



251734

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de
IONS EXCHANGE & CHEMICAL CORP. Entidad norteamericana, residen
te en 48 Leonard Street - NEW YORK 13, N.Y. (EE.UU.), por

"PROCESO Y APARATO PARA PREPARAR ELECTROQUIMICAMENTE UN COM--

PUESTO DE PLATA".

INVENTOR: Kenneth N. Brown, de nacionalidad norteamericana.

PRIORIDADES: Sol. norteamericana Ser. 759.554 del 8-9-58, y

" " " 782.102 " 22-12-58

—ooOoo—

251734



Esta invención se relaciona con compuestos de plata y más concretamente con un proceso electroquímico para la preparación del óxido y las sales de plata univalentes (argentosa).

5.- El óxido argentoso se prepara convencionalmente mediante la precipitación de soluciones de sales solubles de plata con soluciones de álcalis. Aunque tales procedimientos son suficientes para los fines perseguidos en el laboratorio, resultan totalmente inadecuados desde el punto de vista de la uniformidad en el tamaño de las partículas, pureza y coste, cuando se ponen en práctica en gran escala.

10.- Objeto de la presente invención es proporcionar un proceso electroquímico para la fabricación de polvos de óxido de plata de elevada pureza que tengan un tamaño de partícula muy limitado y se adapten al uso en el terreno de las baterías electroquímicas (por ejemplo para la preparación de electrodos de óxido de plata muy activos que sirvan de placas positivas para baterías de plata y cinc o plata y cadmio), a reaccionar con proporciones estequiométricas de ácidos concentrados para formar sales argentosas solubles de aquellos ácidos, o a reaccionar con un ácido que contenga un grupo anionico deseado para formar compuestos insolubles.

15.- El proceso de esta invención implica la deposición y precipitación anódicas de óxido de plata de soluciones alcalinas conductoras que contengan aniones que no formen compuestos de plata insolubles. El resultante polvo de óxido de plata puede tratarse ventajosamente con ácidos para formar sales de plata, o lavarse y secarse el polvo para usarlo directamente en acumuladores u otras aplicaciones electroquímicas. La deposición anódica tiene lugar ventajosamente en un baño provisto de medios para aislar su cátodo o cátodos en un electrolito especial (v.gr., dentro de una copa de cátodo porosa), con lo que la concentración de aniones reducibles en las proximidades del

20.-

25.-

30.-

251734



cátodo se mantiene en un mínimo, evitando así la formación de compuestos no deseables tales como, por ejemplo, ácido de plata explosivo, que se produce fácilmente por la reducción de sales nitrogenadas a compuestos amoniacales en presencia de hidrógeno catódicamente formado.

5.-

Seguidamente se hará una descripción más detallada de la invención con referencia al adjunto dibujo, cuya única figura muestra esquemáticamente un aparato utilizable en la fabricación de un óxido de plata con el que pueden prepararse sales de elevada pureza.

10.-

La cuba electrolítica 100 ilustrada puede ser cualquier recipiente adecuado dividido en dos compartimientos, incluyendo un compartimiento anódico 101 y otro compartimiento catódico 102, separados entre sí por una membrana porosa electrolito-permeable.

15.-

El compartimiento anódico 101 contiene el ánodo de plata 103 suspendido en el electrolito 115". El ánodo 103 está conectado a una barra colectora 107 portadora de corriente, a través de los conductores colectores anódicos 105. El ánodo 103 debe estar separado del fondo del compartimiento con suficiente espacio para permitir la recogida del óxido de plata.

20.-

Dentro del compartimiento catódico 102 hay suspendido un cátodo 104 de acero inoxidable u otro cualquiera que sea inerte, conectado a la barra colectora 108 a través de los conductores colectores catódicos 106. Cada uno de los cátodos está rodeado por una copa catódica porosa electrolito-permeable 113, cuya parte superior sobresale

25.-

por encima del nivel 115' del electrolito 115 del compartimiento catódico. Dentro de cada una de las copas catódicas 113 se contiene un segundo electrolito 120. Este electrolito se mantiene a un nivel 116 por encima del nivel electrolítico 115' existente en el compartimiento catódico principal.

