

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143796 B



- (21) Ansøgning nr. 5244/73 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 01 G 37/14  
(22) Indleveringsdag 25. sep. 1973  
(24) Løbedag 25. sep. 1973  
(41) Alm. tilgængelig 27. mar. 1974  
(44) Fremlagt 12. okt. 1981  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 26. sep. 1972, 7234056, FR
- (71) Ansøger SAFT-SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION, 93230  
Romainville, FR.  
(72) Opfinder Andre Lecerf, FR.
- (74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af  
sølvchromat med en renhed over  
99,5 pct.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af sølvchromat med en renhed på over 99,5%, især anvendeligt som aktivt materiale i en elektrokemisk generator, ved omsætning mellem et opløseligt chromat og et sølvsalt.

Sølvchromat udgør et positivt aktivt materiale, der især er interessant til en elektrokemisk generator med negativ lithiumelektrode og med ikke-vandig elektrolyt, især på grund af dets meget ringe opløselighed i de elektrolytopløsningsmidler, der anvendes i sådanne generatorer, i almindelighed cycliske ethere eller carboxylsyreestere eller blandinger af disse to stoftyper. Dette er særligt beskrevet i fransk patentbeskrivelse nr. 2.110.765.

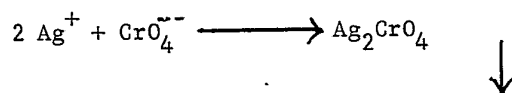
Det anvendte sølvchromat må imidlertid uomgængeligt være meget rent. Elementer fremstillet med prøver af sølvchromat, der er tilgængelige i handelen, blot indeholdende en mængde urenheder på 0,5%, undergår nemlig en meget hurtig selvafladning. Sådanne produkter kan altså ikke anvendes som aktivt materia-

le i generatorer af den førnævnte type.

Da sølvchromat ikke er et industrielt produkt, er det desuden hensigtsmæssigt at anvende en fremstillingsmetode, der er tilpasset en industrialisering, dvs. kræver mindst mulig investering, plads, driftstid og driftsomkostning.

Det tilsigtes med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af sølvchromat, der er tilstrækkeligt rent til at kunne anvendes som positivt aktivt materiale i en elektrokemisk generator med en negativ lithiumelektrode og en ikke-vandig elektrolyt, hvilken fremgangsmåde skal tilfredsstille de krav, der stilles til en industrialisering.

En kendt fremgangsmåde til fremstilling af sølvchromat består i, at man omsætter et opløseligt chromat, f.eks. kaliumchromat, med sølvnitrat i en vandig opløsning. Sølvchromatet, der er meget lidet opløseligt, udfælder efter følgende reaktion:



På grund af den basiske karakter af chromationen  $\text{CrO}_4^{--}$  er det opnåede produkt alligevel forurenset med sølvoxid og egner sig ikke til den tilsigtede anvendelse, fordi sølvoxidet har en meget forhøjet opløselighed i førnævnte elektrolytopløsningsmidler. For at undgå tilstedeværelsen af sølvoxid er det nødvendigt at arbejde i en meget fortyndet opløsning, hvilket er uforeneligt med en industriel fremgangsmåde.

Det har vist sig, at i nærværelse af dichromat bibeholder reaktionsmediet en sådan pH-værdi, at sølvoxid ikke udfælder.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er i overensstemmelse hermed ejendommeligt ved, at omsætningen sker i et vandigt miljø indeholdende tilstrækkeligt af et dichromat til opretholdelse af en pH-værdi, hvor sølvoxid ikke udfældes

Ifølge en udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen sætter man ækvivalente mængder af en koncentreret opløsning af et sølvsalt og af en koncentreret opløsning af et chromat til en koncentreret opløsning af et opløseligt dichromat.

Ifølge en anden udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er det anvendte dichromat sølvdichromat og kun delvist opløst i reaktionsmediet, for sølvdichromat er lidet opløseligt i vand. Man tilføjer da fortløbende en chromatopløsning. Da opløseligheden af sølvchromat er ringe i forhold til opløseligheden af sølvdichromat, sker der en dobbelt dekomponering:



Reaktionsmediet opvarmes fortrinsvis for at opnå et bundfald i stort udbytte, der er meget let at vaske og tørre. Mediet kan uden ulempe bringes til kogning.

