



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C01G 28/00
C01G 3/00

Zgłoszono: 82 07 09 (P. 237411)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 83 05 23

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30

Twórca wynalazku: Tadeusz Bieszczad

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Jagielloński,
Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania arsenku miedziawego Cu_3As do elektrod jonoselektywnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania arsenku miedziawego $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$ do elektrod jonoselektywnych.

Opisane w literaturze metody otrzymywania $\beta\text{-domeykitu}$ (Cu_3As) można podzielić na trzy grupy:

- metody strąceniowe;
- metody elektrochemiczne;
- metody bezpośredniej termicznej syntezy.

W dwu pierwszych grupach metod, $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$ otrzymuje się w wyniku reakcji chemicznej lub elektrochemicznej jonów arsenowych w roztworze miedzi. Znajdują one zastosowanie do oczyszczania roztworów elektrolitów do jonów arsenowych oraz w elektroanalizie chemicznej por. Dyuzheva E. B., Bukhman S. P., Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk SSR **12**, 78 /1964/, Cranton G. E., Heyding R. D., Can. J. Chem., **43**, [7], 2027 /1965/ Kuwabara T., Suzuki S., Araki S., Bull Chem. Soc. Jap., **46** [6], 1969 /1973/, Azerbaeva R. G., Kompleksn. Ispolž. Miner. Syrja, **198** [5], 28 /1980/. Metodami tymi otrzymuje się niewielkie ilości Cu_3As (w elektroanalizie są to ilości śladowe), głównie w formie proszkowej.

Do otrzymania większej ilości Cu_3As stosuje się metodę bezpośredniej termicznej syntezy z pierwiastków podstawowych to jest z miedzi i arsenu. Pierwszej udanej syntezy mieszaniny α i β Cu_3As dokonali w 1950 roku Bolfa i inni por.: Bolfa J., Pastant R., Roubault M., Comp. Rend. Acad. Sci., Paris **230** 103 /1959/ ogrzewając sprasowaną pod ciśnieniem 3000 kG/cm^2 tj. około 300 MPa mieszaninę miedzi i arsenu do temperatury 130°C .

Jako jeden z produktów, $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$ otrzymali w roku 1951 Weil i Hocart ogrzewając mieszaninę Cu i As w temperaturze 154°C . Wyniki swoich prac opublikowali oni w: Weil R., Comp. Rend. Acad. Sci., Paris, **233**, 880 /1951/. Z czasopisma Comp. Rend. **258** 4, 1545 /1964/ znany jest sposób wytwarzania $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$ polegający na bezpośredniej syntezie z metalicznej miedzi i arsenu. Odważone i wymieszane stechiometrycznie ilości miedzi metalicznej i arsenu prasuje się pod ciśnieniem 100 kG/cm^2 tj. około 10 MPa w pastylki. Wytworzone pastylki ogrzewa się w temperaturze 325°C przez okres 24 godzin, po czym produkt stopniowo schładza przez dwa dni do temperatury pokojowej.

Przedstawione wyżej sposoby wytwarzania nie pozwalają na otrzymanie czystego β -Cu₃As. W skład otrzymanego w ich wyniku produktu np. Cu₃As₂, Cu₂As oraz pozostające nieprzereagowane miedź metaliczna i arsen. Dopiero wprowadzenie metod syntezy pod próżnią i w podwyższonej temperaturze zapewnia otrzymanie związku o wysokiej czystości. Sposób taki znany jest z pracy Priest P., Ph. D. Thesis U.C.L., Louvain, 1973, — o czym można wnioskować na podstawie późniejszych publikacji dotyczących badań rozuszczania β -Cu₃As. Krótką wzmiankę na temat sposobu wytwarzania β -Cu₃As zawiera również praca Kopyłowa zamieszczona w: Kopyłow H. H., *Ż. Nieorg. Chim.*, **20**, 12, 3393 /1975/. Według opisanego tam sposobu tlomeykit otrzymuje się z mieszaniny stechiometrycznej ilości metalicznej miedzi i arsenu w podwójnej ampule kwarcowej zatopionej pod próżnią, ogrzewając ją i podwyższając powoli temperaturę, do temperatury topnienia Cu₃As. Praca ta nie zawiera podstawowych danych takich jak: szybkość podnoszenia temperatury, temperatury maksymalnej oraz czasu trwania syntezy.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania arsenku miedziawego (β -Cu₃As) o wysokiej czystości, w formie litej.

Cel ten osiągnięto przez opracowanie sposobu polegającego na tym, że mieszaninę miedzi i arsenu w stosunku molowym 3 : 1 zatopionych pod próżnią w ampule kwarcowej ogrzewa się przez 12 godzin w temperaturze 650°C, a następnie przez 24 godzin w temperaturze 900°C, po czym chłodzi się do temperatury pokojowej.

Przedstawiony według wynalazku sposób wytwarzania arsenku miedziawego β -Cu₃As różni się od sposobu opisanego w pracy Kopyłowa tym, że główna część reakcji przebiega w fazie stałej w temperaturze 650°C, którą osiąga się szybko, a następnie również szybko przechodzi się do temperatury nieco wyższej od temperatury topnienia Cu₃As, w której reakcja przebiega do końca.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że produkt syntezy materiałem litym, z którego można np. wycinać krążki do elektrod jonoselektrywnych o dowolnej grubości. Arsenek miedziawy charakteryzuje się bardzo niską rozpuszczalnością w kwasach (również azotowym) i amoniaku w związku z czym z powodzeniem można go stosować jako materiał elektrodowy w tych środowiskach.

Przykład. Odważono 19,062 g miedzi metalicznej i 7,492 g metalicznego arsenu, które wymieszano w ampule kwarcowej, a następnie odpompowano z nich powietrze do uzyskania próżni rzędu 10⁻⁴ mm Hg tj. 0,0133 Pa.

Ampułę zatopiono i umieszczono w piecu. Syntezę prowadzono w temperaturze 650°C przez okres 12 godzin, a następnie podwyższono temperaturę do 900°C, w której utrzymano próbkę przez 24 godzin, po czym wolno chłodzono do temperatury pokojowej.

Tabela zamieszcza dane produktu zsyntetyzowanego w porównaniu z danymi ASTM.

Produkt syntezy		Wg ASTM		
d	I _{wzgl}	d	I _{wzgl}	hkl
3,64	20	3,65	60	002
3,55	20	3,56	40	110
3,20	10	3,18	40	111
2,54	10	2,59	40	112
2,35	30	2,34	80	202
2,06	100	2,05	100	300
2,01	100	2,00	100	113
1,97	20	1,99	60	212
1,79	20	1,79	60	302
1,75	10	1,75	40	104
1,73	5	1,73	20	221

Produkt syntezy		Wg ASTM		
d	I_{wzgl}	d	I_{wzgl}	hkl
1,44	30	1,43	90D	214,223
1,32	10	1,32	40	411
1,25	5	1,24	70D	314
1,22	5	1,21	70D	501,006
1,19	10	1,18	90D	330
1,18	20	1,17	90D	404,413

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania arsenku miedziawego Cu_3As do elektrod jonoselektywnych polegający na ogrzewaniu pod próżnią w zatopionej ampule kwarcowej mieszaniny miedzi i arsenu w stosunku molowym 3 : 1, **znamienny tym**, że ogrzewa się ampulę z mieszaniną arsenu i miedzi przez 12 godzin w temperaturze $650^{\circ}C$, a następnie przez okres 24 godzin w temperaturze $900^{\circ}C$, po czym chłodzi się do temperatury pokojowej.