



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 147995

(51) Int. Cl.³ C 25 D 3/56

(21) Patentsøknad nr. 763257

(22) Inngitt 22.09.76

(24) Løpedag 22.09.76

(41) Alment tilgjengelig fra 23.03.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 11.04.83

(30) Prioritet begjært 22.09.75, USA, nr. 615195

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av en elektrolytisk utfelling og pletteringsoppløsning for utførelse av fremgangsmåten.

(71)(73) Søker/Patenthaver M & T CHEMICALS INC.,
Rahway, NJ 07065,
USA.

(72) Oppfinner EDWARD PAUL HARBULAK,
Allen Park, MI,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 932843 (C23b)
Metal Finishing, Januar 1966, A. Jogarao et. al.,
"Study of Cystine as a Nickel Brightener", p.82-84

Ved elektrolytisk plettering av lys nikkel i industriell målestokk er det for tiden og i overskuelig fremtid et viktig hensyn å redusere kostnadene for nikkelpletteringen til et minimum og å spare på selve nikkelmetallet, som ikke utgjør noen ubegrenset ressurs og ofte er vanskelig å få tak i eller bare kan fås til meget høy pris. For å spare nikkel og redusere kostnadene er en rekke fremgangsmåter blitt forsøkt av nikkelpletteringsindustrien. En av de første måter å angripe problemet på var å redusere tykkelsen av nikkelbelegget. For å opprettholde den høye grad av blankhet og utjevning som nikkelpletteringsindustrien er blitt vant til, er det imidlertid nødvendig å anvende mere effektive eller "kraftige" nikkelglanstilsatser eller høyere konsentrasjoner av slike glanstilsatser, slik at der kan oppnås en lys og godt utjevnet nikkelavleiring med tynnere belegg. De "kraftige" nikkelglanstilsatser eller de høyere konsentrasjoner av glanstilsatser kan imidlertid ha ugunstige bivirkninger til tross for at de er istand til å skaffe den ønskede glans og utjevning. Nikkelutfellingene kan få høye spenninger, bli meget sprø, bli mindre mottagelige for etterfølgende kromutfellinger eller oppvise uklarheter, redusert dekkevne i områder med lav strømtetthet eller "forkastninger" eller striper og "helligdager", dvs. områder hvor der ikke foreligger noen utfelling.

En annen måte til å spare nikkel har vært å erstatte noe av nikkelet med kobolt og således utfelle nikkel/kobolt-legeringer. Kobolt er vanligvis dyrere enn nikkel, men undertiden kan det være lettere tilgjengelig enn nikkel. Hvis der så utfelles tynnere utfellinger av nikkel/kobolt-legeringer for å redusere kostnadene, samtidig som der anvendes høyere konsentrasjoner av glanstilsatser eller "kraftigere" glanstilsatser i pletteringsbadet for å opprettholde den ønskede grad av glans og utjevning, oppstår de samme problemer som nevnt foran med hensyn til plettering med nikkel, dvs. at utfellingene får høye spenninger, blir meget sprø, uklare, stripe, etc.

I den senere tid har man industrielt begynt å anvende elektrolytisk utfelte legeringer av nikkel og jern, nikkel, kobolt og jern eller kobolt og jern som erstatninger for dekorative elektro-

lytiske nikkelutfellinger i perioder hvor det har vært vanskelig å få tak i nikkel eller for å redusere kostnadene med nikkelutfellinger, idet jern, som er forholdsvis billig, erstatter en del av det dyrere nikkel og/eller kobolt. Elektrolytisk utfelte legeringer som inneholder så meget som 60 vektprosent jern (og resten overveiende nikkel og/eller kobolt), benyttes således industrielt i anvendelser hvor man tidligere anså det nødvendig med elektrolytiske utfellinger av bare nikkel.

Skjønt elektrolytisk utfelling av legeringer av nikkel og jern, kobolt og jern eller nikkel, kobolt og jern har stor likhet med elektrolytisk utfelling av nikkel, idet lignende utstyr, driftsbetingelser og organiske tilsetninger anvendes, medfører allikevel elektrolytisk plettering med jernholdige legeringer av nikkel og/eller kobolt visse spesielle problemer. For opprettholdelse av det ønskede forhold mellom nikkel- og koboltioner og jernioner i den elektrolytiske pletteringsoppløsning er det f.eks. ønskelig å erstatte en del av nikkel- eller koboltanodene med jernanoder for å skaffe ferroioner i pletteringsoppløsningen som erstatning for det jern som badet tappes for ved pletteringen. Disse jernanoder bør korrodere jevnt, glatt og effektivt for at der skal unngås anodepolarisering og avskalling av partikler fra jernanodene og dermed tilstopping av anodeposer og filtre eller ru utfellinger. Da man alltid må passe seg for innføring av uønsket fremmedmateriale i et pletteringsbad, bør jernanodene ha høy renhet. Dessverre vil jern av ønsket renhet for bruk som anoder i et jernlegeringsbad ikke alltid korrodere jevnt i badet og kan medføre de foran nevnte problemer.

Et annet krav ved elektrolytisk utfelling av jernlegeringer av nikkel og/eller kobolt er at jernet i pletteringsoppløsningen overveiende bør være toverdig jern istedenfor treverdig. Ved en pH-verdi på ca. 3,5 vil der utfelles ferrisalter som kan tilstoppe anodeposene og filtrene og kan gi ru elektrolytiske utfellinger. Det er derfor fordelaktig å hindre utfelling av eventuelle basiske ferrisalter. Dette kan oppnås ved tilsetning av egnede kompleksdannende, chelatdannende, antioksyderende eller reduserende midler til det jernholdige elektrolytiske pletteringsbad, som beskrevet i US-PS 3 354 059, 3 804 726 og 3 806 429. Skjønt disse kompleksdannende eller chelatdannende midler er nødvendige

for å skaffe en løsning på problemet med ferriioner, kan bruken av disse midler medføre en rekke uønskede bivirkninger. De kan medføre en reduksjon i utjevningen av utfellingen og kan også gi stripete, uklare eller matte utfellinger, som dessuten også kan oppvise trinn eller helligdager, dvs. områder som ikke er plettert eller bare er meget tynt plettert sammenlignet med andre partier av utfellingen.

