können bereits in dünner Schicht porenarm abgeschieden werden. Der Kontaktwiderstand ist niedrig und bleibt auch bei der Wärmelagerung konstant. Der Gehalt an nichtmetallischen Verunreinigungen ist sehr gering.

Bäder gemäss der Erfindung enthalten:

1 bis 20 g/l Gold als $\text{KAu}(\text{CN})_4$

10 bis 200 g/l Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Gemische davon, Citronensäure, Phosphate, Sulfate

0,1 bis 20 g/l eines Legierungsmetalls, das Co, Ni, In, Sn, Zn, Cd sein kann

1 bis 100 g/l eines Amins, einer Aminocarbon- oder Phosphonsäure

Das $\text{KAu}(\text{CN})_4$ wird auf bekannte Weise durch Umsetzung von AuCl_3 mit KCN hergestellt und aus der Mutterlauge kristallisiert. Dabei erhält man ein Salz, das nur noch wenig Chlorid enthält. Die Menge der im Bad enthaltenen Säure ist nicht kri-

tisch. Bei höheren Gehalten wird eine bessere Leitfähigkeit erreicht. Ein Teil der Phosphorsäure kann auch als KH_2PO_4 zugegeben werden, wenn durch die Säure allein zu niedrige pH-Werte erreicht würden. Für die Gruppen der geeigneten Komplexbildner werden nachfolgend beispielhaft eine Reihe von Verbindungen genannt:

Amine:

Äthylendiamin

10 Tetraäthylenpentamin

Triäthylamin

Diäthylentriamin

Triäthylentetramin

Aminocarbonsäuren:

15 Nitrilotriessigsäure

Äthylendiamintetraessigsäure

1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure

Bis-2-Aminoäthyläthertetraessigsäure

Diäthylentriaminpentaessigsäure

20 Phosphonsäuren:

1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure

Aminotrimethylenphosphonsäure

Äthylendiamintetramethylphosphonsäure

25 Das erfindungsgemässe Bad wird vorteilhafterweise im pH-Bereich von 0,4 bis 2,5 angewendet. Sowohl wesentlich niedrigere als auch wesentlich höhere pH-Werte führen zur Zersetzung des Goldkomplexes unter Abscheidung von unlöslichem Gold(I)cyanid. Vorzugsweise wird das Bad bei pH-Werten zwischen 0,6 und 2,0 betrieben. Das Bad kann bei Raumtemperatur benutzt werden, doch sind höhere Temperaturen bis 60°C zur Erhöhung der Abscheidungsrate vorteilhaft. Der anwendbare Stromdichtebereich ist ausserordentlich breit. Es werden glänzende Schichten vor allem bei Stromdichten von 0,2 bis mindestens 10 A/dm² erzielt.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Ein Bad wird durch Auflösen folgender Bestandteile hergestellt:

45 75 g Phosphorsäure 85%ig werden in 500 ml destilliertem Wasser verdünnt. Dann werden 50 ml einer Kobaltkomplexlösung und 3,5 g $\text{KAu}(\text{CN})_4$ gelöst in Wasser, zugegeben. Das Bad wird mit Wasser auf ca. 900 ml aufgefüllt, der pH-Wert mit Kalilauge auf 1,5 eingestellt und zum Schluss wird mit Wasser auf 1 l ergänzt. Das Bad wird auf 25°C erwärmt. Auf einer Kathode aus Kupferblech wird bei einer Stromdichte von 2 A/dm² in 20 min eine hellgelbe, glänzende Goldschicht von 1,2 µm Dicke abgeschieden.

55 Nun wird der Goldgehalt auf 8 g/l erhöht, das Bad auf 50°C erwärmt und die Abscheidung bei einer Stromdichte von 8 A/dm² wiederholt. Es werden nun in 10 min 3 µm Gold abgeschieden. Der Überzug ist ebenfalls hellgelb und glänzend. In beiden Schichten wird ca. 0,5% Kobalt nachgewiesen. Von der zweiten Probe wird die Kupferunterlage mit 3:1 verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Es wird eine duktile Goldfolie erhalten, die auch beim Knicken nicht bricht. Die beim Ansatz des Bades verwendete Kobaltkomplexlösung wird wie

14

folgt hergestellt: 47,8 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, entsprechend 10 g Co, werden unter Erwärmen in ca. 600 ml Wasser gelöst, 222 ml 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure 60% zugesetzt und auf 1 l aufgefüllt.

