



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 01 G 5/00
H 01 M 4/54



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

627 716

⑮① Gesuchsnummer: 8833/78

⑮② Anmeldungsdatum: 21.08.1978

⑮③ Priorität(en): 19.08.1977 JP 52-99666
24.02.1978 JP 53-21393
24.02.1978 JP 53-21394

⑮④ Patent erteilt: 29.01.1982

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.01.1982

⑮⑦ Inhaber:
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
Kadoma-shi/Osaka-fu (JP)

⑮⑧ Erfinder:
Kaoru Murakami, Hirakata-shi/Osaka-fu (JP)
Mitsugu Okahisa, Kyoto-shi/Kyoto-fu (JP)
Tomohiko Arita, Hirakata-shi/Osaka-fu (JP)
Hiroshi Kumano, Daito-shi/Osaka-fu (JP)

⑮⑨ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑮④ Zweiwertiges Silberoxid für elektrische Primärbatterien und Verfahren zum Herstellen des zweiwertigen Silberoxids.

⑮⑤ Zum Herstellen eines stabilen zweiwertigen Silberoxides AgO wird als Ausgangsprodukt Silbernitrat AgNO₃ verwendet. In einem Liter Wasser werden 48 g Natriumhydroxyd NaOH₃ und anschliessend 48,8 g Kaliumpersulfat K₂S₂O₈ gelöst und auf einer Temperatur von 60°C gehalten. Von dem Silbernitrat werden 51 g in 0,1 Liter Wasser gelöst und innert 2 Minuten unter ständigem Umrühren in die erstgenannte Lösung getropft. Die ganze Mischung wird bis zum vollständigen Synthetisieren des zweiwertigen Silberoxides während 100 Minuten mit konstanter Geschwindigkeit umgerührt. Danach wird das ausgeschiedene zweiwertige Silberoxid von der überschüssigen Lösung getrennt. Das so erhaltene zweiwertige Silberoxid wird mit einem entionisierten und gefilterten Wasser gewaschen und anschliessend bei einer Temperatur von höchstens 60°C getrocknet. Dieses zweiwertige Silberoxid ist stabil in einer alkalischen Lösung und erzeugt weniger Sauerstoffgas als auf die bisher bekannte Art hergestelltes zweiwertiges Silberoxid. Das Röntgenstrahlenbeugungsdiagramm des auf die obige Weise hergestellten zweiwertigen Silberoxides unterscheidet sich gegenüber dem Röntgenstrahlenbeugungsdiagramm von bekanntem zweiwertigem Silberoxid dadurch, dass die Spitzenwerte der relativen Intensitäten wesentlich grösser sind. Mit dem neuartigen zweiwertigen Silberoxid können Primärbatterien mit hohen Leistungsdichten und langer Lebensdauer hergestellt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zweiwertiges Silberoxid für eine elektrische Primärbatterie, dadurch gekennzeichnet, dass das Röntgenstrahlenbeugungsdiagramm des zweiwertigen Silberoxids in der Netzebene (200), in welcher der Punktabstand 2,791 Å ist, und in der Netzebene (111), in welcher der Punktabstand 2,767 Å ist, einen Spitzenwert der relativen Intensität von grösser als hundert und in der Netzebene (313), in welcher der Punktabstand 1,394 Å ist, sowie in der Netzebene (400), in welcher der Punktabstand 1,395 Å ist, einen Spitzenwert der relativen Intensität von grösser als zehn aufweist, wenn vorausgesetzt wird, dass der Spitzenwert der Intensität in der Netzebene (111), in welcher der Punktabstand 2,413 Å ist, einen Wert von 100 aufweist.

2. Silberoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Oxidationsgrad von 96 bis 100% und eine Partikeloberfläche von weniger als 0,5 m²/g aufweist.

3. Verfahren zum Herstellen des Silberoxids nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial ein Silbersalz oder Silberoxid verwendet wird, dass zum Herbeiführen einer Reaktion Persulfat und ein Alkalimetallhydroxid dem Ausgangsmaterial zum Synthesieren des zweiwertigen Silberoxids beigegeben wird, dass das Persulfat in einer Menge, die der 1- bis 1,85fachen theoretischen Reaktionsmenge entspricht, in der Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,04 bis 0,72 mol/l und das Alkalimetallhydroxid in einer Menge, die 1,05- bis 6,0mal grösser ist als die theoretische Reaktionsmenge, in der Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,3 bis 4,8 mol/l beigegeben werden, dass die Synthesierung bei einer Temperatur von 0 bis 80 °C durchgeführt wird, und dass das so erhaltene zweiwertige Silberoxid gewaschen und getrocknet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Silbersalz oder das Silberoxid der wässrigen Lösung des Alkalimetallhydroxids beigegeben und anschliessend das Persulfat unter Umrühren zum Synthetisieren des zweiwertigen Silberoxids beigegeben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Silbersalz oder das Silberoxid in eine wässrige Lösung des Persulfates und des Alkalimetallhydroxids unter andauern dem Rühren zum Synthetisieren des zweiwertigen Silberoxids beigegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das synthetisierte zweiwertige Silberoxid einem Reinigungsvorgang mit Waschwasser unterworfen wird, und dass das Waschwasser aus Leitungswasser aufbereitet wird, indem entionisiert und anschliessend durch ein in Wasser unlösliches Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron geleitet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschwasser nach dem Filtern sterilisiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Silbersalz wenigstens eines aus der Gruppe Silberchlorid, Silbernitrat, Silbersulfat und Silberhalogenid ausgewählt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Persulfat wenigstens eines aus der Gruppe Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Ammoniumpersulfat ausgewählt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhydroxid wenigstens eines aus der Gruppe Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Rubidiumhydroxid und Zäsiumhydroxid ausgewählt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass dem synthetisierten zweiwertigen Silberoxid nach der vollständigen Synthetisierung ein Cadmiumsalz und/oder Cadmiumoxid in einer Menge von 0,05 bis 20 Ge-

wichtsteilen Cadmium pro 100 Gewichtsteile Silber zur Reaktion beigegeben wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Cadmiumsalz wenigstens eines aus der Gruppe Cadmiumchlorid, Cadmiumnitrat, Cadmiumsulfat und Cadmiumhalogenid ausgewählt wird.

Die Erfindung betrifft ein zweiwertiges Silberoxid für elektrische Primärbatterien, insbesondere für alkalische Batterien.

Verschiedene elektronische Geräte, wie elektronische Rechner, elektronische Uhren u. dgl. konnten in letzter Zeit mit Erfolg miniaturisiert werden, weil kleine Batterien mit einwertigem Silberoxid (Ag₂O) und Zink (Zn) auf dem Markt erhältlich sind und die sich als Stromquellen für die elektrischen Geräte sehr gut eignen. Von der Praxis her ist es jedoch wünschenswert, die elektrischen Geräte noch weiter zu miniaturisieren. Es ist deshalb von praktischem Nutzen, die Batterien noch weiter zu entwickeln und Lösungen zu suchen, gemäss welchen die Batterien noch kleiner ausgeführt werden können. Die Weiterentwicklung ist auf Batterien gerichtet, die als positive Elektrode aktives Material verwendet. Dabei wird zweiwertiges Silberoxid (AgO) näher untersucht, das eine höhere Energiedichte pro Gewichts- und Volumeneinheit aufweist als einwertiges Silber (Ag₂O).

Das zweiwertige Silberoxid (AgO) besitzt eine Energiedichte pro Gewichtseinheit, die 1,87mal grösser ist und eine Energiedichte pro Volumeneinheit, die 1,94mal grösser ist als die entsprechenden Werte von einwertigem Silberoxid (Ag₂O). Dementsprechend ist es möglich, die Kapazität einer Batterie von gleicher Grösse und Form etwa um 40% zu erhöhen, wenn anstelle von einwertigem Silberoxid zweiwertiges Silberoxid für alkalische Batterien der AgO-Zn-Gruppe verwendet wird. Das bisher bekannte zweiwertige Silberoxid (AgO) wird jedoch durch den bei der Entladung der Batterie in Verbindung mit dem alkalischen Elektrolyten auftretenden Sauerstoff in ein stabiles einwertiges Silberoxid (Ag₂O) umgewandelt. Aus diesem Grunde treten Schwierigkeiten auf. Beispielsweise werden innerhalb der Batterien zwei Spannungen erzeugt, d. h. das Potential von zweiwertigem Silberoxid (AgO) und das Potential von einwertigem Silberoxid (Ag₂O). Dies ist sehr gefährlich, weil Elektrolytverlust oder eine Explosion durch das Ansteigen des inneren Druckes in der Batterie auftreten können, wenn keine besonderen Massnahmen getroffen werden, um den in der Batterie erzeugten Sauerstoff zu absorbieren. Auch wenn die Batterie mit einem den Sauerstoff absorbierenden Mittel versehen ist, kann die höhere Energiedichte des zweiwertigen Silberoxides (AgO) nicht voll ausgenutzt werden, weil diese Mittel einen Teil des Volumens der Batterie einnehmen. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, den gewünschten Erfolg, die Kapazität der Batterie wesentlich zu erhöhen, zu erzielen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein zweiwertiges Silberoxid zu schaffen, das stabil bleibt und sich zur Verwendung in einem elektrischen Primärelement gut eignet.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, ein zweiwertiges Silberoxid zu schaffen, das auch in einer alkalischen Lösung stabil bleibt, das pro Zeiteinheit nur wenig Sauerstoff erzeugt, einen Spitzenwert in der Röntgenbeugungsaufzeichnung aufweist, der sich gegenüber dem Spitzenwert bekannter zweiwertiger Silberoxide deutlich unterscheidet, und das wesentliche Nachteile, die das bekannte zweiwertige Silberoxid besitzt, nicht aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von zweiwertigem Silberoxid anzugeben, wel-

ches sich zur Verwendung in elektrischen Primärbatterien eignet.

Das erfindungsgemässe zweiwertige Silberoxid ist dadurch gekennzeichnet, dass das Röntgenstrahlenbeugungsdiagramm des zweiwertigen Silberoxids in der Netzebene (200), in welcher der Punktabstand 2,791 Å ist, und in der Netzebene (111), in welcher der Punktabstand 2,767 Å ist, einen Spitzenwert der relativen Intensität von grösser als hundert und in der Netzebene (313), in welcher der Punktabstand 1,394 Å ist, sowie in der Netzebene (400), in welcher der Punktabstand 1,394 Å ist, einen Spitzenwert der relativen Intensität von grösser als zehn aufweist, wenn vorausgesetzt wird, dass der Spitzenwert der Intensität in der Netzebene (111), in welcher der Punktabstand 2,413 Å ist, einen Wert von 100 aufweist.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial ein Silbersalz oder Silberoxid verwendet wird, dass zum Herbeiführen einer Reaktion Persulfat und ein Alkalimetallhydroxid dem Ausgangsmaterial zum Synthesieren des zweiwertigen Silberoxids beigegeben wird, dass das Persulfat in einer Menge, die der 1- bis 1,85fachen theoretischen Reaktionsmenge entspricht, in der Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,04 bis 0,72 mol/l und das Alkalimetallhydroxid in einer Menge, die 1,05- bis 6,0mal grösser ist als die theoretische Reaktionsmenge, in der Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,3 bis 4,8 mol/l beigegeben werden, dass die Synthesierung bei einer Temperatur von 0 bis 80 °C durchgeführt wird, und dass das so erhaltene zweiwertige Silberoxid gewaschen und getrocknet wird.

Die Erfindung ist nachstehend mit Bezugnahme auf die Zeichnungen beispielsweise näher erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 und 2 photographische Aufnahmen, die mit einem abtastenden Elektronenmikroskop aufgenommen wurden, und welche die Struktur von auf die bekannte Art hergestelltem zweiwertigem Silberoxid zeigen,

Fig. 1 bis 12 sind ähnliche photographische Aufnahmen wie die Fig. 1 und 2, die jedoch die Strukturen von zweiwertigem Silber zeigen, das gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt worden ist,

Fig. 13 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Synthesezeit und der Gaserzeugungsrate von gemäss dem Beispiel 2 des erfindungsgemässen Verfahrens hergestelltem zweiwertigem Silberoxid,

Fig. 14 bis 21 sind ähnliche photographische Aufnahmen wie die Fig. 3 bis 12, die jedoch die Strukturen von zweiwertigem Silberoxid zeigen, die gemäss anderen Beispielen der Erfindung und mit unterschiedlichen Synthesezeiten hergestellt wurden,

Fig. 22 eine ähnliche graphische Darstellung wie die Fig. 13, die aber die Beziehung zwischen der Synthesezeit und der Gaserzeugungsrate des gemäss den Beispielen 3 und 4 der Erfindung hergestellten zweiwertigen Silberdioxides zeigt,

Fig. 23 bis 28 sind ähnliche photographische Aufnahmen wie die Fig. 3 bis 12 und zeigen den Kristallzustand von zweiwertigem Silberoxid mit unterschiedlicher alkalischer Konzentration,

Fig. 29 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Menge von Oxidierungsmittel und der Gaserzeugungsrate bei dem erfindungsgemässen zweiwertigen Silberoxid,

Fig. 30 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der verwendeten Wassermenge und der Gaserzeugungsrate beim erfindungsgemässen zweiwertigen Silberoxid,

Fig. 31 ein Röntgenstrahlenbeugungsdiagramm von bekanntem zweiwertigem Silberoxid,

Fig. 32 ein ähnliches Diagramm wie in der Fig. 31 darge-

stellt, jedoch von zweiwertigem Silberoxid, das gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurde,

Fig. 33 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Oberfläche des erfindungsgemässen zweiwertigen Silberoxids und der Gaserzeugungsrate,

Fig. 34 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der dem Silberoxid gemäss der Erfindung zugefügten Menge von Cadmium (Cd) und der erzeugten Gasmenge und

Fig. 35 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen verschiedenen Arten von zum Waschen des erfindungsgemäss hergestellten zweiwertigen Silberoxids und der Gaserzeugungsrate.

Im Bemühen, die weiter oben angegebene Aufgabe zu lösen, wurde dem zweiwertigen Silberoxid AgO Beachtung geschenkt, das in einer alkalischen Lösung stabil ist, und dabei wurde gefunden, dass dieses zweiwertige Silberoxid AgO eine gegenüber dem bekannten zweiwertigen Silberoxid AgO ein unterschiedliches Röntgenstrahlungsbeugungsdiagramm aufweist. Untersuchungen haben ergeben, dass die Beziehung zwischen den gaserzeugenden Eigenschaften des zweiwertigen Silberoxides AgO und der Festkörpereigenschaften dieses Oxides eng mit der Oberfläche der vollständig aus zweiwertigem Silberoxid gebildeten Partikel und der Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff erzeugt wird, auch Gaserzeugungsrate genannt, verknüpft ist. Weiter wird angenommen, dass ausgehend von der Schwellung bzw. Expansion und der Speicherkapazität einer Batterie, die Gesamtoberfläche aller AgO-Partikel pro Gewichtseinheit vorzugsweise kleiner als 0,5 m²/g AgO sein sollte.

Bei der Herstellung des nachstehend beschriebenen stabilen zweiwertigen Silberoxids AgO, das sich durch eine geringere Erzeugung von Sauerstoff auszeichnet, hat sich weiter gezeigt, dass bei der Verwendung von zweiwertigem Silberoxid AgO, das wenig Gas erzeugt, eine neue Wirkung, nämlich eine hohe Leerlaufspannung bei der Bildung von Batterien der Gruppe AgO-Zn, entsteht, wenn Cadmium-Chlorid oder Cadmium Oxid der Lösung in der Endphase der Herstellung des erfindungsgemässen Silberoxides beigegeben wird. Es wurde auch gefunden, dass beim Herstellen von zweiwertigem Silberoxid AgO mit geringer Gasbildung die Güte der Reinigung bzw. des zum Waschen verwendeten Wassers die Eigenschaften des erhaltenen Silberoxides im grossen Umfang beeinflussen.