Det er en hensikt med den foreliggende oppfinnelse å skaffe fremgangsmåter og sammensetninger til elektrolytisk utfelling av nikkel, kobolt eller binære eller ternære legeringer av nikkel, kobolt og jern som i større grad kan tåle høye konsentrasjoner av glanstilsatser. Det er en ytterligere hensikt med oppfinnelsen å skaffe utfellinger av nikkel, kobolt eller binære eller ternære legeringer av nikkel, kobolt og jern, karakterisert ved økt duktilitet, blankhet, dekkevne og evne til utjevning og skjuling av striper. Enda en hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en jevnere korrosjon eller oppløsning av jernanoder i elektrolytiske bad for plettering av jernholdige nikkel- og/eller kobolt-legeringer. Andre hensikter med oppfinnelsen vil fremgå av den etterfølgende detaljerte beskrivelse.

For oppnåelse av dette går den foreliggende oppfinnelse ut på en fremgangsmåte som angitt i kravene.

Det er fra GB patentskrift 932 843 kjent å tilsette en organisk disulfidforbindelse til en galvanisk pletteringsoppløsning. Videre er det fra Metal Finishing, januar 1966, A.Jogarao et al. "Study of Cystine as a Nickel Brightener" pp. 82-84, kjent å bruke cystin. Ingen av disse publikasjoner antyder imidlertid elektrolytisk plettering med jern-legeringer. Det kan videre bemerkes at disulfider såsom cystin ikke virker som glanstilsatser, men snarere tjener til å overvinne uklarhet, stripedannelse, helligdager etc. og, når det gjelder jernanodeholdige bad, forbedrer anodekorrosjonen.

Badene ifølge den foreliggende oppfinnelse kan også inneholde en effektiv mengde av en eller flere av de følgende tilsetninger:

- a) Glanstilsatser av klasse I
- b) Glanstilsatser av klasse II
- c) Antigropdannende midler eller fuktemidler.

Uttrykket "glanstilsatser av klasse I" slik det anvendes i fremstillingen og er definert i Modern Electroplating, Third Edition, med F. Lowenheim som redaktør, er ment å skulle innbefatte

aromatiske sulfonater, sulfonamider, sulfonimider, sulfinater, etc., foruten alifatiske eller aromatisk-alifatiske alken- eller acetylen-umettede sulfonater, sulfonamider, sulfonimider, etc.

Spesielle eksempler på slike pletteringstilsatser er:

- (1) natrium-o-sulfobenzimid
- (2) dinatrium-1,5-naftalen-disulfonat
- (3) trinatrium-1,3,6-naftalen-trisulfonat
- (4) natriumbenzen-monosulfonat
- (5) dibenzen-sulfonimid
- (6) natriumbenzen-monosulfinat
- (7) natriumallylsulfonat
- (8) natrium-3-klor-2-buten-1-sulfonat
- (9) natrium- β -styren-sulfonat
- (10) natrium-propargyl-sulfonat
- (11) monoallylsulfamid
- (12) diallylsulfamid
- (13) allylsulfonamid

Slike pletteringstilsatser, som kan anvendes alene eller i egnede kombinasjoner, bør fortrinnsvis anvendes i mengder på 0,5 - 10 g/l. De har en eller flere av de følgende funksjoner:

1) Å skaffe halvblanke utfellinger eller gi en vesentlig kornforfining i forhold til de vanligvis glansløse, matte, kornformede, ikke-reflekterende utfellinger som fås fra tilsetningsfrie bad.

2) Å tjene som duktiliseringsmidler når de anvendes sammen med andre tilsetninger, f.eks. glanstilsatser av klasse II.

3) Å beherske indre spenninger i utfellingene, stort sett ved at spenningsene gjøres til ønskede trykkspenninger.

4) Å innføre regulerte svovelmengder i de galvaniske utfellinger for i ønsket grad å påvirke den kjemiske reaktivitet, potensialforskjeller i sammensatte beleggsystemer etc. for på denne måte å redusere korrosjonen, bedre beskytte grunnmetallet mot korrosjon etc.

5) De kan tjene til å hindre eller redusere gropdannelse.

6) De kan påvirke katodeoverflaten ved katalytisk forgiftning, f.eks. slik at forbrukshastigheten av samvirkende tilsetninger (vanligvis glanstilsatser av klasse II) kan reduseres vesentlig, slik at driften blir mer økonomisk og bedre kan beherskes.

Uttrykket "glanstilsats av klasse II" slik det anvendes i

denne fremstilling og er beskrevet i Modern Electroplating, Third Edition, med F. Lowenheim som redaktør, er ment å skulle innbefatte slike pletteringstilsatser som f.eks. reaksjonsproduktene av epoksyder med α -hydrokxy-acetylenalkoholer, f.eks. dietoksylert 2-butyn-1,4-diol eller dipropoksyleret 2-butyn-1,4-diol, andre acetylenforbindelser, N-heterosykliske forbindelser, aktive svovelforbindelser, fargestoffer, etc. Spesielle eksempler på slike pletteringstilsatser er:

