A. F. Bogenschütz
U. George

Galvanische Legierungsabscheidung und Analytik

unter besonderer Berücksichtigung der Elektrolytzusammensetzungen, Schichteigenschaften und praktische Anwendungen

EUGEN G. LEUZE VERLAG · SAULGAU/WÜRTT.

Inhaltsverzeichnis

I. **Einleitung** 19

II. **Arbeitshinweise** 22

III. **Cadmium-Legierungen** 24

1. Cadmium-Zink-Legierungen 24

1.1 Badanalyse 24
1.1.1 Bestimmung von Cadmium und Zink 25

1.2 Schichtanalyse 26

2. Cadmium-Zinn-Legierungen 26

2.1 Badanalyse 26
2.1.1 Bestimmung des zweiwertigen Zinns 27
2.1.2 Titrimetrische Bestimmung des Gesamtzinns 27
2.1.3 Gravimetrische Bestimmung des Gesamtzinns 28
2.1.4 Bestimmung des Cadmiums 29
2.1.5 Bestimmung der freien Borfluorwasserstoffsäure 29

2.2 Schichtanalyse 30

IV. **Chrom-Legierungen** 31

1. Chrom-Eisen-Legierungen 31

1.1 Badanalyse 33
1.1.1 Bestimmung des Chroms 33
1.1.2 Bestimmung des Eisens 34
1.1.3 Bestimmung des Nickels 35
1.1.4 Bestimmung des Sulfats 36

1.2 Schichtanalyse 37

2. Chrom-Nickel-Legierungen 38

2.1 Badanalyse 39
2.1.1 Bestimmung des dreiwertigen Chroms 39
2.1.2 Bestimmung des sechswertigen Chroms 40
2.1.3 Bestimmung des Nickels 41
2.1.4 Bestimmung des Sulfats 42
2.1.5 Bestimmung der freien Borfluorwasserstoffsäure 44

2.2 Schichtanalyse 44

V. **Edelmetall-Legierungen** 46

1. Silber-Legierungen 46

1.1 Badanalyse 47
1.1.1 Bestimmung des Silbers 48
1.1.1.1 Titrimetrische Bestimmung des Silbers 48
1.1.1.2 Gravimetrische Bestimmung des Silbers 49
1.1.2 Bestimmung des Bleis 50
1.1.3 Bestimmung des Zinns 50
1.1.4 Bestimmung des Cadmiums 51
1.1.5 Bestimmung des Zinks 52
1.1.6 Bestimmung des Kupfers 52
1.1.7 Bestimmung des Antimons 53
1.2 Schichtanalyse 54

2. Goldlegierungen 55
2.1 Badanalyse 58
2.1.1 Gravimetrische Bestimmung des Goldes 59
2.1.2 Titrimetrische Bestimmung des Goldes 60
2.1.3 Bestimmung des Silbers 61
2.1.4 Bestimmung des Kupfers 62
2.1.5 Bestimmung des Nickels 63
2.1.6 Bestimmung des Cadmiums 63
2.1.7 Bestimmung des Indiums 64
2.2 Schichtanalyse 65

3. Legierungen der Platinmetalle 66
3.1 Badanalyse 68
3.1.1 Bestimmung des Platins 68
3.1.2 Bestimmung des Palladiums 69
3.1.3 Bestimmung des Iridiums 70
3.1.4 Bestimmung des Rhodiums 70
3.1.5 Bestimmung des Ruthenium 70
3.1.6 Bestimmung des Osmiums 71
3.1.7 Bestimmung des Nitrits 71
3.1.8 Bestimmung von Sulfamat und Sulfat 72
3.2 Schichtanalyse 73
3.2.1 Bestimmung von Palladium und Nickel 74

VI. Kobalt-Legierungen 76

1. Kobalt-Phosphor-Legierungen 76
1.1 Badanalyse 76
1.1.1 Analyse von Kobalt-Phosphor-Elektrolyten 78
1.1.1.1 Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit . . 78
1.1.1.2 Bestimmung des Kobalts 78
1.1.2 Analyse von Kobalt-Nickel-Phosphor-Elektrolyten . . . 79
1.1.2.1 Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit . . 79
1.1.2.2 Bestimmung des Kobalts 79
1.1.2.3 Bestimmung des Nickels 80
1.1.3 Analyse von Kobalt-Zink-Phosphor-Elektrolyten 81