30.-

El compartimiento anódico puede estar construido preferible

27 AGO



251734

5.- mente con un fondo de declive que permita la acumulación y recogida del óxido de plata precipitado; en el punto más bajo del fondo inclinado de este compartimiento se dispone una válvula 112 que facilite la retirada del óxido de plata recogido. El óxido de plata se separa del electrolito que lo hace fluir a través de la válvula mediante filtro, centrifugados, etc. (no mostrados).

10.- Con referencia a la porción catódica de la cuba, es preferible que el segundo electrolito de la copa que envuelve al cátodo sea mantenido a un nivel de 1 cm. por lo menos por encima del nivel electrolítico de los compartimientos principales. Como resultado de esta positiva altura hidrostática, la corriente de líquido a través de la membrana electrolito-permeable impide la migración de los aniones a través de la copa catódica porosa 113 desde la cuba principal. Por consiguiente, se mantienen lejos de una estrecha proximidad a las condiciones reductoras existentes en la superficie del cátodo y cerca de ella. Esto impide la reducción de los nitratos a amoníaco y la posible reducción de los acetatos.

15.- Además, la copa catódica 113 limita el hidrógeno, que es liberado en el cátodo, a esta pequeña zona e impide la reducción y/o descomposición de aniones nitrogenados presentes en el primer electrolito, que podrían ser reducidos si el hidrógeno no se hallase limitado así.

20.- El primer o principal electrolito 115 consiste en una solución acuosa de sales de álcalis. Las sales son aquéllas cuyos aniones forman compuestos de plata solubles. Entre las sales preferibles de este tipo figuran el nitrato y el acetato sódicos. En general, es preferible mantener el contenido de sal de la solución en la concentración que ofrezca la máxima conductividad. Sin embargo, se ha comprobado que el óxido de plata puede prepararse con electrolitos que contengan nitrato sódico desde concentraciones del 2% hasta el límite de

25.-

30.-

251734



solubilidad.

El segundo electrolito 120 puede ser cualquier álcali, si bien son preferibles el hidróxido de sodio y el potásico en razón a su solubilidad y baratura.

- 5.- El óxido de plata preparado de esta forma está particularmente libre de contaminación y tiene sólo una cantidad extremadamente pequeña de sales solubles adheridas; éstas últimas se separan fácilmente mediante lavado del óxido. Esto es, en contraste con los procedimientos de recristalización, necesario para liberar de impurezas otro material argentoso inicial.

10.- El proceso para la producción de óxido de plata, de acuerdo con esta invención, se describe seguidamente con mayor detalle con relación a los siguientes ejemplos:

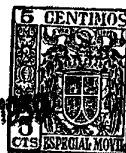
EJEMPLO I

- 15.- En un aparato como el que se muestra en el dibujo, con los compartimientos separados mediante un paño poroso resistente a las soluciones salinas concentradas (Dynel), y llenado con un compuesto electrolítico de un 10% de NO_3Na ajustado a un pH de 9 a 11 mediante la adición de NaOH , la plata fué electroquímicamente precipitada de la superficie de un ánodo formado por un lingote de plata fundida.
- 20.- La densidad de la corriente ascendió a $0,15 \text{ amp/cm}^2$. No se calentó exteriormente la solución, pero al cabo de media hora alcanzaba una temperatura equilibrada de 60°C . Se removió suavemente la solución, no siendo necesaria la agitación debido a la agitación interna promovida por el paso de la corriente.

- 25.- Las copas porosas de cerámica o fibras celulósicas fueron llenadas con solución de NaOH , que se agregó lentamente a un ritmo suficiente para mantener una ligera altura hidrostática en la copa catódica. Con densidades de corriente bajas y altas, con temperaturas comprendidas entre la ambiente y 60°C y con un pH que oscilaba entre casi
- 30.-

251734

27 AGO 1954



neutro y fuertemente alcalino, no pudo apreciarse ningún compuesto de amoníaco ni amoniaco mediante ninguno de los ensayos comunes. Se comprobó que la eficacia llegaba casi al 100% con una densidad de corriente anódica de 0,15 amp/cm² aproximadamente.