- (1) 1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butyn
- (2) 1,4-di-(β -hydroksy- γ -epoksypropoksy)-2-butyn
- (3) 1,4-di-(β -, γ -epoksypropoksy)-2-butyn
- (4) 1,4-di-(β -hydroksy- γ -butenoksy)-2-butyn
- (5) 1,4-di-(2'-hydroksy-4'-oksa-6'-heptenoksy)-2-butyn
- (6) N-(2,3-diklor-2-propenyl)-pyridiniumklorid
- (7) 2,4,6-trimetyl-N-propargyl-pyridiniumbromid
- (8) N-allylkinaldiniumbromid
- (9) 2-butyn-1,4-diol
- (10) propargylalkohol
- (11) 2-metyl-3-butyn-2-ol
- (12) kinaldyl-N-propansulfonsyrebetain
- (13) kinaldindimetylsulfat
- (14) N-allylpyridiniumbromid
- (15) isokinaldyl-N-propansulfonsyrebetain
- (16) isokinaldindimetylsulfat
- (17) N-allylisokinaldinbromid
- (18) disulfonert 1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butyn
- (19) 1-(β -hydroksyetoksy)-2-propyn
- (20) 1-(β -hydroksypropoksy)-2-propyn
- (21) sulfonert 1-(β -hydroksyetoksy)-2-propyn
- (22) fenosafranin
- (23) fuksin

Når den anvendes alene eller i kombinasjon, fortrinnsvis i mengder på 5 - 1000 mg/l kan en glanstilsats av klasse II gi ingen synlig virkning på den elektrolytiske utfelling, eller den kan gi finkornede utfellinger med halvglans. De beste resultater oppnås imidlertid når glanstilsatser av klasse II anvendes sammen med en eller flere glanstilsatser av klasse I for å skaffe optimal utfellingsglans, blankhetsgrad, utjevning, strømtetthetsområde for blankplettering, dekning ved lav strømtetthet etc.

Uttrykket "antigropdannende middel eller fuktemiddel" slik det anvendes i den foreliggende fremstilling, er ment å skulle innbefatte et materiale som tjener til å hindre eller redusere gassgropdannelse. Et antigropdannende middel som anvendes alene eller i kombinasjon, fortrinnsvis i mengder på 0,05 - 1 g/l, kan også tjene til å gjøre badene mere forenlige med forurensninger som f.eks. olje, fett, etc. ved sin emulgerende, dispergerende eller oppløsende virkning på slike forurensninger, og dermed fremme oppnåelsen av bedre utfellinger. Foretrukne antigropdannende midler omfatter natriumlaurylsulfat, natriumlauryleter-sulfat og natriumdialkylsulfosuksinater.

De nikkelforbindelser, koboltforbindelser og jernforbindelser som anvendes for å skaffe nikkel-, kobolt- og jernioner for galvanisk utfelling av nikkel, kobolt eller binære eller ternære legeringer av nikkel, kobolt og jern (f.eks. nikkel/kobolt-, nikkel/jern-, kobolt/jern- og nikkel/kobolt/jern-legeringer), blir typisk tilsatt som sulfat-, klorid-, sulfamat- eller fluoboratsalter. Sulfat-, klorid-, sulfamat- eller fluoboratsalter av nikkel eller kobolt anvendes i pletteringsoppløsningene ifølge oppfinnelsen i konsentrasjoner som er tilstrekkelige til å gi nikkel- og/eller koboltioner i konsentrasjoner på 10 - 150 g/l. Når jernforbindelsene, f.eks. jernsulfat, jernklorid etc., tilsettes de nikkel- og/eller koboltholdige pletteringsoppløsninger ifølge oppfinnelsen, anvendes de i mengder som er tilstrekkelige til å gi jernioner i konsentrasjoner på 0,25 - 25 g/l. Forholdet mellom nikkel- og/eller koboltioner og jernioner kan ligge i området 50:1 til 5:1.

Jernionene i pletteringsoppløsninger ifølge oppfinnelsen kan også tilføres gjennom bruk av jernanoder istedenfor ved tilsetning av jernforbindelser. Hvis f.eks. en viss prosentuell andel av den samlede anodeoverflate i et pletteringsbad for nikkel består av jernanoder, vil der etter en viss elektrolyseperiode være blitt innført tilstrekkelig jern i badet ved kjemisk eller elektro-kjemisk oppløsning av jernanodene til å skaffe den ønskede konsentrasjon av jernioner.

De elektrolytiske pletteringsbad ifølge oppfinnelsen som inneholder nikkel, kobolt, nikkel og kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern eller nikkel, kobolt og jern, kan dessuten inneholde 30-60 g/l, fortrinnsvis ca. 45 g/l, borsyre eller et annet buffermiddel til å regulere pH-verdien (f.eks. fra ca. 2,5 til 5, for-

trinnsvis ca. 3-4) og å hindre brenning som følge av høy strømtetthet.

Når der foreligger jernioner i pletteringsbadene ifølge oppfinnelsen, er det for å gjøre jernionene oppløselige ønskelig å innlemme ett eller flere midler som virker kompleksdannende, chelatdannende, antioksyderende eller reduserende på jern eller gjør jern oppløselig, f.eks. sitronsyre, maleinsyre, glutarsyre, glukonsyre, askorbinsyre, isoaskorbinsyre, mukonsyre, glutaminsyre, glykollsyre eller aspartinsyre eller lignende syrer eller disses salter. Disse midler, som virker kompleksdannende eller oppløsende på jern, kan foreligge i pletteringsoppløsningen i konsentrasjoner på 1 - 100 g/l, naturligvis avhengig av hvor meget jern som er tilstede i pletteringsbadet.

For å hindre "brenning" i områder med høy strømtetthet, skaffe en jevnere temperaturregulering av oppløsningen og regulere mengden av jern i de jernholdige legeringsutfellinger kan der anvendes omrøring av oppløsningen. Omrøring med luft, mekanisk omrøring, pumping, omrøring ved hjelp av katodestaver og andre måter til omrøring av oppløsningen er alle tilfredsstillende. Dessuten kan badene arbeide uten omrøring.

Driftstemperaturen av pletteringsbadene ifølge oppfinnelsen kan ligge på 45 - 85°C, fortrinnsvis på 50 - 70°.

Den gjennomsnittlige katodestrømtetthet kan ligge i området 50-1200 A/m², og 300-600 A/m² gir et optimalt område.