Der Hersteller von Silberoxid muss bei dem zum Waschen verwendeten Wasser auf die Verschmutzung desselben wie positive, negative Ionen usw. achten.

Zum Vermeiden von unerwünschten durch die Verunreinigungen hervorgerufenen Wirkungen, ist es üblich im Laboratorium destilliertes Wasser und für industrielle Zwecke Wasser zu verwenden, das durch mehrere Tanks geflossen ist. Solche Tanks sind Ionen austauschende Kunststofftanks und Aktivkohletanks zum Eliminieren der positiven und negativen Ionen. Zum Aufbereiten von normalem Leitungswasser wird dasselbe durch eine Osmose-Membrane geleitet um reines Wasser zu erhalten, welches anschliessend durch den Aktivkohletank und den Ionen austauschenden Kunststofftank geleitet wird.

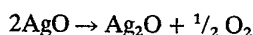
Bei der Herstellung des erfindungsgemässen zweiwertigen Silberoxides AgO wurde mit Rücksicht auf die unerwünschten Effekte durch Verunreinigungen anfänglich destilliertes Wasser verwendet. Anschliessend wurde Wasser verwendet, in denen die Ionen ausgetauscht wurden. Dieses Wasser war von hoher Reinheit wie demineralisiertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 15 MOhm · cm. Es konnte ein klarer Unterschied in der Gaserzeugung festgestellt werden bei zweiwertigem Silberoxid AgO, das mit demineralisiertem Wasser und jenem das mit Wasser hoher Reinheit und ausgetauschten Ionen gewaschen wurde. Zum Herstellen von zweiwertigem

Silberoxid AgO in grossen Mengen, ist es unmöglich, destilliertes Wasser zu verwenden, weil destilliertes Wasser sehr teuer ist. Die Kosten für destilliertes Wasser betragen zwischen 630 und 1350 Fr./Tonne und die Kosten für Wasser mit ausgetauschten Ionen betragen nur zwischen 18 bis 32 Fr./Tonne. Für die industrielle Herstellung von zweiwertigem Silberoxid AgO ist dies ein entscheidender Faktor.

Es wurden Studien über jene Faktoren gemacht, die für das Umwandeln des hergestellten stabilen zweiwertigen Silberoxides AgO in zweiwertiges Silberoxid, das die Gasbildung beschleunigt, verantwortlich sind, und festgestellt, dass diese Faktoren von Spuren von kolloidalen Substanzen und mit Mikroben in dem hochreinen Wasser und feinen Partikeln hauptsächlich aus Silicium und Stickstoff abhängig sind.

Nachstehend sind Besonderheiten der Erfindung und Unterschiede zwischen erfindungsgemäsem zweiwertigem Silberoxid AgO und bekanntem zweiwertigem Silberoxid beschrieben.

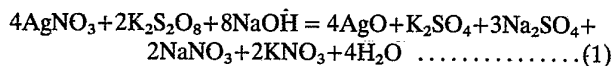
Ein bekanntes Verfahren zum Herstellen von zweiwertigem Silberoxid AgO durch Oxidieren von Silbernitrat (AgNO_3) in einer alkalischen Lösung mit Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) als Oxidierungsmittel wurde beispielsweise schon durch R. N. Hammer vorgeschlagen. Das mit diesem bekannten Verfahren hergestellte zweiwertige Silberoxid AgO ist nicht geeignet, um als positives Elektrodenmaterial in einer Batterie verwendet zu werden, weil die weiter oben genannte Umwandlung des zweiwertigen Silberoxides AgO in das einwertige Silberoxid Ag_2O stattfindet, wobei die Reaktion durch die folgende Gleichung erfolgt.



Es wurden verschiedene Formen für die Herstellung von zweiwertigem Silberoxid AgO untersucht und festgestellt, dass das erfindungsgemäss hergestellte zweiwertige Silberoxid ein Röntgenstrahlungsbeugungsdiagramm aufweist, dessen Spitzenwert sich vom entsprechenden Diagramm von auf die bekannte Weise hergestelltem zweiwertigem Silberoxid deutlich unterscheidet, und dass das erfindungsgemäss hergestellte zweiwertige Silberoxid AgO in einer alkalischen Lösung stabil ist.

Beim bekannten Verfahren zum Bilden von zweiwertigem Silberoxid AgO werden 72 g Natriumhydroxyd (NaOH) unter Umrühren in einem Liter warmem Wasser gelöst und dabei auf eine Temperatur von etwa 85 °C gehalten. Dieser Lösung wird 75 g Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) im Suspensionszustand als Oxidierungsmittel beigegeben. Anschliessend wird eine Lösung von 51 g Silbernitrat (AgNO_3) gelöst, in möglichst wenig Wasser, beigegeben. Die so erhaltene Lösung wird während 15 Minuten umgerührt und während dieser Zeit auf einer Temperatur von 90 °C gehalten. Nach dem Umrühren schlägt sich schwarzes zweiwertiges Silberoxid AgO am Grund nieder, welcher Niederschlag aus der Lösung entfernt wird, um es anschliessend zu waschen und zu trocknen, um so das zweiwertige Silberoxid AgO zu erhalten.

Die oben angeführte Reaktion kann durch die folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden.



Im obigen Fall wurden 75 g Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) zum Bilden von 51 g Silbernitrat (AgNO_3) und Umwandeln in das zweiwertige Silberoxid (AgO) verwendet, das ist 1,85mal die theoretische Reaktionsmenge der Gleichung 1, während 72 g Natriumhydroxyd (NaOH) die 3fache theoretische Reaktionsmenge in der Gleichung 1 ist. Im Hinblick auf die Stabilitätsfaktoren für zweiwertiges Silberoxid (AgO), das auf die

oben beschriebene Art hergestellt wurde, konnte leicht festgestellt werden, dass mehr stabiles Silberoxid (AgO) erhalten wurde, wenn die Temperatur bei der Bildung des Silberoxides kleiner als 90 °C war. Aus den obigen Untersuchungen hat sich klar ergeben, dass die benötigte Menge von Natriumhydroxyd (NaOH) als alkaline Substanz nur in einer solchen Menge vorhanden sein darf, dass dadurch der pH-Wert der Reaktionsgruppe nicht unter 9 sinkt, während von dem Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) als Oxidationsmittel nur das notwendige Minimum beigegeben wird, das ausreicht, das Silbernitrat (AgNO_3) in zweiwertiges Silberoxid (AgO) umzuwandeln. Weitere Betrachtungen über das erfindungsgemässe Herstellungsverfahren des neuartigen zweiwertigen Silberoxides (AgO) mit den genannten Resultaten, wie in alkalischer Lösung stabiles zweiwertiges Silberoxid mit besonderen aus dem Röntgenstrahlungsbeugungsdiagramm erkennbaren Eigenschaften, ist nachstehend mit Bezug auf Ausführungsbeispiele der Erfindung näher beschrieben.

Beispiel 1

48 g Natriumhydroxyd (NaOH), d. h. der zweifache theoretische Reaktionsbetrag, wurde in einem Liter Wasser gelöst. Nachfolgend wurden 48,8 g Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), d. h. der 1,2fache theoretische Reaktionsbetrag, in dieser Lösung gelöst, wobei die Lösungen auf verschiedenen Temperaturen von 0, 20, 40, 60 und 80 °C gehalten wurden. Innerhalb von 2 bis 5 Minuten wurden tropfenweise eine zuvor vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat (AgNO_3) in 0,2 Liter Wasser beigegeben, während welcher Zeit die Reaktionslösung dauernd mit einer bestimmten Geschwindigkeit umgerührt wurde, um die Reaktion zu vervollständigen. Die dazu benötigten Zeiten für die vorangehend genannten Temperaturen betrugen 45 Std., 15 Std., 280 Min., 100 Min. und 30 Min. Nach dem vollständigen Niederschlagen wurde die überschüssige Lösung entfernt und der erhaltene Niederschlag mit destilliertem Wasser gewaschen, um allfällig zurückgebliebene alkalische Komponenten zu entfernen, danach wurde der gewaschene Niederschlag bei einer Temperatur unter 60 °C getrocknet, um das erfindungsgemässe zweiwertige Silberoxid (AgO) zu erhalten.

Anschliessend wurde von dem auf diese Weise erzeugten zweiwertigen Silberoxid ein Röntgenstrahlungsbeugungsdiagramm aufgenommen und mit dem entsprechenden Diagramm der A. S. T. M. (American Society for Testing and Material) von bekanntem zweiwertigem Silberoxid (AgO) verglichen. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt die Resultate von zweiwertigem Silberoxid, das in der bekannten Weise hergestellt worden ist.

Es sei angeführt, dass in der Tabelle 1 (Standarddiagramm nach A. S. T. M.) die Werte für den Abstand der Massenpunkte im Gitter (d) die Spitzenwerte der Intensitäten (I/I_0) und die Netzebenen (hKL) der Kristalle extrahiert sind und dass insbesondere der Spitzenwert des relativen Intensitätsverhältnisses für den Spitzenwert der Intensität der Netzebene (111) bei einem Punktabstand von $d=2,413 \text{ \AA}$ als 100 angenommen ist und durch I/I_0 (I) dargestellt ist.

Tabelle 1

60 dÅ	I/I ₀	hKL	I/I ₀ (I)
2.791	47	200	53
2.767	100	111	112
2.621	38	002	43
65 2.413	89	111	100
2.283	38	202	43
1.394	9	313	10
1.383	8	222	9

In der nachstehenden Tabelle 2 ist die Beziehung zwischen dem Punktabstand d und dem Spitzenwert des relativen Intensitätsverhältnisses für ein nach dem Beispiel 1 hergestelltes zweiwertiges Silberoxid (AgO) dargestellt, das einer Röntgenstrahlungsbeugungsuntersuchung unterworfen wurde, bei einer Spannung von 35 kV, einem Strom von 10 mA, einem Zustandsfaktor 8, einer Zeitkonstante 2 und einer Abtastge-

schwindigkeit von 2° (2 O/min) sowie der Verwendung einer Kupferantikathode und eines Nickelfilters. Die Resultate des zweiwertigen Silberoxides nach dem Ausführungsbeispiel 1 sind zusammen mit den Resultaten eines bei einer Temperatur von 90°C auf bekannte Art hergestellten zweiwertigen Silberoxides in der Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2

$d\text{\AA}$	I/Io(I) nach A.S.T.M.	I/Io(I) vor AgO hergestellt nach dem bekannten Verfahren	I/Io(I) für AgO nach Beispiel 1				
			1	2	3	4	5
2.791	53	79	824	709	655	200	237
2.767	112	136	—	—	—	194	207
2.621	43	42	29	32	29	37	36
2.413	100	100	100	100	100	100	100
2.283	43	40	29	34	30	40	36
1.394	10	12	67	62	55	23	27

20

Die Nummern 1 bis 5 in der Kolonne I/Io(I) der Tabelle 1 stellen die Ergebnisse dar, die bei den nach dem Beispiel 1 bei den Temperaturen 0, 20, 40, 60, und 80°C hergestellten zweiwertigen Silberoxiden ermittelt wurden. Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass das auf bekannte Art hergestellte zweiwertige Silberoxid (AgO) jene Werte aufweist, die vorangehend mit Bezug auf die Spitzenwerte der relativen Intensitäten I/Io(I) in der Tabelle 1 angeführt sind, während das gemäss dem Beispiel 1 hergestellte zweiwertige Silberoxid (AgO) bemerkenswert höhere Werte für die relativen Intensitätsverhältnisse I/Io(I) gemessen in der Netzebene (200) bei einem Punktabstand von 2,791 Å, in der Netzebene (111) bei einem Punktabstand von 2,767 Å, in einer Netzebene (313) bei einem Punktabstand von 1,394 Å und in der Netzebene (400) bei einem Punktabstand von 1,395 Å aufweist. Es gibt einige Werte der Intensitätsverhältnisse I/Io(I), die sich nicht von dem durch die Netzebene (200) in dem Röntgendiagramm bestimmten Wert unterscheiden lassen. Das Feststellen von Unterschieden ist jedoch möglich, wenn andere Messbedingungen gewählt werden, wobei das Intensitätsverhältnis I/Io(I) grössere Werte zeigt. Das Vorhandensein eines grossen Spitzenwertes der relativen Intensität I/Io(I) für den Punktabstand $d = 1,394$ Å setzt voraus, dass der zweite Spitzenwert der Netzebene (400) mit dem Punktabstand $d = 1,395$ Å, der Netzebene (313) mit dem Punktabstand $d = 1,394$ Å und der Netzebene (200) mit dem Punktabstand $d = 2,791$ Å ebenfalls grösser sind, und weil es schwierig ist, die beiden Netzebenen in dem Röntgendiagramm, das unter den zuerst beschriebenen Messbedingungen aufgenommen wurde, sauber zu trennen, sind der Punktabstand d und der Spitzenwert der Intensität für die Netzebene (400) in den A.S.T.M.-Angaben nicht angeführt. Ein Hinweis ist jedoch durch die ähnliche Angabe für den Punktabstand $d = 1,394$ Å gegeben. Das nach dem Beispiel 1 hergestellte zweiwertige Silberoxid AgO liegt in kristalliner Form vor und besitzt ein ausgeprägtes Wachstum der Netzebenen (200) und (111). Die Spitzenwerte der relativen Intensitäten I/Io(I) der Netzebene (002) mit dem Punktabstand $d = 2,621$ Å und der Netzebene (202) mit dem Punktabstand $d = 2,283$ Å sind entsprechend klein, so dass das Röntgendiagramm sich gegenüber dem Röntgendiagramm von auf die bekannte Art hergestelltem zweiwertigem Silberoxid deutlich unterscheidet.

Nachstehend ist die Eigenschaft von dem gemäss dem Beispiel 1 hergestelltem zweiwertigen Silberoxid AgO im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Erzeugung von Sauerstoff in einer alkalischen Lösung näher beschrieben.

Die Gaserzeugungsrate, d.h. die Schnelligkeit, mit der Sauerstoff produziert wird, ist in der nachfolgenden Tabelle 3 angeführt. Die darin enthaltenen Angaben sind Mittelwerte von Versuchen während 4 Stunden, wobei die Proben bei einer Temperatur von 70°C in eine wässrige Lösung von 10 mol-KOH/l eingetaucht wurden.

Tabelle 3

	AgO hergestellt nach dem bekannten Verfahren	AgO hergestellt nach Beispiel 1				
		1	2	3	4	5
Gaserzeugungsrate ($\mu\text{l/h/g}$)	60–12	18	18	17	28	30

Die Proben 1 bis 5 in der Tabelle 3 entsprechen den bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten zweiwertigen Silberoxiden 1 bis 5 der Tabelle 2.

Aus den Angaben in der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass das auf die bekannte Weise hergestellte zweiwertige Silberoxid sich in einer alkalischen Lösung zersetzt, wobei mit grosser Geschwindigkeit Sauerstoff erzeugt wird, was mit einer Qualitätsverschlechterung und einem Verlust der Zuverlässigkeit verbunden ist. Im Gegensatz dazu ist beim gemäss dem Beispiel 1 hergestellten zweiwertigen Silberoxid die Zersetzung in der alkalischen Lösung gering und dementsprechend wird nur wenig Sauerstoff erzeugt, was auf eine gute Reproduzierbarkeit und Stabilität in der alkalischen Lösung schliessen lässt. Das neue zweiwertige Silberoxid zeigt Ergebnisse, die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der weiter oben genannten Röntgenstrahlenbeugung. Es sei vermerkt, dass bei dem oben beschriebenen Synthesieverfahren ein geringer Temperatureinfluss auftritt. Obwohl das neue zweiwertige Silberoxid eine geringere Gaserzeugungsrate aufweist als das auf bekannte Art hergestellte zweiwertige Silberoxid und entsprechende Unterschiede in dem Röntgendiagramm feststellbar sind, können, wenn das neue zweiwertige Silberoxid unter der Bedingung hergestellt wird, in welcher das Natriumhydroxyd und das Kaliumpersulfat eine Temperatur von 90°C aufweisen, gewisse Schwierigkeiten in bezug auf die Reproduzierbarkeit und die Erfüllung der Bedingungen auftreten.