1.1.3.1 Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit . . 81
1.1.3.2 Bestimmung des Kobalts 81
1.1.3.3 Bestimmung des Zinks 81

1.2 Schichtanalyse 82

2. Kobalt-Wolfram-Legierungen 83

2.1 Badanalyse 84
2.1.1 Bestimmung des Wolframs 85
2.1.2 Bestimmung des Kobalts 86

2.2 Schichtanalyse 87

VII. Kupfer-Legierungen 88

1. Kupfer-Nickel-Legierungen 88

1.1 Badanalyse 89
1.1.1 Elektrolytische Bestimmung des Kupfers 89
1.1.2 Titrimetrische Bestimmung des Kupfers 89
1.1.3 Gravimetrische Bestimmung des Nickels 90
1.1.4 Titrimetrische Bestimmung des Nickels 91
1.1.5 Bestimmung des Pyrophosphats 92

1.2 Schichtanalyse 93

2. Kupfer-Zink-Legierungen (Messing) 93

2.1 Badanalyse 95
2.1.1 Elektrolytische Bestimmung der Summe von Kupfer und Zink 95
2.1.2 Elektrolytische Bestimmung des Kupfers 96
2.1.3 Elektrolytische Bestimmung des Zinks 97
2.1.4 Titrimetrische Bestimmung von Kupfer und Zink 98
2.1.5 Titrimetrische Bestimmung des Kupfers 99
2.1.5.1 Jodometrische Bestimmung des Kupfers 99
2.1.5.2 Komplexometrische Bestimmung des Kupfers . . 100
2.1.6 Titrimetrische Bestimmung des Zinks 101
2.1.7 Bestimmung des Cyanids 102
2.1.8 Bestimmung des Carbonats 103
2.1.9 Bestimmung des Sulfits 104
2.1.10 Bestimmung des Hydroxids 105
2.1.11 Bestimmung des Ammoniums 105

2.2 Schichtanalyse 106

3. Kupfer-Zinn-Legierungen (Bronze) 107

3.1 Badanalyse 109
3.1.1 Analyse von cyanidischen Bronze-Elektrolyten 109
3.1.1.1 Bestimmung von Kupfer und Zinn 109
3.1.1.2 Gravimetrische Bestimmung des Zinns 110
3.1.1.3 Titrimetrische Bestimmung des Zinns 111
3.1.1.4 Elektrolytische Bestimmung des Kupfers 112
3.1.1.5 Titrimetrische Bestimmung des Kupfers 113
3.1.1.6 Bestimmung des Cyanids 114
3.1.1.7 Bestimmung des Hydroxids 114
3.1.1.8 Bestimmung des Carbonats 115
3.1.1.9 Bestimmung des Tartrats 116
3.1.2 Analyse von pyrophosphathaltigen Bronze-Elektrolyten . . 117

3.1.2.1 Bestimmung von Kupfer und Zinn 117
3.1.2.2 Bestimmung des Pyrophosphats 118
3.1.3 Analyse von Kupfer-Zinn-Zink-Elektrolyten 119
3.1.3.1 Bestimmung von Kupfer und Zinn 120
3.1.3.2 Bestimmung des Zinks 120
3.1.3.3 Bestimmung des Cyanids 121
3.1.3.4 Bestimmung des Hydroxids 121
3.1.3.5 Bestimmung des Carbonats 122
3.2 Schichtanalyse 122

VIII. Nickel-Legierungen 123

1. Nickel-Bor-Legierungen 123
1.1 Badanalyse 124
1.1.1 Titrimetrische Bestimmung des Nickels 124
1.1.2 Gravimetrische Bestimmung des Nickels 125
1.1.3 Bestimmung von Borhydrid bzw. Aminoboranen 125
1.2 Schichtanalyse 126
1.2.1 Bestimmung des Bors 127

2. Nickel-Eisen-Legierungen 128
2.1 Badanalyse 130
2.1.1 Analyse von Permalloy-Elektrolyten 131
2.1.1.1 Bestimmung des Nickels 131
2.1.1.2 Bestimmung des Eisens 132
2.1.2 Analyse von Invar-Elektrolyten 133
2.1.2.1 Bestimmung des Eisens 133
2.1.2.2 Bestimmung des Nickels 133
2.1.3 Analyse von Nickel-Eisen-Kobalt-Elektrolyten 134
2.1.3.1 Bestimmung des Eisens 134
2.1.3.2 Bestimmung des Nickels 135
2.1.3.3 Gravimetrische Bestimmung des Kobalts 135
2.1.3.4 Titrimetrische Bestimmung des Kobalts 136
2.1.3.5 Bestimmung der Summe von Kobalt und Nickel . 137
2.2 Schichtanalyse 138