Typiske vandige nikkelholdige pletteringsbad (som kan anvendes i kombinasjon med virksomme mengder samvirkende tilsetninger) innbefatter følgende bad, hvor alle konsentrasjoner er i g/l med mindre noe annet er angitt:

Vandige nikkelholdige pletteringsbad

Tabell I

	<u>Minimum</u>	<u>Maksimum</u>	<u>Foretrukket</u>
Bestanddel:			
NiSO ₄ ·6H ₂ O	75	500	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	20	100	60
H ₃ BO ₃	30	60	45
pH-verdi (elektro- metrisk)	3	5	4

Når jernsulfat (FeSO₄·7H₂O) innlemmes i det foregående bad,

vil konsentrasjonen være ca. 2,5 - 125 g/l.

Et typisk nikkelpletteringsbad av sulfamattypen som kan anvendes ved utførelse av den foreliggende oppfinnelse, kan inneholde følgende bestanddeler:

Tabell II

	<u>Minimum</u>	<u>Maksimum</u>	<u>Foretrukket</u>
Bestanddel:			
Nikkelsulfamat	100	500	375
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	100	60
H_3BO_3	30	60	45
pH-verdi (elektro- metrisk)	3	5	4

Når jernsulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) innlemmes i det foregående bad, vil konsentrasjonen være ca. 2,5 - 125 g/l.

Et typisk kloridfritt nikkelpletteringsbad av sulfatypen som kan anvendes ved utførelse av den foreliggende oppfinnelse, kan inneholde følgende bestanddeler:

Tabell III

	<u>Minimum</u>	<u>Maksimum</u>	<u>Foretrukket</u>
Bestanddel:			
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	500	300
H_3BO_3	30	60	45
pH-verdi (elektro- metrisk)	2,5	4	3-3,5

Når jernsulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) innlemmes i det foregående bad, vil konsentrasjonen være på ca. 2,5 - 125 g/l.

Et typisk klorfritt nikkelpletteringsbad av sulfamattypen som kan anvendes ved utførelse av den foreliggende oppfinnelse, kan inneholde følgende bestanddeler:

Tabell IV

	<u>Minimum</u>	<u>Maksimum</u>	<u>Foretrukket</u>
Bestanddel:			
Nikkelsulfamat	200	500	350
H_3BO_3	30	60	45
pH-verdi (elektro- metrisk)	2,5	4	3-3,5

Når jernsulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) er innlemmet i det foregående bad, vil konsentrasjonen være på ca. 2,5 - 125 g/l.

222111

147995

9

I det følgende er der angitt vandige koboltholdige og kobolt/nikkel-holdige pletteringsbad som kan anvendes ved utførelse av den foreliggende oppfinnelse:

Vandige koboltholdige og kobolt/nikkel-holdige pletteringsbad

Tabell V			
	Minimum	Maksimum	Foretrukket
Koboltbad			
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50	500	300
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	125	60
H_3BO_3	30	60	45
Koboltbad			
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	500	400
BaCl	15	60	30
H_3BO_3	30	60	45
Koboltbad med høyt kloridinnhold			
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75	350	225
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	350	225
H_3BO_3	30	60	45
Kobolt/nikkel-legeringsbad			
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	400	300
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15	300	80
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	75	60
H_3BO_3	30	60	45
Koboltbad med bare klorid			
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	500	300
H_3BO_3	30	60	45
Koboltbad av sulfamattypen			
Koboltsulfamat	100	400	290
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	75	60
H_3BO_3	30	60	45

pH-verdien av de typiske sammensetninger i tabell V kan ligge på ca. 3-5 og fortrinnsvis ca. 4.
Når jernsulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) innlemmes i de foregående bad,

vil konsentrasjonen ligge på 2,5-125 g/l.

Et typisk pletteringsbad som inneholder nikkel og jern, og som kan anvendes ved utførelse av den foreliggende oppfinnelse, kan inneholde følgende bestanddeler:

Tabell VI

	<u>Minimum</u>	<u>Maksimum</u>	<u>Foretrukket</u>
Bestanddel:			
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	500	200
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	300	60
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	125	40
H_3BO_3	30	60	45
pH-verdi (elektro- metrisk)	2,5	5	3,5-4

Når jernsulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) innlemmes i bad med en sammensetning som angitt ovenfor, er det ønskelig i tillegg å innlemme ett eller flere midler som virker kompleksdannende, chelatdannende eller oppløsende på jern, idet middelet anvendes i konsentrasjoner på ca. 1-100 g/l, naturligvis avhengig av den foreliggende jernkonsentrasjon.

Det vil være klart at de ovennevnte bad kan inneholde forbindelser i mengder som ligger utenfor det område som defineres av de angitte foretrukne minimums- og maksimumsverdier, men at den mest tilfredsstillende og økonomiske drift vanligvis oppnås når forbindelsene er tilstede i badene i de angitte mengder. En spesiell fordel ved de kloridfrie bad ifølge de ovenstående tabeller III og IV er at de utfellinger som oppnås, kan være hovedsakelig frie for strekkspenninger og kan tillate meget hurtig plettering under anvendelse av hurtigvirkende anoder ("high speed" anodes).

pH-verdien av alle de foregående, belysende, vandige sammensetninger som inneholder nikkel, kobolt, nikkel og kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern, eller nikkel, kobolt og jern, kan under pletteringen vedlikeholdes på 2,5-5,0 og fortrinnsvis på mellom 3,0 og 4,0. Under driften av badet kan pH-verdien normalt ha en tilbøyelighet til å stige, og den kan reguleres ved hjelp av syrer som f.eks. saltsyre, svovelsyre etc.