5.- El polvo de óxido de plata resultante de este proceso, después de su retirada de la cuba, de su lavado y secado, resultó tener un tamaño medio de partícula de 0,7 a 1,2 micras, determinado en el calibrador de Fisher, con densidades comprendidas entre 0,6 y 1,0 g/cm³ usando métodos tradicionales.

10.- EJEMPLO II

Se cargó el aparato ilustrado con una solución al 10% de acetato sódico ajustado a un pH de 9 a 11. Se reprodujeron las otras condiciones descritas en el Ejemplo I, con la excepción de emplearse KOH para ajustar el pH y para llenar la copa catódica. El óxido de plata de este proceso era comparable en sus propiedades físicas al obtenido por el proceso del Ejemplo I.

15.- El óxido argentoso así producido, debido a su tamaño de partículas extremadamente pequeño y uniforme, tiene una importante aplicación en el terreno de los acumuladores para la preparación de especiales electrodos de plata. Tales electrodos, consistentes en plata y óxido argentoso en polvo extremadamente fino, son capaces de cargar y descargar solamente hasta el nivel argentoso. El voltaje de tales baterías es por consiguiente extremadamente constante.

20.- El óxido de plata así obtenido puede ser sometido a ulterior reacción con el anión necesario para formar una sal determinada. Cuando se desea formar sales de plata solubles se hace reaccionar el ácido concentrado de la sal en proporción estequiométrica con el óxido de plata, filtrándose el producto soluble. Debido a la extrema reactividad del óxido de plata que se prepara electroquímicamente por el medio señalado, no es necesario recurrir a un exceso estequiométrico

25.-

30.-

251734



- 5.- del ácido y, aparte de la separación del agua usada o formada en la reacción, no es necesaria ninguna otra purificación. Entre las sales de plata solubles que pueden prepararse en la forma expuesta mediante la reacción del ácido apropiado con el óxido de plata electroquímicamente precipitado, pueden mencionarse las sales inorgánicas tales como el nitrato, acetato, clorato, perclorato, fluosilicato, y las sales solubles orgánicas que incluyen el acetato, alginato, glucuronato, pectinato, fluogalato, lactato, propionato, tartrato y salicilato, todos ellos derivados de los correspondientes ácidos.
- 10.- Para la preparación de los compuestos insolubles, se hace reaccionar el óxido de plata con un exceso del ácido deseado en forma soluble o en un medio acidulado. Después de la digestión de la mezcla reactiva, se filtra el líquido y se trata el precipitado con un ácido diluido que forme una sal de plata soluble con cualquier óxido de plata no reaccionado y que no descomponga la sal de plata insoluble previamente formada. La reacción entre el óxido relativamente insoluble y el ácido diluido avanza rápidamente hasta su virtual completamiento en razón de la extremada reactividad del óxido de plata electrolíticamente preparado. El lixiviado final con ácido separa cualquier óxido que no haya reaccionado. Los haluros de plata y otras sales de plata fotosensitivas han sido preparados mediante este método, empleándose luego para la preparación de emulsiones fotográficas exentas de nitrato. También se han preparado con este método otras sales de plata insolubles.
- 15.-
- 20.-
- 25.- Seguidamente se describirá la invención más detalladamente aún con otros ejemplos:
- EJEMPLO III
- 30.- El polvo de óxido de plata resultante del proceso del Ejemplo I ó II, después de su retirada de la cuba, fué lavado y hecho reaccionar en forma de pasta húmeda con una cantidad estequiométrica de



251734

5.- ácido nítrico en forma concentrada. El calor de la reacción de neutralización concentró más el producto de la reacción. Esta mezcla reactiva concentrada, al evaporarse el agua residual, produjo típicos cristales incoloros de nitrato de plata superando los valores de pureza de la farmacopea estadounidense.

