

GALVANISCHE ABSCHIEDUNG VON SILBER

GRUNDLAGEN, ELEKTROLYTE, SCHICHTEIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNGEN



Erarbeitet vom DGO-Fachausschuss Edelmetalle 2026
Überarbeitung der Erstfassung von 1998/1999

Inhalt

1. Das Edelmetall Silber	- 3 -
1.1. Die Entstehung der Edelmetalle	- 3 -
1.2. Geschichte der Verwendung von Silber	- 3 -
1.3. Eigenschaften des Silbers	- 4 -
1.4. Silber: Nachfrage und Verwendung	- 5 -
1.5. Anwendungen in Form von galvanisch abgeschiedenen Silberschichten	- 7 -
2. Grundlagen der galvanischen Abscheidung von Silber	- 7 -
2.1. Elektrolytische Abscheidung [10]	- 7 -
2.2. Vorversilberung	- 8 -
2.3. Versilberung	- 9 -
2.3.1. Elektrolyte zur Abscheidung von Silber	- 9 -
2.3.1.1. Elektrolyte für dekorative Anwendungen	- 10 -
2.3.1.2. Elektrolyte für technische Anwendungen	- 11 -
2.3.1.3. Außenstromlose Silberabscheidung	- 12 -
2.3.2. Galvanische Silberlegierungen	- 13 -
2.4. Silberdispersionsschichten	- 14 -
2.5. Passivierungen	- 14 -
2.5.1. Organische Passivierungen	- 14 -
2.5.2. Anorganische Passivierungen	- 15 -
2.6. Deckschichten	- 15 -
2.6.1. Organische Deckschichten	- 15 -
2.6.2. Metallische Deckschichten	- 15 -
2.7. Beschichtungstechniken	- 16 -
3. Funktionelle Eigenschaften von Silberschichten	- 16 -

Galvanische Abscheidung von Silber

1. Das Edelmetall Silber

1.1. Die Entstehung der Edelmetalle

Die Edelmetalle – speziell Gold oder Silber - sind uns allen ein Begriff. Wie sie jedoch entstanden sind, war lange Zeit unklar. Erst im 21. Jahrhundert zeigten theoretische Berechnungen und astrophysikalische Messungen, dass beim Verschmelzen kompakter Objekte – etwa Neutronensterne oder Schwarze Löcher, die beim Kollaps massereicher Sternkerne entstehen – schwere Elemente wie die Edelmetalle gebildet werden können. Neutronensterne oder Schwarze Löcher können sich in Doppelsystemen umkreisen, dabei Gravitationswellen abstrahlen, sich allmählich annähern und schließlich verschmelzen. In diesem Moment werden extrem aufgeheizte Materie und Strahlung ins All geschleudert.

2017 wurde erstmals die Verschmelzung von Neutronensternen über ihr Gravitationswellensignal nachgewiesen. Die anschließende optische Beobachtung sowie die Modellierung von Lichtkurve und Spektrum der sogenannten Kilonova belegten, dass solche Sternkollisionen der kosmische Ursprung schwerer Elemente wie Gold, Platin oder Silber sein können [1]. Mit dem ersten Nachweis sowohl der Gravitationswellen als auch der zugehörigen Strahlung eröffnen sich damit neue Möglichkeiten, die Entstehungsmodelle für Gold, Platin, Silber und andere schwere Elemente zu erweitern. Die ins Universum hinausgeschleuderten Edelmetalle gelangten durch Asteroideneinschläge auf die Erde. Vor 4,5 Milliarden Jahren bestand die junge Erde aus einer kalten Gesteinsmasse, in die Eisen und andere Metalle eingelagert waren. Als große Himmelskörper einschlugen, erhitze sich der Planet; das Eisen schmolz, trennte sich vom Gestein und bildete den Erdkern. Nach älterer Vorstellung lagerten sich dabei viele Edelmetalle im Kern ab. Dass sich einige der seltenen Edelmetalle dennoch in größeren, abbauwürdigen Mengen in der Erdkruste finden, passte jedoch nicht zu diesem Bild. Forschende gehen daher seit Längerem davon aus, dass Edelmetalle nach der Entstehung des Erdkerns durch Meteorite und Kometen in die Erdkruste gelangten [2]. Silber besitzt in der Erdkruste einen Anteil von 0,079 ppm und ist damit häufiger als Gold – etwa 20-mal –, jedoch rund 700-mal seltener als Kupfer. Neben gediegenem Silber, von dem bis 2023 über 6.000 Vorkommen dokumentiert sind, findet man Silber vor allem in sulfidischen Mineralien.

1.2. Geschichte der Verwendung von Silber

Silber kommt seit etwa 6.000 Jahren in der Kulturgeschichte der Menschheit eine große Bedeutung zu, sowohl in kultischer, medizinischer und technologischer Hinsicht. Als Nebenprodukt der Goldgewinnung war es vor allem in Ägypten bekannt. Nach Ägypten, in dem es selbst keine eigenen Silberlagerstätten gab, wurde das Silber bereits vor 5.500 Jahren importiert [3]. Im Grab des 1323 Jahre v. Chr. gestorbenen Tutenchamun wurde beispielsweise ein trompetenähnliches