Anoder som anvendes i de ovennevnte bad, kan bestå av de bestemte enkle metaller som det pletteres med ved katoden, f.eks. nikkel eller kobolt ved plettering med henholdsvis nikkel og

kobolt. Ved plettering med binære eller ternære legeringer, f.eks. nikkel og kobolt, kobolt og jern, nikkel og jern eller nikkel, kobolt og jern, kan anodene bestå av de respektive separate metaller opphengt på egnet måte i badet som stenger, strimler eller små biter i titankurver. I slike tilfeller innstilles forholdet mellom anodeoverflatene av de forskjellige metaller i overensstemmelse med den spesielle legeringssammensetning som ønskes ved katoden. For plettering med binære eller ternære legeringer kan der også som anoder anvendes legeringer av de respektive metaller i et vektforhold mellom metallene svarende til det prosentvise vektforhold mellom de samme metaller i den ønskede galvanisk utfelte legering på katoden. Disse to typer av anodesystemer vil vanligvis gi en stort sett konstant ionekonsentrasjon av de respektive metaller i badet. Hvis der med anoder av legeringer med fast metallforhold skulle forekomme en viss ubalanse mellom metallionene i badet, kan der fra tid til annen utføres justeringer ved tilsetning av egnede korrigerende konsentrasjoner av de individuelle metallsalter. Alle anoder er vanligvis dekket på egnet måte med stoff-eller plastposer av ønsket porøsitet for å redusere til et minimum tilførselen til badet av metallpartikler, anodeslim etc. som kan vandre til katoden enten mekanisk eller elektroforetisk og gi ruhet i den elektrolytiske utfelling på katoden.

De underlag som de elektrolytiske utfellinger ifølge oppfinnelsen som inneholder nikkel, kobolt, nikkel og kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern eller nikkel, kobolt og jern, kan påføres på, kan være av metall eller metall-legeringer av den art som vanligvis forsynes med elektrolytiske pletteringsbelegg og benyttes i faget, f.eks. nikkel, kobolt, nikkel-kobolt, kobber, tinn, messing, etc. Andre typiske underlagsmaterialer som gjenstander som skal pletteres, fremstilles fra, omfatter jernholdige metaller, f.eks. stål, kobber, kobberlegeringer som messing, bronse etc., og zink, spesielt i form av kokillestøpestykker på zinkbasis, og alle disse metaller kan bære pletterte skikt av andre metaller, f.eks. av kobber. Grunnmetallunderlagene kan være gitt en rekke overflatebehandlinger avhengig av det endelige utseende som ønskes, som i sin tur er avhengig av slike faktorer som glans, skinn, utjevning, tykkelse etc. av den elektrolytiske utfelling av kobolt, nikkel og/eller jern som påføres underlagene.

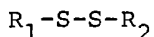
Skjønt der kan oppnås elektrolytiske utfellinger av nikkel,

820731

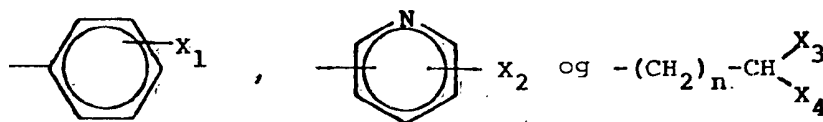
147995

12

kobolt, nikkel og kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern eller nikkel, jern og kobolt under anvendelse av de ovennevnte parametre, kan glansen, utjevningen, duktiliteten og dekkevnen være utilfredsstillende eller utilstrekkelig for en bestemt anvendelse. Dessuten kan utfellingen være uklar eller matt og også oppvise striper og trinn. Disse forhold kan spesielt oppstå etter tilsetning av for store kompletterende mengder av glanstilsatser av klasse II eller ved bruk av spesielt "kraftige" glanstilsatser av klasse II. Når det gjelder jernholdige pletteringsbad som dessuten inneholder midler som virker oppløsende på jern, kan oppløsningsmidlene også medføre et tap i utjevning og glans, eller de kan føre til uklare, matte eller stripete utfellinger. Ifølge den foreliggende oppfinnelse er det oppdaget at det ved tilsetning til et vandig, surt pletteringsbad for plettering med nikkel, kobolt, nikkel og kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern, eller nikkel, jern og kobolt, er mulig å rette på de foran nevnte ulemper ved tilsetning eller innlemmelse av visse disulfidforbindelser som er forenlige med badet. Dessuten tillater de disulfidforbindelser som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, bruken av høyere konsentrasjoner enn normalt av glanstilsatser av klasse II, hvorved det blir mulig å oppnå en høyere grad av glans og utjevning uten uønskede striper, helligdager, sprøhet, etc. som vanligvis må ventes under disse forhold. I de pletteringsbad som anvender jernanoder, skaffer dessuten disulfidforbindelsene ifølge oppfinnelsen en forbedret korrosjon eller oppløsning av jernanoden. Disse badoppløselige disulfidforbindelser kan beskrives av den følgende generelle formel:



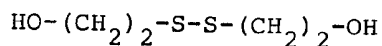
hvor R_1 og R_2 hver for seg er valgt blant



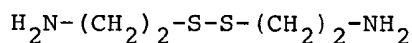
hvor n er et helt tall mellom 0 og 5, og X_1 og X_2 er $-OH$, $-NH_2$, $-C(=O)OH$ eller $-C(=O)NH_2$ eller et salt derav, idet X_2 også kan være hydrogen, og X_3 og X_4 hver for seg er valgt blant $-H$, $-OH$, $-NH_2$ og $-C(=O)NH_2$ eller salter derav, men X_3 og X_4 ikke samtidig er hydrogen. Det vil

forstås at kvaternære salter av amingruppene eller salter eller estere av karboksylsyregruppene også kan anvendes med hell. F.eks. kan hydroklorid- eller hydrosulfatsaltene av aminfunksjonene forbedre oppløseligheten av stamforbindelsen, mens ammonium-, litium-, kalium-, natrium- og lignende salter av karboksylsyrene med badforenlige kationer også med fordel kan anvendes. Derimot vil de enkle estre (f.eks. metylestre, etylestre, etc.) av syrene hydrolysere i pletteringsbadet og gi utgangssyren.