Die Fig. 1 bis 12 zeigen mit einem abtastenden Elektronenmikroskop hergestellte photographische Aufnahmen von der Form und Grösse der Partikel von zweiwertigem Silberoxid, das wie oben beschrieben hergestellt wurde. Die mit unge-

raden Nummern versehenen Aufnahmen stellen 3000fache Vergrößerungen und die geradzahlgigen Aufnahmen sind 10 000fache Vergrößerungen. Die Fig. 1 und 2 zeigen die Struktur von auf die bekannte Weise hergestelltem zweiwertigem Silberoxid, wobei während der Herstellung eine Temperatur von 90 °C eingehalten wurde. Die Fig. 2 bis 12 zeigen die Struktur von zweiwertigem Silberoxid, das gemäss dem Beispiel 1 hergestellt wurde, wobei die Fig. 3 und 4 das neue zweiwertige Silberoxid zeigen, das bei einer Temperatur von 0 °C synthetisiert wurde, die Fig. 5 und 6 zeigen das neue zweiwertige Silberoxid, das bei einer Temperatur von 20 °C, die Fig. 7 und 8 das neue zweiwertige Silberoxid, das bei einer Temperatur von 40 °C, die Fig. 9 und 10 das neue zweiwertige Silberoxid, das bei einer Temperatur von 60 °C und die Fig. 11 und 12 das neue zweiwertige Silberoxid, das bei einer Temperatur von 80 °C synthetisiert wurde.

Aus diesen photographischen Aufnahmen ist klar ersichtlich, dass die Partikel des auf die bekannte Art hergestellten zweiwertigen Silberoxides nahezu eine kubische Form aufweisen, während das gemäss dem Beispiel 1 synthetisierte zweiwertige Silberoxid viele plattenförmige Partikel besitzt, und dass nur wenige kubische Partikel vorhanden sind.

Beispiel 2

48 g Natriumhydroxyd (NaOH), d.h. die zweifache theoretische Reaktionsmenge, wurden in einem Liter Wasser gelöst und nachfolgend 48,8 g Kaliumpersulfat ($K_2S_2O_8$), d.h. 1,2mal die theoretische Reaktionsmenge, ebenfalls in diese Lösung eingegeben und gelöst, wobei die resultierende Lösung auf einer Temperatur von 40 bzw. 60 °C gehalten wurde. Während einer Zeit von 2 Minuten wurden 51 g Silbernitrat ($AgNO_3$) in 0,2 Liter Wasser gelöst tropfenweise der ursprünglich genannten Lösung zur Bildung der Synthesereaktion beigegeben. Die Synthesereaktion wurde bei der Behandlungstemperatur von 40 °C nach 70, 140, 210 bzw. 280 Minuten unterbrochen und bei der Behandlungstemperatur von 60 °C nach 60, 100, 150 bzw. 200 Minuten durchgeführt. Die auf diese verschiedenen Arten erzeugten zweiwertigen Silberoxide wurden anschliessend wie im Beispiel 1 angeführt gewaschen und getrocknet. Die Röntgenstrahlenbeugungsergebnisse von diesen zweiwertigen Silberoxiden (Ag_2O) sind in den nachstehend angeführten Tabellen 4 und 5 angegeben.

Tabelle 4

dÅ	I/Io(I) nach A.S.T.M.	I/Io(I) für Ag_2O hergestellt bei 40 °C			
		70 Min.	140 Min.	210 Min.	280 Min.
2.791	53	104	159	563	278
2.767	112	149	158	—	—
2.621	43	51	42	30	28
2.413	100	100	100	100	100
2.283	43	39	37	34	31
1.394	10	14	20	90	33

Tabelle 5

dÅ	I/Io(I) nach A.S.T.M.	I/Io(I) für Ag_2O hergestellt bei 60 °C				
		40 Min.	60 Min.	100 Min.	150 Min.	200 Min.
2.791	53	377	160	655	217	113
2.767	112	—	155	—	164	152
2.621	43	40	35	29	27	42
2.413	100	100	100	100	100	100
2.283	43	34	35	30	32	37
1.394	10	35	22	55	24	17

In der in der Fig. 13 dargestellten graphischen Darstellung ist die Beziehung zwischen der Gaserzeugungsrate und der Synthesierungszeit für die oben beschriebenen zweiwertigen Silberoxide aufgezeichnet. Die Kurve A zeigt die Resultate der mit der Behandlungstemperatur von 40 °C hergestellten zweiwertigen Silberoxide und die Kurve B zeigt die Resultate derjenigen Silberoxide, die bei einer Temperatur von 60 °C hergestellt wurden. Die Fig. 14 bis 21 zeigen mittels einem abtastenden Elektronenmikroskop hergestellte photographische Aufnahmen von zweiwertigen Silberoxiden, die bei einer Temperatur von 40 °C hergestellt wurden. Die Fig. 14 und 15 zeigen Partikel von noch nicht vollständig entwickeltem zweiwertigem Silberoxid nach einer Synthesierungszeit von 70 Minuten, die Fig. 16 und 17 zeigen dasselbe jedoch nach einer Synthesierungszeit von 140 Minuten, die Fig. 18 und 19 zeigen dasselbe jedoch nach einer Synthesierungszeit von 210 Minuten und die Fig. 20 und 21 zeigen dasselbe nach einer Synthesierungszeit von 280 Minuten, wobei die Figuren mit geraden Nummern jeweils 3000fache Vergrößerungen und die mit ungeraden Nummern versehenen Figuren 10 000fache Vergrößerungen zeigen. Wenn man die oben angeführten Resultate als Ganzes betrachtet, so kann man feststellen, dass die Röntgendiagramme, die Gaserzeugungsrate in alkalischer Lösung, die Struktur der Partikel der zweiwertigen Silberoxide und die Schnelligkeit, mit der das zweiwertige Silberoxid gebildet wird, unterschiedlich sind und von der Syntheszeit abhängig sind, obwohl das Gewicht der verwendeten chemischen Substanzen immer gleich war. Das Röntgendiagramm für bei der Temperatur von 40 °C hergestelltem zweiwertigem Silberoxid zeigt Spitzenwerte für die Synthesierungszeiten von 70 und 140 Minuten, wobei diese Spitzenwerte auch bei während 210 Minuten synthetisiertem zweiwertigem Silberoxid noch bis zu einem gewissen Grad vorhanden sind. Bei den mit einer Behandlungstemperatur von 60 °C hergestellten zweiwertigen Silberoxiden wurden derartige Spitzenwerte auch bei einer Synthesierungszeit von 40 bzw. 60 Minuten beobachtet. Aus den oben genannten Tatsachen und der Beobachtung der Sauerstofferzeugung durch das zweiwertige Silberoxid in der alkalischen Lösung, zeigt sich, dass, wenn die Umwandlung in zweiwertiges Silberoxid während der Synthesierung nicht vollständig ist, selbst wenn das zweiwertige Silberoxid den charakteristischen Spitzenwert der relativen Intensität $I/I_o(I)$ in dem Röntgendiagramm aufweist, dies nicht ausreicht, um die Aufgabenstellung der Erfindung ausreichend zu lösen. In der nachstehenden Tabelle 6 ist beispielsweise die Beziehung zwischen dem Grad der Bildung von zweiwertigem Silberoxid (Grad der Oxidation) und der Gaserzeugungsrate für ein bei einer Temperatur von 40 °C erzeugten zweiwertigen Silberoxid angegeben, wobei der Grad der Oxidation nach einer Methode unter Verwendung von Ferrosulfat ermittelt wurde.

Tabelle 6

	AgO hergestellt bei 40 °C			
	70 Min.	140 Min.	210 Min.	280 Min.
Gaserzeugungsrate ($\mu l/h/g$)	85	59	30	18
Oxidation (Gew. %)	50	84	91	96

Darüber hinaus zeigt die Kurve A in der Fig. 13, dass die Gaserzeugungsrate von dem gemäss dem Beispiel 2 hergestellten zweiwertigen Silberoxid nicht kennzeichnend sein kann, wenn die durch den Spitzenwert der relativen Intensität $I/I_o(I)$ dargestellten spezifischen Eigenschaften bei einem Oxidationsgrad von mehr als 90 Gew.-% auftreten.

Obschon grosse Differenzen in dem Optimum der Synthesierungszeit von zweiwertigem Silberoxid in Abhängigkeit der Gewichte und der Konzentrationen der verwendeten Substanzen und der Synthesierungstemperatur festgestellt wurden, ist der Zeitfaktor bei gleichen Synthesierungsbedingungen immer auf dem optimalen Wert, wobei aber mit zunehmender Synthesierungszeit die Gaserzeugung wieder leicht ansteigt.

Die Gaserzeugung von unter unterschiedlichen Bedingungen synthetisiertem zweiwertigem Silberoxid ist durch die Kurve B in der Fig. 13 dargestellt und zeigt, dass es im Hinblick auf die Gaserzeugungsrate eine optimale Synthesierungszeit gibt, bei deren Überschreitung die Gaserzeugungsrate wieder zunimmt. Wenn ein solcher Einfluss bei den Spitzenwerten der relativen Intensitäten $I/I_0(I)$ des Röntgendiagrammes beobachtet wird, so kann ein graduell ansteigen mit nachfolgendem Abfallen festgestellt werden. Ein solcher Trend ist ange-nähert in Übereinstimmung mit der Beziehung zwischen der Synthesierungszeit und der Gaserzeugungsrate, obschon eine entsprechende Beziehung zu den Formen der Partikel, die in den photographischen Aufnahmen sichtbar sind, unbekannt ist.

Die Fig. 14 bis 21 sind mit dem Elektronenmikroskop her-gestellte photographische Aufnahmen, die den Kristallisa-tionsprozess von zweiwertigem Silberoxid zeigen, wobei die im Anfangsstadium der Synthese nicht kristallisierte Substanz in Abhängigkeit der Zeit variiert, in welcher die Partikel des zweiwertigen Silberoxids eine schöne planare Struktur erhal-ten.

Beispiel 3

Ausgehend von den Synthesieverfahren gemäss den Beispielen 1 und 2 wurde die Untersuchung auf die Menge des beige-fügten Natriumhydroxydes NaOH ausgerichtet. Es wur-den folgende Mengen von Natriumhydroxyd je in einem Liter Wasser gelöst: 25,2 g, d.h. das 1,05fache der theoretischen Reaktionsmenge, 48,0 g, d.h. das 2fache der theoretischen Reaktionsmenge, 72,0 g, d.h. das 3fache der theoretischen Reaktionsmenge, und 144 g, d.h. die 6fache theoretische Reaktionsmenge. Anschliessend wurden je 40,6 g, d.h. die theoretische Reaktionsmenge, von Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ zur wässrigen Lösung beige-fügt und diese resultierende Lösung auf einer Synthesierungstemperatur von 60 °C gehalten. Die-ser Lösung wurde eine wässrige, 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ ent-haltende Lösung zur Bildung des zweiwertigen Silberoxides beigegeben, welches anschliessend gewaschen und getrocknet wurde. Die Untersuchung der Eigenschaften der Röntgendi-gramme und der Gaserzeugungsrate der so erhaltenen zwei-wertigen Silberoxide erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie beim Beispiel 1 und die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 7 und 8 ange-führt.

Tabelle 7

dA	I/I ₀ (I) nach A.S.T.M.	AgO I/I ₀ (I) Menge von NaOH			
		1.05fach	2fach	3fach	6fach
2.791	53	184	255	331	110
2.767	112	152	—	—	128
2.621	43	31	27	30	40
2.413	100	100	100	100	100
2.283	43	31	31	32	38
1.394	10	23	35	36	15

Tabelle 8

	Menge von NaOH			
	1.05fach	2fach	3fach	6fach
Gaserzeugungsrate (μ l/h/g)	33	17	18	36

Das Beispiel 3 hat ergeben, dass die Spitzenwerte der rela-tiven Intensität $I/I_0(I)$ des Röntgendiagrammes spezifische Ei-genschaften anzeigen und von der Menge des beige-fügten Na-triumhydroxydes in der 1,06- bis 6-, 0fachen theoretischen Reaktionsmenge abhängig sind, und dass die Synthese von in alkaliner Lösung stabilem zweiwertigem Silberoxid möglich ist. Es sei vermerkt, dass die Menge des Natriumhydroxydes mit Bezug auf die Menge des Silberchlorides ebenfalls eine Wir-kung auf die Kristallgrösse des zweiwertigen Silberoxides, die Gaserzeugungsrate des synthetisierten zweiwertigen Silberoxi-des ausübt. Ein entsprechendes Beispiel ist nachstehend ange-führt.

Beispiel 4

Der Synthesierungsvorgang wurde ähnlich wie in den Bei-spielen 1 und 2 ausgeführt. Es wurden jeweilen 30 g, d.h. die 1,25fache theoretische Reaktionsmenge, 36 g, d.h. die 1,5fa-che theoretische Reaktionsmenge und 48 g, d.h. die 2fache theoretische Reaktionsmenge, von Natriumhydroxyd NaOH in einem Liter Wasser gelöst und dieser Lösung anschliessend 48,8 g, d.h. die 1,2fache theoretische Reaktionsmenge, von Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ beige-fügt. Die resultierende Lösung wurde auf einer Temperatur von 60 °C gehalten, und eine wässrige Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ hinzugefügt, um die Gaserzeugungsrate in der alkalischen Lösung, die Spitzen-werte der relativen Intensitäten $I/I_0(I)$ des Röntgendiagram-mes, die Strukturen in den mit dem Elektronenmikroskop her-gestellten photographischen Aufnahmen zu untersuchen, damit die optimale Synthesierungszeit des zweiwertigen Silberoxides ermittelt werden kann. Die graphische Darstellung der Fig. 22 zeigt die Beziehung zwischen der Synthesierungszeit und der Gaserzeugungsrate. Die Kurve A der Fig. 22 zeigt die erhal-tenen Resultate, die mit einer Menge von Natriumhydroxyd erhalten wurden, welche Menge der 2fachen theoretischen Re-aktionsmenge entspricht, die Kurve B zeigt die Resultate, die mit der 1,5fachen theoretischen Reaktionsmenge von Na-triumhydroxyd erreicht wurden und die Kurve C zeigt die Re-sultate, die mit der 1,25fachen theoretischen Reaktionsmenge von Natriumhydroxyd erhalten wurden. Aus der Fig. 22 ist klar ersichtlich, dass die Zeit zur Bildung des zweiwertigen Sil-beroxides sehr stark von der Konzentration von Natriumhy-droxyd abhängig ist, und dass die Gaserzeugung im ungekehr-ten Sinne beeinflusst wird, wenn die Synthesierungszeit nicht länger als notwendig andauert. Es sei erwähnt, dass die Zeit zur Bildung des zweiwertigen Silberoxides nur unter gewissen begrenzten Bedingungen stattfinden kann und beispielsweise durch Verändern der Rührgeschwindigkeit oder anderen Fak-toren geändert werden kann. Die nachstehende Tabelle 9 zeigt die aus dem Röntgendiagramm herausgelesenen relativen In-tensitäten $I/I_0(I)$.