3. Nickel-Kobalt-Legierungen 139
3.1 Badanalyse 140
3.1.1 Bestimmung des Nickels 141
3.1.2 Gravimetrische Bestimmung des Kobalts 142
3.1.3 Titrimetrische Bestimmung des Kobalts 143
3.1.4 Bestimmung der Summe von Nickel und Kobalt 144
3.1.5 Bestimmung der Borsäure 145
3.1.5.1 Bestimmung der Borsäure ohne Abtrennung von Nickel und Kobalt 145
3.1.5.2 Bestimmung der Borsäure nach Abtrennung von Nickel und Kobalt 146
3.1.6 Bestimmung des Chlorids 147
3.2 Schichtanalyse 148

4. Nickel-Phosphor-Legierungen 148

4.1 Badanalyse 150
4.1.1 Bestimmung des Nickels 151
4.1.2 Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit 152

4.2 Schichtanalyse 154
4.2.1 Bestimmung des Phosphors 154

5. Nickel-Zink-Legierungen 156

5.1 Badanalyse 156

5.2 Schichtanalyse 157

IX. Zinn-Legierungen 158

1. Zinn-Blei-Legierungen 158

1.1 Badanalyse 159
1.1.1 Bestimmung des zweiwertigen Zinns 159
1.1.2 Titrimetrische Bestimmung des Gesamtzinns 160
1.1.3 Gravimetrische Bestimmung des Gesamtzinns 161
1.1.4 Gravimetrische Bestimmung des Bleis 161
1.1.5 Elektrolytische Bestimmung des Bleis 162
1.1.6 Titrimetrische Bestimmung des Bleis 163
1.1.6.1 Jodometrische Bestimmung des Bleis 163
1.1.6.2 Komplexometrische Bestimmung des Bleis . . . 164
1.1.7 Bestimmung der freien Borfluorwasserstoffsäure 165

1.2 Schichtanalyse 166

2. Zinn-Nickel-Legierungen 168

2.1 Badanalyse 169
2.1.1 Bestimmung des Nickels 169
2.1.2 Bestimmung des zweiwertigen Zinns 169
2.1.3 Bestimmung des Gesamtzinns 170
2.1.4 Bestimmung des Fluorids 171
2.1.5 Bestimmung des Ammoniums 172

2.2 Schichtanalyse 173
2.2.1 Bestimmung des Zinns 173
2.2.2 Bestimmung des Nickels 174

3. Zinn-Zink-Legierungen 175

3.1 Badanalyse 175
3.1.1 Titrimetrische Bestimmung des Zinns 176
3.1.2 Gravimetrische Bestimmung des Zinns 176
3.1.3 Titrimetrische Bestimmung des Zinks 177
3.1.4 Elektrolytische Bestimmung des Zinks 178
3.1.5 Bestimmung des Cyanids 178
3.1.6 Bestimmung des Hydroxids 179
3.1.7 Bestimmung des Carbonats 180

3.2 Schichtanalyse 181

4. Zinn-Wismut-Legierungen 183

4.1 Badanalyse 183
4.1.1 Bestimmung des Wismuts 184

4.2 Schichtanalyse 184

X. **Organische Badzusätze** 186

1. **Organische Gruppenanalyse** 187

2. **Spezielle Verfahren** 189

2.1 Bestimmung des Acetats 189
2.2 Bestimmung des Citrats 191
2.3 Bestimmung des Oxalats 191
2.4 Bestimmung des Tartrats 192
2.5 Bestimmung des Formaldehyds 192
2.6 Bestimmung des Formiats 193
2.7 Bestimmung des Saccharins 194