Andre træk og fordele ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil fremgå af de efterfølgende udførelseseksempler.

#### Eksempel 1

Fremstilling af en opløsning af magnesiumchromat.

Da det til udfældningen af sølvchromat anvendte magnesiumchromat ikke er et i handelen tilgængeligt produkt, blev opløsningen fremstillet på følgende måde:

Man inkorporerer 3,35 mol chromoxid,  $\text{CrO}_3$ , og 2,94 mol magnesiumoxid,  $\text{MgO}$ , i lidt mindre end 1 liter vand, og man omrører til fuldstændig opløsning af  $\text{MgO}$ . Man tilsætter vand til 1 liter. Opløsningen indeholder således 2,53 mol/liter magnesiumchromat,  $\text{MgCrO}_4$ , og 0,41 mol/liter magnesiumdichromat,  $\text{MgCr}_2\text{O}_7$ . Anvendelsen af et overskud af  $\text{CrO}_3$  i forhold til den støkiometriske mængde tillader en fuldstændig og hurtig opløsning af  $\text{MgO}$  og fører til en opløsning, hvis chromat- og dichromat-titre kan beregnes ud fra udgangsmængderne. Tilstedeværelsen af dichromat i opløsningen påvirker ikke operationsrækkefølgen. Man kunne lige så godt gå ud fra støkiometriske mængder og filtrere for at fjerne ikke opløst magnesiumoxid. Man ville da opnå en chromatopløsning praktisk talt fri for dichromat.

Udfældning af sølvchromat.

Man opvarmer  $100 \text{ cm}^3$  af en opløsning af 0,26 M magnesiumdichromat til kogning. Denne opløsning har et pH på 4,5. Dertil sætter man fortløbende og samtidig ved hjælp af kalibrerede kapillarrør  $80 \text{ cm}^3$  2,53 M magnesiumchromat-opløsning indeholdende 0,202 mol chromat og  $122 \text{ cm}^3$  sølvnitratopløsning indeholdende 0,410 g-ioner sølv. Det opnåede bundfald vaskes flere gange med kogende destilleret vand og tørres derpå 24 timer ved  $150^\circ\text{C}$ .

#### Eksempel 2

Fremstilling af sølvdichromat.

En opløsning indeholdende 0,250 mol natriumdichromat og 0,125 mol chromoxid i  $200 \text{ cm}^3$  vand bringes til kogning. Dertil sættes  $100 \text{ cm}^3$  af en 5 M opløsning af sølvnitrat. Man opnår et bundfald af sølvdichromat, som man filtrerer, og som man tørrer. Vægten af det fugtige bundfald er 108,6 g.

Udfældning af sølvchromat.

Det i det foregående opnåede sølvdichromat suspenderes i  $800 \text{ cm}^3$  vand, som bringes til kogning. Man tilsætter fortløbende  $100 \text{ cm}^3$  af den i eksempel 1 anvend-

te 2,53 M magnesiumchromatopløsning. Det opnåede bundfald vaskes og tørres som i det foregående eksempel. Tørvægten er 79,5 g, 0,240 mol, sølvchromat.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 2 har i forhold til fremgangsmåden ifølge eksempel 1 følgende fordele: I det første eksempel er det nødvendigt at synkronisere tilsætningerne af magnesiumchromat og af sølvnitrat godt for at undgå, at et overskud af chromat fører til en forøgelse af pH og til en udfældning af sølvoxid. En sådan synkronisering i en industriel proces fordrer hjælpemidler, såsom doseringspumper, som er kostbare og genstand for svigt. Disse krav forefindes ikke for fremgangsmåden ifølge det andet eksempel, som omfatter 2 successive trin.

