

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningssskrift nr. 117917**

Int. Cl. C 01 d 1/08 Kl. 12 1-1/08

Patentsøknad nr. 170.046 Inngitt 9.X 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 13.X 1969

Prioritet begjært fra: 10.X-66 Tyskland,  
nr. D 51.266

Dynamit Nobel Aktiengesellschaft,  
Postfach 114/117, 521 Troisdorf, (Bez. Köln), Tyskland.

Oppfinner: Gerhard Hanck, Alteburger Strasse 29, Ranzel,  
Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til nedsettelse eller unngåelse av hydrogenutvikling ved kvikksølvkatoden ved kloralkalielektrolyse etter amalgamfremgangsmåten.

Det er kjent at ved nærvær av de minste mengder bestemte metaller i råsaltene av kloralkalielektrolysen nedsettes sterkt overspenningen på kvikksølvkatoden ved amalgamfremgangsmåten. Ved utskillelse av slike metaller, som f.eks. krom, molybden eller germanium på kvikksølvkatoden forårsakes en sterk hydrogenutvikling, hvilket for så vidt gir anledning til forstyrrelser da det utviklede hydrogen med klorgassen danner en eksplosiv klorknallgassblanding.

De anvendte saltoppløsninger underkastes først en forrensning. Den består i at man foretar en utfelling med alkali- og bariumkarbonat. Herved fjernes kalsium- og sulfationer fra oppløsningen. Utfelling av kalsiumionene viser seg som nødvendig da i deres nærvær jernet virker forstyrrende. Med den fine bariumsulfat-

117917

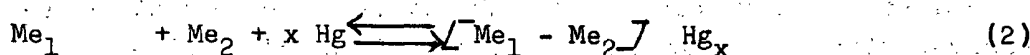
utfelling fjernes ikke bare sulfationene, som generelt gjøres ansvarlig for den oksydative nedbrytning av anoden, men også den største del av ovennevnte forstyrrende metaller medutfelles. Det forblir imidlertid dessuten mindre mengder av forstyrrende metaller i oppløsningen som er grunnen til hydrogenutvikling på kvikksølvkatoden.

Man har allerede forsøkt å hindre eller nedsette de nevnte forstyrrelser ved tilsetning av silikater eller fosfater til oppløsningen. Disse fremgangsmåter har imidlertid bare forholdsvis liten innvirkning på forstyrrelsene.

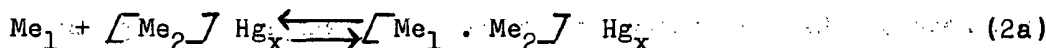
Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til nedsettelse eller unngåelse av hydrogenutviklingen ved kvikksølvkatoden som følge av forstyrrende metaller ved kloralkali-elektrolysen etter amalgameringsfremgangsmåten, og fremgangsmåten er karakterisert ved at man til kvikksølvett setter kobber, sink, tinn, bly eller indium i mengder fra 0,001 til 0,5 molprosent, idet denne tilsetning også kan foregå således at man i alkalioppløsningen oppløser tilsvarende salter av disse metaller.

Det ble overraskende funnet at ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen nedsettes hydrogenutviklingen på kvikksølvkatoden sterkt eller sågar helt hindres. Virkningen av de tilsatte metaller beror på at de ved de forstyrrende metaller formår å inngå en intermetallisk forbindelse som er godt oppløselig i kvikksølv. De forstyrrende metaller derimot er for seg alene lite oppløselig i kvikksølv. Ved tilsetning av metaller ifølge oppfinnelsen foregår det altså en amalgamering av de forstyrrende metaller, hvorved deres anrikning på kvikksølvoverflaten unngås.

Fjerningen av de forstyrrende metaller fra kvikksølvoverflaten forløper etter følgende ligninger:



eller



I disse ligninger er  $Me_1$  et forstyrrende metall, som på Hg-katoden reduseres til metall.  $Me_2$  er et metall, som er meget oppløselig i kvikksølv. Det viser seg at hastigheten av reaksjon (2) og (2a) er utslagsgivende for hydrogenutviklingen. Er nemlig hastigheten av reaksjon (2) og (2a) større enn for reaksjon (1), så oppløses det forstyrrende metall med en gang i kvikksølv som binær forbindelse og har ikke mer innvirkning på hydrogenutviklingen. Er hastigheten av reaksjon (2) og (2a) mindre enn for reaksjon (1), så kan det forstyrrende metall alt etter konsentrasjonen i oppløsningen anrike seg på kvikksølvoverflaten og således gi anledning til en hydrogendannelse.