EJEMPLO IV

10.- Se hizo reaccionar una suspensión de óxido de plata, preparada de acuerdo con el Ejemplo I ó II, con una cantidad equimolecular de ácido acético. La resultante solución fué hervida hasta llegarse a una incipiente cristalización, eliminándose el agua residual a reducida presión. Las pruebas ordinarias de impurezas de la farmacopea estadounidense, aplicadas a este compuesto demuestran que el mismo se halla exento de ácido acético sin reaccionar y de impurezas, como en el caso del nitrato de plata.

EJEMPLO V

15.- Se hizo reaccionar una solución de ácido fluosilícico al 25% con una cantidad equivalente de óxido de plata electrolíticamente precipitado, preparado según se indica en el Ejemplo I ó II mediante la lenta adición del óxido de plata, suspendido en agua, al ácido.
20.- Añadiendo el óxido al ácido fué posible impedir la espontánea descomposición exotérmica del óxido. Tal descomposición da lugar a la deposición de un espejo argentado sobre los lados de la vasija de la reacción.

EJEMPLO VI

25.- Se añadió óxido de plata preparado de acuerdo con el Ejemplo I ó II a una solución acuosa al 2% de ácido algínico con un pH comprendido entre 4 y 7. Se ajustó el pH mediante la adición de hidróxido sódico. Se mantuvo la mezcla a una temperatura de 60 a 70°C. hasta que hubo reaccionado todo el ácido algínico, transformando la mezola de reacción en una solución marrón oscuro de alginato de plata. Se ais-
30.-

251734

27



ló el alginato de plata de la solución precipitando con alcohol y evaporando el agua al vacío.

EJEMPLO VII

5.- Se añadió una pasta de óxido de plata preparada de acuerdo con el Ejemplo I ó II, a una solución de ácido clorhídrico. Se filtró la resultante mezola de óxido de plata y cloruro de plata de la mezola reactiva y se lavó con una solución diluída de ácido nítrico. Todo el óxido de plata no reaccionado fué convertido en nitrato de plata soluble, dejando un residuo de cloruro de plata en polvo. Los procedimientos de reacción y lavado permitieron la obtención de cloruro de plata de un elevado grado fotoreactivo por haberse llevado a cabo en ausencia de toda luz.

10.-

EJEMPLO VIII

15.- Se hizo reaccionar una solución de yoduro potásico amortiguada con una pequeña cantidad de ácido acético con un pH entre 4 y 6, con un exceso de pasta de óxido de plata preparada de acuerdo con el Ejemplo I ó II. Se filtró la mezcla reactiva lavándose el precipitado con una solución 1N de ácido acético y luego con agua. El precipitado de yoduro de plata preparado de acuerdo con este método resultó ser especialmente adecuado para emulsiones fotográficas utilizables en la región infra-roja, debido a la presencia de un mínimo absoluto de iones nitratos sólamente.

20.-

REIVINDICACIONES

25.- En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1. Proceso y aparato para preparar electroquímicamente un compuesto de plata, caracterizado porque comprende la electrolización de un ánodo de plata contra un cátodo inerte en un electrolito líquido que comprende una solución alcalina de una sal provista de un anión que forma sales solubles con compuestos de plata, y la recogida del óxi-

30.-

27 AGO 1951



251734

do de plata que precipita junto al ánodo.

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el cátodo inerte está rodeado por una copa porosa llena de un segundo electrolito que comprende un compuesto alcalino.

5.- 3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque el segundo electrolito de la citada copa porosa se mantiene a un nivel superior al del electrolito primeramente mencionado.

10.- 4. Proceso según la reivindicación 3, caracterizado porque la elevación hidrostática entre dichos primer y segundo electrolitos es por lo menos de 1 cm.

5. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrolito se escoge del grupo consistente en nitrato y acetatos alcalinos.

15.- 6. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrolito se mantiene a un pH entre 9 y 11.

7. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente electrolizante es aproximadamente de $0,15 \text{ amp/cm}^2$.

20.- 8. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido de plata precipitado se hace reaccionar para formar el compuesto deseado.

9. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar a dicho óxido con un ácido.

