

Изобретение относится к технологии электрохимического производства неорганических соединений мышьяка, конкретно, к способу получения мышьяковистого водорода (арсина), который применяется для получения эпитаксиальных структур различного состава.

Известен способ получения арсина электролизом кислых раствором 3<sup>x</sup>-валентного мышьяка [1] с применением катодов с высоким перенапряжением для выделения водорода. В качестве катодного материала используют ртуть, амальгамы, свинец, кадмий, графит. Выход по току арсина составляет 60-65%.

Недостатком способа является необходимость приготовления электролитов, содержащих соединения мышьяка, а также использование в качестве катодных структур материалов ртути, амальгам, которые являются ядовитыми веществами.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности является способ получения арсина электрохимическим синтезом на мышьяковом катоде в растворах нейтральной соли [2]. Для осуществления этого способа мышьяковые катоды были изготовлены путем осаждения мышьяка из концентрированных растворов  $AsCl_3$  в ледяной уксусной кислоте.

Недостатком данного способа является низкая эффективность образования арсина (выход по току арсина составляет 10 - 15%).

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка высокопродуктивной технологии производства арсина.

Способ получения арсина, созданный для решения поставленной задачи, позволяет достичь технического результата, заключающегося в получении арсина с максимальным, близким к 100%, выходом по току.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что в известном способе получения арсина электрохимическим синтезом на мышьяковом катоде, включающем гидрирование мышьяка в термостатированном концентрированном растворе нейтральной соли с последующим удалением арсина из зоны реакции, гидрирование осуществляют электрохимическим растворением монолитного мышьякового катода, причем катодную плотность тока выбирают не менее чем  $0,06 \text{ A/cm}^2$ .

В качестве нейтральной соли берут соли  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  или  $Na_3PO_4$  марки "хч". Температуру электролита выбирают в диапазоне 10 - 35°C и поддерживают ее посредством термостатирования с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Применение монолитного мышьякового катода вместо изготовленного путем осаждения мышьяка и выбор катодного тока не менее  $0,06 \text{ A/cm}^2$  являются отличительными от прототипа признаками во всех случаях выполнения способа.

Выбор вышеупомянутых растворов нейтральных солей для электролита, а также температуры электролита характеризуют способ в частных случаях его выполнения.

Заявляемый способ осуществляют следующим образом.

Электрохимический синтез арсина проводят в термостатируемом электролизере, анодное и катодное пространства которого разделены катионообменной диафрагмой. Анодом служит титановая пластина, покрытая окисью рутения. В качестве катода используют слиток мышьяка марки ОСЧ 17 - 4 в виде цилиндра. Катод закреплен в тefлоновом держателе с внутренним токоподводом. Электролиты готовят из воды, дважды перегнанной в кварцевом аппарате, используя нейтральные соли ( $Na_2SO_4$  марки "хч", либо  $K_2SO_4$  марки "хч", либо  $Na_3PO_4$  марки "хч").

В электролизер заливают концентрированный водный раствор нейтральной соли (например,  $Na_2SO_4$  концентрации 0,8 - 1,1 моль/л) закрепляют катод и анод в крышках катодного и анодного отделений электролизера, герметизируют катодное отделение, включают термостатирование (рабочую температуру электролита поддерживают в диапазоне 20 - 24°C) и включают ток, соответствующий катодной плотности тока  $0,07\text{-}0,08 \text{ A/cm}^2$ . При этом в катодном отделении электролизера образуется арсин.

Электролизер выполнен с возможностью подвода инертного газа к зоне реакции и удаления образующегося мышьяковистого водорода из зоны реакции током инертного газа в сборник, охлаждаемый жидким азотом, где происходит конденсация арсина. Катодное пространство продувают током инертного газа, как перед электролизом для удаления кислорода, так и во время электролиза для отвода арсина.

Ниже приведены примеры, подтверждающие возможность осуществления заявляемого способа.

Пример 1. Процесс электрохимического синтеза арсина проводят в водном растворе  $Na_2SO_4$  0,1 моль/л, при температуре 20°C и катодной плотности тока -  $0,070 \text{ A/cm}^2$ . Катод монолитный, выполнен из мышьяка марки ОСЧ 17-4.

Выход по току арсина, определенный монометрическим титрованием, составил 20%.

Пример 2. Процесс электрохимического синтеза арсина проводят в водном растворе  $Na_2SO_4$  1,0 моль/л при температуре 20°C и катодной плотности тока  $0,070 \text{ A/cm}^2$ . Катод выполнен из мышьяка марки ОСЧ 17-4, монолитный.

Выход по току арсина, определенным способом, упомянутом в примере 1, составил 99,9%.

Пример 3. Процесс электрохимического синтеза арсина проводят в водном растворе высокочистого  $K_2SO_4$  1,0 моль/л, при температуре 20°C, катодной плотности тока  $0,070 \text{ A/cm}^2$ . Катод выполнен из монолитного мышьяка марки ОСЧ 17 - 4.

Выход по току арсина составил 99,7%.

Пример 4. Процесс электрохимического синтеза арсина проводят в водном растворе  $Na_3PO_4$  1,0 моль/л при температуре 20°C и катодной плотности тока  $0,07 \text{ A/cm}^2$ . Материал катода - мышьяк марки ОСЧ 17-4.

Выходило току арсина - 99,8%.

Сведения о примерах осуществления заявляемого способа 1-4, а также об остальных примерах 5-17 и способе-прототипе 18 приведены в таблице, из которой видно, что наилучший технический результат (выход по току арсина, близкий к 100%) получают при следующих условиях:

- концентрация нейтральной соли - 0,8 -1,1 моль/л
- температура электролита - 20 - 24°C
- катодная плотность тока -  $0,07 - 0,08 \text{ A/cm}^2$ .

№№	Концентрация растворов, моль/л	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Температура раствора, °С	Выход по току, %
1	0,1 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	20	20,0
2	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	20	99,9
3	1,0 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	20	99,7
4	1,0 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,07	20	99,8
5	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	5	95,0
6	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	10	97,2
7	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	15	98,0
8	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	25	98,8
9	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	30	99,0
10	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	35	97,0
11	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,06	20	97,0
12	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	20	95,0
13	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	20	91,2
14	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,08	20	99,9
15	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,09	20	99,9
16	0,8 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	20	98,9
17	1,1 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	20	99,8
18	1,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,005-0,06	25-40	до 10