



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 172

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 07 80
(21) PV 4949-80
/32//31//33/ Právo přednosti od 25 03 80
/WP C 25 B /219889/ Německá
demokratická republika

(51) Int. Cl.

C 01 B 15/06
// C 01 B 15/08

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 02 85

(75) Autor vynálezu MATSCHINER HERMANN prof. dr., HALLE, THIELE WOLFGANG dr., WILDNER KNUT dr.,
EILENBURG (NDR), BALEJ JAN doc. ing. CSc., PRAHA (ČSSR)

(54) Způsob elektrochemické výroby kyseliny peroxodisírové či peroxodisíranů

1

Vynález se týká způsobu elektrochemické výroby kyseliny peroxodisírové či peroxodisíranů anodickou oxidací kyseliny sírové anebo síranů. Sloučeniny jsou používány jako meziprodukty výroby peroxidu vodíku jakož i polymerační iniciátory, oxidační, bělicí a leptací prostředky.

Při výrobě kyseliny peroxodisírové, zejména na hladké platínové elektrodě ve vodných roztocích jsou pro docílení dobrých proudových výtěžků zapotřebí vysoké anodové potenciály k potlačení konkurenční elektrodové reakce vylučování kyslíku. Vedle vhodné volby složení elektrolytu, proudové hustoty a teploty (Thiele W., Matschiner H.: Chem. Techn. 29 (1977) 148, Balej J., Matschiner H., Thiele W.: Chem. Techn. 30 (1978) 578), byl již dříve znám příznivý účinek tzv. potenciál zvyšujících přísad (Elbs. K., Schönherr O.: Z. Elektrochem. 2 (1895) 247; Müller E.: Z. Elektrochem. 10 (1904) 780; Müller E., Schellhaas O.: Z. Elektrochem. 13 (1907) 257; Seryshev G.A., Suchotina L.P.; Elektrochimija 13 (1977) 106a).

Z navržených sloučenin jako chloridů, fluoridů, chloristanů, chromanů (DRP 155805 a 170311), kyanidů, ferrokyanidů, ferrikyanidů (DRP 205067), kyatanů, thiokyanatů a kyanamidů (DRP 205068) se nejvíce osvědčily thiokyanatany. Pro dosažení co největších proudových výtěžků je často žádoucí kombinovat tyto potenciál zvyšující přísady ve směsi s chloridy. Nevýhodou je přitom zvýšená spotřeba platiny, způsobená anodickým vylučováním chloru. Nevýhodou je rovněž poměrně rychlá spotřeba thiokyanatanů za podmínek elektrolýzy. Také kyseliny peroxo-

monosírová, vznikající vždy v určitém množství hydrolýzou kyseliny peroxodisírové, rozrušuje oxidačně thiokyanatany. Kromě toho navržené sloučeniny jako močovina, thiomčovina a v poslední době glycin (DEOS 275862) nenalezly dosud uplatnění, protože byly méně účinné než thiokyanatany a měly i nežádoucí vedlejší účinky (pěnění elektrolytu). Nechyběly proto snahy nalézt další technicky lehce přístupné polarizátory, které by měly stejně dobré či lepší účinky na zvyšování potenciálu, či by při stejné účinnosti jako thiokyanatany neměly žádné nežádoucí vedlejší účinky.

Cílem vynálezu je provádění elektrolýzy peroxodisíranů s vysokým proudovým výtěžkem a nízkou spotřebou platiny.

Předmětem vynálezu je nová potenciál zvyšující přísada.

Podle předmětného vynálezu se k výrobě kyseliny peroxodisírové či peroxodisíranů anodickou oxidací kyseliny sírové anebo síranů na platinové anodě podle známého způsobu použijí jako potenciál zvyšující přísady sloučeniny (deriváty) kyseliny kyanimidothiouhličité obecného vzorce I



kde R a R' značí též nebo odlišný kation, s výhodou alkalického kovu, anebo alkyl, s výhodou methyl, ethyl, cyklohexyl. Deriváty kyseliny kyanimidothiouhličité se přidávají v koncentraci ca 10^{-4} až 10^{-2} M do elektrolytu, u dělených lázní do anolytu, nejlépe ve formě vodného roztoku. Přitom je nutné dodržet všechny ostatní známé podmínky pro dosažení vysokých proudových výtěžků, např. použití hladké platiny jako anodového materiálu, teplota v rozmezí 10 až 40 °C, anodické proudové hustoty v rozmezí 0,2 až 2 A.cm⁻², s výhodou mezi 0,4 až 0,7 A.cm⁻², a použití vhodného složení elektrolytu s vysokou koncentrací síranových iontů. Deriváty kyseliny kyanimidothiouhličité se hodí jako potenciál zvyšující přísady jak při diskontinuálním, tak i při kontinuálním způsobu elektrolýzy.

Tyto polarizátory lze snadno připravit, např. kyanimidothiouhličitan draselný z kyanamidu, sirouhlíku a hydroxidu draselného nebo z dusíkatého vápna, sirouhlíku a uhličitanu draselného. Při použití derivátů kyseliny kyanimidothiouhličité se k dosažení stejně velkých r proudových výtěžků jako při přísadě kyanatanů vystačí s nižší molární koncentrací, nebo při téže molární koncentraci není třeba přidávat kyselinu chlorovodíkovou. K dalšímu zvýšení proudových výtěžků je možné deriváty kyseliny kyanimidothiouhličité kombinovat s dalšími již známými polarizátory. Zejména výhodné je použití derivátů kyseliny kyanimidothiouhličité podle předmětného vynálezu při výrobě pevných peroxodisíranů s cyklickým provozem, kdy jsou s ohledem na vysokou vstupní koncentraci peroxodisíranů a vyšší teplotu elektrolýzy 30 až 40 °C žádoucí velmi účinné polarizátory pro dosažení dostatečně vysokých proudových výtěžků. To se může uplatnit zejména při výrobě peroxodisíranu sodného (DEOS 2757861). Kromě toho jsou tyto polarizátory podle vynálezu též odolnější proti účinku oxidovadel než např. thiokyanatan amonný.