25.- 10. Proceso según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho ácido es uno que da lugar a un compuesto de plata insoluble tras su reacción con dicho óxido, siendo luego lavada la mezcla de los citados óxido y ácido con otro reactivo que produce una sal de plata soluble, hallándose presente el citado óxido en dicha mezcla en un exceso superior a la proporción estequiométrica de su reacción con el citado ácido, solubilizando el mencionado reactivo al referido exceso y separándolo del referido compuesto insoluble.

30.-

27 AG



251734

5.-

10.-

15.-

20.-

11. Aparato para realizar el proceso según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende una cuba electrolítica provista de un compartimiento anódico y otro catódico; por lo menos un ánodo de plata y un cátodo inerte dispuestos, respectivamente, en dichos compartimientos, constituyendo un primer electrolito de la citada cuba una solución alcalina de sales provistas de aniones formadores de sales solubles con plata; una copa porosa rodeando al cátodo inerte, medios para introducir un segundo electrolito en dicha copa porosa a un ritmo suficiente para mantener una apreciable elevación hidrostática dentro de esa copa porosa; una fuente de corriente electrolizante; y medios para recoger el óxido de plata que se acumula en el fondo del compartimiento anódico.

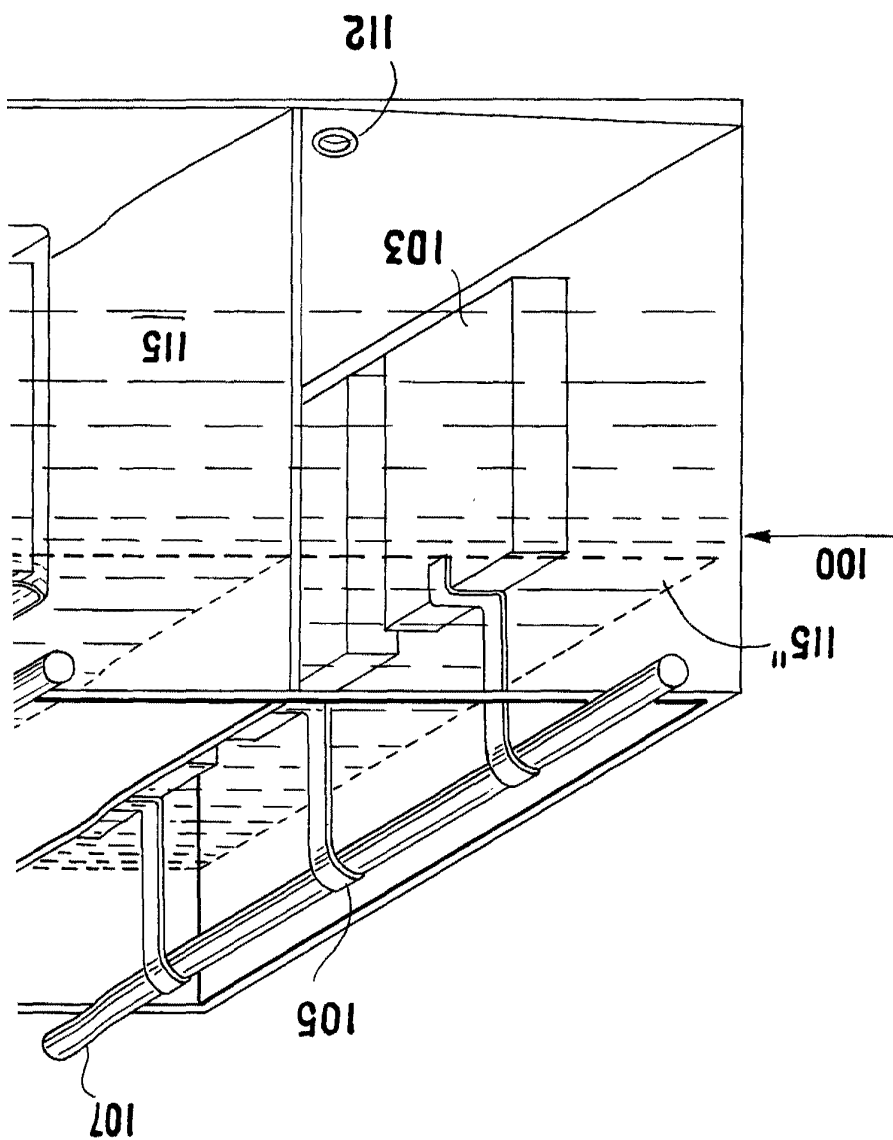
12. Aparato según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho segundo electrolito es una solución alcalina sustancialmente exenta de aniones disueltos.

13. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita: "PROCESO Y APARATO PARA PREPARAR ELECTROQUÍMICAMENTE UN COMPUESTO DE PLATA".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de once páginas escritas a máquina, por una sola cara, y dibujos adjuntos.

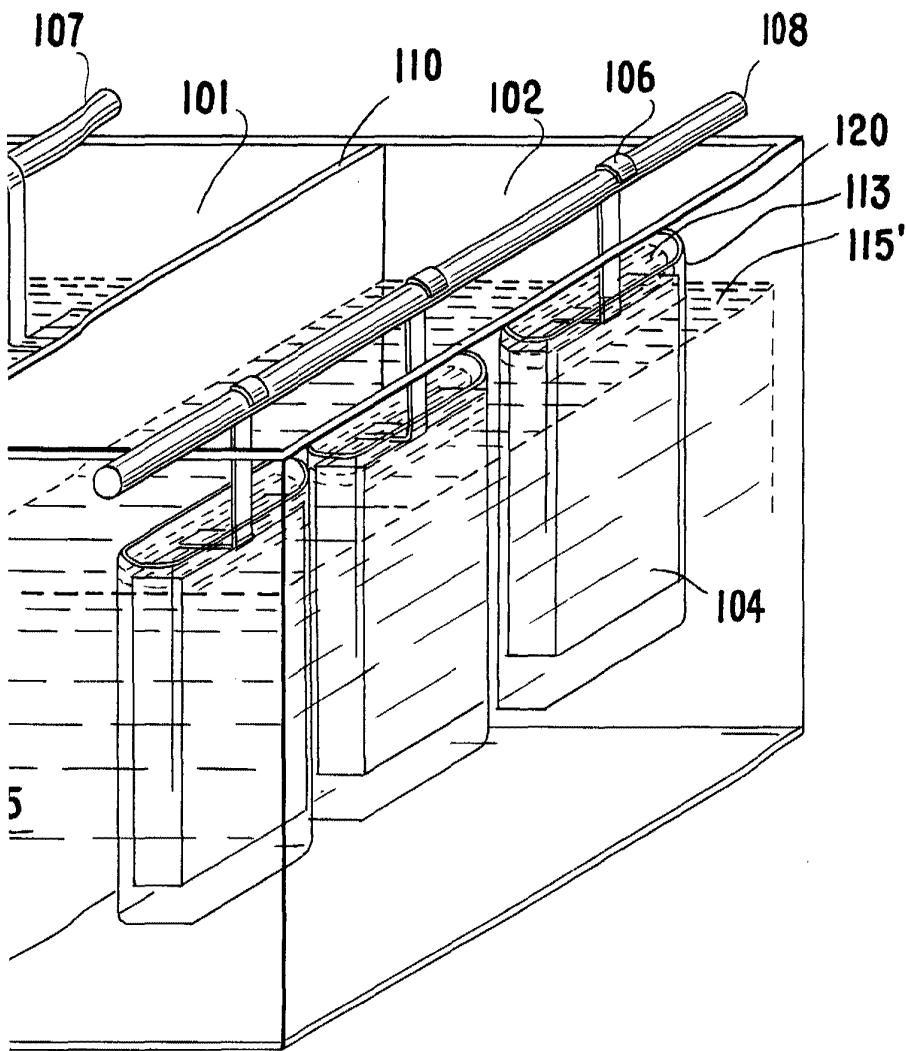
Madrid, 27 de agosto de 1959

ALFONSO UNGRIA



25 26





ESCALA VARIABLE
MADRID, 11 DE FEBRERO DE 1911
ALFONSO OROGA