Beispiel 2:

Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bad aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

26,3 m H_3PO_4 85%

13,6 m H_2SO_4 96%

50 ml Kobaltkomplexlösung (wie im Beispiel 1)

Das Bad wird wiederum auf 1 l aufgefüllt. Es werden 1,73 g $\text{KAu}(\text{CN})_4$ (1 g Au) zugesetzt und der pH-Wert wird mit Schwefelsäure auf 0,6 eingestellt.

Auf einer Kathode aus 18Cr8Ni-Stahl wird in 5 min bei einer Stromdichte von 2 A/dm² eine haft-feste Goldschicht von 0,2 µm abgeschieden.

Beispiel 3:

1 l Bad wird durch Auflösen folgender Bestandteile in Wasser hergestellt:

25 g KH_2PO_4

60 g H_3PO_4 85%

4,2 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

13,8 g $\text{KAu}(\text{CN})_4$ (8 g/l Au)

10 g Äthylendiamin

Der pH-Wert wird auf 2,0 eingestellt und das Bad auf 40°C erwärmt. Bei einer Stromdichte von 5 A/dm² wird in 10 min eine 2,5 µm dicke glänzende Goldschicht auf einem Kupferblech abgeschieden. Im Gold sind 0,4% Ni enthalten.

Beispiel 4:

Es werden Abscheidungen aus einem Bad vorgenommen, das folgende Bestandteile enthält:

90 g/l H_3PO_4 85%

10 g/l H_2SO_4 96%

6 g/l $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

8,6 g/l $\text{KAu}(\text{CN})_4$ (5 g/l Au)

9 g/l Äthylendiamintetraessigsäure

Der pH-Wert des Bades wird auf 1,8 eingestellt. Bei einer Stromdichte von 9 A/dm² und 50°C Badtemperatur wird in 10 min auf einem vernickelten Kupferblech eine glänzende, hellgelbe Goldschicht von 2 µm Dicke abgeschieden.

Patentansprüche

1. Goldbad zur galvanischen Abscheidung hochglänzender und duktiler Goldlegierungsüberzüge auf der Basis von Kaliumcyanoaurat(III), das eine Säure, mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze und einem Komplexbildner bei einem pH-Wert von weniger als 3 enthält, dadurch gekennzeichnet, dass im Elektrolyten neben einem Amin, einer Amino-carbonsäure oder einer Phosphonsäure als Komplexbildner als Säure 20 bis 200 g/l Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronensäure oder Gemische davon enthalten sind.

2. Goldbad nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, dass das Bad neben den Säuren deren Salze, wie Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumhydrogensulfat oder Kaliumcitrat enthält.

3. Goldbad nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad einen pH-Wert zwischen 0,4 und 2,5 aufweist.

4. Goldbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad 1 bis 20 g/l Gold in Form von Kaliumcyanoaurat(III) enthält.

5. Goldbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad 0,1 bis 20 g/l mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze enthält.

6. Goldbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad 1 bis 100 g eines Amins, einer Aminocarbonsäure oder Phosphonsäure enthält, die mit dem Legierungsmetall einen Komplex zu bilden vermögen.

7. Verwendung eines Goldbades nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Abscheidung hochglänzender und duktiler Goldlegierungsüberzüge, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad bei Temperaturen von 40 bis 60°C betrieben wird.

8. Verwendung eines Goldbades nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad bei Stromdichten von 0,1 bis 20 A/dm² arbeitet.