XI. **Instrumentelle Analysenverfahren** 197

1. **Potentiometrie** 198

1.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip 198
1.2 Apparative Ausrüstung 200
1.3 Arbeitsweise 202
1.3.1 Potentiometrische Titration 202
1.3.2 pH-Messung 204
1.4 Spezielle Bestimmungen 206
1.4.1 Bestimmung des Chlorids 207
1.4.2 Bestimmung des Cyanids 207
1.4.3 Bestimmung des Antimons in Silber-Legierungsbädern . . 208
1.4.4 Bestimmung des Chroms in Chrom-Nickel-Legierungsbädern. 209
1.4.5 Bestimmung des Nickels in Gold-Nickel-Legierungsbädern . 209
1.4.6 Bestimmung von Gold und Kupfer in Gold-Kupfer-Legierungsbädern 210
1.4.7 Bestimmung des Kobalts in Kobalt-Legierungsbädern und -schichten 211
1.4.8 Bestimmung des Silbers in Silber-Legierungsbädern und -schichten 212
1.4.9 Bestimmung von Cadmium und Zink in Cadmium-Zink-Legierungsschichten 213
1.4.10 Bestimmung des Goldes in Gold-Legierungsschichten . . . 214
1.4.11 Bestimmung des Goldes in sauren Gold-Legierungsbädern . 215

2. **Polarographie** 217

2.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip 217
2.2 Apparative Ausrüstung 223
2.3 Arbeitsweise 224
2.4 Spezielle Bestimmungen 226
2.4.1 Bestimmung von Cadmium und Nickel in Gold- und Silber-Legierungsbädern 226
2.4.2 Bestimmung des Kobalts in Gold-Legierungsbädern . . . 227
2.4.3 Bestimmung von Spurengehalten an Blei und Nickel in Kupfer-Legierungsbädern 227
2.4.4 Bestimmung von Blei und Cadmium in Kupfer-Zink-(Messing-)-Bädern 228

2.4.5 Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in Zinn-Blei-Legierungsbädern 228
2.4.6 Bestimmung von Hypophosphit und Nickel in Nickel-Phosphor-Legierungsbädern 229
2.4.7 Bestimmung organischer Badzusätze 229
2.4.8 Bestimmung von Nickel und Eisen in Nickel-Eisen-Legierungsschichten 230
2.4.9 Bestimmung Blei in Zinn-Blei-Legierungsschichten 230
2.4.10 Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink in diversen Legierungsschichten 231
2.4.11 Bestimmung von Nickel und Kobalt in Nickel-Kobalt- und Nickel-Kobalt-Phosphor-Legierungsschichten 232
2.4.12 Bestimmung von Nickel und Kupfer in Kupfer-Nickel- und Nickel-Kupfer-Phosphor-Legierungsschichten 233

3. Fotometrie 234

3.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip 234

3.2 Apparative Ausrüstung 236

3.3 Arbeitsweise 239

3.4 Spezielle Bestimmungen 244
3.4.1 Bestimmung des Antimons in antimonhaltigen Gold- und Silberbädern 245
3.4.2 Bestimmung von Spuren Blei in Zinn-Nickel- und Zinn-Zink-Legierungsbädern und -schichten 246
3.4.3 Bestimmung des Chroms in Chrom-Eisen- und Chrom-Nickel-Legierungsbädern und -schichten 247
3.4.4 Bestimmung des Eisens in Eisen-Kobalt- und Eisen-Nickel-Legierungsschichten 248
3.4.5 Bestimmung von Spuren Eisen in Kupfer-Zink (Messing)-Bädern 250
3.4.6 Bestimmung des Kobalts in Gold-Kobalt-Legierungsbädern und -schichten 250
3.4.7 Bestimmung des Kobalts in Kobalt-Eisen- und Kobalt-Nickel-Legierungsschichten 252
3.4.8 Bestimmung von Kobalt und Nickel in Nickel-Kobalt-Legierungsbädern und -schichten 253
3.4.9 Bestimmung des Kupfers in Kupfer-Legierungsbädern und -schichten 254
3.4.10 Bestimmung von Spuren Kupfer in Legierungsbädern und -schichten 256
3.4.11 Bestimmung des Mangans in Mangan-Legierungsschichten . 257
3.4.12 Bestimmung des Molybdäns in Molybdän-Legierungsschichten 258
3.4.13 Bestimmung des Nickels in Gold-Nickel-Legierungsbädern . 259
3.4.14 Bestimmung des Nickels in Nickel-Eisen- und Nickel-Kobalt-Legierungsschichten 260
3.4.15 Bestimmung der Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure 261
3.4.16 Bestimmung des Thioharnstoffs 262
3.4.17 Bestimmung des Phosphors in stromlos abgeschiedenen Legierungsschichten 263