Blechblasinstrument aus Silber gefunden. Über 5.000 Jahre alte sumerischen Königsgräber enthielten reiche Silberschätze wie Kannen, Amphoren und Schmuck. Die Silbergewinnung in Griechenland erfolgte insbesondere aus den ergiebigen Blei-Silbergruben von Laurion (Attika) und fand ihren Höhepunkt durch die Verwendung als Münzmetall, was damit ganz wesentlich die Machtentfaltung Athens beeinflusste. Bei den Römern, die das Silber durch die Griechen kennengelernt hatten, hatte der Silber-Denar des Römischen Reiches eine vergleichbare Bedeutung wie bei den Griechen [4]. Der umfangreiche Silberbergbau der Römer reichte bis in die Eifel. Im Mittelalter war Silber in seiner Bedeutung das dominierende Edelmetall in Europa. Der Silberbergbau entwickelte sich dabei an verschiedenen Stellen: in Böhmen, Schweden, dem Harz und im sächsischen Erzgebirge. Die Silbergewinnung in Indien, China und Japan reichte ebenfalls bis in das mediterrane Mittelalter zurück. Am Ende des Mittelalters waren viele der reinen Silbervorkommen, die in Europa, Indien, China und Japan abgebaut wurden, erschöpft. Nach der Entdeckung Amerikas wurde rasch der Silberreichtum Mexikos, Boliviens, Perus und Chiles entdeckt und genutzt. Um die Mitte des 16. Jahrhunderts stießen die Konquistadoren auf riesige Silberadern. Von den bis zu 220 Tonnen Silber im Jahr, das die Schiffe über den Atlantik brachten, stammte mehr als die Hälfte aus einem einzigen Berg, dem Cerro Rico, dem „reichen“ Berg, wie die Spanier ihn nannten, der 4.800 m hoch am Rande der Stadt Potosi im heutigen Bolivien liegt. Aufgrund der riesigen Mengen, die aus Südamerika importiert wurden, kam es zu einem Wertverlust des Silbers in Europa. Im 19. und 20. Jahrhundert büßte Silber seine Bedeutung als Zahlungsmittel ein, da zunehmend Gold als Währungsstandard verwendet wurde. Gleichzeitig erlebte das Silber als Material für Besteck und Geschirr eine Blütezeit, gefolgt von Anwendungen in der analogen Fotografie.

1.3. Eigenschaften des Silbers

Silber ist ein weißlich-glänzendes Metall mit einer Atommasse von 107,87. Es gehört mit der Ordnungszahl 47 zu den sogenannten Übergangsmetallen. Silber weist eine Dichte von $10,5 \text{ g/cm}^3$ auf, kristallisiert kubisch-raumzentriert, schmilzt bei 961°C und besitzt einen Siedepunkt von 2210°C . Silber weist von allen Metallen die höchste elektrische Leitfähigkeit ($62 \text{ m}/\Omega\text{mm}^2$), Wärmeleitfähigkeit (430 W/mK) und Lichtreflektion (bis 99,5 % des sichtbaren Lichts) auf. Metallurgisch hergestelltes Silber ist in seiner reinen Form mit einer Mohshärte von 2,7 (27 HV) sehr weich und lässt sich daher zu sehr feinen Drähten ausziehen und zu hauchdünnen Folien auswalzen [5].

Das Normalpotential des Edelmetalls Silber beträgt +0,79 V. Von nicht oxidierenden Säuren wird Silber nicht angegriffen, jedoch wird es von oxidierenden Säuren (Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure) gelöst. Gegen Laugen und Alkalihydroxidschmelzen ist Silber beständig. Cyanidische Lösungen greifen Silber in Gegenwart von Sauerstoff an. Gegenüber Schwefel und Schwefelver-

bindungen ist Silber wenig beständig. Die Silberoberfläche überzieht sich bei Einwirkung dieser Stoffe rasch mit einer schwarzbraunen Schicht von Silbersulfid. Bei Temperaturen über 180°C kann Sauerstoff (sehr) rasch durch Silber diffundieren. Daher oxidiert ein versilberter hoch legierter Stahl oder eine versilberte Nickeloberfläche bei höheren Temperaturen an der Grenzfläche zur Versilberung, was zur Blasenbildung und Abhebung der Silberschicht führt [6]. Silber besitzt daneben auch bakterizide Eigenschaften, weshalb es in medizinischen Produkten oder als Desinfektionsmittel Anwendung findet [4].

1.4. Silber: Nachfrage und Verwendung

Aufgrund seiner vielfältigen positiven Eigenschaften wie u.a. elektrische und thermische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Verarbeitbarkeit eignet sich Silber für zahlreiche Anwendungen. Nachstehend einige Beispiele:

- Barren oder Münzen (Wertanlage)
- Schmuck
- Tafelsilber
- Photovoltaik (Silberpaste)
- Elektrische Kontaktwerkstoffe
- Licht-, Wärmereflektoren
- Leitkleber
- Analoge Fotografie (Silbersalze)
- Lotlegierungen
- Medizinprodukte (Wundauflagen), u.a. AGXX-Technologie [7]
- Katalysatoren (Oxidation von Ethylen-Gas zu Ethylenoxid, Grundstoff für Polyesterfasern)
- Batterien (Silber/Zinkoxid-Knopfzellen)
- Musikinstrumente
- Spiegel, Reflektoren für LED-Lampen
- Gleitlager
- Transparente, reflektive Silberbeschichtungen auf Thermoglasscheiben
- Behälter / Auskleidung für Nahrungsmittelindustrie

Insgesamt ist der globale Silberbedarf nach einem Rekordjahr seit 2022 eher rückläufig (Abbildung 1) [8].

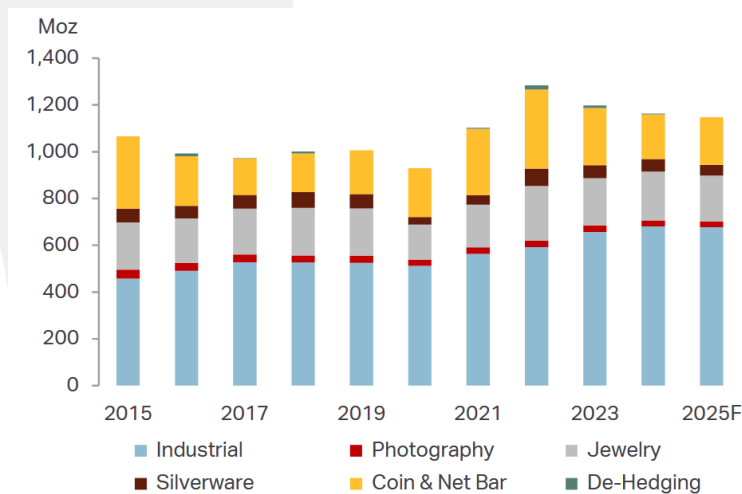


Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf des globalen Silberbedarfs, unterteilt in Sektoren [8]

Laut [8] sank 2024 die weltweite Silbernachfrage auf 36.200 Tonnen, was einen Rückgang von 3% gegenüber 2023 bedeutete. Ein Minus bei Investitionen, Silberwaren und Fotografie wurde teilweise kompensiert durch eine Rekordnachfrage der Industrie. Zu den Anwendungsgebieten für Silber im industriellen Sektor gehören beispielsweise Elektronik, regenerative Energien (Photovoltaik PV), Lotlegierungen, medizinische Anwendungen, u.v.m. Eine Aufschlüsselung der Industrienachfrage für 2023 ist in Abbildung 2 dargestellt:

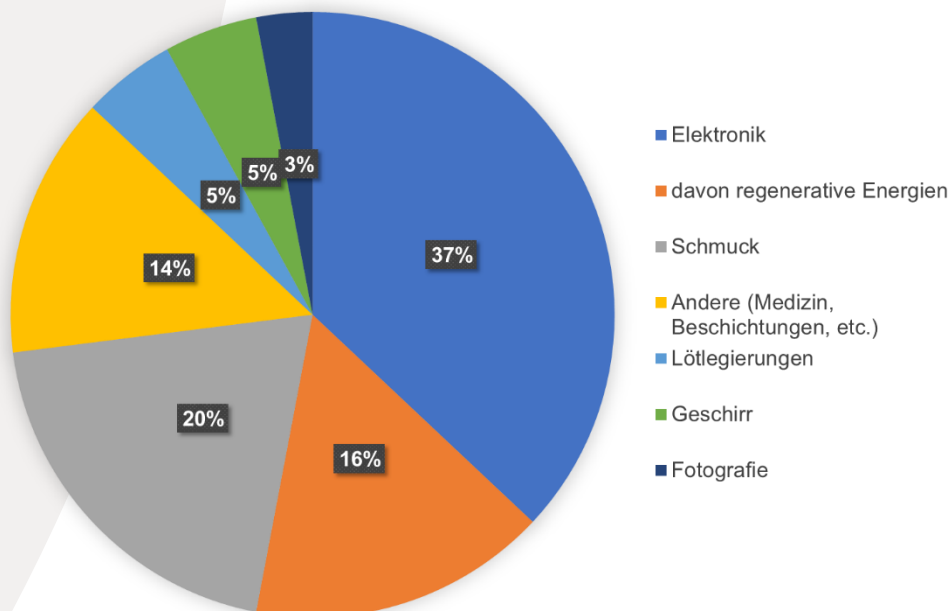


Abbildung 2: Silber-Industrienachfrage nach Sektoren [8]

Das größte Wachstum im Bereich der Industrie verzeichnete im vergangenen Jahrzehnt der Photovoltaik-Sektor, dessen Silberkonsum sich seit 2014 verdrei-

fachte und nun rund 16 % des gesamten Verbrauchs umfasst. Aufgrund des laufenden Ausbaus solarer Stromgewinnung werden weitere Bedarfssteigerungen erwartet [9].

Im Bereich der Netzinfrastruktur und Fahrzeugelektrifizierung sind ebenfalls Zugewinne zu verzeichnen. Anwendungen rund um künstliche Intelligenz (KI) befeuerten die Unterhaltungselektronik, weshalb auch für den Bereich Elektronik/Elektrotechnik 2024 erneut ein Rekordjahr darstellte. Der Bedarf an Hartlötlötungen stieg u. a. dank Anwendungen im Bereich Automobil und Luftfahrt.

1.5. Anwendungen in Form von galvanisch abgeschiedenen Silberschichten

Die Einsatzgebiete galvanisch abgeschiedener Silberschichten können sowohl im dekorativen als auch im technischen Bereich liegen. Beispiele für dekorative Anwendungen sind die Beschichtung von Schmuck- und Kunstgegenständen wie auch die Besteckversilberung. Im technischen Bereich spielen galvanisch abgeschiedene Silberschichten aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften ebenfalls eine wichtige Rolle, z.B. werden sie zur Verbesserung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, Erhöhung der Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit, oder zur Verbesserung des Kontakt- und Gleitverhaltens eingesetzt. Insbesondere in der Elektronik und Elektrotechnik finden sie breite Anwendung als Beschichtung für Steckverbinder, Kontakte, Relais und Schalter mit geringem Übergangswiderstand und hoher elektrischer Leitfähigkeit. Daneben existieren Anwendungen zur Verbesserung der Löt- und Bondbarkeit, als Beschichtung für HF-Bauteile. In der Energie- und Leistungselektronik werden silberplattierte Sammelschienen, Schaltgeräte und Hochstromkontakte eingesetzt; in der E-Mobilität reichen die Anwendungen von Inverter- und Batteriekontakten bis hin zu Ladesteckern. Weitere Beispiele sind mechanisch beanspruchte Steck- und Gleitkontakte. Bei den Silberschichten kann es sich dabei um Reinsilberschichten oder auch um Legierungs- bzw. Kompositschichten handeln (s. entsprechende Kapitel).

Die Silber- und Silberlegierungsschichten werden meist auf Substraten wie Kupfer, Messing oder Aluminium aufgebracht, mit Nickel oder Palladium-Nickel-Zwischenschichten als Diffusionssperre oder Haftvermittler.

Die Schichtdicken der Silberschichten reichen dabei vom sehr dünnen „Flash“ unter 0,5 µm für Lötbarkeit bis zu mehreren Mikrometern für Hochstrom- und Verschleißanwendungen.

2. Grundlagen der galvanischen Abscheidung von Silber

2.1. Elektrolytische Abscheidung [10]

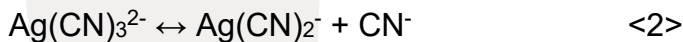
Silber gehört zu den ersten Metallen, die elektrolytisch in größerem Umfang abgeschieden wurden. Die elektrolytische Silberabscheidung aus einer cyanidischen Lösung wurde von John Wright, einem Arzt in Birmingham entdeckt. Der

Prozess wurde von den Vettern Elkington gekauft und bereits 1840 patentiert (British Patent 8447) [11]. Cyanid ist auch heute noch ein wesentlicher Bestandteil der meisten handelsüblichen Silberbäder.