#### Eksempel 1.

Overskrides i oppløsningen av en kloralkali-elektrolyse konsentrasjonen av krom i form av et kromsalt  $10^{-8}$  mol/l, s, må det regnes med en hydrogenutvikling. Tilsetter man til katode-kvikksølvet imidlertid 0,01 molprosent sink, så kan man øke kromsaltets konsentrasjon til det tusendobbelte uten at det opptrer en hydrogenutvikling.

#### Eksempel 2.

Eksempel 1 ble modifisert således at man i stedet for sinkamalgam benyttet kobberamalgam. Heller ikke her opptrer det ved tilsetning av kromsalter til oppløsningen ved de i eksempel 1 nevnte konsentrasjoner noen hydrogenutvikling.

#### Eksempel 3.

Som i eksemplene 1 og 2 får man ved tilsetning av kromsalter til oppløsningen ingen hydrogenutvikling når man i stedet for sink- eller kobberamalgam anvender indiumamalgam (indiuminnhold 0,01 molprosent).

#### Eksempel 4.

Det forstyrrende metall germanium tilsettes i form av et oppløselig salt til en 3-molar KCl-oppløsning. Allerede ved en konsentrasjon på  $2 \times 10^{-7}$  mol germanium/liter oppløsning opptrer hydrogenutvikling. Ved tilsetning av sink eller kobberamalgam i de samme mengder som i eksempel 1 opptrer den samme hydrogenutvikling først ved en germanium-konsentrasjon på  $5 \times 10^{-4}$  mol germanium/liter oppløsning.

Ved hjelp av de i følgende tabell oppførte eksempler 5-19 forklares fremgangsmåten ytterligere.

117917

4

Eksempel Forstyrrelsesmetall i oppløsningen Minimal forstyrrelsessaltkonsentrasjon i oppløsningen, hvor det ennå ikke kunne fastslås en  $H_2$ -utvikling Forbedringsfaktor

|    | ved ren Hg-katode<br>mg/l | ved katode av blandings-<br>amalgam, som hver inneholder<br>0,001 vektprosent av Zn, Cu,<br>Sn, Pb og In, mg/l |      |
|----|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 5  | 0,01                      | 10                                                                                                             | 1000 |
| 6  | 1,0                       | 110                                                                                                            | 100  |
| 7  | 0,06                      | 1,2                                                                                                            | 20   |
| 8  | 0,01                      | 0,1                                                                                                            | 10   |
| 9  | 0,01                      | 0,1                                                                                                            | 10   |
| 10 | 0,75                      | 7,5                                                                                                            | 10   |
| 11 | 0,6                       | 6,0                                                                                                            | 10   |
| 12 | 3,0                       | 9,0                                                                                                            | 3    |
| 13 | 1,0                       | 2,4                                                                                                            | 2    |
| 14 | 1,9                       | 2,4                                                                                                            | 1    |
| 15 | 9,0                       | 9,1                                                                                                            | 1    |
| 16 | xx)                       | xx)                                                                                                            | -    |
| 17 | xx)                       | xx)                                                                                                            | -    |
| 18 | 4,0                       | 2,7                                                                                                            | 0,7  |
| 19 | xx)                       | 30                                                                                                             | -    |

xx) ukjent, da det ikke er målbar noen innvirkning på  $H_2$ -utviklingen.

Litteratur som er tatt i betraktning:

Tysk utlegningsskrift nr. 1.224.284

Hollandsk patent nr. 68.706

Fransk patent nr. 1.334.794.

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåte til nedsettelse eller unngåelse av hydrogenutvikling ved kvikksølvkatoden som følge av forstyrrende metaller ved kloralkali-elektrolysen etter amalgamfremgangsmåten, k a r a k t e r i s e r t ved at man til kvikksølvvet setter kobber, sink, tinn, bly eller indium i mengder fra 0,001 til 0,5 molprosent, idet denne tilsetning også kan foregå således at man i alkalioppløsningen oppløser tilsvarende salter av disse metaller.

Anførte publikasjoner: -