3.4.18 Bestimmung des Goldes in Gold-Legierungsbädern und -schichten . . . 264
3.4.19 Bestimmung des Wismuts in Zinn-Wismut-Legierungsschichten . . . 264

4. Emissionsspektralanalyse . . . 265

4.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip . . . 265

4.2 Apparative Ausrüstung . . . 266

4.3 Arbeitsweise . . . 269
4.3.1 Qualitative spektrochemische Analyse . . . 269
4.3.2 Halbquantitative spektrochemische Analyse . . . 272
4.3.2.1 Probenvorbereitung . . . 272
4.3.2.2 Aufnahmebedingungen und Auswertung . . . 273
4.3.2.3 Nachweisgrenze . . . 274
4.3.3 Quantitative spektrochemische Analyse . . . 276
4.3.3.1 Verfahrensprinzip . . . 276
4.3.3.2 Lösungsspektralanalyse . . . 277

4.4 Spezielle Bestimmungen . . . 279
4.4.1 Bestimmung des Eisens in Nickel-Eisen-Schichten (Permalloy) . . . 279
4.4.2 Bestimmung von Antimon und Eisen in antimonhaltigen Nickel-Eisen-Schichten . . . 280
4.4.3 Bestimmung von Tellur und Eisen in tellurhaltigen Nickel-Eisen-Schichten . . . 281
4.4.4 Bestimmung des Kobalts in Nickel-Kobalt-Schichten . . . 283
4.4.5 Bestimmung von Spurengehalten in Elektrolyten . . . 283
4.4.6 Bestimmung von Kobalt, Nickel, Indium und Silber in Gold-Legierungsbädern . . . 284
4.4.7 Bestimmung von Kobalt, Nickel und Phosphor in stromlos abgeschiedenen Kobalt-Nickel-Phosphor-Schichten . . . 284
4.4.8 Bestimmung von Kupfer und Cadmium in Gold-Kupfer-Cadmium-Schichten . . . 285
4.4.9 Bestimmung von Kupfer, Palladium und Arsen in arsenhaltigen Gold-Kupfer-Palladium-Schichten . . . 286

5. Atom-Absorptions- und Flammen-Emissions-Spektroskopie . . . 286

5.1 Atom-Absorptions-Spektroskopie . . . 287
5.1.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip . . . 287
5.1.2 Apparative Ausrüstung . . . 288
5.1.3 Arbeitsweise . . . 291

5.2 Flammen-Emissions-Spektroskopie . . . 294
5.2.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip . . . 294
5.2.2 Apparative Ausrüstung . . . 295
5.2.3 Arbeitsweise . . . 296

5.3 Spezielle Bestimmungen . . . 298
5.3.1 Analyse von Kupfer-Legierungsbädern und -schichten durch Atom-Absorptions-Spektroskopie . . . 298
5.3.2 Analyse von Nickel-Legierungsbädern und -schichten durch Atom-Absorptions-Spektroskopie . . . 299
5.3.3 Analyse von Gold-Legierungsschichten durch Atom-Absorptions-Spektroskopie . . . 299

5.3.4 Bestimmung des Chlorids durch Atom-Absorptions- oder Flammen-Emissions-Spektroskopie 299
5.3.5 Bestimmung des Sulfats durch Atom-Absorptions- oder Flammen-Emissions-Spektroskopie 300
5.3.6 Analyse von Silber-Kupfer-Legierungsschichten durch Flammen-Emissions-Spektroskopie 300

6. Spezielle Instrumentalmethoden zur Schichtuntersuchung 301

6.1 Elektronenmikroskopie 302

6.2 Röntgen- und Elekronenbeugung 305
6.2.1 Röntgenbeugung 306
6.2:2 Elektronenbeugung 307

6.3 Elektronen-Spektroskopie 308

6.4 Röntgenspektrometrie 310

6.5 Radiochemische Verfahren 314

6.6 Massenspektroskopie 318

7. Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie 320

XII. **Tabellenanhang** 325

XIII. **Literaturverzeichnis** 373

XIV. **Autorenverzeichnis** 399

XV. **Sachverzeichnis** 407