Revendications

1. Bain d'or pour le dépôt par électrolyse de revêtements d'alliages d'or très brillants et ductiles à base de cyanoaurate (III) de potassium, contenant un acide, au moins un des métaux d'alliage cobalt, nickel, indium, étain, zinc ou cadmium sous forme de sels solubles à l'eau, et un formateur de complexe, à un pH inférieur à 3, caractérisé en ce que l'électrolyte contient — en plus d'une amine, d'un acide aminocarboxylique ou d'un acide phosphonique comme formateurs de complexe —, comme acide, 20 à 200 g/l d'acide sulfurique, d'acide phosphorique ou d'acide citrique ou de leurs mélanges.

2. Bain d'or suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le bain contient, en plus des acides, leurs sels, tels que le dihydrophosphate de potassium, l'hydrosulfate de potassium ou le citrate de potassium.

3. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain présente un pH qui se situe entre 0,4 et 2,5.

4. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain contient 1 à 20 g/l d'or sous la forme de cyanoaurate (III) de potassium.

5. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le bain contient 0,1 à 20 g/l d'au moins un des métaux d'alliage cobalt, nickel, indium, étain, zinc ou cadmium sous forme de sels solubles dans l'eau.

6. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bain contient 1 à 100 g/l d'une amine, d'un acide aminocarboxyli-

folgt hergestellt: 47,8 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, entsprechend 10 g Co, werden unter Erwärmen in ca. 600 ml Wasser gelöst, 222 ml 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure 60% zugesetzt und auf 1 l aufgefüllt.

Beispiel 2:

Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bad aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

26,3 ml H_3PO_4 85%

13,6 ml H_2SO_4 96%

50 ml Kobaltkomplexlösung (wie im Beispiel 1)

Das Bad wird wiederum auf 1 l aufgefüllt. Es werden 1,73 g $\text{KAu}(\text{CN})_4$ (1 g Au) zugesetzt und der pH-Wert wird mit Schwefelsäure auf 0,6 eingestellt.

Auf einer Kathode aus 18Cr8Ni-Stahl wird in 5 min bei einer Stromdichte von 2 A/dm² eine haft-feste Goldschicht von 0,2 µm abgeschieden.

Beispiel 3:

1 l Bad wird durch Auflösen folgender Bestandteile in Wasser hergestellt:

25 g KH_2PO_4

60 g H_3PO_4 85%

4,2 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

13,8 g $\text{KAu}(\text{CN})_4$ (8 g/l Au)

10 g Äthylendiamin

Der pH-Wert wird auf 2,0 eingestellt und das Bad auf 40°C erwärmt. Bei einer Stromdichte von 5 A/dm² wird in 10 min eine 2,5 µm dicke glänzende Goldschicht auf einem Kupferblech abgeschieden. Im Gold sind 0,4% Ni enthalten.

Beispiel 4:

Es werden Abscheidungen aus einem Bad vorgenommen, das folgende Bestandteile enthält:

90 g/l H_3PO_4 85%

10 g/l H_2SO_4 96%

6 g/l $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

8,6 g/l $\text{KAu}(\text{CN})_4$ (5 g/l Au)

9 g/l Äthylendiamintetraessigsäure

Der pH-Wert des Bades wird auf 1,8 eingestellt. Bei einer Stromdichte von 9 A/dm² und 50°C Badtemperatur wird in 10 min auf einem vernickelten Kupferblech eine glänzende, hellgelbe Goldschicht von 2 µm Dicke abgeschieden.

Patentansprüche

1. Goldbad zur galvanischen Abscheidung hochglänzender und duktiler Goldlegierungsüberzüge auf der Basis von Kaliumcyanoaurat(III), das eine Säure, mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze und einem Komplexbildner bei einem pH-Wert von weniger als 3 enthält, dadurch gekennzeichnet, dass im Elektrolyten neben einem Amin, einer Amino-carbonsäure oder einer Phosphonsäure als Komplexbildner als Säure 20 bis 200 g/l Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronensäure oder Gemische davon enthalten sind.

2. Goldbad nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, dass das Bad neben den Säuren deren Salze, wie Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumhydrogensulfat oder Kaliumcitrat enthält.

3. Goldbad nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad einen pH-Wert zwischen 0,4 und 2,5 aufweist.

4. Goldbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad 1 bis 20 g/l Gold in Form von Kaliumcyanoaurat(III) enthält.

5. Goldbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad 0,1 bis 20 g/l mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze enthält.

6. Goldbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad 1 bis 100 g einesamins, einer Aminocarbonsäure oder Phosphonsäure enthält, die mit dem Legierungsmetall einen Komplex zu bilden vermögen.

7. Verwendung eines Goldbades nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Abscheidung hochglänzender und duktiler Goldlegierungsüberzüge, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad bei Temperaturen von 40 bis 60°C betrieben wird.

8. Verwendung eines Goldbades nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad bei Stromdichten von 0,1 bis 20 A/dm² arbeitet.

Revendications

1. Bain d'or pour le dépôt par électrolyse de revêtements d'alliages d'or très brillants et ductiles à base de cyanoaurate (III) de potassium, contenant un acide, au moins un des métaux d'alliage cobalt, nickel, indium, étain, zinc ou cadmium sous forme de sels solubles à l'eau, et un formateur de complexe, à un pH inférieur à 3, caractérisé en ce que l'électrolyte contient — en plus d'une amine, d'un acide aminocarboxylique ou d'un acide phosphonique comme formateurs de complexe —, comme acide, 20 à 200 g/l d'acide sulfurique, d'acide phosphorique ou d'acide citrique ou de leurs mélanges.

2. Bain d'or suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le bain contient, en plus des acides, leurs sels, tels que le dihydrophosphate de potassium, l'hydrosulfate de potassium ou le citrate de potassium.

3. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain présente un pH qui se situe entre 0,4 et 2,5.

4. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain contient 1 à 20 g/l d'or sous la forme de cyanoaurate (III) de potassium.

5. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le bain contient 0,1 à 20 g/l d'au moins un des métaux d'alliage cobalt, nickel, indium, étain, zinc ou cadmium sous forme de sels solubles dans l'eau.

6. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bain contient 1 à 100 g/l d'une amine, d'un acide aminocarboxylique



(15)

que ou d'acide phosphonique, qui soit capable de former un complexe avec le métal d'alliage.

7. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 6, pour déposer des revêtements d'or très brillants et ductiles, caractérisé en ce qu'il est utilisé à des températures de 40 à 60°C.

8. Bain d'or suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on opère avec des intensités de courant de 0,1 à 20 A/dm².

Claims

1. A gold bath for the galvanic deposition of highly lustrous and ductile gold alloy coatings based on potassium cyano-aurate (III), which bath contains an acid, at least one of the alloy metals cobalt, nickel, indium, tin, zinc or cadmium in the form of water-soluble salts and a complex former at a pH of less than 3, characterised in that the electrolyte contains, in addition to an amine, an aminocarboxylic acid or a phosphonic acid as the complex former, from 20 to 200 g/l of sulphuric acid, phosphoric acid, citric acid or mixtures thereof as the acid.

2. A gold bath according to claim 1, characterised in that in addition to the acids, the bath also contains the salts thereof, such as potassium

dihydrogen phosphate, potassium hydrogen sulphate or potassium citrate.

3. A gold bath according to claim 1 or 2, characterised in that the bath has a pH of from 0.4 to 2.5.

4. A gold bath according to one of claims 1 to 3, characterised in that the bath contains from 1 to 20 g/l of gold in the form of potassium cyano-aurate (III).

5. A gold bath according to one of claims 1 to 4, characterised in that the bath contains from 0.1 to 20 g/l of at least one of the alloy metals cobalt, nickel, indium, tin, zinc or cadmium in the form of water-soluble salts.

6. A gold bath according to one of claims 1 to 5, characterised in that the bath contains from 1 to 100 g of an amine, an aminocarboxylic acid or phosphonic acid which are capable of forming a complex with the alloy metal.

7. The use of a gold bath according to one of claims 1 to 6 for the deposition of highly lustrous and ductile gold alloy coatings, characterised in that the bath is operated at a temperature of from 40 to 60°C.

8. The use of a gold bath according to one of claims 1 to 7, characterised in that the bath operates at current densities of from 0.1 to 20 A/dm².



* C L M S *