

(11) Patent numeris: **3043**

(51) Int.Cl.⁵: **C25D 3/02,**
C25D 11/00

(21) Paraiškos numeris: **IP150**

(22) Paraiškos padavimo data: **1992 09 17**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 04 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1994 09 25**

(72) Išradėjas:
Elvyra Danutė Rinkevičienė, LT
Arvydas Bacevičius, LT

(73) Patent savininkas:
Elvyra Danutė Rinkevičienė, V. Krėvės pr. 69-108, 3031 Kaunas, LT
Arvydas Bacevičius, Šarkuvos g. 33-1, 3040 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:
Arseno-seleno galvaninių dangų gavimo elektrolitas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso chemijos pramonei. Išradimo esmė yra ta, kad į elektrolito sudėtį įeina sekantys komponentai, g. L⁻¹:

Seleninė rūgštis /H₂SeO₃/; -, 1,289; -, 2,578,

Natrio arsenitas /NaAsO₂/; -, 5,196; -, 6,495, ir citratinis arba tartratinis buferinis tirpalas, bei vanduo iki 1 l.

Techninis elektrolito efektyvumas yra toks, kad elektrolitas tinka daugkartiniam naudojimui, nepraranda savo stabilumo net 5 metus, jo paruošimas nėra sudėtingas, kadangi jį sudarantys komponentai tirpinami vandenyje. Arseno-seleno galvaninės dangos, gautos panaudojus pateikiamos sudėties elektrolitą yra kokybiškos - tolygios, turinčios gerą sukibimą su pagrindu.

Išradimas priklauso chemijos pramonei, o būtent galvaninių arseno-seleno dangų gavimo elektrolitams.

5 Žinomas galvaninių dangų /nikelio-stibio/ užnešimo elektrolitas, susidedantis iš tirpios nikelio druskos ir tirpios stibio- šarminio metalo druskos. Danga užnešama prie pH=1-6, veikiant impulsyviai srovei, kurios impulso trukmė 5-20 ms, o pertrauka tarp impulsų 150-300 ms. /Žiūr. JAV patentą Nr.4566953, 1986 m./.

10 Žinomas halkogenų lydinių gavimo elektrolitas, į kurio sudėtį įeina labai švarūs, sudėtingi arseno-seleno rūgščių esteriai, ištirpinti organiniuose tirpikliuose su organinių druskų priedais. /Žiūr. Europos paraišką Nr.0130661, 1985 m./.

Minėti žinomi galvaninių dangų gavimo elektrolitai nėra stabilūs, netinka daugkartiniam ilgalaikiui naudojimui. Jų paruošimas yra pakankamai sudėtingas.

20 Išradimo tikslas - elektrolito stabilumo, ilgaamžiškumo padidinimas ir jo gavimo supaprastinimas.

25 Nurodytas išradimo tikslas pasiekiamas tuo, kad arseno-seleno galvaninių dangų gavimo elektrolitas, susidedantis iš arseno-seleno junginių, susideda iš sekančių komponentų, g.l⁻¹:

Seleninė rūgštis	----	1,289 - 2,578,
/H ₂ SeO ₃ /		
Natrio arsenitas	----	5,196 - 6,495,
/NaAsO ₂ /		

30 ir citratinio buferinio tirpalo, kuris susideda iš sekančių komponentų, g. l⁻¹:

Natrio hidrofosfatas	----	0,029 - 4,912,
/Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O/		
Citrinos rūgštis	----	0,711 - 2,358,
/C ₆ O ₇ H ₈ ·H ₂ O/		
Vanduo H ₂ O	----	iki 1 l tirpalo.

- 5 Nurodytas išradimo tikslas pasiekiamas taip pat tuo, kad vietoje citratinio buferinio tirpalo paimtas tartratinis buferinis tirpalas, susidedantis iš sekančių komponentų, g.l⁻¹:

Segneto druska	----	2,2 ± 0,2,
/KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O/		
Sieros rūgštis /H ₂ SO ₄ /	----	2,5 ± 0,35,
Vanduo	----	iki 1 l tirpalo.

Išradimas iliustruojamas pavyzdžiais.

- 10 Pavyzdys. 1-7 elektrolitų gavimas.

- 15 Pradinis selenitinės rūgšties tirpalas buvo gautas ištirpinus 12,891 g H₂SeO₃ nedideliame kiekyje dukart distiliuoto vandens ir po to gautą tirpalą praskiedus iki 500 ml tūrio. Gauta tirpalo koncentracija sudarė 200 m-mol. l⁻¹.

- 20 Natrio arsenito tirpalas buvo gautas ištirpinus 12,991 g NaAsO₂ nedideliame kiekyje dukart distiliuoto vandens ir po to gautą tirpalą praskiedus iki 500 ml tūrio. Gauta tirpalo koncentracija sudarė taip pat 200 m-mol.l⁻¹.

- 25 Toliau buvo gaminamas citratinis buferinis tirpalas. Jo gavimui buvo paimta 0,2 M natrio hidrofosfato /Na₂HPO₄/ tirpalo, gauto ištirpinus 71,628 g Na₂HPO₄·12H₂O 1 litre dukart distiliuoto vandens, ir 0,1 M citrinos rūgšties

tirpalo, gauto ištirpinus 21,014 g $C_6H_7O_8 \cdot H_2O$ 1 litre dukart, distiliuoto vandens.

Pavyzdys. 8,9 elektrolitų gavimas.

5

Analogiškai 1-7 elektrolitų gavimui buvo gauta 8,9 elektrolitai. Tik vietoje citratinio buferinio tirpalo buvo ruošiamas ir elektrolitų gavimui panaudojamas tartratinis buferinis tirpalas.

