

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (8)

Izdan 1 Maja 1932.

## PATENTNI SPIS BR. 8884

**Oesterreichische Chemische Werke G. m. b. H., Wien, Austrija.**

Postupak za prečišćavanje naročito za oslobađanje od kiseline vodoničnih superoksidnih rastvora pomoću elektrolize.

Prijava od 3 aprila 1931.

Važi od 1 jula 1931.

Traženo pravo prvenstva od 24 jula 1930 (Austrija).

Prečišćavanje, naročito oslobađanje od kiseline tehničkih vodoničnih superoksidnih rastvora, koji od fabrikacije uvek sadrže kiseline u manjoj ili većoj količini i po pravilu sadrže i metalne nečistoće, stvara u praksi znatne teškoće. Do sada se za čišćenje tehničkih vodoničnih superoksidnih rastvora poglavito služilo destilacijom u vakuumu. Ali ovaj postupak ima mnoge nezgode. On zahteva skupa postrojenja i takođe je skup u radu i osim toga, ako ishodni rastvori sadrže isparljive nečistoće, napr. isparljive kiseline, ne daje nikad produkte vrlo visokog stepena čistoće.

Ovaj postupak za čišćenje tehničkih vodoničnih superoksidnih rastvora sastoji se, u glavnom, u tome, da rastvor, koji treba da se čisti, bude podvrgnut elektrolizi u ćeliji diafragme kao anodna ili kao katodna tečnost. Ako su u pitanju nečistoće, koje se kreću ka katodi, kao napr. metalni joni, to se rastvori, koji treba da se prečišćavaju, postupaju anodno; ako treba da se odstrane anjoni, kao napr. u slučaju oslobađanja od kiseline, to se rastvor podvrgava elektrolizi kao katodna tečnost. Uzastopnim anodnim i katodnim postupanjem mogu kako nečistoće elektronegativne, tako i elektropozitivne prirode biti uklonjene iz rastvora. Postupak omogućuje dalje, da se materije, čije je prisustvo željeno u elektrolitički prečišćenom rastvoru, u toku elektrolize unesu u rastvor pomoću kretanja jonova.

Iznenađujući, pri dodiru vodoničnih superoksidnih rastvora ni sa anodom ni sa

katodom ne nastupa primetan nazadak u koncentrisanju kiseonika, i to ni onda, kad su rastvori koncentrisani. Kao objašnjenje ovog upadljivog ponašanja moglo bi se pretpostaviti, da se na elektrodama obrazuju gasni jastuci koji dejstvuju kao zaštitni međuslojevi tako, da čak i pri upotrebi platinskih elektroda ne nastaju primetni gubitci usled katalitičnog raspadanja

Ako vodonični superoksidni rastvor, koji treba da se čisti, obrazuje katodnu tečnost, to se može kao anodna tečnost upotrebiti napr. zakiseljena destilisana voda. Ali prvenstveno i kao anodna tečnost biva uzet vodonični superoksidni rastvor približno jednake koncentrisanosti, da bi se sprečili koncentracioni gubitci usled difuzije. Ako vodonični superoksidni rastvor treba anodno da se prečisti, to kao katodna tečnost može biti upotrebljena isto tako destilisana voda, koja u ovom slučaju biva učinjena sprovodljivom napr. pomoću dodatka alkalnih elektrolita, ili vodonični superoksidni rastvor jednake koncentrisanosti. Ako se  $H_2O_2$  rastvor, koji je oslobođen od kiseline pomoću katodnog postupanja, želi po ovome da podvrgne još i čišćenju pomoću anodnog postupanja, to se preporučuje da se kao katodna tečnost upotrebi čista razblažena fosforna kiselina, ili rastvor fosfata; elektrolit koji izaziva sprovodljivost rastvora, ispunjuje u ovom slučaju jednovremeno zadatak, da prečišćenom rastvoru da (uljelovi) stabilizator pomoću kretanja jonova.

Napon ćelija i jačina struje su u velikoj meri zavisni od vrste upotrebijene aparature i od kakvoće ishodnog rastvora, i moraju odgovarajući željenim dejstvima, da budu ustanovljeni prethodnim ogledima.

