

Warszawa, 3 listopada 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



CO1 b 17/66

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27237.

Kl. ~~12-i, 22.~~

12-i, 17/66

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób elektrolitycznego wytwarzania podsiarczynów.

Zgłoszono 3 kwietnia 1937 r.

Udzielono 13 września 1938 r.

Pierwszeństwo: 4 kwietnia 1936 r. (Niemcy).

Próby elektrolitycznego wytwarzania podsiarczynów, opisane dotychczas w literaturze, były wykonywane przy zastosowaniu stężenia prądu od około 0,1 A na 100 cm³ do około 1,3 A na 100 cm³ cieczy katodowej. Pod stężeniem prądu rozumie się przy tym stosunek natężenia prądu do objętości cieczy znajdującej się w przestrzeni katodowej. Jako ciecz katodową stosowano przy tym zasadniczo sam dwusiarczyn lub w mieszaninie z siarczynem albo z solami obojętnymi, np. solą kuchenną. Wyniki tych prób nie były jednak zadowa-

lające, gdyż wydajność prądu była zbyt mała.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymywać podsiarczyn elektrolitycznie z dużą wydajnością prądu, jeśli przy stosowaniu stężenia prądu powyżej 2 A na 100 cm³ utrzymuje się kwaśny odczyn cieczy katodowej odpowiadający wartości p_H w granicach 4,0 — 6,5, najlepiej 4,5 — 6,0. Na przykład, przy pozostałych warunkach jednakowych osiąga się przy stężeniu prądu 6 — 10 A na 100 cm³ i przy utrzymywaniu wartości $p_H = 6,1$ — 14%-owy roz-

twór podsiarczynu z 80%-ową wydajnością prądu, przy wartości p_H pomiędzy 5,2 a 5,6 — 16%-owy roztwór z 90 — 93%-ową wydajnością prądu i przy wartości $p_H = 4,25$ — 12%-owy roztwór z 70%-ową wydajnością prądu, podczas gdy przy kwasowości odpowiadającej wartości p_H mniej od 4,0 lub więcej od 6,5, otrzymuje się tylko bardzo rozcieńczone roztwory podsiarczynu z wydajnością prądu wynoszącą mniej niż 50%. Zależność przebiegu wytwarzania się podsiarczynu od odczynu roztworu była dotychczas zupełnie nieznaną, co najlepiej widać z tego, że proponowano np. stosowanie obok siebie jako równowartościowe składniki cieczy katodowej zarówno mieszaninę zawierającą 95% kwaśnego siarczynu i 5% siarczynu, jak i mieszaninę zawierającą 95% siarczynu i 5% kwaśnego siarczynu. Mieszanina zaś 95% siarczynu i 5% kwaśnego siarczynu posiada przy tym wartość p_H znacznie większą od 7,0.

Według wynalazku elektrolizę można prowadzić w temperaturach powyżej 15°C, najkorzystniej w temperaturach 25 — 50°C. Aczkolwiek mniemano dotychczas, że temperatura nie powinna przekraczać 15°C i w przykładach podanych w literaturze pracowano przeważnie w temperaturze 0 — 10°C, okazało się, że nawet w temperaturze 40 — 50°C otrzymuje się 16 — 18%-owe roztwory podsiarczynu z 85 — 90%-ową wydajnością prądu. Techniczna wartość tego sposobu jest cenna zwłaszcza z tego względu, że nie tylko niepotrzebne jest zupełnie chłodzenie, względnie chłodzenie może być stosowane bardzo słabe, wykonywane za pomocą prostych środków, lecz także napięcie prądu w kąpeli jest znacznie mniejsze, niż przy silnym chłodzeniu. Także skutek mniejszej lepkości roztworu mieszanie jest skuteczniejsze.

Kontrolę kwasowości można wykonywać w dowolny sposób, np. za pomocą elektrody szklanej. Można również przez mia-

reczkowanie ustalić stosunek ilości SO_2 do ilości kwaśnego siarczynu, ewentualnie kwaśnego siarczynu do siarczynu. Najkorzystniejszy odczyn wykazują mieszaniny kwaśnego siarczynu zawierające 0 — 50% molowych siarczynu.

Przykład I. W ogniwie elektrolitycznym, podzielonym za pomocą przepony z porowatej płyty gumowej na przestrzeń anodową i katodową i posiadającym jako anodę blachę ołowianą, a jako katodę srebrną siatkę drucianą, przy zastosowaniu jako cieczy anodowej 17%-owego roztworu siarczynu sodu, a jako cieczy katodowej 16%-owego kwaśnego siarczynu sodu, przepuszcza się prąd o gęstości katodowej 5 A na dm^2 i stężeniu prądu 8 A na 100 cm^3 cieczy katodowej w temperaturze 15°C. Ciecze anodowa i katodowa przepływają w sposób ciągły przez ogniwo, to jest ciecz anodowa przepływa przez przestrzeń anodową, katodowa zaś — przez przestrzeń katodową. Podczas elektrolizy wprowadza się w celu mieszania cieczy katodowej do przestrzeni katodowej z dołu dwutlenek węgla, wodór lub azot. Przez domieszanie SO_2 do tych gazów mieszających doprowadza się do cieczy katodowej niezbędną ilość SO_2 , a jednocześnie reguluje się pożądany odczyn cieczy. Jeśli przez doprowadzanie odpowiedniej ilości SO_2 zmienia się wartości p_H , pilnując jednocześnie, aby zawsze w jednakowym czasie opuszczała ogniwo jednakowa ilość cieczy katodowej, to otrzymuje się przy $p_H = 6,8$ — 3%-owy roztwór z 16%-ową wydajnością prądu, przy $p_H = 6,5$ — 9,2%-owy roztwór z 60%-ową wydajnością prądu, przy $p_H = 5,4$ — 16,5%-owy roztwór z 91%-ową wydajnością prądu, przy $p_H = 4,25$ — 12%-owy roztwór z 70%-ową wydajnością prądu, a przy $p_H = 3,5$ — 5%-owy roztwór z 26%-ową wydajnością prądu. Dane dotyczące wartości p_H odnoszą się tutaj do wartości mierzonych w temperaturze 20°C za pomocą elektrody szklanej. Zależnie od in-

tensywności mieszania wydajności zmieniają się nieco i to w tym sensie, iż przy lepszym mieszanu są korzystniejsze, niż przy gorszym mieszanu. Napięcie prądu w kąpeli przy różnych stopniach kwasowości jest różne. Jest ono tym mniejsze, im ciecz katodowa jest kwaśniejsza.

Przykład II. Jeżeli ciecz katodową utrzymywać w temperaturze 43°, zachowując wszystkie pozostałe warunki przykładu I, otrzymuje się wówczas przy $p_H = 6,1$ — 15%-owy roztwór podsiarczynu z 80%-ową wydajnością prądu, przy $p_H = 5,6$ — 16%-owy roztwór z 90%-ową wydajnością prądu i przy $p_H = 4,85$ — 15%-owy roztwór z 85%-ową wydajnością prądu. Napięcie prądu w kąpeli jest mniejsze w przybliżeniu o 10 — 15%, niż w temperaturze 15°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób elektrolitycznego wytwarzania podsiarczynów, z zastosowaniem stężenia prądu powyżej 2 A na 100 cm³, znamienny tym, że odczyn kwaśny cieczy katodowej utrzymuje się w granicach wartości p_H od 4,0 do 6,5.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że elektrolizę przeprowadza się w temperaturze powyżej 15°C, najkorzystniej w temperaturze 25 — 50°C.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.