Tabelle 9

dA	I/I ₀ (I) nach A.S.T.M.	I/I ₀ (I) des AgO NaOH-Menge mit Bezug auf die theoretische Reaktionsmenge 1.25fach			
		1.50fach	2.00fach		
2.791	53	138	358	655	
2.767	112	163	—	—	
2.621	43	38	31	29	
2.413	100	100	100	100	
2.283	43	38	29	30	
1.394	10	20	29	55	

In der Tabelle 9 sind die Spitzenwerte der relativen Inten-sitäten $I/I_0(I)$ für die optimalen Syntheseseiten in bezug auf

die Natriumhydroxydkonzentrationen aufgetragen. Der Einfluss der Natriumhydroxydkonzentration auf die Kristallisation des zweiwertigen Silberoxides ist klar ersichtlich, ebenso kann festgestellt werden, dass ein Optimum für die Konzentration des Natriumhydroxydes besteht. Mit dem Elektronenmikroskop hergestellte photographische Aufnahmen des auf die obige Art hergestellten zweiwertigen Silberoxides sind in den Fig. 23 bis 28 gezeigt. Die Fig. 23 und 24 zeigen zweiwertiges Silberoxid, zu dessen Herstellung die 1,25fache theoretische Reaktionsmenge Natriumhydroxyd verwendet worden ist, die Fig. 25 und 26 zeigen Silberoxid, zu dessen Herstellung die 1,5fache theoretische Reaktionsmenge von Natriumhydroxyd und die Fig. 27 und 28 zeigen das zweiwertige Silberoxid, zu dessen Herstellung die 2fache theoretische Reaktionsmenge an Natriumhydroxyd verwendet worden ist. Diese photographischen Aufnahmen zeigen die Beziehung zwischen der Menge von Natriumhydroxyd und der Form der Partikel des zweiwertigen Silberoxides. Zwischen den mit der 1,5fachen und der 2fachen theoretischen Reaktionsmenge von Natriumhydroxyd hergestellten Silberoxiden ist es schwierig, einen Unterschied zu entdecken. Jedoch bei dem mit der 1,25fachen theoretischen Reaktionsmenge von Natriumhydroxyd hergestellten zweiwertigen Silberoxid sind die Partikel deutlich feiner ausgebildet. Diese Beobachtungen decken sich mit der Beziehung zwischen der Gaserzeugungsrate und der Spitzenwerte der relativen Intensitäten im Röntgendiagramm und zeigen dass eine bestimmte natürliche untere Grenze der Konzentration von Natriumhydroxyd bei der Synthese gesetzt ist.

Beispiel 5

Gemäss den Beispielen 1 und 2 wurde zweiwertiges Silberoxid bei einer Temperatur von 60 °C hergestellt, wobei die 3fache theoretische Reaktionsmenge von Natriumhydroxyd verwendet wurde und die Menge von Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ variiert wurde, indem die 1,0-, 1,2-, 1,5- und 1,8fache theoretische Reaktionsmenge von Kaliumpersulfat verwendet wurde. Die aus dem Röntgendiagramm ermittelten Spitzenwerte der relativen Intensitäten der auf die obigen Arten hergestellten Silberoxide sind in der nachstehenden Tabelle 10 angeführt.

Tabelle 10

dÅ	I/Io(I) nach A.S.T.M.	I/Io(I) des AgO nach $K_2S_2O_8$ - Menge 1.0fach	1.2fach	1.5fach	1.8fach
2.791	53	461	431	404	175
2.767	112	—	—	—	135
2.621	43	30	30	37	34
2.413	100	100	100	100	100
2.283	43	31	32	30	36
1.394	10	39	38	35	17

In einer wässrigen Lösung von 10 mol KOH/l und bei einer Temperatur von 70 °C wurden während 4 Stunden die Gaserzeugung der auf die oben beschriebene Art hergestellten zweiwertigen Silberoxide getestet. Die erhaltenen Resultate sind in der Fig. 29 graphisch dargestellt. Die Kurve A zeigt die Werte der Gaserzeugungsrate von zweiwertigen Silberoxiden, die bei einer Temperatur von 60 °C und bei Verwendung von der 0,88- bis 1,85fachen theoretischen Reaktionsmenge von Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ hergestellt wurden, und die Kurve B zeigt Ergebnisse, wobei die Synthesierungstemperatur 85 °C betrug. Die Menge des verwendeten Kaliumpersulfates ist der wichtigste Faktor zum Bestimmen des Kristallwachstums und der Gaserzeugung des zweiwertigen Silberoxides. Wenn zuviel Kaliumpersulfat verwendet wird, so steigt die Gaserzeugung

wieder an. Andererseits, wenn bei der Synthese weniger Kaliumpersulfat verwendet wird, als die theoretische Reaktionsmenge gemäss der weiter oben angeführten Gleichung (1) verwendet wird, so kann kein stabiles zweiwertiges Silberoxid erhalten werden, weil die Gaserzeugung ebenfalls zu gross ist. Weiter steht die Menge des Kaliumpersulfates in enger Beziehung zur Synthesierungstemperatur, d. h. bei Verwendung der gleichen Menge Kaliumpersulfat zur Synthese bei einer höheren Temperatur verschlechtern sich die Resultate zusehends. Dem Vorstehenden kann entnommen werden, dass die Menge des Kaliumpersulfates zum Erzielen von guten Resultaten deren 1,0- bis 1,8fachen theoretischen Reaktionsmengen entsprechen soll. Die in der Tabelle 10 angeführten Spitzenwerte der relativen Intensitäten I/Io(I) zeigen die typischen Kennzeichen des erfindungsgemässen zweiwertigen Silberoxides AgO, wobei diese Resultate mit der Gaserzeugungsrate übereinstimmen.

Beispiel 6

48 g Natriumhydroxyd, d. h. die 2fache theoretische Reaktionsmenge, wurden in 4,21 bzw. 0,25 Liter Wasser gelöst. Anschliessend wurde in dieser Lösung 48,8 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$, d. h. die 1,2fache theoretische Reaktionsmenge, gelöst und diese Lösung auf einer Temperatur von 60 °C gehalten. Eine vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ in 0,2 Liter Wasser wurde während 2 Minuten tropfenweise in die NaOH $K_2S_2O_8$ -Lösung gegeben. Das so erhaltene zweiwertige Silberoxid wurde anschliessend mit destilliertem Wasser gewaschen und bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet. Vom so erhaltenen zweiwertigen Silberoxid wurde ein Röntgendiagramm unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 hergestellt und die ermittelten Spitzenwerte der relativen Intensität sind in der nachstehenden Tabelle 11 angegeben, während in der Figur die Beziehung zwischen der für die Reaktionslösung verwendeten Wassermenge und der Gaserzeugungsrate graphisch dargestellt ist.

Tabelle 11

dÅ	I/Io(I) nach A.S.T.M.	I/Io(I) des AgO Wassermenge	4 l	2 l	1 l	0.25 l
2.791	53	138	430	357	125	
2.767	112	163	—	—	134	
2.621	43	38	33	30	34	
2.413	100	100	100	100	100	
2.283	43	38	30	32	39	
1.394	10	20	38	35	16	

Die unten stehende Tabelle 12 zeigt eine Umwandlung der NaOH $K_2S_2O_8$ -Konzentration (mol/l) unter den oben angeführten Synthesebedingungen mit Bezug auf die in der Reaktionslösung verwendete Wassermenge.

Tabelle 12

	Wassermenge	4 l	2 l	1 l	0.25 l
NaOH-Konzentration (mol/l)	0.3	0.6	1.2	4.8	
$K_2S_2O_8$ -Konzentration (mol/l)	0.045	0.090	0.18	0.72	

Im Konzentrationsbereich von NaOH und $K_2S_2O_8$ gemäss der Tabelle 12 weist das entsprechende zweiwertige Silberoxid spezifische Eigenschaften auf, die das auf die bekannte Art

hergestellte zweiwertige Silberoxid nicht besitzt. Die Gaserzeugungsrate ist wesentlich günstiger und die Spitzenwerte der relativen Intensitäten in dem Röntgendiagramm weisen deutliche Unterschiede auf. Bei der oben beschriebenen Synthesierung stellen, wie schon erwähnt, die Konzentrationen (mol/l) von NaOH und $K_2S_2O_8$ wichtige Faktoren dar, aber gleichzeitig ist die verwendete Menge davon, wie weiter oben erwähnt, ebenfalls sehr wesentlich. Es wurden beispielsweise 240 g, d. h. die 20fache theoretische Reaktionsmenge (Konzentration 1,2 mol/l) Natriumhydroxyd NaOH und 244 g, d. h. die 12fache theoretische Reaktionsmenge (Konzentration 0,18 mol/l) in fünf Liter Wasser gelöst. Dieser Lösung wurde 25,5 g Silbernitrat $AgNO_3$ beigegeben und die Lösung bei 60 °C zum Synthesieren des zweiwertigen Silberoxides während 100 Minuten umgerührt. Das so erhaltene zweiwertige Silberoxid wurde in eine wässrige Lösung von 10 mol KOH/l bei einer Temperatur von 70 °C eingetaucht, um die Gaserzeugungsrate zu messen, welche Messung 273 μ l/h/g ergab. Dieser Wert ist wesentlich schlechter als jener der erfindungsgemäss erreicht werden soll.

Die obigen Angaben zeigen, dass die Konzentration der chemischen Substanzen (mol/l) während der Synthetisierung und die Menge der chemischen Substanzen, die zur Synthetisierungsreaktion notwendig sind, wie schon erwähnt, sehr wichtige Faktoren darstellen, und dass zum Erzielen von guten Resultaten auf die Konzentration der alkalischen Oxidationsmittel geachtet werden muss.

Beispiel 7

(i) 48,8 g, d. h. die 1,2fache theoretische Reaktionsmenge, Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ wurden in einem Liter Wasser gelöst und diese Lösung auf einer Temperatur von 60 °C gehalten. Danach wurde eine vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ in 0,2 Liter Wasser unter Umrühren der zuerst genannten Lösung beigegeben. Anschliessend wurden 48 g, d. h. die 2,0fache theoretische Reaktionsmenge, Natriumhydroxyd NaOH nach 10 Minuten zur Bildung des zweiwertigen Silberoxides Ag_2O beigegeben.

(ii) 48 g Natriumhydroxyd NaOH wurden in einem Liter Wasser gelöst, welcher Lösung unter Umrühren eine vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ in 0,2 Liter Wasser beigegeben und auf einer Temperatur von 60 °C gehalten. Nach 10 Minuten wurden 48,8 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ zum Bilden des zweiwertigen Silberoxides Ag_2O hinzugefügt.

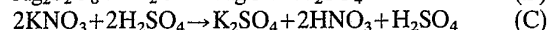
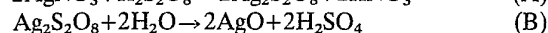
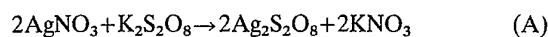
(iii) 48 g Natriumhydroxyd NaOH und 48,8 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ wurden in einem Liter Wasser gelöst, welcher Lösung unter Umrührung eine vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ in 0,2 Liter Wasser beigegeben und das Ganze auf einer Temperatur von 60 °C zum Bilden des zweiwertigen Silberoxides Ag_2O gehalten.

Die gemäss den oben angeführten Synthetisierungsbedingungen (i) bis (iii) hergestellten zweiwertigen Silberoxide wurden dem Gaserzeugungstest während 4 Stunden in einer wässrigen Lösung 10 mol KOH/l bei einer Temperatur von 70 °C unterworfen und die erzielten Resultate sind in der nachstehenden Tabelle 13 angeführt.

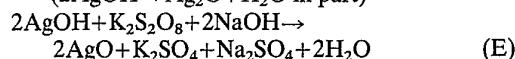
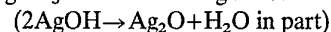
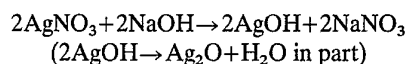
Tabelle 13

	AgO Synthetisierungsbedingungen		
	(i)	(ii)	(iii)
Gaserzeugungsrate (μ l/h/g)	72	22	18

Bei der Synthetisierungsbedingung (i) wurde durch die Reaktion zwischen dem Silbernitrat $AgNO_3$ und dem Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ die Reaktionsprodukte HNO_3 und H_2SO_4 erzeugt.

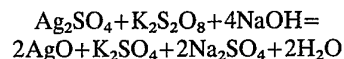


Die so erzeugte Salpetersäure HNO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4 zersetzen das gebildete zweiwertige Silberoxid unter Erzeugung von Sauerstoff wieder in Silberchlorid. Wenn eine derartige Reaktion im Anfangsstadium der Synthetisierung stattfindet, so wird das schliesslich erhaltene zweiwertige Silberoxid sich nicht für den erfindungsgemässen Zweck eignen, selbst wenn danach Natriumhydroxyd NaOH beigegeben wird. Im Gegensatz dazu findet bei den Synthetisierungsbedingungen nach (ii) und (iii), bei denen Natriumhydroxyd NaOH in der Reaktionslösung vorhanden ist, während das Silbernitrat $AgNO_3$ eingetröpfelt wird, der Reaktionsprozess zum Zersetzen des gebildeten zweiwertigen Silberoxides nicht statt und daher ist das so gebildete zweiwertige Silberoxid Ag_2O stabil. Bei der Synthetisierung gemäss den Bedingungen (ii) und (iii) wird das zweiwertige Silberoxid Ag_2O grundsätzlich durch den gleichen Vorgang gebildet, wie dies in den nachstehend angeführten Reaktionsgleichungen der Fall ist.



Beim Vorgehen nach der Bedingung (iii) wurde von dem Niederschlag, der sich 2 bis 3 Minuten nach dem tropfenweisen Beifügen der Silbernitratlösung ergab, ein Röntgendiagramm aufgenommen, wobei die Spitzenwerte von einwertigem Silber Ag_2O festgestellt wurden. Beim mit einer Synthetisierungstemperatur von 25 °C hergestellten Silberoxid konnte kein für zweiwertiges Silberoxid typischer Spitzenwert festgestellt werden, sondern es konnten nur die für einwertiges Silberoxid Ag_2O typischen Spitzenwerte beobachtet werden. Aus den obigen Feststellungen ergibt sich, dass die Synthetisierungsbedingungen (ii) und (iii) für die Synthetisierung von zweiwertigem Silberoxid Ag_2O die gleichen sind, obwohl sie sich in der Art der Durchführung voneinander unterscheiden.

Es sei festgehalten, dass die vorangehend beschriebenen Verfahren zum Herstellen von zweiwertigem Silberoxid Silbernitrat $AgNO_3$ als Ausgangssubstanz verwenden. Zweiwertiges Silberoxid Ag_2O kann aber auch durch ähnliche Synthetisierungsverfahren erhalten werden, wenn Silberhalogenide, wie AgF , $AgCl$, anstelle von Silbernitrat verwendet wird. Zweiwertiges Silberoxid kann auch ausgehend von Silbersulfat Ag_2SO_4 anstelle von Silberchlorid erhalten werden, wobei die Bildung des zweiwertigen Silberoxides gemäss der folgenden Gleichung erfolgt.



Dieses Verfahren ist nachstehend näher erläutert.

Beispiel 8

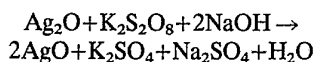
48 g, d. h. die zweifache theoretische Reaktionsmenge, Natriumhydroxyd NaOH wurde in einem Liter Wasser gelöst und danach 48,8 g, d. h. die 1,2fache theoretische Reaktionsmenge, Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ hinzugeführt und die ganze Lösung auf einer Temperatur von 60 °C gehalten. 46,8 g Silbersulfat Ag_2SO_4 wurde in Pulverform der oben angegebenen Lösung unter Umrühren zum Bilden des zweiwertigen Silberoxides Ag_2O aus dem Silbersulfat Ag_2SO_4 beigegeben. Nach der vollständigen Synthetisierung wurde die überschüssige Lösung entfernt und der verbleibende Rest nachfolgend mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die alkalischen Komponenten ausrei-

chend entfernt waren. Das verbleibende zweiwertige Silberoxid Ag_2O wurde danach bei einer Temperatur unterhalb 60°C getrocknet. Vom so erhaltenen zweiwertigen Silberoxid wurde ein Röntgendiagramm aufgenommen und dieses zweiwertige Silberoxid wurde dem weiter oben beschriebenen Gaserzeugungstest unterworfen. Die sich aus dem Röntgendiagramm ergebenden Resultate sind in der nachstehenden Tabelle 14 angeführt.