Postupak potrebuje veoma malu količinu struje i vezan je sa manjim gubitcima u aktivnom kiseoniku no što su gubitci koji nastupaju pri prečišćavanju pomoću destilisanja. Katodno postupanje  $H_2O_2$  rastvora vodi tako potpunom oslobađanju od kiseline, kakvo se ne može postići na drugi način, napr. ni pomoću elektroosmotskog čišćenja, po načinu čišćenja vodom, pri kome se rastvor, koji treba da se prečišćava, nalazi u međućeliji, koja je pomoću diafragmi odvojena od katodnog prostora i od anodnog prostora. Pri tome rastvori bivaju jednovremeno oslobođeni od metalnih nečistoća, kao gvožđa, koje se talože na katodu. Isto se tako pomoću anodnog čišćenja daju veoma dobro iz rastvora ukloniti svi katjoni, naročito eventualno postojeće gvožđe.

Postupak se može sprovoditi u jednoj jedinjoj ćeliji, ili se može upotrebiti izvestan broj ćelija u uključivanju na red. U poslednjem slučaju teče vodonični superoksidni rastvor u cilju anodnog čišćenja pri kontinualnom dodavanju od anodnog prostora do anodnog prostora ćelija, koje su uključene jedna za drugom, pri čemu katolit prvenstveno biva dopunjen samo pomoću difuzije i elektrolitičnim transportom. Prečišćeni rastvor biva izuzet iz anodnog rastvora poslednje ćelije; u katolitu ove poslednje ćelije nalaze se obogaćene nečistoće, koje su elektrolitički uklonjene. Kod katodnog čišćenja se ceo proces izvršuje u obrtnom smeru.

Brzina strujanja biva prvenstveno tako podešena, da postupani rastvor ostavlja poslednju ćeliju potpuno prečišćen. Napon se stalno penje od ćelije do ćelije sve do poslednje ćelije, da bi tada u ovoj ćeliji, gde biva postignuto potpuno prečišćavanje rastvora, naglo porastao. Ako napon u poslednjoj ćeliji ne treba da se toliko poveća, da bi opasnost povratne difuzije nečistoća u prečišćeni rastvor bila izbegnuta, to se mora izazvati odgovarajuće povećanje napona promenom električnih uslova napr. isključenjem prethodne ćelije iz reda.

Ako u slučaju katodnog čišćenja rastvora nema dovoljno katjona takve vrste, da po elektrolitičnom pražnjenju ponovo pređu u rastvor, ili ako u slučaju anodnog čišćenja rastvora, koji su zagrađeni metalima, nema dovoljno anjona, to bi ovo imalo za posledicu, da bi sprovodljivost dotičnog elektrolita, pri sve većoj čistoći rastvo-

ra, morala da se spusti ispod potrebne mere. Po pronajasku u prvom slučaju u elektrolit bivaju uneseni podesni katjoni, u drugom slučaju dopunski anjoni, i to u veoma malim količinama i u obliku jedinjenja, čiji protivjon ne zagađuje rastvor. Ako napr. kiseli  $H_2O_2$  rastvor, koji pri tome ne sadrži nikakve alkalne ili zemnoalkalne jone, treba da se potpuno oslobodi od kiseline, to mora pomoću dodatka sasvim malih količina alkalnih ili zemnoalkalnih jonova, napr. u vidu hidroksida, da se o tome vodi računa, da katolit do završetka elektrolize ostane dovoljno sprovodljivim.

#### Primeri izvođenja:

1. Katodno čišćenje, naročito oslobađanje od kiseline, vodoničnog superoksidnog rastvora sa približno 30%  $H_2O_2$  i 0,1% ukupne sadržine kiseline (sumporna kiselina i hlorovodonična kiselina): Za elektrolizu služi ćelija diafragme sa katodnim prostorom od približno 400  $cm^3$  i anodnim prostorom od približno 100  $cm^3$  sadržine. Katodni prostor biva snabdeven rastvorom, koji treba da se prečišćava, kome se dodaju tragovi NaOH. U anodni prostor biva uveden rastvor od približno 1—2% hemijski čiste sumporne kiseline u destilisanj vodi ili ista količina vodoničnog superoksidnog rastvora sa koncentrisanošću rastvora, koji treba da se prečišćava. Kao katoda služi grafitni štap, kao anoda platinski lim. I kalaj, aluminium, nikel ili specijalni čelici mogu da se upotrebe kao katode. Kroz ćeliju biva sprovedena struja od približno 0,25% amp. koja ostaje uključena dok katolit ne postane oslobođen od kiseline. Napon ćelije može, pod navedenim okolnostima, u početku elektrolize da iznosi napr. 15 volti i da se do potpunog čišćenja poveća na približno 45 volti. Vodonični superoksidni rastvor, koji je pre prečišćavanja pokazivao zaostatak pri žarenju od približno 0,25% pokazivao je po postupanju takav zaostatak od 0,01%; pri čemu se u rastvoru nije mogla analitički naći ni hlorovodonična kiselina ni sumporna kiselina.