In cyanidischer Lösung liegt Silber als Dicyanoargentat $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ vor. Bei hohen Cyanidkonzentrationen ist daneben auch noch Tricyanoargentat $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, vorhanden. Nach Untersuchungen von Vielstich und Gerischer [10] erfolgt die Abscheidung über das Dicyanoargentat:



Bei hohen Cyanidkonzentrationen ist der Abscheidungsreaktion ein Dissoziationsgleichgewicht vorgelagert:



Die Komplexbildungskonstante des Dicyanoargentatkomplexes beträgt 10^{21} . Sie ist damit wesentlich kleiner als die des entsprechenden Goldkomplexes (10^{38}). Das bedeutet, Silber ist in cyanidischer Lösung edler als Gold und damit das edelste Metall überhaupt. Die Silberabscheidung nach Gleichung <1> erfolgt mit hoher Polarisierung; diese nimmt mit steigender Cyanidkonzentration noch zu. Das wirkt sich günstig auf die Makrostreuung aus.

2.2. Vorversilberung

Nach den üblichen Entfettungs- und Beizverfahren in Abhängigkeit vom Beschichtungswerkstoff muss bei Verwendung von cyanidischen Elektrolyten zur Erzielung einer haftfesten Silberschicht eine Vorversilberung oder die Abscheidung einer anderen geeigneten dünnen Zwischenschicht wie Kupfer oder Nickel erfolgen. Der Grund dafür ist, dass in cyanidischer Lösung Silber das edelste Metall ist, d.h. es hat ein besonders großes Bestreben, sich in Gegenwart eines unedleren Metalls aus seiner Lösung abzuscheiden. Diese unkontrollierte Abscheidung erfolgt meist durch Ladungsaustausch (Zementation). Solche Schichten sind nicht haftfest, platzen ab und bilden Blasen. In Anbetracht der hohen Metallgehalte an Silber im Silberelektrolyten ist diese Neigung auch dann vorhanden, wenn die Ware unter Strom in das Bad eingebracht wird. Es ist deshalb notwendig, eine haftfeste Zwischenschicht abzuscheiden, auf die dann aufgebaut wird. Die Vorversilberung beruht darauf, dass elektrolytisch ein dünner, etwa 0,05-0,3 μm starker Silberüberzug unter hoher kathodischer Polarisierung erzeugt wird. Hierzu wird ein Silberelektrolyt verwendet, der einen sehr niedrigen Silbergehalt aufweist und gleichzeitig einen sehr hohen Cyanidgehalt. Damit wird die Neigung des Silbers zum Ladungsaustausch unterdrückt. Sehr wichtig ist die kontrollierte Einhaltung der Badzusammensetzung des Vorsilberbades:

- Silber: 1-3 g/l (Soll: 2 g/l) als $\text{KAg}(\text{CN})_2$
- Cyanid: 100-120 g/l als KCN
- Anoden: nichtrostender Stahl
- Kathodische Stromdichte: mindestens 2,5 A/dm^2
- Temperatur: Raumtemperatur
- Hydrodynamik: gute Badbewegung erforderlich

Die Dauer der Vorversilberung beträgt je nach Bedingungen 5 - 30 Sekunden und muss für den jeweiligen Anwendungsfall ermittelt werden. Die vorversilberte Ware muss danach ohne Zwischenspülung sofort in das Silberbad unter Strom eingebracht und versilbert werden. Anstelle der Vorversilberung kann auch eine Vorvergoldung angewendet werden (0,05-0,2 μm), welche im Gegensatz zur Vorversilberung auch getrocknet und kurzzeitig gelagert werden kann.

Auf Silber, Gold und Palladium ist keine Vorversilberung erforderlich.

Bei Versilberung in cyanidfreien Elektrolyten ist in der Regel ebenfalls keine Vorversilberung erforderlich. Details sind den jeweiligen Datenblättern der Elektrolythersteller zu entnehmen.

2.3. Versilberung

Die zu versilbernden Gegenstände werden stets im frisch aktivierten Zustand in den Silberelektrolyten eingebracht. Vorvergoldete zwischengelagerte Teile müssen dekapiert werden. Danach wird nach den Verfahrensvorschriften der Badhersteller und den anlagenspezifischen Vorgaben versilbert. Nach der Versilberung schließt sich ein Standspülbad an, das permanent auf Silbergehalte unter 1 g/l gehalten werden sollte, um in den nachfolgenden Fließspülen keine Silberverluste zuzulassen. Nach der Spülung schließt sich die teilweise recht komplizierte fleckenfreie Trocknung an. Meistens werden die Gegenstände in einem deionisierten Heißwasserbad vorerhitzt und anschließend mit sauberer Heißluft getrocknet. Bei der Matt- bzw. Halbglanzversilberung von Schüttgut genügt oft auch eine Trocknungszentrifuge.

2.3.1. Elektrolyte zur Abscheidung von Silber

Elektrolyte zur Abscheidung von Silber werden in ihrer Zusammensetzung wesentlich vom Verwendungszweck der herzustellenden galvanischen Silberschicht bestimmt. So unterscheidet man meist dekorative und technische Silberelektrolyte.

Der Grundtyp der zur Versilberung eingesetzten Elektrolyte ist ein cyanischer Elektrolyt, der auf der Verwendung von Alkalicyaniden, vorwiegend Kaliumsilbercyanid $\text{KAg}(\text{CN})_2$ basiert. Als Anoden werden lösliche Silberanoden mit einer Reinheit von > 99,9% eingesetzt, in gewalzter oder gegossener Form bzw. als Granalien. Cyanidbasierte Elektrolytrezepturen sind sowohl für dekorative als auch für technische Anwendungen erhältlich.

Aufgrund toxikologischer wie ökologischer Bedenken gibt es jedoch bereits seit geraumer Zeit Bestrebungen, die etablierten cyanidischen Elektrolyte durch cyanidfreie Varianten zu ersetzen. Dazu wurden in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt auf der Basis einfach zugänglicher, löslicher Silberverbindungen (z.B. Silbernitrat, Silbermethansulfonat, Silbersulfamat, Silberfluorborat und Silberpyrophosphat) in Kombination mit geeigneten Komplexbildnern (z.B. Iodid, Thiosulfat, Succinimid, Eiweißaminosäuren und Hydantoine)

[12]. Von den verschiedenen cyanidfreien Formulierungen haben Thiosulfat- und Succinimid-Bäder inzwischen eine gewisse industrielle Akzeptanz erreicht. Hinsichtlich pH-Stabilität, Helligkeit der Schichten und Anlaufbeständigkeit haben Silberkomplexe mit Hydantoinen vielversprechende Ergebnisse gezeigt. Aktuell sind bereits eine Vielzahl von kommerziellen cyanidfreien Glanz- und Halbglanz-Elektrolyten auf dem Markt erhältlich.