Tabelle 14

dÅ	I/Io(I) nach A.S.T.M.	I/Io(I) von bekanntem Ag_2O	I/Io(I) von Ag_2O gemäss Beispiel 8
2.791	53	79	252
2.767	112	136	220
2.621	43	42	39
2.413	100	100	100
2.283	43	40	35
1.394	10	12	31

Der Gaserzeugungstest am gemäss dem Beispiel 8 hergestellten zweiwertigen Silberoxid Ag_2O betrug $25 \mu\text{l/h/g}$. Wie aus dem Beispiel 8 ersichtlich ist, ist es möglich, zweiwertiges Silberoxid Ag_2O ausgehend vom schlecht löslichen Silbersulfat Ag_2SO_4 herzustellen, welches die spezifischen Spitzenwerte im Röntgendiagramm aufweisen und das eine niedrige Gaserzeugungsrate besitzt. Es ist auch möglich, ausgehend von einwertigem Silberoxid Ag_2 , ein zweiwertiges Silberoxid Ag_2O herzustellen, welches sich von dem auf bekannte Weise hergestellten zweiwertigen Silberoxid unterscheidet. Das einwertige Silberoxid Ag_2O wird in eine Lösung von Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Natriumhydroxyd NaOH gegeben, worauf sich folgende Reaktion ergibt



Weitere Einzelheiten über eine derartige Herstellung von zweiwertigem Silberoxid ist nachstehend beschrieben.

Beispiel 9

24 g, d.h. die 2fache theoretische Reaktionsmenge, Natriumhydroxyd NaOH wurde in einem Liter Wasser gelöst und danach 48,8 g, d.h. die 1,2fache theoretische Reaktionsmenge, Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hinzugefügt und diese Lösung auf einer Temperatur von 60°C gehalten. Danach wurden 34,8 g einwertiges Silberoxid Ag_2O in Pulverform dieser Lösung beigegeben und nach der vollständigen Synthetisierung wurde die überschüssige Lösung entfernt und der übrigbleibende Rest mit destilliertem Wasser gewaschen, um alle alkalischen Komponenten vollständig zu entfernen. Das so erhaltene zweiwertige Silberoxid wurde bei einer Temperatur von weniger als 60°C getrocknet. Das auf diese Weise hergestellte zweiwertige Silberoxid Ag_2O wurde dem weiter oben beschriebenen Gaserzeugungstest unterworfen und von diesem zweiwertigen Silberoxid wurde ein Röntgendiagramm aufgenommen, dessen Spitzenwerte der relativen Intensitäten in der nachstehenden Tabelle angeführt sind.

Tabelle 15

dÅ	I/Io(I) nach A.S.T.M.	I/Io(I) des bekannten Ag_2O	I/Io(I) des Ag_2O gemäss Beispiel 9
2.791	53	79	220
2.767	112	136	190
2.621	43	42	37
2.413	100	100	100
2.283	43	40	40
1.394	10	12	25

Beim gemäss dem Beispiel 9 hergestellten zweiwertigen Silberoxid Ag_2O wurde eine Gaserzeugungsrate von $23 \mu\text{l/h/g}$ gemessen.

Ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens zum Herstellen von zweiwertigem Silberoxid Ag_2O umfasst die Schaffung der Synthetisierungsbedingungen für Ag_2O , AgOH oder Ag_2O und anschliessend die Umwandlung in das zweiwertige Silberoxid. Die Synthetisierungsbedingungen werden durch die Synthetisierungstemperatur, den Betrag, die Konzentration und die Reaktionszeit des Natriumhydroxyds NaOH und des Kaliumpersulfats $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bestimmt. Bei der Herstellung von zweiwertigem Silberoxid wird das Hydroxyd eines Alkalimetalles verwendet, wobei sich die Verwendung nicht auf Natriumhydroxyd NaOH beschränkt, sondern es ist auch möglich, anstelle von Natriumhydroxyd auch KOH , LiOH , RbOH oder TsOH in der gleichen Menge und Konzentration wie Natriumhydroxyd zur Herstellung von zweiwertigem Silberoxid mit vorteilhaften Eigenschaften zu verwenden. Weiter ist es möglich, das Silberchlorid AgNO_3 durch andere Silber-

salze wie Silberhalogene und Silbersulfate, beispielsweise beschriebenen Beispielen als Oxidierungsmittel verwendete Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ durch andere Persulfate, beispielsweise $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ohne irgendwelche Nachteile ersetzt werden. Aus dem Vorangehenden ist ersichtlich, dass es möglich ist, ein zweiwertiges Silberoxid Ag_2O herzustellen, dessen Spitzenwerte der relativen Intensitäten im Röntgendiagramm sich deutlich von jenen Spitzenwerten unterscheidet, die gemäss dem Röntgendiagramm nach A.S.T.M. für auf die bekannte Weise hergestelltes zweiwertiges Silberoxid ermittelt wurden. Das erfindungsgemäss hergestellte zweiwertige Silberoxid Ag_2O ist in einer alkalischen Lösung stabil, d.h. die Zersetzung desselben in einer alkalischen Lösung verläuft langsam und die dabei erzeugte Menge an Sauerstoff ist vergleichsweise zum auf die bekannte Art hergestellten zweiwertigen Silberoxid auf die Hälfte bis auf einen Zehntel reduziert, was einen bedeutenden technischen Fortschritt darstellt.

In den Fig. 31 und 32 sind Röntgenstrahlenbeugungsdiagramme, kurz Röntgendiagramme genannt, dargestellt. Die Fig. 31 zeigt das Röntgendiagramm von auf die bekannte Art hergestelltem Silberoxid Ag_2O und die Fig. 32 zeigt das Röntgendiagramm von auf die erfindungsgemässe Weise hergestelltem zweiwertigem Silberoxid Ag_2O . Zum Herstellen der Röntgendiagramme wurde eine Antikathode aus Kupfer und ein Filter aus Nickel verwendet. Die angelegte Spannung war 35 kV und der Strom betrug 10 mA. Bei der Aufnahme der Diagramme wurde der Multiplikationsfaktor auf 8 eingestellt und zum genauen Ablesen des Spitzenwertes, der sich über die Skala hinauserstreckt, wurde der Multiplikationsfaktor 64 gewählt. Die Zeitkonstante betrug 2 und die Abtastgeschwindigkeit war 2° (20/Min.). In den Fig. 31 und 32 sind auf den Abszissen Zahlen angegeben, die Grade für 20 darstellen. Das Röntgendiagramm gemäss der Fig. 32 zeigt die charakteristischen Eigenschaften von auf die erfindungsgemässe Art hergestelltem zweiwertigem Silberoxid Ag_2O , wobei Spitzenwerte bei den Punktabständen d von 2,791 Å, 2,767 Å und 1,394 Å (1,3955 Å) auftreten. Und weil die Spitzenwerte bei den Punktabständen 2,791 Å und 2,767 Å im normalen Röntgendiagramm, das mit dem Multiplikationsfaktor 8 aufgenommen wurde, nicht genau festgestellt werden konnten, wurde dieser Teil des Diagrammes nochmals mit dem Multiplikationsfaktor 64 aufgenommen, siehe die mit A bezeichnete Stelle auf der linken Seite des Diagrammes der Fig. 32. Das unter den oben beschriebenen Bedingungen aufgenommene Röntgendiagramm zeigt an der Stelle A nur einen Spitzenwert, weil die Punktabstände 2,791 Å und 2,767 Å nahe beieinander liegen. Mit einer anderen Probe, die mit einer geringeren Geschwindigkeit gedreht wurde, konnten diese einzelnen Spitzenwerte fest-

gestellt werden, wobei unter der Voraussetzung, dass der Spitzenwert für den Punktabstand 2,791 Å hundert ist, konnte der relative Spitzenwert 28 für den Punktabstand 2,767 Å in der Netzebene (200) ermittelt werden. Dadurch wird angezeigt, dass das erfindungsgemäss hergestellte zweiwertige Silberoxid Eigenschaften aufweist, die sich von jenem nach dem bekannten Verfahren hergestellten Silberoxid wesentlich unterscheiden.

Das erfindungsgemäss hergestellte zweiwertige Silberoxid AgO ist zum Verwenden als aktives Elektrodenmaterial in einer alkalischen AgO-Zn-Batterie bestimmt. Das erfindungsgemässe zweiwertige Silberoxid wurde beispielsweise zum Herstellen einer Silberperoxid-Batterie des Typs R 44 nach der Norm von IEC (International Electrotechnical Commission, ISO Genf) verwendet, welche Batterie einen Aussendurchmesser von 11,9 mm und eine Höhe von 4,2 mm aufweist. Diese Batterie wurde einem Expansionstest während 30 Tagen bei einer Temperatur von 60 °C ausgesetzt. In einem ersten Versuch (I) wurde als positives Elektrodenmaterial auf die bekannte Weise hergestelltes zweiwertiges Silberoxid AgO verwendet, in einem zweiten Versuch (II) wurde das erfindungsgemäss hergestellte zweiwertige Silberoxid AgO als positives Elektrodenmaterial verwendet, und in einem dritten Versuch (III) wurde zweiwertiges Silberoxid AgO gemäss der Erfindung verwendet, dem 50 Gew.-% einwertiges Silberoxid Ag₂O hinzugefügt wurde. Zu je 100 Gewichtsteilen des Elektrodenmaterials wurden 2 Gewichtsteile von 4-Äthylen Fluorid beigelegt und je 0,6 g dieser Gemische wurden durch Pressen zu einer positiven Elektrode geformt. Als Elektrolyt wurde Zinkoxid in einer wässrigen Lösung von 10 mol KOH/l gelöst und als negative Elektrode wurde amalgamiertes Zink und ein aus einem oxidationsbeständigen Material bestehender Separator verwendet. Die elektrische Kapazität war 170 mHh.

Die Ergebnisse der Expansionsversuche mit den oben angeführten Batterien sind in der untenstehenden Tabelle 16 angeführt.

Tabelle 16

Nach 30tägiger Lagerung bei 60° C			
Positives Elektrodenmaterial	I	II	III
Zunahme der Höhe der Batterien	0.95	0.01	0.004

Die Ausdehnung, d.h. die Zunahme der Dicke, der Batterien (II) und (III), in welchen als positives Elektrodenmaterial das erfindungsgemäss hergestellte zweiwertige Silberoxid AgO bzw. eine Mischung des erfindungsgemässen zweiwertigen Silberoxides und einwertiges Silberoxid Ag₂O verwendet wurde, war sehr gering, so dass die Schwierigkeiten bezüglich den Abmessungen der Batterie fast vollständig beseitigt waren. Im Gegensatz dazu hat sich die Batterie (I), bei dem nach dem bekannten Verfahren hergestellten zweiwertigen Silberoxid AgO als positives Elektrodenmaterial verwendet wurde, in unzulässiger Weise ausgedehnt, d.h. die Höhe dieser Batterie hat sich über das zulässige Mass hinaus vergrössert.

Aus dem Obenstehenden ist klar ersichtlich, dass sich das erfindungsgemässe zweiwertige Silberoxid zur Herstellung von Batterien sehr gut eignet, womit die Aufgabenstellung der Erfindung befriedigend gelöst ist.

Die Partikel der verschiedenen auf die oben beschriebenen Arten hergestellten zweiwertigen Silberoxide AgO wurden untersucht, wobei die Reinheit durch das Oxidations-Reduktionsanalyiserverfahren bestimmt wurde. Proben mit einer Reinheit von 96–100% wurden zur Untersuchung der Ober-

fläche der zweiwertigen Silberoxide mittels dem BET-Verfahren ausgewählt und danach die Beziehung zwischen der Partikeloberfläche (m²/g) und der Gaserzeugungsrate (μl/h/g) untersucht. Die Gaserzeugungsrate wurde bestimmt, indem die Proben während 4 Stunden in eine wässrige Lösung von 10 mol KOH bei einer Temperatur von 70 °C eingetaucht wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Fig. 33 dargestellt. Die mit x bezeichneten Stellen entsprechen den Spitzenwerten im Röntgendiagramm für einwertiges Silberoxid Ag₂O mit einer Reinheit von 85 bis 91% und sind aus der linearen Beziehung abgeleitet, da eine lineare Beziehung zwischen der Teilchenoberfläche und der Gaserzeugungsrate von zweiwertigem Silber mit einer Reinheit von 96 bis 100% besteht. In dem Röntgendiagramm wurden keine für das einwertige Silberoxid Ag₂O charakteristische Spitzenwerte bemerkt und das zweiwertige Silberoxid wies eine kleinere Oberfläche und eine bessere Gaserzeugungsrate auf. Die Gaserzeugung von zweiwertigem Silberoxid ist von der Art des Kontaktes zwischen dem zweiwertigen Silberoxid und dem alkalischen Elektrolyten, d.h. von der Tablettenform des zweiwertigen Silberoxides, der Menge und der Konzentration des Elektrolyten, abhängig. Um den zulässigen Bereich der Teilchenoberfläche für zweiwertiges Silberoxid zu finden, wurden Silberperoxid-Batterien des Typs R-44 nach der IEC-Norm unter Verwendung von zweiwertigem Silberoxid mit bekannter Partikeloberfläche hergestellt. Danach wurden diese Batterien mit je einem Durchmesser von 11,9 mm und einer Höhe von 4,2 mm den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, zum Feststellen der Expansion der Batterien und der verbleibenden Kapazität unterworfen. Zum Vergleich wurden drei Arten von zweiwertigem Silberoxid AgO verwendet. 1. Zweiwertiges Silberoxid mit einer Partikeloberfläche von 0,18 m²/g und einer Gaserzeugungsrate von 14 μl/h/g, 2. ein zweiwertiges Silberoxid mit einer Partikeloberfläche von 0,50 m²/g und einer Gaserzeugungsrate von 33 μl/h/g und 3. ein zweiwertiges Silberoxid mit einer Partikeloberfläche von 0,75 m²/g und einer Gaserzeugungsrate von 49 μl/h/g. Die Ergebnisse über die Schwellung der Batterie bzw. die Zunahme der Höhe der Batterie und die verbleibende Kapazität nach einer Lagerzeit von 15 Tagen bei einer Temperatur von 70 °C sind in der nachstehenden Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17

Nach 15tägiger Lagerung bei 70° C			
Partikeloberfläche des AgO (m ² /g)	0.18	0.50	0.75
Zunahme der Höhe der Batterie (mm)	0.01	0.05	0.16
Verbleibende Kapazität (%)	95	91	83

Zur Beurteilung der Eignung des zweiwertigen Silberoxides AgO zum Herstellen von Batterien ist im Zusammenhang mit der Expansion oder der Schwellung der Batterien auch die Absorption des Sauerstoffes durch die negative Zinkelektrode zu beachten. Deshalb wurden die Batterien nach der Lagerung mit einem kleinen Strom durch einen 6,5 kOhm-Widerstand entladen, um einen Vergleich mit der Kapazität vor der Ladung durchführen und um die Menge des vom zweiwertigen Silberoxid AgO erzeugten Sauerstoff abschätzen zu können. Das Ergebnis der obigen Beurteilung ist, dass die Partikeloberfläche des für Batterien zu verwendenden zweiwertigen Silberoxids AgO kleiner als 0,5 m²/g sein sollte. Basierend auf dem nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellten zweiwertigen Silberoxid AgO wurden Untersuchungen durchge-

führt, mit dem Ziel noch stabileres zweiwertiges Silberoxid zu erhalten. Diese Untersuchung ergab, dass, wenn der Lösung zum Synthetisieren des zweiwertigen Silberoxides noch Cadmiumchlorid oder Cadmiumoxid beigegeben wird, dass dann das erhaltene zweiwertige Silberoxid weniger Sauerstoff erzeugt und somit eine neue Wirkung ergibt, die darin besteht, dass die Leerlaufspannung von Batterien mit derartigem zweiwertigem Silberoxid etwa derjenigen von den bekannten AgO-Zn-Batterien entspricht. Nachstehend ist ein entsprechendes Beispiel beschrieben, das dem Ergebnis mit einem Vergleichsversuch gegenübergestellt wird.