2. Anodno čišćenje vodoničnog superoksidnog rastvora sa 15%  $H_2O_2$ , u kome se kao nečistoća sadrže katalitički dejstvujući metalni joni, upotrebljuje se ista aparatura, kao i u primeru 1), sa jednom razlikom, što platinski limovi služe kako kao anoda, tako i kao katoda; takođe je isto i opterećenje struje. Rastvor  $H_2O_2$  koji treba da se prečisti, u ovom slučaju biva uveden u anodni prostor, za koji ovde služi veći elektrodni prostor. U katodni prostor biva uvedena destilisana voda, koja sadrži malo fosforne kiseline. Metalni joni se kreću

ka katodi i na ovaj način bivaju uklonjeni iz anolita. Pomoću kretanja ionova jednovremeno ulazi u anolit nešto fosforne kiseline, čije prisustvo potpomaže trajnost rastvora. Na ovaj način se čak iz metalno bogatih ishodnih rastvora metalni joni daju toliko ukloniti, da rastvori po ovome imaju izvrsnu trajnost.

3. Uzastopnim postupanjem po primeru 1 i 2 bivaju dobiveni vanredno čisti rastvori, koji su naročito podesni za medicinske ciljeve i pri tome su neograničeno trajniji.

#### Patentni zahtevi :

1. Postupak za prečišćavanje vodonično superoksidnih rastvora naznačen time, što rastvor, koji treba da se prečišćava, biva u ćeliji diafragme podvrgnut elektrolizi kao katodna ili anodna tečnost.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što rastvor, koji treba da se prečisti, jedno za drugim, proizvoljnim redom biva podvrgnut elektrolizi kao katolit i kao anolit.

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što materije, čije se prisustvo želi u elektrolitički prečišćenom rastvoru, u toku elektrolize bivaju unesene u rastvor pomoću kretanja ionova.

4. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što vodonični superoksidni rastvor sa koncentrisanošću rastvora, koji treba da se prečisti, biva upotrebljen kao drugi elektrolit, da bi se po mogućnosti sprečili koncentracioni gubitci usled difuzije.

5. Postupak za anodno prečišćavanje vodoničnih superoksidnih rastvora (prvenstveno rastvora, koji su prethodno prečišćavani pomoću katodnog uticaja), po zahtevu 1—3, naznačen time, što kao katodna tečnost biva upotrebljena razblažena fosforna kiselina ili rastvor fostata.

6. Postupak po zahtevu 1—5 naznačen time, što rastvor, koji treba da se prečišćava pri kontinualnom dodavanju biva propušten kroz više jedna za drugom uključenih ćelija prelazeći od anodnog prostora do anodnog prostora, odn. od katodnog prostora do katodnog prostora.

7. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 6 naznačen time, što elektrolit, koji prima nečistoće, biva dopunjen samo pomoću difuzije i elektrolitičnim transportom tako, da se elektrolitično otklanjane nečistoće obogaćuju u ovom elektrolitu.

8. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 6 i 7, naznačen time, što u poslednjoj ćeliji biva održan napon, pomoću kojeg biva izbegnuta povratna difuzija nečistoća u prečišćeni rastvor.

9. Postupak po zahtevu 1—8 naznačen time, što u slučaju katodnog šišćenja rastvora, koji su zagađeni kiselinom, koji ne sadrže dovoljno ionova takve vrste, da ovi po elektrolitičkom pražnjenju ponovo pređu u rastvor, ili u slučaju anodnog čišćenja rastvora zagađenih metalima, u kojima se ne nalazi dovoljno ionova, u prvom slučaju u elektrolit bivaju unošeni podesni katjoni u drugom slučaju dopunski anjoni, i to u veoma malim količinama i u obliku jedinjenja, čiji protivjon ne zagađuje rastvor.

