



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 173

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 07 80
(21) PV 4950-80

/32//31//33/ Právo přednosti od 29 05 80
/WP C 25 B /221 426/ Německá
demokratická republika

(51) Int. Cl.³

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
dipl. ing., EILENBURG, RÜTTINGER HANS/HERMANN dr., HALLE (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 platinové 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 (W. THIELE, H. Matschiner: 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; Seryshev G.A., Suchotina L.P.: Elektrochimija 13 (1977) 1068; Müller E., Schellhaas O.: Z. Elektrochem. 13 (1907) 257).

Z navržených sloučenin jako chloridů, fluoridů, chloristanů, chromanů (DRP 155805 a 17 170311), kyanidů, ferrokyanidů, ferrikyanidů (DRP 205067), kyanatanů, thiokyanatanů a kyana- midů (DRP 205068) se nejvíce osvědčily thiokyanatany. Pro dosažení co nejvyšších proudových výtěžků je často žádoucí kombinovat tyto potenciál zvyšující přísady ve směsi s chloridy. Nevýhodou je při tom zvýšená spotřeba platiny, způsobená anodickým vylučováním chloru. Nevýhodou je rovněž poměrně rychlá spotřeba thiokyanatů za podmínek elektrolýzy. Také kyselina

peroxomonosírová, vznikající vždy v určitém množství hydrolýzou kyseliny peroxodisírové, rozrušuje oxidačně thiokyanatany. Kromě toho navržené sloučeniny jako močovina, thiomčovina a v poslední době glycin (DOS 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 přípustné 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 platinových anod.

Předmětem vynálezu je nová potenciál zvyšující přísada s vyšší účinností než dosavadní, jež navíc je snadno technicky dostupná. Podle předmětného vynálezu se k výrobě kyseliny peroxosírové či peroxodisíranů anodickou oxidací kyseliny sírové anebo síranů na platinových anodách podle známého způsobu použijí jako potenciál zvyšující přísady 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidiny obecného vzorce (I).



kde R značí s výhodou vodík nebo acyl (s výhodou formyl či acetyl) či alkyl (s výhodou methyl či ethyl). (Ukázalo se, že acylací či alkylací aminoskupiny se potenciál zvyšující účinek neztrácí.)

Látky podle předmětného vynálezu se do elektrolytu přidávají v koncentraci 10^{-4} až 10^{-2} mol/dm³, nejjednodušeji v roztoku v kyselině sírové. Při tom je nutné dodržet všechny ostatní známé podmínky pro dosažení vysokých proudových výtěžků, jako 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. 5-Thio-2-imid-3,4-disulfazolidiny se hodí jako potenciál zvyšující přísady jak při diskontinuálním tak i při kontinuálním způsobu elektrolýzy. K získání minimálně týchž proudových výtěžků jako u přísady thiokyanatanů je možné vystačit i s menšími jejich molárními koncentracemi, nebo při téže molární koncentraci není nutné přidávat kyselinu chlorovodíkovou. K dalšímu zvýšení proudových výtěžků je možné 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidiny kombinovat s dalšími již známými polarizátory, jako např. s thiokyanatany, kyanamicem či halogenidy. Zejména výhodné je použití polarizátorů podle předmětného vynálezu i při výrobě pevných peroxodisíranů s cyklickým provozem, kdy jsou s ohledem na vysoko u vstupní koncentraci peroxodisíranů a vyšší teplotu elektrolýzy 30 až 40 °C, žádoucí velmi účinné polarizátory pro dosažení dostatečně vysokých proudových výtěžků. To se vztahuje zejména na výrobu peroxodisíranu sodného. Kromě toho jsou tyto polarizátory podle vynálezu sírové než thiokyanatan amonný.