Příklad 1

V laboratorním elektrolýzěru byl srovnáván účinek derivátů kyseliny kyanimidothiouhličité

téže molární koncentrace s dalšími známými polarizátory při přípravě kyseliny peroxodisírové. Byl použit elektrolyzátor z PVC, jehož anodový prostor o objemu 250 cm^3 byl oddělen od katodového prostoru mikroporézni PVC-diafragmou. Jako elektrolyt sloužil roztok $6 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$. Na počátku elektrolýzy byl do anolytu přidán zkoušený polarizátor, jehož koncentrace činila $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Anolyt byl míchán magnetickým míchadlem a během elektrolýzy temperován pomocí chladicího hadu na teplotu 25°C . Jako anoda sloužil platinový plech (hladký) o ploše 4 cm^2 , jako katoda podobný plech o účinné ploše $12,5 \text{ cm}^2$. Měření anodového potenciálu se dělo pomocí Lugginovy kapiláry. Elektrolýza trvala 90 minut při proudovém zatížení $2,4 \text{ A}$, pak byl obsah kyseliny peroxodisírové stanoven manganometricky. Vypočtené proudové výtěžky (průměry ze dvou měření) a změřené potenciály jsou uvedeny v tabulce 1, jež pro srovnání obsahuje i hodnoty bez použití polarizátorů.

Tabulka 1: Porovnávání různých polarizátorů při téže molární koncentraci $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Pokus č.	Polarizátor	Anodový potenciál V (RHE)	Proudový výtěžek %
1	----	2,95	32,6
2	thiokyanatan amonný	3,10	66,2
3	glycin	3,09	50,1
4	kyanimidodithiouhličitan draselný	3,13	70,1
5	metylkyanimidodithiouhličitan draselný	3,11	67,2

Příklad 2

V témž pokusném uspořádání a za týchž podmínek jako u příkladu 1 byly porovnávány účinky různé molární koncentrace kyanimidodithiouhličitanu draselného s účinkem $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ thiokyanatanu amonného samotného resp. s přísadou $3 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl}$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Porovnání účinku NH_4SCN resp. $\text{NH}_4\text{SCN}+\text{HCl}$ s různě koncentrovanými přísadami $(\text{KS})_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$

Pokus č.	Polarizátor	M	Anodový potenciál V	Proudový výtěžek %
2	NH_4SCN	$2 \cdot 10^{-3}$	3,10	66,2
6	$\text{NH}_4\text{SCN} + \text{HCl}$	$2 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-3}$	3,11	71,5
7	$(\text{KS})_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$	$3 \cdot 10^{-4}$	3,08	59,6
8		$5 \cdot 10^{-4}$	3,10	65,2
9		$1 \cdot 10^{-3}$	3,11	69,2
4		$2 \cdot 10^{-3}$	3,11	70,1

Příklad 3

V témž pokusném uspořádání a za týchž podmínek jako u příkladu 1 byl kyanimidodithiouhličitan draselný kombinován s přísadou thiokyanatanu amonného resp. kyseliny chlorovodíkové. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Výsledky pokusů s kyanimidodithiouihičitanem draselným ve směsi s dalšími polarizátory

Pokus č.	Polarizátor	c M	Anod. pot. V	Proudový výběžek %
9	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$1 \cdot 10^{-3}$	3,11	69,2
10	- " - + NH_4SCN	$1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$	3,14	72,3
11	- " - + KCl	$1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$	3,13	73,5

Příklad 4

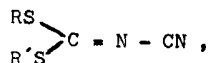
V témž pokusném uspořádání a za těchž ostatních podmínek jako u pokusu 1 se pracovalo se složením elektrolytu, používaného pro přípravu peroxodisíranu amonného, sodného či draselného při cyklickém provozu. Jako depolarizátorů bylo použito jednak kyanimidodithiouihičitanu draselného (A) a pro srovnání thiokyanatanu amonného (B) v koncentraci $2 \cdot 10^{-3}$ M. Použitá složení elektrolytů a dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Výsledky pokusů s kyanimidodithiouihičitanem draselným resp. thiokyanatanem amonným při přípravě peroxodisíranů alkalických kovů a amonia

Pokus č.	Složení elektrolytu (g/dm ³)				Přísada	Anod. pot. V	Proudový výběžek %
	H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Na_2O_4	Na_2SO_4			
12	200	300	--	--	A	3,13	85,0
13	200	300	--	--	B	3,12	82,4
14	200	--	40	--	A	3,11	66,7
15	200	--	40	--	B	3,10	63,8
16	200	--	--	300	A	3,12	84,0
17	200	--	--	300	B	3,11	78,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob elektrolytické výroby kyseliny peroxodisírové či peroxodisíranů anodickou oxidací kyseliny sírové anebo síranů na platinových anodách, vyznačený tím, že jako potenciál zvyšujících přísad se použije derivátů kyseliny kyanimidodithiouihičité obecného vzorce



kde R a R' mohou být stejné či různé a značí kation, s výhodou alkalického kovu, anebo alkyl, s výhodou methyl, ethyl, cyklohexyl, přičemž deriváty kyseliny kyanimidodithiouihičité se přidávají ve formě vodného roztoku do elektrolytu, u rozdělených lázní do anolytu tak, aby jejich výsledná koncentrace byla 10^{-4} až 10^{-2} mol/dm³.