2.3.1.1. Elektrolyte für dekorative Anwendungen

Die abgeschiedene Silberschicht muss dekorativen Anforderungen genügen, was bedeutet, dass sie neben den üblichen geforderten Eigenschaften hochglänzend sein muss. Die zur Anwendung kommenden Elektrolyte enthalten in der Regel:

- Kaliumsilbercyanid $\text{KAg}(\text{CN})_2$
- Kaliumcyanid (freies Cyanid) KCN
- Kaliumkarbonat K_2CO_3 ;
- Kaliumhydroxid KOH
- Glanzzusätze
- Härtezusätze

Das freie Cyanid beeinflusst die Makrostreuung und wirkt als Leitsalz im Elektrolyten. Das günstigste Verhältnis von freiem zu gebundenem Cyanid beträgt 2:1 bis 1,5:1, ist aber bei Glanzbädern auch höher. Üblich sind 30 bis 150 g/l freies Kaliumcyanid. Kaliumkarbonat verbessert die Leitfähigkeit und die Streufähigkeit des Elektrolyten. Der Mindestgehalt im Elektrolyten soll bei 30 g/l liegen. Erreicht der Karbonatgehalt 100 bis 150 g/l, muss der Elektrolyt neu angesetzt oder die Karbonatkonzentration durch einen Teilneuanatz verdünnt werden, da sonst der Elektrolyt nicht mehr arbeitsfähig ist. Bei Elektrolyten auf der Basis von Natriumcyanid kann der Karbonatgehalt durch Ausfrieren reduziert werden. Das Ansteigen des Karbonatgehaltes wird durch die Zersetzung des Cyanides durch das Kohlendioxid in der Luft bewirkt.



Die nach Gleichung <3> entstehende Blausäure HCN entweicht aus dem Bad. Dadurch nimmt die Cyanidkonzentration des Silberbades langsam ab, während der Karbonatgehalt ansteigt. Durch Zugabe von Kaliumhydroxid KOH (Gleichung <4>) wird erreicht, dass das CO_2 weniger Cyanid zerstört und das Bad damit stabilisiert wird. Durch die Umsetzung von CO_2 mit CN^- und OH^- reichert sich das Bad dadurch allmählich mit Kaliumkarbonat an.

Als Glanz- und Härtezusätze finden vorwiegend Verwendung:

- Schwefelkohlenstoffderivate
- Anorganische Schwefelverbindungen, z.B. Natriumthiosulfat
- Organische Schwefelverbindungen, z. B. Sulfonverbindungen, Xanthogonate
- Selen- und Tellurverbindungen, z.B. Selendioxid

- Metalle der 4. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems, z. B. Antimon, Bismut, Zinn, Arsen und Nickel

2.3.1.2. Elektrolyte für technische Anwendungen

Technische Silberbäder unterscheiden sich von den für dekorative Anwendungen konzipierten Bädern dadurch, dass sie mit eher geringen Mengen an Badzusätzen wie Kornverfeinerern, Glanzbildnern, Härtebildnern und Netzmitteln arbeiten. Angestrebt werden halbgänzende oder matte Schichten mit einem hohen Silbergehalt (üblicherweise 99,5-99,9% Silber) bzw. sehr geringen Mengen an mitabgeschiedenen Badbestandteilen. Für Bondzwecke müssen Silberschichten seidmatt sein. Neben Bädern für Gestell- und Trommelgalvanisierung gibt es in dieser Gruppe auch Elektrolyte für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung mit Silbergehalten bis 120 g/l. Tabelle 1-Tabelle 4 enthalten einige Beispiele der Zusammensetzung technischer bzw. dekorativer cyanidhaltiger bzw. cyanidfreier Versilberungselektrolyte.

Tabelle 1: Cyanidische Versilberungselektrolyte

Bestandteil	KCN-Elektrolyt	NaCN-Elektrolyt	Gemischter Elektrolyt	Hochleistungselektrolyte, Hochglanzüberzüge	Hochleistungselektrolyte, Überzüge für Lagerschalen
	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
Silber (als Ag Metall)	25-33	25-33	16-18	30-45	35-100
Freies Kaliumcyanid	KCN			85-115	45-150
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃			20-90	15-75
Kaliumnitrat	KNO ₃		115-150	100 (optimal)	
Freies Natriumcyanid	NaCN	30-38	15-22		
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	38-45	22 max		
Kaliumhydroxid	KOH				4-30

Tabelle 2: Hartglanzsilberbäder, cyanidisch dekorativ

Badtyp	1	2
Bäder	Hartsilber	
Silberverbindung	KAg(CN) ₂	KAg(CN) ₂
Ag-Gehalt, g/l	40	20-45
Badtemperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur
pH-Wert	>12,0	13,0
Abscheidungsgeschwindigkeit µm/min	0,32-1,25	0,6-1,8
Stromdichte, A/dm ²	0,5-2	1,0-3
Badzusätze	Sb, Eiweißhydrolyseprodukt	Organische Glanzbildner
Leitsalz	KCN K ₂ CO ₃	KCN K ₂ CO ₃
Schichten % Ag	98	99,99
Legierungsbestandteil	Sb	-
Härte, HV 25	160	120 *)
Farbe	Weiss	Weiss
Glanzgrad	glänzend	glänzend
Anwendung	dekorativ für Bestecke	dekorativ für Hohlware