Vergleichsversuch

48 g Natriumhydroxyd NaOH wurden in einem Liter Wasser gelöst. Anschliessend wurden 48,8 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ beigegeben und diese Lösung auf einer Temperatur von 60 °C gehalten. Eine vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ in 0,1 Liter Wasser wurde während 2 bis 5 Minuten tropfenweise der vorgenannten Lösung beigegeben. Diese Reaktionslösung wurde zur Vervollständigung der Synthetisierung während 100 Minuten mit konstanter Geschwindigkeit umgerührt. Nach der vollständigen Synthese wurde die überschüssige Lösung entfernt und der Rückstand anschliessend mit destilliertem Wasser gewaschen, so dass alle alkalischen Komponenten entfernt waren. Das so erhaltene zweiwertige Silberoxid wurde anschliessend bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet.

Beispiel 10

Nach dem Synthetisieren der AgO-Lösung gemäss den Bedingungen und Verfahrensschritten des oben beschriebenen Vergleichsversuches wurden 4 verschiedene wässrige Lösungen von Cadmiumnitrat (i) $Cd(MO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,044 g/50 ml, (ii) $Cd(MO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,89 g/50 ml, (III) $Cd(MO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 4,45 g/50 ml und (iv) $Td(MO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 17,78/50 ml während etwa einer Minute tropfenweise in die genannte AgO-Lösung eingegeben. Nach dem Eintropfen konnte die Reaktion während 10 Minuten fortgesetzt werden. Nach der vollständigen Synthese wurde die überschüssige Lösung entfernt und der restliche Teil mit destilliertem Wasser gewaschen, um alle alkalischen Komponenten zu entfernen. Die so erhaltenen zweiwertigen Silberoxide, das jedes eine unterschiedliche Menge von zusätzlichem Cadmium enthielt, wurden anschliessend bei einer Temperatur unter 60 °C getrocknet. Die graphische Darstellung in der Fig. 34 zeigt die von den vier verschiedenen Arten von gemäss dem Beispiel 10 hergestellten zweiwertigen Silberoxiden erzeugten Gasmengen. Zur Bestimmung der Gasmenge wurden die Proben während 16 Stunden in eine wässrige KOH-Lösung von 10 mol Konzentration bei einer Temperatur von 70 °C eingetaucht.

In den obigen Fällen betrug die Menge des hinzugefügten $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ für (i) 0,95 Gewichtsteile, für (ii) 1 Gewichtsteil, für (iii) 5 Gewichtsteile und für (iv) 20 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Silber, das im Silbernitrat $AgNO_3$ enthalten ist. Es wird angenommen, dass das Cadmium in dem zweiwertigen Silberoxid in der Form von Cadmiumoxid CdO vorliegt, weil ein ähnlicher Effekt bemerkt wurde, wenn Cadmiumoxid nach der Synthetisierung dem zweiwertigen Silberoxid beigegeben wurde. Die so erzielten Resultate waren jedoch schlechter als jene, die aus der graphischen Darstellung der Fig. 34 entnommen werden können. Die Ergebnisse, welche in der graphischen Darstellung der Fig. 34 aufgezeichnet sind, zeigen klar, dass beim Herstellen von zweiwertigem Silberoxid unter Benützung eines Teiles der weiter oben beschriebenen Synthetisierungsverfahren und dem nachträglichen Begeben von Cadmiumnitrat $Cd(NO_3)_2$ ein stabiles zweiwertiges Silberoxid mit noch kleinerer Gaserzeugungsrate erhalten wird. Es sei hervorgehoben, dass die Menge des hinzugefügten Cad-

miums mindestens 0,05 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Silber sein sollte und dass die Beigabe von mehr als 20 Gewichtsteilen Cadmium keinen positiven Beitrag mehr ergibt, weil dadurch die Energiedichte des zweiwertigen Silberoxides vermindert wird.

Nachstehend sind einige Überlegungen über den Zeitpunkt der Hinzugabe des Cadmiumnitrates angeführt.

Das einfachste Verfahren zum Herstellen von zweiwertigem Silberoxid AgO ist das Cadmiumnitrat $Cd(NO_3)_2$ der AgNO₃-Lösung beizugeben. Jedoch ergibt der Zusatz von Cadmium in diesem Fall nicht die gewünschte Wirkung, sondern es wird im Gegensatz dazu die Gaserzeugung beschleunigt. Diese Tatsache zeigt, dass das bloss Beigeben von Cadmium nicht ausschlaggebend ist, sondern dass es sehr wesentlich ist, den richtigen Zeitpunkt zu finden, in welchem das Kristallwachstum der AgO-Kristalle einen bestimmten Grad erreicht hat, um in diesem Zeitpunkt das Cadmium hinzuzufügen.

Beispiel 11

(I) 48 g Natriumhydroxyd NaOH wurden in einem Liter Wasser gelöst und in dieser Lösung nachfolgend weiter 48,8 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ gelöst und das Ganze auf eine Temperatur von 60 °C gehalten. Eine vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ und 1,79 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 0,1 Liter Wasser wurden während 2 Minuten tropfenweise der erstgenannten Lösung beigegeben. Diese Reaktionslösung wurde mit konstanter Geschwindigkeit umgerührt und die Synthetisierung war nach 110 Minuten beendet.

(II) 48 g Natriumhydroxyd NaOH wurden in einem Liter Wasser gelöst und anschliessend wurden in dieser Lösung 48,8 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ gelöst und das Ganze auf eine Temperatur von 60 °C gehalten. Eine vorbereitete Lösung von 51 g Silbernitrat $AgNO_3$ in 0,1 Liter Wasser wurde während 2 Minuten tropfenweise in die oben beschriebene Lösung eingegeben. Die so erhaltene Reaktionslösung wurde mit konstanter Geschwindigkeit während 100 Minuten umgerührt. Anschliessend wurde eine vorbereitete Lösung von 1,79 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 0,05 Liter Wasser tropfenweise unter Umrührung der Reaktionslösung während einer Minute beigegeben und das Ganze während 10 Minuten der Reaktion überlassen.

Nach dem Entnehmen der überschüssigen Lösungen wurden die gemäss den Verfahren (I) und (II) erhaltenen zweiwertigen Silberoxide mit destilliertem Wasser gewaschen, um die restlichen alkalischen Komponenten zu entfernen, und dann bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet. Die Ergebnisse des Gaserzeugungstestes, ausgeführt in einer wässrigen Lösung von 10 mol KOH/l bei einer Temperatur von 70 °C, für die gemäss den Verfahren (I) und (II) hergestellten Silberoxide sind in der nachstehenden Tabelle angeführt.

AgO-Proben	Gaserzeugungsrate (μl/h/g)
(I)	50-65
(II)	8-15

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass wenn das Cadmium während dem Kristallwachstum des zweiwertigen Silberoxides beigegeben wird, dass dann das Wachstum der Kristalle behindert wird, wodurch die unerwünschte entgegengesetzte Wirkung auftritt. Entsprechende mit dem Elektronenmikroskop hergestellte photographische Aufnahmen von der Struktur eines solchen zweiwertigen Silberoxides bestätigten, dass das gemäss dem Verfahren (I) hergestellte zweiwertige Silberoxid Partikel von extremer Feinheit aufwies. Um die Stabilität des erfindungsgemäss hergestellten zweiwertigen Silberoxides zu verbessern, muss daher die Zugabe des Cadmiums erst gegen das Ende oder nach dem abgeschlossenen Kristallwachstum beigegeben werden, um am meisten wirksam zu sein.

Eine entsprechende Wirkung wurde auch schon festgestellt, wenn Cadmiumoxid-Partikel in der Menge von 0,05 bis 20 Gewichtsteilen dem auf die oben beschriebene Art hergestellten zweiwertigen Silberoxid beigegeben wurde. Die Wirkung dieser Beigabe war jedoch etwas geringer als die Wirkung bei der gemäss dem oben angeführten Verfahren (II) erfolgten Beigabe.

Ein anderer Effekt, der durch die Beigabe von Cadmium erzielt wird, ist die Spannungsstabilität von AgO-Zn-Batterien. Es ist bekannt, dass die AgO-Zn-Batterien eine hohe Leerlaufspannung von 1,85V aufweisen. Die Entladespannung verläuft jedoch gemäss einer Zweistufen-Kurve. Diese Eigenschaft ist aber zum Speisen von elektronischen Geräten nicht erwünscht und verschiedene Verfahren zum Erreichen einer einstufigen Entladespannungs-Kurve wurden schon vorgeschlagen. Grundsätzlich kann ein einstufiger Entladespannungsverlauf nicht erreicht werden, es sei denn, dass der elektrische Strom an allen Stromsammelstellen durch poröse Schichten oder AgO- bzw. Ag₂O-Schichten geleitet werden. Versuchsweise wurde eine Batterie des Typs R-44 nach der IEC-Norm mit einem Durchmesser von 11,9 mm und einer Höhe von 4,2 mm verwendet, bei der das zweiwertige Silberoxid AgO mit 2 Gew.-% pulverförmigem Polyäthylenfluorin

gemischt wurden und von dieser Mischung wurde eine vorbestimmte Menge durch Pressformen eine Tablette hergestellt, die als positive Elektrode eingesetzt wurde. Alle Oberflächen-teile dieser Tablette mit Ausnahme jenes Teiles, der mit der negativen Elektrode zusammenwirkt, wurden elektrisch isoliert. Die Stromentnahme aus der AgO-Tablette erfolgte durch einen nickelplattierten Eisenring mit einem Innendurchmesser von 8 mm, welcher Eisenring leitend mit dem positiven Gehäuse- teil verbunden war. Die anderen Teile der Batterie, die negative Elektrode, der Separator, der Elektrolyt usw. wiesen den bekannten Aufbau auf.

Das positive aktive Elektrodenmaterial dieser Versuchsbatterie wurde aus dem zweiwertigen Silberoxid AgO hergestellt, das gemäss dem weiter oben im Abschnitt Vergleichsversuch angegebenen Verfahren erhalten wurde. Diesem zweiwertigen Silberoxid wurden wie bei der Variante (i) des Beispiels 10 0,05 Gew.-% Cadmium und wie bei der Variante (iv) des Beispiels 10 20 Gew.-% Cadmium hinzugefügt. Nach einer geringfügigen Entladung von nur 5 mAh und nachfolgender Lagerung der Batterie bei 70 °C wurde die Spannungsstabilität beobachtet. Die entsprechenden Resultate sind in der nachstehenden Tabelle angeführt.

Art des Elektrodenmaterials	Spannung nach der Herstellung der Batterie	Spannung nach der Erstentladung	Spannung nach Lagerung von 7 Tagen	Spannung nach Lagerung von 15 Tagen
Reines AgO	1.85(V)	1.61(V)	1.78(V)	1.83(V)
AgO mit Zusatz von 0,05 Gew.-% Cd	1.85	1.61	1.63	1.60
AgO mit Zusatz von 20 Gew.-% Cd	1.85	1.61	1.60	1.59

Durch die Erstentladung mit 5 mAh wurde eine Silberschicht auf der Oberfläche des positiven Elektrodenmaterials im Randbereich des Ringes gebildet. Diese Ergebnisse zeigen klar, dass der Spannungsverlauf durch die Zugabe von Cadmium an den Spannungsverlauf des Ag₂-Zn-Potentials angepasst werden konnte.

Aus dem oben Dargelegten ergibt sich, dass es durch Zugabe von Cadmiumchlorid oder Cadmiumoxid in der Endphase des erfindungsgemässen Verfahrens zum Herstellen von zweiwertigem Silberoxid AgO möglich ist, stabiles zweiwertiges Silberoxid zu erhalten, das weniger Sauerstoffgas erzeugt, als dies bei den bisher bekannten zweiwertigen Silberoxiden der Fall war. Ausserdem wurde durch die Zugabe von Cadmium eine Stabilisierung der Spannung der Batterie erreicht.

Nachstehend sind einige Beispiele zum Untersuchen des Einflusses des Waschwassers auf die Qualität des hergestellten zweiwertigen Silberoxides angeführt.

Beispiel 12

144 g Natriumhydroxyd NaOH wurden in 3 Liter Wasser und nachfolgend noch 146,4 g Kaliumpersulfat K₂S₂O₈ zum Bilden einer Lösung gelöst und auf einer Temperatur von 60 °C gehalten. In diese Lösung wurde eine vorbereitete Lösung von 153 g Silbernitrat AgNO₃ in 0,3 Liter Wasser tropfenweise während 2 Minuten beigegeben. Diese Reaktionslösung wurde mit konstanter Geschwindigkeit bis zur vollständigen Synthetisierung während 100 Minuten umgerührt.

Nach der vollständigen Synthetisierung wurde der AgO-Niederschlag in vier Teile aufgeteilt und jeder dieser Teile wurde mit Waschwasser gereinigt, um die restlichen alkalischen Komponenten zu entfernen. Als Waschwasser wurden verwendet (1) destilliertes Wasser, (2) reines Wasser, das

durch Ionen austauschendes Kunstharz geleitet wurde und danach einen spezifischen Widerstand von 15 MOhm Cm aufwies, (3) Wasser gemäss der Variante (2), welches zusätzlich durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 3 Mikron durchlief, und (4) Wasser gemäss der Variante (2), welche zusätzlich ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron durchlief. Nach dem Waschen dieser vier Proben wurden die Ablagerungen bei einer Temperatur unter 60 °C gewaschen und das zweiwertige Silberoxid AgO erhalten.

Die auf die oben angeführten vier verschiedenen Arten gewaschenen Proben von zweiwertigem Silberoxid wurden dem Gaserzeugungstest in einer wässrigen Lösung von 10 mol KOH/l bei 70 °C unterworfen. Die sich daraus ergebenden Resultate sind in der Fig. 35 dargestellt.

Aus der graphischen Darstellung der Fig. 35 ist ersichtlich, dass obwohl das zweiwertige Silberoxid mit reinem entionisiertem Wasser, das etwa den gleichen spezifischen Widerstand wie destilliertes Wasser aufwies, gewaschen wurde, die Gaserzeugungsrate mehr als doppelt so gross ist, wie mit destilliertem Wasser gewaschenes zweiwertiges Silberoxid.

Als Grund hierfür kann folgendes angenommen werden: weil das zweiwertige Silberoxid ein starkes Oxidationsmittel ist, reagiert es mit kleinsten Mengen von organischen Substanzen, wie Mikroorganismen oder verdorbenen Tier- und Pflanzenrückständen, die im Waschwasser vorhanden sind. Dies bewirkt, dass an sich stabile Partikel an der Oberfläche der zweiwertigen Silberoxidschicht instabil werden. Dementsprechend ist es möglich, dass die Gaserzeugungsrate von zweiwertigem Silberoxid in starkem Masse durch die Qualität des Waschwassers beeinflusst wird. Ein derartiger Einfluss des Waschwassers wird normalerweise als nicht sehr wesentlich betrachtet. Das oben beschriebene Phänomen steht in enger Be-

ziehung mit dem zweiwertigen Silberoxid und sogar beim zweiwertigen Silberoxid, welches mit dem bekannten Verfahren, beispielsweise dem Verfahren nach R. H. Hammer oder anderen, hergestellt wurde, weisen eine höhere Gaserzeugungsrate auf, wenn sie mit entionisiertem Wasser gewaschen wurden, als wenn der Waschvorgang mit destilliertem Wasser durchgeführt wurde. Zum Erhalten von wirklich reinem entionisiertem Wasser, das, bezogen auf das destillierte Wasser, keine gegenteilige Effekte zeigt, ist es notwendig, die geringen Mengen von organischen Substanzen aus dem Wasser zu entfernen. Da die meisten Mikroorganismen und organischen Teile eine Grösse von mehr als 0,2 Mikron aufweisen, können diese schädlichen Teile fast vollständig entfernt werden, wenn das entionisierte Wasser durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron geleitet wird. Die Ergebnisse, die mit einem auf diese Art behandelten Waschwasser, siehe auch Variante (4), erzielt wurden, sind in der Fig. 35 dargestellt. Die erreichte Gaserzeugungsrate entspricht etwa jener, die beim Waschen mit destilliertem Wasser erreicht wurde. Es wird vermutet, dass das reine Wasser gemäss der Variante (3) nicht die Reinheit des Wassers gemäss der Variante (4) erreichte, weil darin noch Mikroorganismen enthalten waren und nur die relativ grossen Verunreinigungen daraus entfernt wurden.