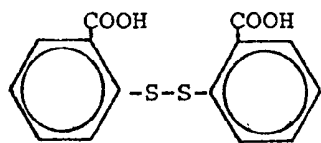
Eksempler på typiske eller representative forbindelser som inngår i den ovennevnte generelle formel er:



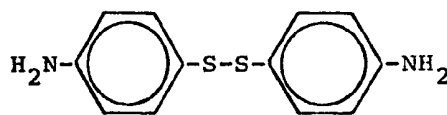
2,2'-ditioldietanol



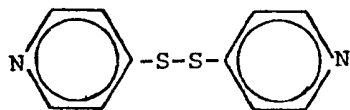
cystamin



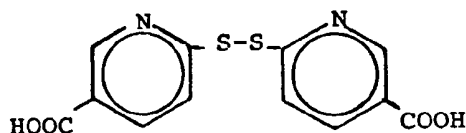
2,2'-ditiobenzosyre



4,4'-ditiodianilin



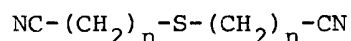
4,4'-ditiopyridin



6,6'-ditiotinikotinsyre

De ovennevnte forbindelser eller salter eller estre herav har dessuten den fordel at de er kommersielt tilgjengelige, slik at det ikke er nødvendig å utføre komplekse, vanskelige eller

Sulfidforbindelser av typen



hvor n er et helt tall mellom 1 og 4, er i US-PS 2 978 391 angitt å være nyttige glanstilsatser i nikkelpletteringsbad.

Det er imidlertid funnet at monosulfidforbindelser av denne type er uønskede i pletteringsbad for nikkel og jern, kobolt og jern eller nikkel, kobolt og jern, idet de selv ved konsentrasjoner på så lite som 0,005 g/l gjør utfellingen meget

sprø, danner perlemorsglinsende, disige partier ved middels og lav strømtetthet, gjør at utfellingen får en mørk farge og dessuten medfører at pletteringsoppløsningen er meget ømfintlig ovenfor omrøring. Monosulfidene samt lignende forbindelser som inneholder en merkaptogruppe (-SH), er også funnet å bevirke avskalling av utfellinger av nikkel og jern, kobolt og jern og nikkel, jern og kobolt fra underlagsmetallet. Disulfidforbindelsene ifølge den foreliggende oppfinnelse gir imidlertid helt uventet helt motsatte virkninger når de tilsettes pletteringsbad for nikkel, kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern, eller nikkel, jern og kobolt, idet de eliminerer uklare eller disige partier ved middels og lav strømtetthet, forbedrer trykkevnen eller spredningsevnen (dvs. utvider området for plettering med lav strømtetthet) og øker duktiliteten av utfellingen.

US-PS 3 795 591 går ut på bruken av forbindelser som inneholder en sulfid- og en sulfonatgruppe i det samme molekyl, for å utvide strømtetthetsområdet for pletteringsbad for plettering med nikkel og jern. Sulfonatgruppen menes å spille en avgjørende rolle med hensyn til å gjøre disse sulfidforbindelser til nyttige tilsetninger, idet nettopp sulfonatgrupper er funnet å være avgjørende for en blank nikkelplettering i sin alminnelighet (se Modern Electroplating, Third Edition, side 297-306). Det var derfor meget uventet og overraskende å finne at sulfidforbindelsene ifølge den foreliggende oppfinnelse, som dessuten inneholder karboksylsyre, hydroksy-, amin- og amidgrupper, virker på en slik overlegen og gunstig måte i forhold til de tidligere kjente sulfider og allikevel ikke inneholder den sulfonsyre-molekylandel som hittil har synes å være en avgjørende bestanddel i tilsetninger til bad for elektrolytisk plettering med nikkel, kobolt og legeringer av nikkel og jern.

Disulfidforbindelsene ifølge den foreliggende oppfinnelse er usedvanlige, idet de ikke virker som glanstilsatser i og for seg på samme måte som glanstilsatser av klasse I eller II og derfor ikke bør anses som glanstilsatser, men isteden som tilsetsmidler, hvis funksjon i badet er å overvinne uklarheter, striper og helligdager. Endelig fremmer disse materialer en forbedret korrosjon av jernanoder og reduserer derved tilbøyeligheten til tilstopping av anodeposer og filtre og dannelsen av ru

utfellinger.

Disulfidforbindelsen ifølge oppfinnelsen anvendes i galvaniske pletteringsbad ifølge oppfinnelsen i konsentrasjoner på 10-2000 $\mu\text{mol/l}$ og fortrinnsvis på 20-1000 $\mu\text{mol/l}$.

De følgende eksempler er gjengitt for å belyse oppfinnelsen og gi fagfolk en bedre forståelse av de forskjellige utførelsesformer og sider ved oppfinnelsen. Eksemplene tjener således ikke til definisjon av beskyttelsesområdet.

Eksempel 1

Et vandig pletteringsbad for nikkell og kobolt med følgende sammensetning ble fremstilt:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48 g/l
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12 g/l
H_3BO_3	45 g/l
Natriumbenzensulfonat	12,5 g/l
Natriumallylsulfonat	4,6 g/l
N-(2,3-diklor-2-propenyl)- pyridiniumklorid	0,096 g/l
2-Metyl-3-butyn-2-ol	0,083 g/l
pH-verdi	2,5
Temperatur	55°C

En polert messingplate ble oppskrapt ved en eneste passasje av smergelpapir med 4/0-korn for å gi et ca. 1 cm bredt bånd i en avstand på ca. 2,5 cm fra den nedre kant av platen og parallelt med denne. Den rensede plate ble deretter plettet i en 267 ml's Hull-celle med en cellestrøm på 2 A i 10 min under anvendelse av den ovennevnte oppløsning og magnetisk omrøring. Den resulterende utfelling var mørk, uklar og tynn i områdene fra ca. 5 til 60 A/m^2 . Fra 60 A/m^2 til den kant av prøveplaten hvor strømtettheten var høy, hadde utfellingen så kraftige spenninger at hele utfellingen skallet av fra basismetallet. Dessuten var baksiden av prøveplaten, som utgjør et område med usedvanlig lav strømtetthet, praktisk talt fri for utfelling.