Bemerkungen	lösliche Ag-Anoden	lösliche Ag-Anoden	lösliche Ag-Anoden
*) keine bleibende Härte; nimmt auf bis zu 80 HV ab.			
Tabelle 3: Halbglanzsilberbäder, cyanidisch, technisch			
Badtyp	1	2	3
Silberverbindung	KAg(CN) ₂	KAg(CN) ₂	KAg(CN) ₂
Ag-Gehalt, g/l	30	100	120
Badtemperatur	Raumtemperatur	40-60	65-75
pH-Wert	12,5	12,5	8,3
Abscheidungsge- schwindigkeit µm/min	0,3-1,0	5-90*)	20-60
Stromdichte, A/dm ²	0,5-1,5	10-150*)	30-100*)
Badzusätze	Se, Eiweiß- hydrolyseprodukt	Se, Eiweiß- hydrolyseprodukt	
Leitsalz	KCN K ₂ CO ₃	KCN K ₂ CO ₃	Ohne freies KCN K ₂ CO ₃
Schichten % Ag	99,9	99,9	99,9
Härte, HV 25	110	110	100
Farbe	Weiß	Weiß	Weiß
Glanzgrad	hochglänzend bis glänzend	halbglänzend	halbglänzend
Anwendung	technisch	technisch Elektrotechnik	technisch Elektrotechnik
Bemerkungen	Gestell und Trommel lösliche Ag-Anoden	für Bandanlagen (Hochge- schwindigkeitsprozess) lös- liche Ag-Anoden	für Bandanlagen (Hochge- schwindigkeitsprozess) un- lösliche Anoden (Pt/Ti)

*) Abhängig von der Anlage

Tabelle 4: Cyanidfreie Silberbäder

Badtyp	1	2
Bäder		
Silberverbindung	Ag-Thiosulfat	Ag-Succinimid
Ag-Gehalt, g/l	30	5-100
Badtemperatur	15-30	20-40
pH-Wert	9-10	7,5-14
Abscheidungsgeschwindigkeit µm/min	0,3-1,0*)	-
Stromdichte, A/dm ²	0,5-1,5 (G) 0,2-1,8 (T)	0,1-3,0
Badzusätze		KNO ₃ KNO ₃ Alkanolamine
Leitsalz	Na ₂ S ₂ O ₃ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	Succinimid
Schichten Härte, HV 10	150**)	-
Farbe	Weiß	
Glanzgrad	glänzend	glänzend
Anwendung	dekorativ	dekorativ
Bemerkungen	Gestell und Trommel	

*) Bei hoher Bad- und Warenbewegung G=Gestell T=Trommel **) Härte stabil bis 180°C

2.3.1.3. Außenstromlose Silberabscheidung

Hierbei wird Silber ohne äußere Stromquelle auf einem unedleren Metall abgeschieden. Man unterscheidet Verfahren des Ladungsaustausches und das Reduktionsverfahren. Beim Ladungsaustausch muss nach der Spannungsreihe der Metalle das zu beschichtende Metall ein unedleres Potential aufweisen, als das in Ionenform in einer Lösung vorliegende abzuscheidende Silber. Bei diesem Verfahren ist die Schichtdicke auf ca. 0,2 µm begrenzt. Wenn der zu beschichtende Gegenstand vollständig mit Silber überzogen ist, hört die Abscheidung auf. Problematisch ist hier die Erreichung einer haftfesten Silberschicht, weshalb das Tauchverfahren kaum Anwendung findet.

Bei der reduktiven Silberabscheidung werden die zur Reduktion erforderlichen Elektronen durch Reaktion eines Reduktionsmittels geliefert [14]. Es müssen jedoch die gleichen elektrochemischen Voraussetzungen erfüllt sein wie beim Ladungsaustausch. Das Potential des Reduktionsmittels muss negativer sein, als das des Silbers. Die reduktive Silberabscheidung ermöglicht die Herstellung dickerer Schichten, da die Reduktionsmittelzugabe gesteuert werden kann.

Für den technischen Einsatz wichtige Kenngrößen eines reduktiven außenstromlosen Silberbades sind die erzielbare Schichtdicke, die Anzahl der möglichen Metalldurchsätze und die Stabilität des Bades. Je stabiler ein solches Bad ist und je mehr Beschichtungszyklen es gestattet, umso geringer sind seine Betriebskosten. Außenstromlose Edelmetallbäder neigen wegen der hohen Abscheidungs-potentiale dazu, sich durch spontane Zementation des Metallinhaltes zu zersetzen, weshalb die Auswahl geeigneter Stabilisatoren, welche die Abscheidung steuern, große Bedeutung hat. Geeignete Elektrolyte werden z.B. in [12] und [16] beschrieben mit folgender Zusammensetzung:

- $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 1980 mg/l
- KCN 1400 mg/l
- KOH, 0,5 mol 80 mg/l

in gepufferter Lösung. Als Reduktionsmittel dient Dimethylaminoboran mit einer Konzentration von 30 g/l in alkalischer Lösung. Je nach Anwendungsfall werden verschiedene Stabilisatoren verwendet. Die Arbeitstemperatur beträgt 55 bis 60°C. Die Betriebsdauer eines solchen Bades wird durch den ansteigenden Cyanidgehalt in der Lösung, hervorgerufen durch den steigenden Silberdurchsatz, begrenzt. Es kommt schließlich dazu, dass keine Abscheidung mehr möglich ist, weil der hohe Cyanidgehalt zur Rücklösung von Silber führt. Die Anwendung solcher Bäder ist auf Einsatzgebiete wie Kunststoffbeschichtung oder Innenbeschichtung von Hohlteilen beschränkt.

2.3.2. Galvanische Silberlegierungen

Die Abscheidung von Silberlegierungen ist intensiv untersucht worden. Silber kann mit vielen Metallen elektrolytisch unter Legierungsbildung abgeschieden werden. Untersucht wurde die Legierungsabscheidung mit Kupfer, Gold, Palladium, Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Indium, Antimon, Bismut, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium und Germanium [12][17].

Mit zunehmend steigenden Anforderungen im Automobil und in elektronischen Schaltungen haben einige Silberlegierungselektrolyte den Weg in die Serie gefunden.

Im System Silber-Antimon Ag-Sb, auch als Hartsilber bekannt, existiert eine Vielzahl an kommerziellen Elektrolyten mit einer hohen Bandbreite an erzielbaren Schichteigenschaften. Je nach Sb-Verteilung, Korngröße mitabgeschiedener Organik ergeben sich Unterschiede hinsichtlich Schichthärte, Temperaturstabilität, Reibkoeffizient oder Kontaktwiderstand. Die Schichten können Härten bis 180 HV und eine Temperaturstabilität zwischen 130-180°C aufweisen [18].

Neben Antimon als Härtebildner wurde auch die Eignung von Bismut untersucht. In [19] wird die Herstellung von Ag-Bi-Schichten beschrieben, die je nach Bismutgehalt Härtewerte bis > 250 HV aufwiesen, auch nach 500 Stunden Auslagerung bei 150°C .