Aus dem oben Dargelegten geht hervor, dass die Gaserzeugung durch das zweiwertige Silberoxid Ag_2O durch den Waschprozess nicht erhöht wird, wenn entionisiertes Wasser verwendet wird, aus dem die organischen oder unorganischen kolloidalen Substanzen, Mikroorganismen, wie lebende oder tote Bakterien, feine aus Silizium und Stickstoff bestehenden Teilchen entfernt wurden. Damit wird es möglich, billiges Waschwasser zu verwenden. Bei der Verwendung von Waschwasser gemäss der Variante (4) ist aber der Vermehrung von Mikroorganismen Beachtung zu schenken, auch dann, wenn Mikroorganismen durch das Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron ausgefiltert wurden, kann eine Vermehrung der Mikroorganismen stattfinden, wenn noch lebende Mikroben im Wasser enthalten sind. Beim Lagern des aufbereiteten Waschwassers, beispielsweise in einem Tank, ist dafür zu sorgen, dass nach der Sterilisation mit ultravioletten Strahlen oder anderen geeigneten Sterilisationsbehandlungen, keine lebenden Mikroben in den Tank gelangen können. Eine Vorrichtung, in welcher das Waschwasser konstant zirkuliert und ein unmittelbar bei der Waschwasserentnahme angeordnetes Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron ist eine bevorzugte Anordnung zum Entfernen der unerwünschten Verunreinigungen.

Das Konzept für den Ablauf der oben angegebenen Vorgänge kann beispielsweise wie folgt sein: normales Leitungswasser → erstes Filter → Entionisierung → zweites Filter mit einem Porendurchmesser von 3 Mikron → Sterilisation → drittes Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron → Entnahmestelle des Waschwassers.

Falls der Entnahmestelle zuviel Waschwasser entnommen wurde, kann dieses überschüssige Waschwasser in die Entionierungsstation zurückgeleitet werden.

Beispiel 13

Das gemäss dem Beispiel 11 hergestellte zweiwertige Silberoxid wurde vor dem Entfernen der alkalischen Komponenten in vier Teile unterteilt und anschliessend auf die nachstehend angeführten vier Arten gewaschen. (a) mit destilliertem Wasser, (b) mit entionisiertem Wasser, das sofort nach dem Durchgang durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron verwendet wurde, (c) mit entionisiertem Wasser, das nach dem Durchgang durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron einen Tag bei Raumtemperatur stehengelassen wurde, und (d) mit entionisiertem Wasser, das nach dem Durchgang durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 Mikron während 5 Tagen bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde. Nach dem Waschen des zweiwertigen Silberoxides wurden diese Proben anschliessend bei einer Temperatur unter 60°C getrocknet. Die Ag_2O -Proben, die mit gemäss den Varianten (a) bis (d) vorbereitetem Wasser gewaschen wurden, wurden im Gaserzeugungstest in einer wässrigen Lösung von 10 mol KOH/l und bei einer Temperatur von 70°C unterworfen. Die bei diesem Test ermittelten Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angeführt.

Waschwasser	(a)	(b)	(c)	(d)
Gaserzeugungsrate ($\mu\text{l}/\text{h}/\text{g Ag}_2\text{O}$)	15	16	21	25

Mit dem entionisierten Wasser, das unmittelbar nach dem Durchgang durch das Filter mit dem Porendurchmesser von 0,2 Mikron verwendet wurde, konnte ein sehr gutes Resultat erreicht werden, welches Resultat praktisch gleich ist wie das, das mit destilliertem Wasser erhalten wurde. Das Verwenden von Waschwasser, das vor dem Gebrauch einige Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, bewirkt bereits eine spürbare Zunahme der Gaserzeugungsrate, was darauf zurückzuführen ist, dass sich in dem aufbewahrten Wasser bereits lebende Mikroben vermehrt haben.

In der obigen Beschreibung ist nicht nur ein neuartiges zweiwertiges Silberoxid beschrieben, das in einer alkalischen Lösung stabil ist, nur eine geringe Menge Gas erzeugt und dessen Röntgenstrahlenbeugungsdiagramm sich wesentlich vom Röntgendiagramm der bekannten zweiwertigen Silberoxide unterscheidet, sondern es ist auch ein effizientes Verfahren zum Herstellen eines solchen stabilen zweiwertigen Silberoxides angegeben, wobei zum Waschen des synthetisierten zweiwertigen Silberoxides auf die nachfolgend beschriebene Weise aufbereitetes Leitungswasser verwendet wird. Das Leitungswasser wird entionisiert und danach durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von höchstens 0,2 Mikron geleitet. Mit derartigem Wasser lässt sich zweiwertiges Silberoxid herstellen, das nur wenig Gas erzeugt. Weil das wie oben beschrieben aufbereitete Wasser wesentlich billiger ist als destilliertes Wasser, kann die oben beschriebene Herstellung von zweiwertigem Silberoxid auf rationelle Weise industriell hergestellt werden.

FIG.1 STAND DER TECHNIK

(X3000)

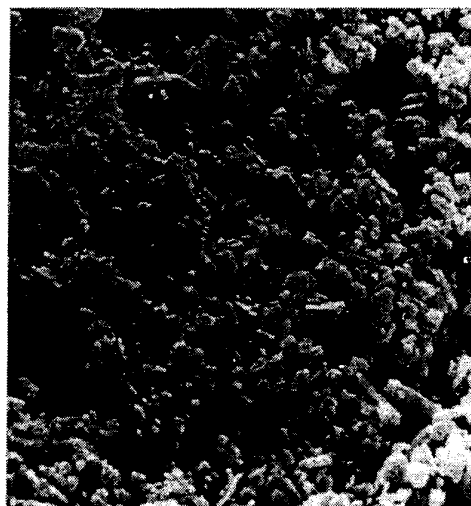


FIG.2 STAND DER TECHNIK

(X10000)



FIG . 3

(X3000)



FIG . 4

(X10000)



FIG. 5

(X3000)



FIG. 6

(X10000)



FIG. 7

(X3000)



FIG. 8

(X10000)



FIG. 9

(X3000)



FIG. 10

(X100000)



FIG . II

(X3000)



FIG . I2

(X10000)



Fig. 13

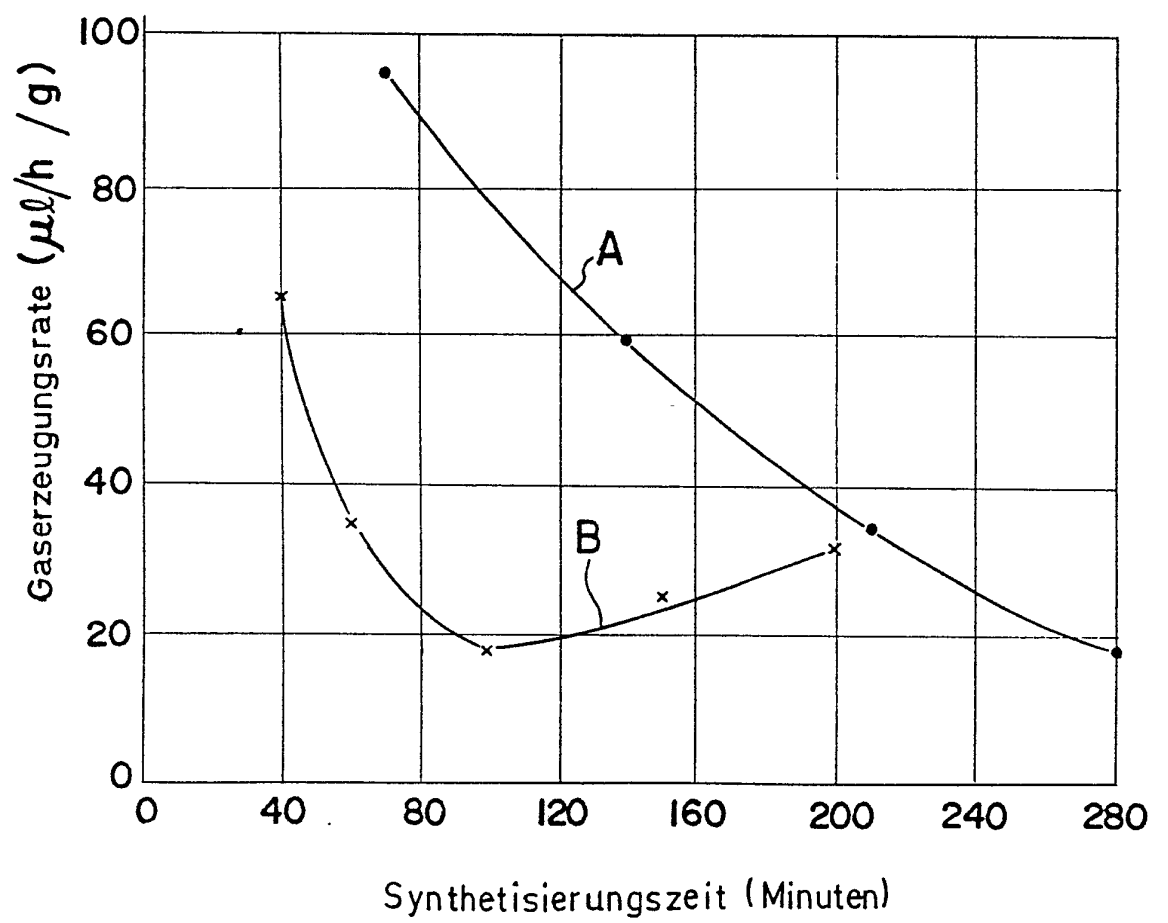


FIG. 14

(X3000)

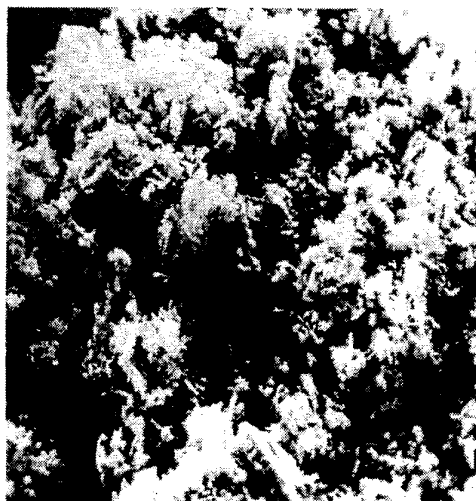


FIG. 15

(X10000)



FIG. 16

(X3000)

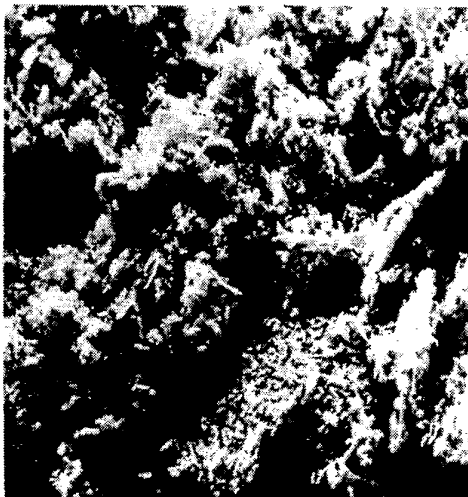


FIG. 17

(X10000)



FIG. 18

(X3000)



FIG. 19

(X10000)



FIG. 20

(X3000)



FIG. 21

(X10000)



Fig. 22

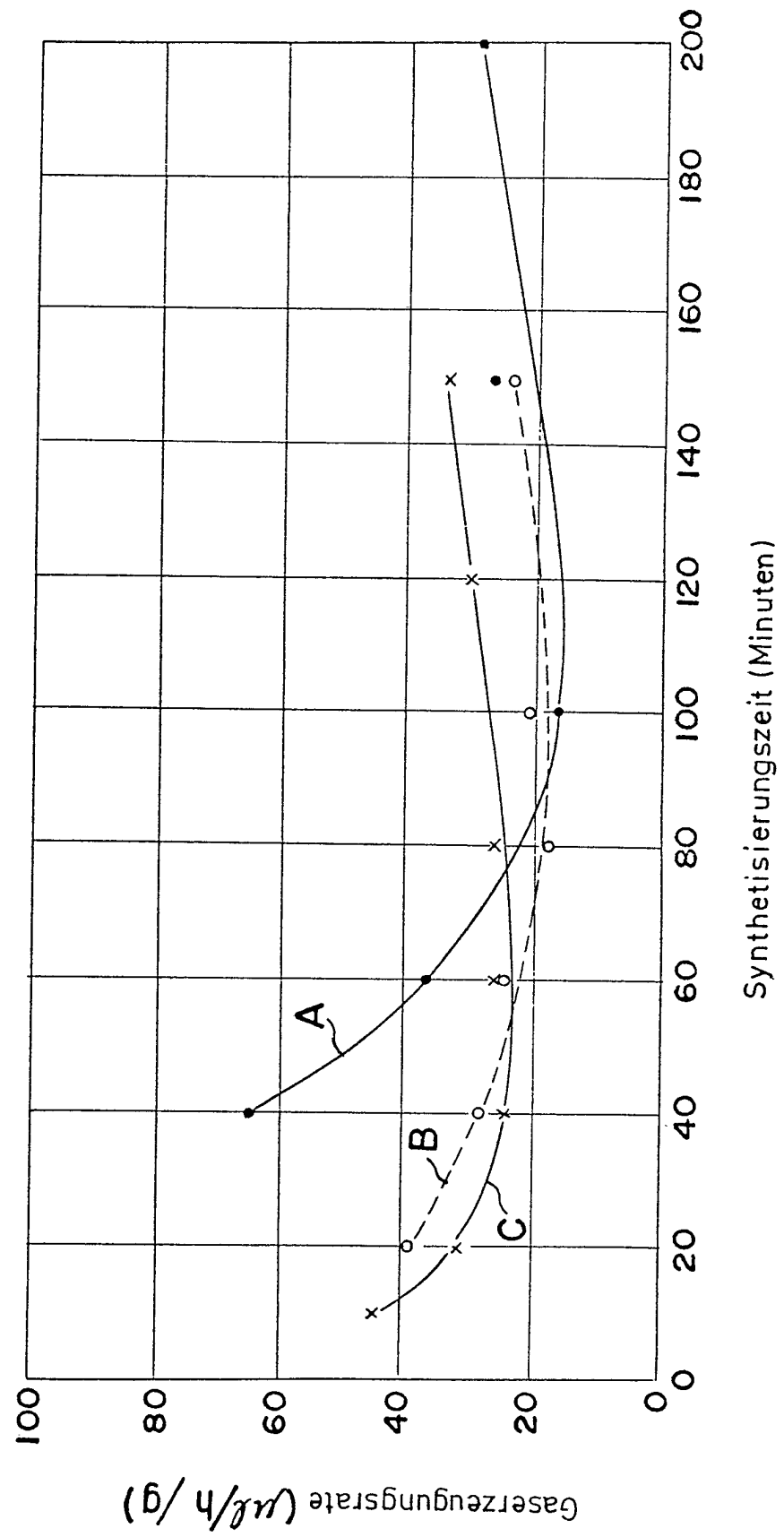


FIG. 23

(X3000)



FIG. 24

(X10000)



FIG. 25

(X3000)



FIG. 26

(X100000)



FIG.27

(X3000)



FIG.28

(X10000)