Ved tilsetning av 1224 $\mu\text{mol/l}$ (0,375 g/l) 2,2'-ditiodibenzo-syre til pletteringsoppløsningen og gjentakelse av pletteringsfor-

147995

16

søket ble der oppnådd en utfelling av en nikkel/kobolt-legering som var sunn over hele prøveplatens strømtetthetsområde uten noen tegn på de tidligere spenninger og avskalling av utfellingen. Bak-siden av prøveplaten var også dekket med en utfelling av nikkel og kobolt.

Eksempel 2

Et vandig pletteringsbad for nikkel og jern med følgende sammensetning ble fremstilt:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
H_3BO_3	45 g/l
Natrium-iso-askorbat	8 g/l
Natrium-o-sulfobenzimid	2 g/l
Natrium-allylsulfonat	3,7 g/l
1,4-di(β -hydroksyetoksy)-2-butyn	0,2 g/l
pH-verdi	3,6
Temperatur	55°C

En polert messingplate ble oppskrapt ved en eneste horisontal passasje av smergelpapir med 4/0-korn for å gi et ca. 1 cm bredt bånd i en avstand på ca. 2,5 cm fra den nedre kant av platen og parallelt med denne. Den rensede plate ble deretter plettet i en 257 ml's Hull-celle med en cellestrøm på 2 A i 10 min under anvendelse av den ovennevnte oppløsning og magnetisk omrøring. Den resulterende utfelling av nikkel/jern-legering var klar, men relativt tynn og uten utjevning i områder med strømtetthet på under ca. 120 A/m². I strømtetthetsområdet fra ca. 120 til 500 A/m² var utfellingen kraftig stripet, oppviste trinn-dannelse, dårlig utjevning og en perlemorsglinsende dis, mens utfellingen fra ca. 500 A/m² til den kant av prøveplaten som hadde høy strømtetthet, var skinnende og glansfull med utmerket utjevning.

Ved tilsetning av 89 $\mu\text{mol/l}$ (0,02 g/l) cystamin-dihydroklorid til pletteringsoppløsningen og gjentakelse av pletteringsforsøket ble der oppnådd en utfelling av nikkel/jern-legering som var skinnende, glansfull og fullstendig fri for dis,

striper eller trinndannelse over hele prøveplatens strømtetthetsområde, bortsett fra at en svak dis var tilstede ved den kant av prøveplaten hvor strømtettheten var lav. Dessuten oppviste utfellingen god duktilitet og utjevning, noe som viste seg i graden av utslettelse eller fylling av smergelstripene.

Eksempel 3

Et vandig pletteringsbad for nikkel og jern med følgende sammensetning ble fremstilt:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
H_3BO_3	45 g/l
Natrium-iso-askorbat	8 g/l
Natrium-o-sulfobenzimid	3,6 g/l
Natrium-allyl-sulfonat	3,7 g/l
1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butyn	0,1 g/l
pH-verdi	3,8
Temperatur	55°C

Ved anvendelse av de samme forsøksbetingelser og den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 2, ble der fra den ovennevnte oppløsning oppnådd en utfelling som var lys, men uklar, tynn og uten utjevning i strømtetthetsområdet under ca. 120 A/m². I området fra ca. 120 til 500 A/m² var utfellingen kraftig stripet, hadde trinndannelse, dårlig utjevning og en perlemorsglinsende dis, mens den fra ca. 500 A/m² til den kant av prøveplaten hvor strømtettheten var høy, var skinnende og glansfull med utmerket utjevning.

Ved tilsetning av 81 $\mu\text{mol/l}$ (0,0125 g/l) 2,2'-ditiodietanol til pletteringsoppløsningen og gjentakelse av pletteringsforsøket ble der oppnådd en utfelling av nikkel/jern-legering som var skinnende og glansfull og fri for enhver stripedannelse, trinndannelse, helligdager eller tynne områder over hele prøveplatens strømtetthetsområde. Dessuten hadde utfellingen utmerket duktilitet, relativt god utjevning og en svak dis i områdene med lav strømtetthet.

Konsentrasjonen av 1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butynet ble økt til 0,2 g/l og det ovennevnte pletteringsforsøk gjentatt.

Den resulterende utfelling av nikkel/jern-legering var fullstendig skinnende, glansfull og fri for dis, striper, trinn-dannelse, helligdager og tynne områder over hele prøveplatens strømtetthetsområde. I tillegg oppviste utfellingen god utjevning, meget god duktilitet og fremragende dekning i området med lav strømtetthet.

Konsentrasjonen av 1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butynet ble deretter økt til 0,4 g/l og pletteringsforsøket gjentatt enda en gang. Resultatene var hovedsakelig de samme som ved anvendelse av 0,2 g/l 1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butyn, bortsett fra at utfellingen var mindre duktil. Disse fremragende resultater ble oppnådd til tross for det forhold at en usedvanlig høy konsentrasjon av en glanstilsats av klasse II (nærmere bestemt 0,4 g/l 1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butyn) ble anvendt ved pletteringsforsøket, noe som normalt ville ha medført en fullstendig uakseptabel utfelling.

Eksempel 4

De prøvebetingelser og den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 2, ble gjentatt under anvendelse av en badsammensetning som i eksempel 3, bortsett fra at 82 $\mu\text{mol/l}$ (0,025 g/l) 2,2'-ditiodibenzosyre (tilsatt som en vandig oppløsning av natrium-saltet) ble anvendt istedenfor 2,2'-ditiodietanolen. Den resulterende utfelling av nikkel/jern-legering var jevnt skinnende og glansfull, fullstendig fri for enhver dis, stripe-dannelse, trinndannelse eller tynne områder eller helligdager i områder med lav strømtetthet og oppviste god utjevning og fremragende duktilitet over hele prøveplatens strømtetthetsområde.