Durch Zulegieren von Palladium im Bereich von 1-4 Gew.% Pd werden ebenfalls sehr feinkristalline, verschleißbeständige und harte Schichten erhalten, die bis zu etwa 200°C langzeitstabil sind [20].

2.4. Silberdispersionsschichten

Eine Alternative zur Mitabscheidung von Legierungselementen stellt die Herstellung von Kompositsschichten dar, wie beispielsweise Silber-Graphit. Durch den Einbau mikroskaliger Graphitpartikel in eine Silbermatrix werden selbstschmierende Schichten erhalten, die eine hervorragende Verschleißbeständigkeit aufweisen und im Vergleich zu Reinsilberschichten nicht zum Kaltverschweißen neigen [21] [22]. Die Prozessführung bei der Abscheidung von Dispersionsschichten ist etwas anspruchsvoller gegenüber der herkömmlichen galvanischen Abscheidung. So müssen die Partikel durch geeignete Rührung oder Umpumpen kontinuierlich in Schwebelage gehalten werden. Für eine gute Benetzbarkeit der Dispersoide ist die Wahl eines geeigneten Tensids essentiell. Die Basis der Elektrolyte ist meist cyanidisch, kann aber auch cyanidfrei sein. Es wurden auch bereits Kombinationen aus Hartsilber und Graphit untersucht, mit vielversprechenden Ergebnissen hinsichtlich Härte und Verschleißbeständigkeit bei akzeptablen Kontaktwiderständen [23]. [24] beschreibt neben reinem Silber-Graphit auch eine Schichtfolge aus Hartsilber und Silber-Graphit. Neben Graphit wurde auch die Einlagerung weiterer Partikel wie Molybdändisulfid oder Wolframdisulfid untersucht [22]. Die Einsatzgebiete dieser neuen Schichtsysteme sind überwiegend in E-Mobility-Anwendungen wie Ladesteckverbindern oder im Bereich von lösbaren Schraubverbindungen zu finden [25]. Von Silber-Graphit sind mittlerweile mehrere kommerzielle Verfahren am Markt erhältlich, z.B. Arguna® C-100 von Umico Galvanotechnik oder SLOTOSIL® SG1910 von Schlötter.

2.5. Passivierungen

2.5.1. Organische Passivierungen

Für technische Anwendungen werden im einfachsten Fall Fette, Öle und Wachse aufgetragen. Eine weitere Substanzklasse stellen Thiolverbindungen $\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$ dar, welche mit Silberoberflächen wechselwirken und einen monomolekularen Schutzfilm (sogenannte self-assembled monolayers SAMs) ausbilden [26][27]. Bei derart geschützten Oberflächen wird ein Anlaufen selbst in stark schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre für einen Zeitraum von maximal etwa 6 Monaten verhindert. Gleichzeitig wird durch die Passivierung der Silberoberflächen mit Thiol das Verschleißverhalten verbessert sowie die Neigung zum Kaltverschweißen unterdrückt. Gleichzeitig werden die Lötbarkeit der Schichten nicht

beeinträchtigt und die Kontaktwiderstände nicht erhöht. Thiofilme heilen bei mechanischen Verletzungen selbst aus und verharzen nicht. Thiole werden in Form wässriger Lösungen oder Emulsionen im Tauchverfahren oder mit Stromunterstützung eingesetzt [28].

2.5.2. Anorganische Passivierungen

In der Vergangenheit wurden Passivierungen auf Basis von sechswertigem Chrom eingesetzt, die jedoch aufgrund von Umweltvorschriften wie ROHS und REACH weitestgehend vom Markt verschwunden sind. Die Ausnahmen beziehen sich überwiegend auf Luft- und Raumfahrt und Medizinprodukte. Als Ersatz wurden Passivierungen auf Basis von dreiwertigen Chromverbindungen entwickelt, welche vergleichbare Schutzeigenschaften bieten und umweltfreundlicher sind [29]. Im Vergleich zu den Thiopassivierungen sind sie jedoch meist nicht lötlbar und weisen höhere Kontaktwiderstandswerte und Steck- und Ziehkräfte auf.

2.6. Deckschichten

2.6.1. Organische Deckschichten

Im dekorativen Bereich hat sich das Aufbringen von transparenten Lacken wie beispielsweise Zaponlack, elektrophoretisch abgeschiedene Lacke oder 2K-Lacke bewährt. Letztere können für viele Anwendungen eingesetzt werden. Sie werden nach dem Auftragen bei Temperaturen zwischen 60 – 80 °C getrocknet und vernetzen innerhalb weniger Tage vollständig aus, wodurch sie ihre endgültigen Eigenschaften (z. B. Härte, UV-Beständigkeit) erreichen. Während Zaponlacke auf organischen Lösemitteln basieren, sind 2K-Lacke inzwischen in sehr guter Qualität auf Wasserbasis erhältlich.

2.6.2. Metallische Deckschichten

Durch galvanische Abscheidung der Edelmetalle Rhodium, Ruthenium, Gold oder Palladium kann das Anlaufen von Silberschichten über eine sehr lange Lagerzeit verhindert werden. Für Rhodium spricht, dass es der Farbe des Silbers am nächsten kommt, jedoch wird aus preislichen Gründen nach Alternativen gesucht. Die Anwendung erfolgt überwiegend im technischen, aber auch im dekorativen Bereich. Die Schichtdicken schwanken je nach Anwendungsfall zwischen 0,1 und 3 µm. Metallische Passivierungen mit Zinn oder Indium werden in mechanischen Kontaktbauelementen eingesetzt, wenn eine Passivierung mit Edelmetallen und eine organische Passivierung nicht möglich ist [30]. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn gelötet oder geschweißt wird. Entsprechende Prozesslösungen sind am Markt erhältlich.

2.7. Beschichtungstechniken

Silber wird mit allen bekannten Beschichtungsverfahren abgeschieden. Die größte Rolle spielen nach dem Silberverbrauch die Gestellbeschichtung und die Abscheidung auf Massenware in Trommeln. Daneben wird die Hochgeschwindigkeitsabscheidung Reel-2-Reel auf Drähten und Bändern angewendet. Für spezielle Anforderungen wird Silber auch ohne äußere Stromquelle reduktiv abgeschieden. In diesem Beitrag können nur einige spezielle Anwendungen näher betrachtet werden.