Příklad 1

V laboratorním elektrolýzéro byl srovnáván účinek 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidinu 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 mikroborézni PVC-diafragmou. Jako elektrolyt sloužil roztok $6 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$. Na počátku elektrolyzy byl do anolytu přidán zkoušený polarizátor v koncentraci $2,10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$. Anolyt byl míchán magnetickým míchadlem a během elektrolyzy temperován pomocí chladicího hadu na teplotu 25°C . Jako anoda sloužil hladký platíový plech o ploše 4 cm^2 , jako katoda platínový plech o účinné ploše $12,5 \text{ cm}^2$. K měření anodového potenciálu sloužila Lugginova kapilára. Elektrolyza trvala 90 min při zatížení $2,4 \text{ A}$, pak byl obsah kyseliny peroxidisírové stanoven manganometricky. Odtud 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

pokus č.	polarizátor	Anodový potenciál V (RHE)	Proudový výtěžek %
1	-----	2,95	32,6
2	NH_4SCN	3,10	66,2
3	glycin	3,09	50,1
4	5-thio-2-imid-3,4-disulf- azolidin	3,10	70,7

Výsledky ukazují, že při stejné molární koncentraci se přísadou 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidinu docílí zřetelné zvýšení proudového výtěžku ve srovnání s thiokyanatanem amonným, resp. glycinem.

Příklad 2

V témž pokusném uspořádání a za týchž podmínek jako u příkladu 1 byly porovnávány rozličné přísady 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidinu až do $5,10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ s účinkem roztoku $2,10^{-3} \text{ M-NH}_4\text{SCN}$. V obou případech byl zkoumán dodatečný vliv přísady $1,10^{-3} \text{ M-HCl}$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Pokus č.	Koncentrace polarizátoru 5-thio-2-imid-3,4-disulfazol.	mol.dm^{-3} NH_4SCN	HCl	Anod. potenc. V (RHE)	Proudový výtěžek %
2	---	$2,10^{-3}$	---	3,10	66,2
5	---	$2,10^{-3}$	$1,10^{-3}$	3,11	70,6
4	$2,10^{-3}$	---	---	3,10	70,7
6	$1,10^{-3}$	---	---	3,10	69,5
7	$5,10^{-4}$	---	---	3,08	66,0
8	$5,10^{-4}$	---	$1,10^{-3}$	3,11	70,3

Odtud je zřejmé, že snižováním přidávaného množství 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidinu na $5,10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ se dosáhne téměř stejných proudových výtěžků jako přísadou $2,10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{SCN}$, nezávisle na tom, zda jsou přidávány též chloridy či nikoli (viz pokus č. 2 a 7 resp. 5 a 8). Na druhé straně se přísadou 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidinu dosáhnou téměř

shodné proudové výtěžky jako přísadou téže molární koncentrace thiokyanatanu při současné přísadě chloridů (srovnej pokus 5 a 4).

Příklad 3

V témž pokusném uspořádání a za týchž ostatních podmínek jako u příkladu 1 se pracovalo se složením elektrolytu, používaného pro výrobu peroxodisíranu alkalických kovů a amonia v cyklickém uspořádání. 5-Thio-2-imid-3,4-disulfazolidin (A) a pro srovnání thiokvanatan amonný (B) byly přidány do roztoku elektrolytu v koncentraci $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Složení použitých roztoků a získané výsledky jsou obsaženy v tabulce 3

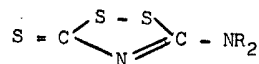
Tabulka 3

Pokus č.	Složení elektrolytu (g/dm ³)				Polarizátor	Anod. poten. V	Proud. výtěžek %
	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄			
9	200	300	--	--	A	3,12	84,5
10	200	300	--	--	B	3,12	82,4
11	200	--	40	--	A	3,11	66,0
12	200	--	40	--	B	3,10	63,8
13	200	--	--	300	A	3,10	82,3
14	200	--	--	300	B	3,11	78,2

I za podmínek vzniku peroxodisíranů dochází tedy přísadou 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidinu podle vynálezu místo thiokvanatanu ke zřetelnému zvýšení proudových výtěžků.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob elektrochemické výroby kyseliny peroxodisírové či peroxodisíranů anodickou oxidací kyseliny sírové anebo síranů na platinových elektrodách, vyznačený tím, že jako potenciál zvyšující přísada se použije 5-thio-2-imid-3,4-disulfazolidiny obecného vzorce



kde R značí vodík, acyl s výhodou formyl či acetyl či alkyl s výhodou metyl či ethyl, přičemž se tyto látky přidávají ve formě roztoku v kyselině sírové do roztoku elektrolytu, u rozdělených lázní do anolytu tak, aby jejich výsledná koncentrace byla 10^{-4} až 10^{-2} mol/dm³.