Konsentrasjonen av 1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butynet ble økt til 0,2 g/l og det ovennevnte pletteringsforsøk gjentatt. Den resulterende utfelling var hovedsakelig maken til den som er beskrevet ovenfor, bortsett fra at utjevningen var bedre, samtidig som duktiliteten fortsatt var fremragende.

Eksempel 5

Et vandig pletteringsbad for nikkel og jern med følgende sammensetning ble fremstilt:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l

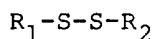
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
H_3BO_3	45 g/l
Natriumcitrat-dihydrat	49 g/l
Natrium-o-sulfobenzimid	3,6 g/l
Natrium-allyl-sulfonat	3,7 g/l
1,4-di-(β -hydroksyetoksy)-2-butyn	0,2 g/l
pH-verdi	3,0
Temperatur	55°C

Under anvendelse av de forsøksbetingelser og den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 2, ble der fra den ovennevnte oppløsning oppnådd en utfelling som var lys til skinnende i områder med en strømtetthet fra ca. 200 A/m² til den kant av platen hvor strømtettheten var høyest. Ved en strømtetthet på under 200 A/m² forelå der en perlemorsglinsende dis.

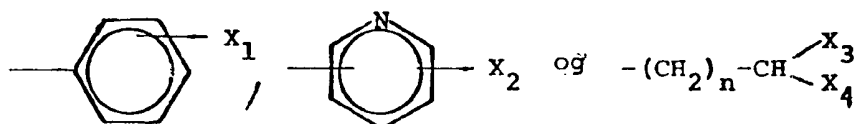
Ved tilsetning av 408 $\mu\text{mol/l}$ (0,125 g/l) 2,2'-ditiodibenzo-syre (tilsatt som en alkoholisk oppløsning) til pletteringsoppløsningen og gjentagelse av pletteringsforsøket ble der oppnådd en utfelling som fortsatt var lys, men som ikke lenger hadde den ovenfor nevnte perlemorsglinsende dis.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av en elektrolytisk utfelling som inneholder nikkel, kobolt og/eller binære eller ternære legeringer av nikkel, jern og kobolt, omfattende å føre strøm fra en anode til en katode gjennom en vandig, sur elektrolytisk pletteringsoppløsning som inneholder minst én forbindelse valgt blant nikkelforbindelser og koboltforbindelser eller forbindelser som skaffer nikkel-, kobolt- og jernioner for elektrolytisk utfelling av nikkel, kobolt eller legeringer av nikkel og kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern eller nikkel, jern og kobolt, i tilstrekkelig lang tid til at der dannes en elektrolytisk metallutfelling på katoden, k a r a k t e r i s e r t v e d at der som pletteringsoppløsning anvendes en oppløsning som inneholder 10-2000 $\mu\text{mol/l}$ av en organisk disulfidforbindelse eller et salt herav med formelen:



hvor R_1 og R_2 hver for seg er valgt blant



hvor n er et helt tall mellom 0 og 5, X_1 og X_2 er $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

$-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ eller $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ eller et salt herav, idet X_2 også kan være

hydrogen, og X_3 og X_4 hver for seg er valgt blant $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$

og $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ eller salter herav, men X_3 og X_4 ikke samtidig er

hydrogen.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes en pletteringsoppløsning hvor den organiske disulfidforbindelse er 2,2'-ditiodietanol.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes en pletteringsoppløsning hvor

den organiske disulfidforbindelse er cystamin.

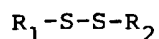
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at der anvendes en pletteringsoppløsning hvor den organiske disulfidforbindelse er 2,2'-ditiodibenzosyre.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at der anvendes en pletteringsoppløsning hvor den organiske disulfidforbindelse er 4,4'-ditiodianilin.

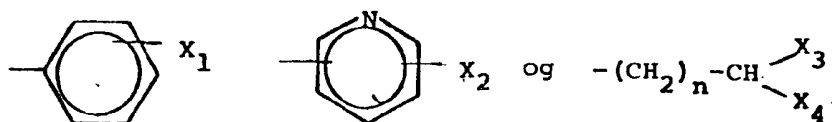
6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at der anvendes en pletteringsoppløsning hvor den organiske disulfidforbindelse er 4,4'-ditiodipyridin.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at der anvendes en pletteringsoppløsning hvor den organiske disulfidforbindelse er 6,6'-ditiodinikotinsyre.

8. Vandig, sur pletteringsoppløsning for fremstilling av en elektrolytisk utfelling, hvilken oppløsning inneholder minst én forbindelse valgt blant nikkelforbindelser og koboltforbindelser eller forbindelser som skaffer nikkel-, kobolt- og jernioner for elektrolytisk utfelling av nikkel, kobolt eller legeringer av nikkel og kobolt, nikkel og jern, kobolt og jern eller nikkel, jern og kobolt, k a r a k t e r i s e r t v e d at der i oppløsningen foreligger 10-2000 $\mu\text{mol/l}$ av en organisk disulfidforbindelse eller et salt herav med formelen:



hvor R_1 og R_2 hver for seg er valgt blant



hvor n er et helt tall mellom 0 og 5, X_1 og X_2 er $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ eller $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ eller et salt herav, idet X_2 også kan være

hydrogen, og X_3 og X_4 hver for seg er valgt blant $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$

147995

22

og $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ eller salter herav, men X_3 og X_4 ikke samtidig er hydrogen.

9. Oppløsning som angitt i krav 8, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den organiske disulfidforbindelse er 2,2'-ditioldietanol.
10. Oppløsning som angitt i krav 8, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den organiske disulfidforbindelse er cystamin.
11. Oppløsning som angitt i krav 8, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den organiske disulfidforbindelse er 2,2'-ditiobenzosyre.
12. Oppløsning som angitt i krav 8, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den organiske disulfidforbindelse er 4,4'-ditiodianilin.
13. Oppløsning som angitt i krav 8, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den organiske disulfidforbindelse er 4,4'-ditioldipyridin.
14. Oppløsning som angitt i krav 8, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den organiske disulfidforbindelse er 6,6'-ditioldinikotinsyre.