Fig. 29

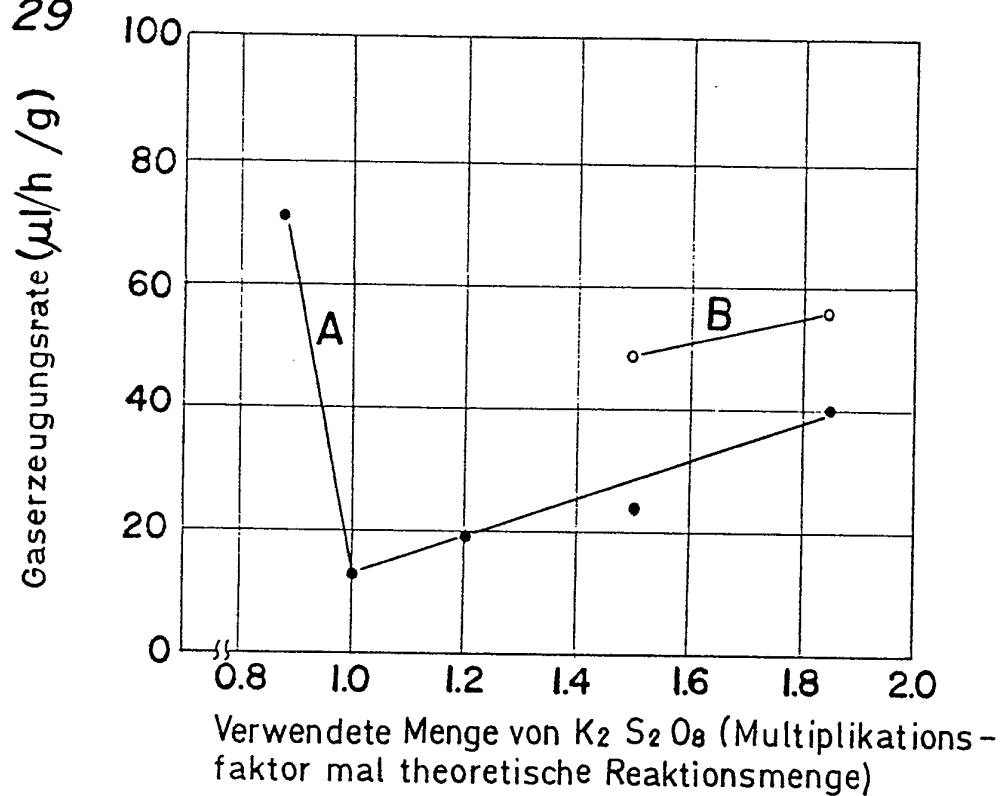


Fig. 30

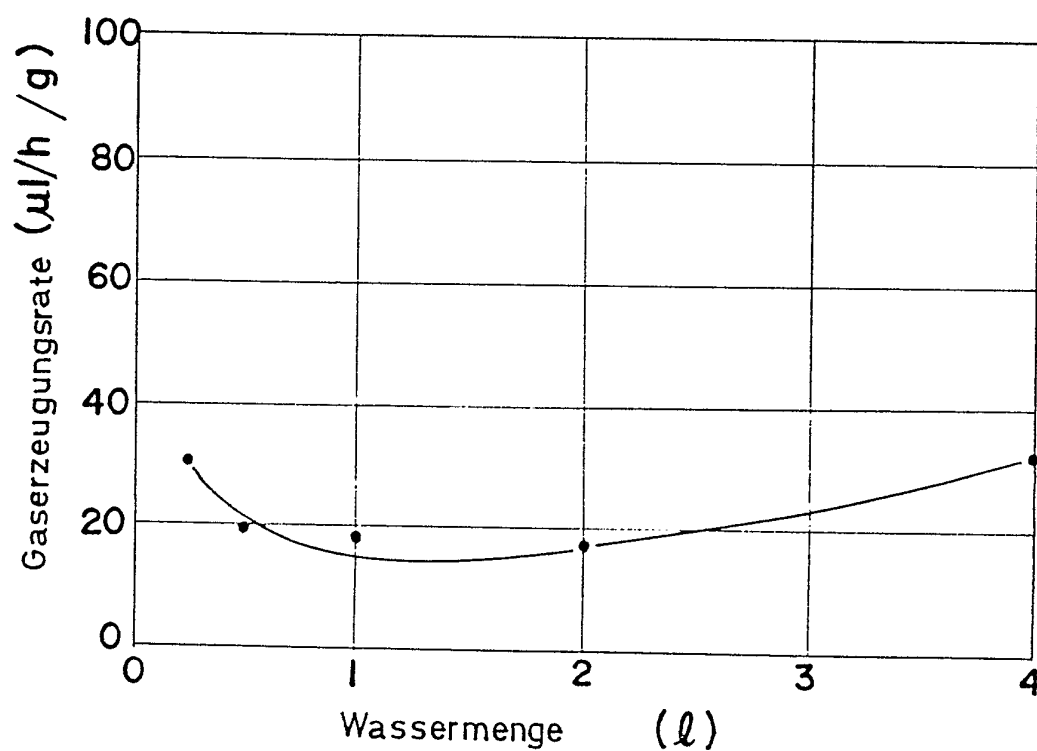
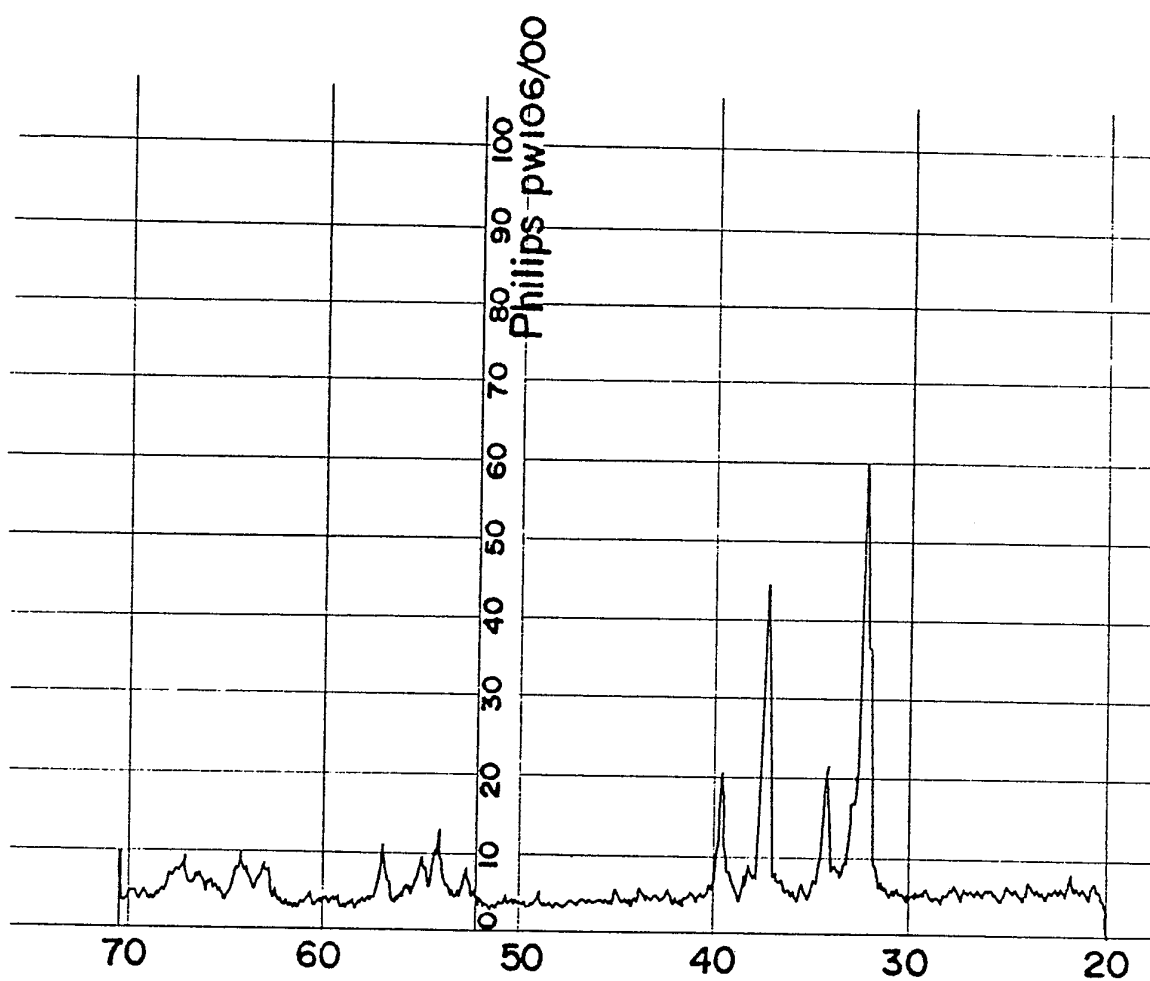


Fig. 31

Stand der Technik



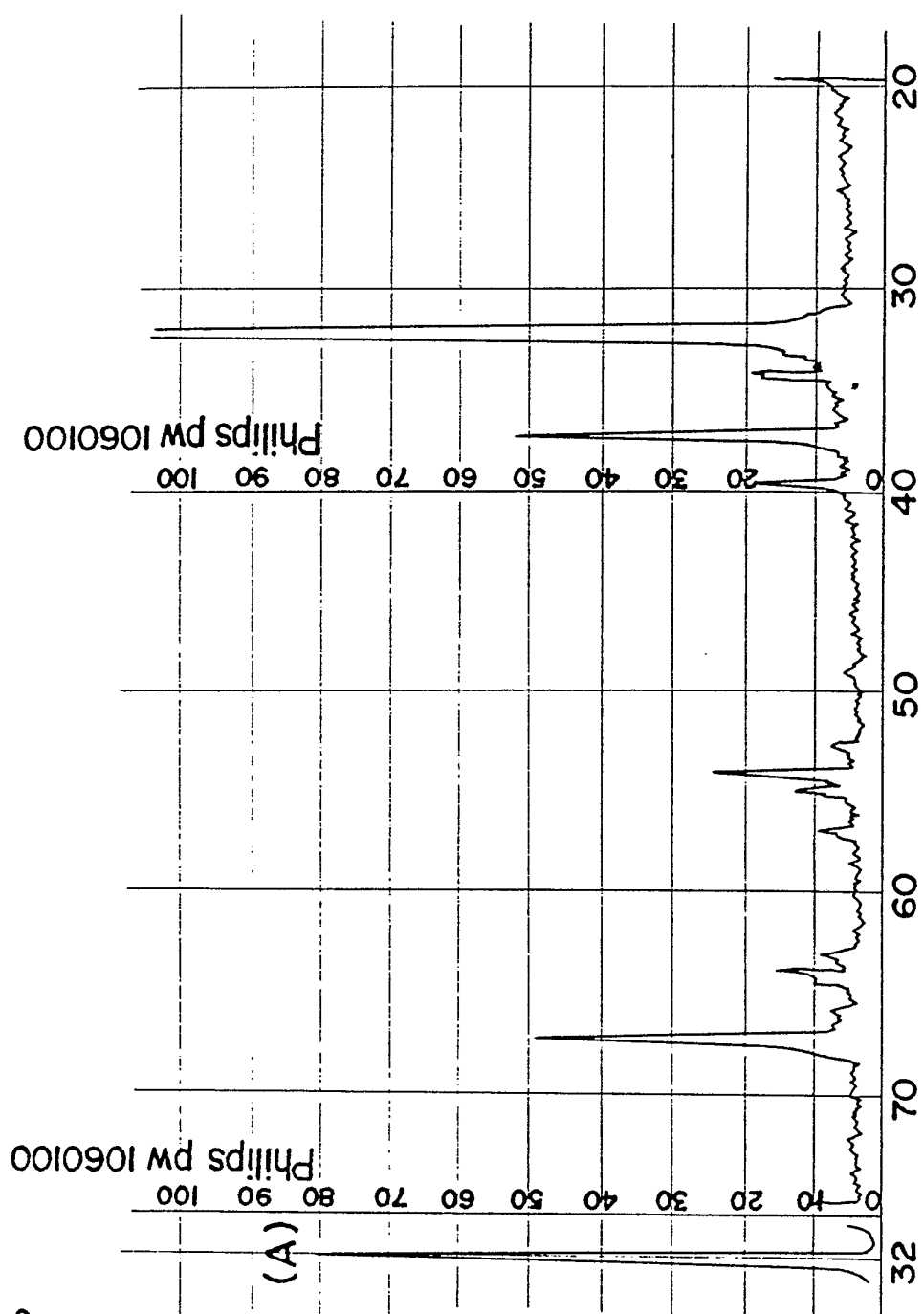


Fig. 32

Fig. 33

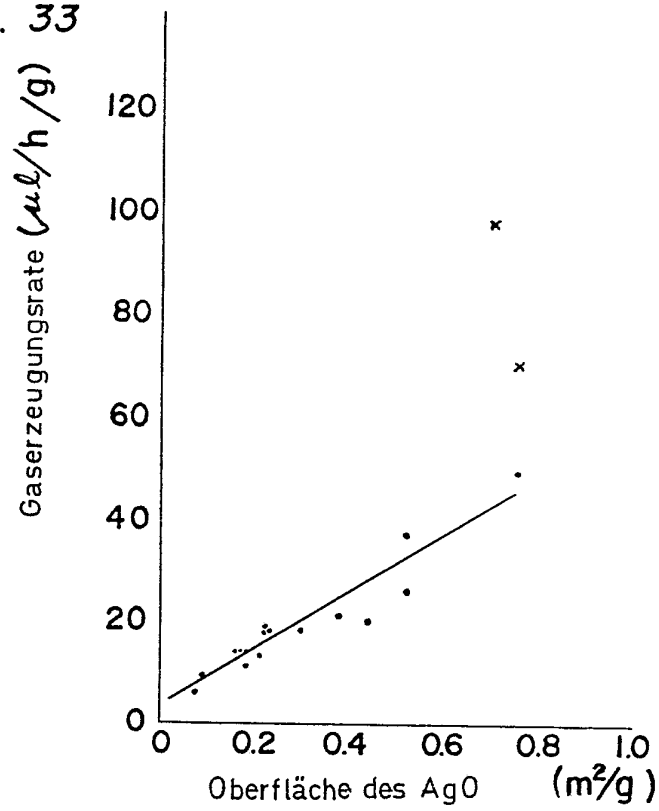


Fig. 34

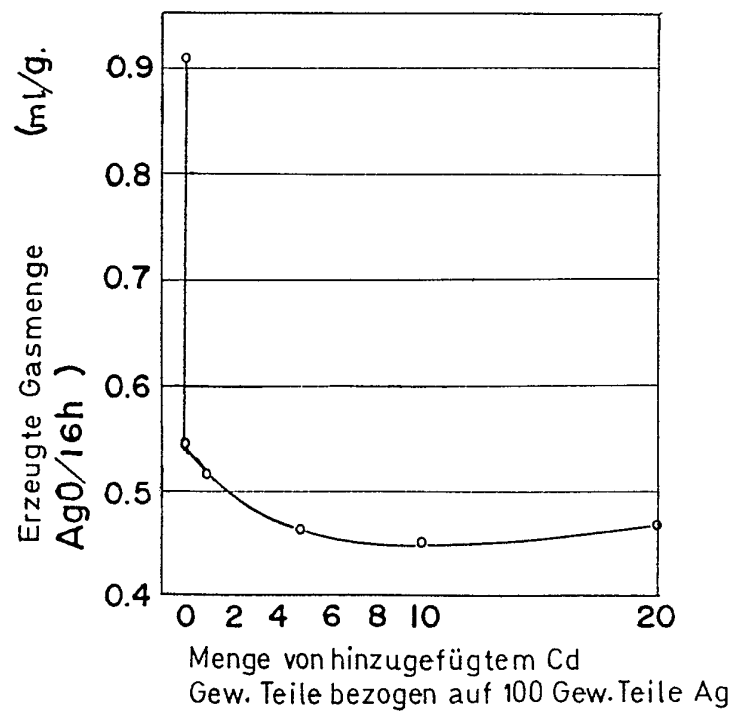


Fig. 35