En syntese med begge fremgangsmåders fordele kan realiseres ved at modificere den første på følgende måde: I stedet for samtidigt at tilsætte magnesiumchromatopløsningen og sølvnitratopløsningen tilsætter man først al sølvnitrat. I så fald må man allerede i begyndelsen råde over en mængde dichromat tilstrækkelig til at udfælde al sølvet i form af sølvdichromat, f.eks. 0,205 mol magnesiumdichromat i stedet for 0,026 i eksempel 1. Dernæst tilsætter man al opløselig chromat for som i eksempel 2 at overføre sølvdichromatet i sølvchromat. Man undgår således på én gang besværet ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1 og mellemmanupulationerne ifølge eksempel 2. Man kunne også, selv om det er mindre fordelagtigt, udføre tilsætningerne skiftevis mellem sølvnitrat og magnesiumchromat, idet hver tilsætning er begrænset til en måde, hvor man undgår en forøgelse af pH, hvilket sker ved opbrug af dichromationerne og ved et overskud af chromationer.

#### Eksempel 3 til 6

Man anvender fremgangsmåden ifølge eksempel 2, idet man erstatter magnesiumchromat med samme antal mol af:

Eksempel 3: lithiumchromat

Eksempel 4: natriumchromat

Eksempel 5: kaliumchromat

Eksempel 6: ammoniumchromat

Den efterfølgende tabel giver for forskellige prøver af sølvchromat vægtmængden af sølv bestemt gravimetrisk som AgCl, vægtmængden af chromation bestemt volumetrisk ved hjælp af Mohrs salt og summen af de to værdier.

Følgende prøver blev analyseret:

To i handelen tilgængelige prøver, mærket A og B,

tretten prøver fremstillet ifølge eksemplerne 1 og 2, mærket C, for hvilke middelværdierne er angivet,

Prøver	Ag, %	CrO <sub>4</sub> , %	Ag + CrO <sub>4</sub> , %
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , ren	65,03	34,97	100
A	65,0	34,5	99,5
B	61,6	33,9	95,5
C	64,88	34,93	99,81
D	65,3	34,6	99,9
E	65,1	34,8	99,9
F 1	65,15	35,0	100,15
F 2	65,15	35,0	100,15
G 1	65,0	35,0	100,0
G 2	65,2	35,0	100,2

to prøver fremstillet ifølge eksempel 3, henholdsvis eksempel 4, mærket D og E,

to prøver fremstillet ifølge eksempel 5, mærket F 1 og F 2,

to prøver fremstillet ifølge eksempel 6, mærket G 1 og G 2.

Sammenligningen mellem værdierne opnået for Ag + CrO<sub>4</sub> viser, at prøverne fremstillet ifølge opfindelsen er meget renere end prøverne A og B. De værdier, der ligger en smule over 100% forklares ved analysøjagtigheden.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gør det muligt at opnå et sølvchromat, hvor vægtmængden af sølv ligger mellem 64,8 og 65,2%, fortrinsvis mellem 64,9 og 65,1%, og hvori indholdet af chromation er mindst lig med 34,6% og fortrinsvis ligger mellem 34,8 og 35,0%.

Skønt den kendsgerning ikke er forklaret nærmere, synes det som om tilstedeværelsen af alkali- eller ammoniumkationer i reaktionsmediet forårsager udfældning af spor af sølvoxid. Derfor foretrækker man foruden sølvkationerne udelukkende at tilsætte magnesiumkationer. Hvis man anvender sølvdichromat udskilt fra sit oprindelsesmiljø, er naturen af det til opnåelse deraf anvendte opløselige dichromat til gengæld uden betydning. Man har således i eksempel 2 anvendt natriumdichromat.

## P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af sølvchromat med en renhed på over 99,5%, især anvendeligt som aktivt materiale i en elektrokemisk generator, ved omsætning mellem et opløseligt chromat og et sølvsalt, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen sker i et vandigt miljø indeholdende tilstrækkeligt af et dichromat til opretholdelse af en pH-værdi, hvor sølvoxid ikke udfældes.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man fortløbende sætter ækvivalente mængder af en koncentreret opløsning af et sølvsalt og af en koncentreret opløsning af et chromat til en koncentreret opløsning af et opløseligt dichromat.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at man opvarmer reaktionsblandingen.

4. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det opløselige chromat er magnesiumchromat.

Fremdragne publikationer:

---