3. Funktionelle Eigenschaften von Silberschichten

Die funktionellen Eigenschaften von Silberschichten sind umfangreich. Je nachdem, ob eine technische Anwendung oder der dekorative Einsatz vorgesehen sind, erhalten einzelne Eigenschaften besondere Bedeutung (Tabelle 5).

Tabelle 5: Wichtigkeit verschiedener Eigenschaften von Silber

<i>Eigenschaft</i>	<i>Technische Anwendung</i>	<i>Dekorativer Einsatz</i>
Glanz	+	++
Farbe	+	++
Anlaufbeständigkeit	++	++
Elektrische Leitfähigkeit	++	o
Wärmeleitfähigkeit	+	o
Härte	++	+
Kontaktübergangswiderstand	++	-
Reinheit des Ag	+	o
Reflexion	o	o
Keimtötende Wirkung	o	+
Reibkoeffizient	++	o
Löt- und Schweißbarkeit	++	+

Zeichenerklärung

- ++ sehr wichtig für alle Anwendungsfälle
- + Wichtig für die meisten Anwendungsfälle
- o weniger wichtig für Einzelfälle
- ohne Bedeutung

Literatur:

Die Darstellung stellt eine Überarbeitung der ursprünglichen Fassung von 1998/1999 dar. In dieser wurden neben den zitierten Quellen aufgrund der identischen Autorenschaft auch Passagen aus dem Edelmetalltaschenbuch (hier Literaturstelle 4) übernommen.

- [1] Max Planck-Institut für Astrophysik: Forschungsbericht 2017
- [2] Willbold, M., Elliott, T. & Moorbath, S.: The tungsten isotopic composition of the Earth's mantle before the terminal bombardment. *Nature* 477, 195-198 (2011) <https://doi.org/10.1038/nature10399>
- [3] Ludwig, G; Wermusch, G.: Silber. Aus der Geschichte eines Edelmetalls, Berlin, 1988
- [4] Edelmetalltaschenbuch, Degussa AG, Frankfurt, Hüthig-Verlag, 1995
- [5] Kaiser, H.: Edelmetallschichten, Leuze-Verlag, 2002

- [6] Simon, H., Thoma, M.: Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe, (1985) Carl Hanser Verlag
- [7] Chemanager 12 (2021), innovation pitch, S.11 (abgerufen am 22.10.2025: file:///C:/Users/heidi.willing/Downloads/11_chemanager.pdf.pdf)
- [8] https://silverinstitute.org/wp-content/uploads/2025/04/World_Silver_Survey-2025.pdf
- [9] https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DERA/DE/Downloads/DERA%202024_cdm_04_Silber.pdf?_blob=publicationFile&v=2
- [10] Vielstich, W.; Gerischer, H.: Z. Phys. Chem. 4 (1955), 10
- [11] Schlesinger/Paunovic: Modern Electroplating, Fifth Edition, S. 138
- [12] Sharma, A.K.: Electrolytic and electroless deposition of silver, Jahrbuch Oberflächentechnik 2024, Leuze Verlag, S. 7-37
- [13] <https://mds.umicore.com/de/electroplating/produkte/produktfinder/arguna-3230-cyanide-free-fine-silver-electrolyte>
- [14] Foyet, A.: Highly Wear Resistant Silver Finish from an Acidic Electrolyte; ZVO-Oberflächentage 2023, Berlin
- [15] Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 4. Auflage, 1984, S. 309
- [16] Bogenschütz, A. F., et al.: Galvanotechnik 82 (1991), S. 448-453, S. 808-814
- [17] Pushpavanam, M. u. Shenoi, B. A.: Electropl. and Metal Finish. 29 (1976), Nr.6, S.6
- [18] Oberst, M.; Buresch, I., et.al.: Anwenderkongress Steckverbinder 2022, Elektronikpraxis, S.166-176
- [19] DE 10 2020 133 188: Silber-Bismut-Elektrolyt zur Abscheidung von Hartsilberschichten (Umicore Galvanotechnik)
- [20] Berger, Talgner, Ziebart: Silber-Palladium-Schichten als Kontaktoberflächen für elektrische Anwendungen, Jahrbuch Oberflächentechnik Band 75, 2019, Leuze-Verlag
- [21] Michelsen-Mohammadein, U.: 17. Ulmer Gespräch, 4. -5. Mai 1995, Ber.-Bd. S. 112 (Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1995)
- [22] Egetenmeyer, A.-K., Kiesl, C., Kappl, H., Willing, H.: Galvanotechnik, 12 (2022) 1557-1561
- [23] Tchimakap, O.: Neue Generation von Beschichtungen für Steckverbindungen, Jahrbuch Oberflächentechnik Band 80, 2024
- [24] https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2024/05/22_henne_silber_05j2024/22_henne_silber_05j2024.php
- [25] Buresch, Isabell: Galvanotechnik 116 (2025) 1, S. xxx-yyy
- [26] Raub, E.: Das Anlaufen von Metallen und Anlaufschutzverfahren für Silber. Dettner/Elze, Handbuch der Galvanotechnik, Carl Hanser Verlag, München, 1966, Kap. 25, S. 210-223
- [27] Kartlüke, D. et al.: Anlaufschutz und Reibminderung mit Thiolen auf Silberoberflächen, Galvanotechnik 83 (1992), S. 1918-1926

- [28] Ziebart, R.: Anlaufschutz 4.0: Elektronikfertigung der nächsten Generation, Galvanotechnik 4 (2016), 704-707
- [29] Hörburger, M: WOMAG Band 8 / WOTeCh Technical Media, 2019/12/04; S.4 – 5.
- [30] https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2020/09/18_brenscheidt_passivieren_09j2020/18_brenscheidt_passivieren_09j2020.php

Im DGO Fachausschuss Edelmetall haben mitgearbeitet:

- Isabell Buresch
- Thomas Engert
- Frank Krüger
- Uwe Landau
- Ralf Mielke
- Elke Moosbach
- Jean-Claude Puipe
- Peter Weiss
- Heidi Willing