10

Tartratiniam buferiniam tirpalui gauti buvo paimta 0,2 M Segneto druskos $/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O/$ tirpalo, gauto ištirpinus 45,636 g Segneto druskos 1 litre dukart distiliuoto vandens, ir 1 M sieros rūgšties $/H_2SO_4/$ tirpalo, gauto praskiedus 57,275 ml 93,50 % $/\rho = 1,83 \text{ g.cm}^{-3}/$ sieros rūgšties iki 1 litro tirpalo.

15

Elektrolitų sudėtys ir jų pH pateikti 1 lentelėje.

20

1-7 elektrolitų pH buvo koreguojamas potenciometriškai 0,1 M citrinos rūgšties tirpalu, o 8,9 elektrolitų - 1 M sieros rūgšties tirpalu. Pastoviam pH palaikymui elektrolizės metu bei vienalaikiai selenito ir arsenito jonų redukcijai elektrolito sudėtyje panaudotos buferinius mišinius sudarančios medžiagos.

25

Elektrolizė buvo atliekama panaudojant 1-9 elektrolitus, keičiant katodinių srovės tankių intervale 0,25-3,00 mA.cm^{-2} . Priklausomai nuo elektrolito sudėties, jo pH ir katodinio srovės tankio gautos įvairios sudėties arseno-seleno galvanonuosėdos.

30

Bandymų rezultatai pateikti 2 lentelėje.

35

Iš 2 lentelės duomenų matyti, kad pakankamai aukštą galvaninių dangų kokybę duoda 1-4 elektrolitai, esant $\text{pH}=3, 5, 7, 5$. Naudojant 8, 9 elektrolitus, turinčius

savo sudėtyje tartratinį buferinį tirpalą, tinkamą mažo pH elektrolito gamybai, gaunamos patenkinamos kokybės dangos.

- 5 Nurodyti elektrolitus sudarančių medžiagų kiekiai yra optimalūs pasiekti tikslą ir gauti teigiamą rezultatą. Komponentų kiekių sumažinimas žemiau apatinės ribos neduoda teigiamo efekto, o komponentų kiekių padidinimas virš viršutinės ribos neturi prasmės, nes
- 10 rezultatas lieka tame pačiame lygyje arba net pablogėja.

- Pasiekiamo išradimo privalumai, palyginus jį su žinomais /žiūr. Europos paraišką Nr.0130661, kl.
- 15 C 25 C 1/24, G 03 G 5/08, 1985 m./ yra tie, kad pateikiamas elektrolitas tinka daugkartiniam ilgalaikiui naudojimui, nepraranda savo stabilumo /laikant tamsoje prie temperatūros 3-7°C/ išlaikius jį net 5 metus. Be to, elektrolito paruošimas nėra
- 20 sudėtingas, kadangi jo gavimui naudojami vandeniniai jį sudarančių komponentų tirpalai /paruošiant žinomą elektrolitą sudėtingi arseno ir seleno rūgščių esteriai tirpinami organiniuose tirpikliuose su organinių druskų priedais/. Arseno-seleno galvaninės dangos, gautos
- 25 panaudojus pateikiamos sudėties elektrolitą, yra kokybiškos-tolygios, turinčios gerą sukibimą su pagrindu.

30

35

1 lentelė

I elektrolitų sudėti įeinantys komponentai	Elektrolito Nr.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Selenitinė rūgštis, m-mol. l ⁻¹	10	10	10	20	30	40	50	20	10
g.l ⁻¹	1,289	1,289	1,289	2,578	3,867	5,156	6,450	2,578	1,289
Natrio arsenitas, m- mol. l ⁻¹	50	50	50	40	30	20	10	40	50
g.l ⁻¹	6,495	6,495	6,495	5,196	3,897	2,598	1,300	5,196	6,495
Natrio hidrofosfatas, g.l ⁻¹	0,029	3,670	4,912	3,684	4,591	5,823	7,148	-	-
Citrinos rūgštis, g.l ⁻¹	2,358	1,439	0,711	1,135	1,019	1,019	1,019	-	-
Segneto druska, g.l ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	2,2+0,2	2,2+0,2
Sieros rūgštis, g.l ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	2,5+0,35	2,5+0,35
Elektrolito pH	3	5	7,5	5	5	5	5	1,7	1,7

LT 3043 B

2 lentelė

2 lentelė		Galvaninės dangos charakteristikos										
Ban- dymo Nr.	Elek- tro- lito Nr.	Elek- tro- lito pH	Stabi- lumas ** elek- trolito	Elektrolizės sąlygos		Dangos masė, g.10 ⁻³	Sudėtis		Išorinis dangos vaizdas	Mikroskop inis vaizdas	Sukibimas su pagrindu	
				Srovės tankis mA. cm ²	Elekt- rolizės trukmė, min.		Se, masės %	As, masės %				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	9	1,7	Stabilus	1	3	0,75	45,5	54,9	Netolygi, rausvai pilkas apnašas	Nedideli dendritai	Patenk.	
2	9	1,7	Stabilus	2	5	0,85	29,8	70,2	Netolygi, pilkas apnašas	Nedideli dendritai	Geras	
3	9	1,7	Stabilus*	3	10	1,75	36,1	63,9	Netolygi, rausvas apnašas	Dendritai	Patenk.	

2 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	1	3	Stabilus	1	15	1,45	32,7	67,3	Tolygi, pilkos spalvos	Smulkia-grūdė	Geras
5	1	3	Stabilus	1	30	1,7	55,4	64,6	Tolygi, pilkos spalvos	Smulkia-grūdė	Geras
6	2	5	Stabilus	0,25	30	1,1	39,2	60,7	Pilkai rausva, matinė	Smulkia-grūdė	Geras
7	2	5	Stabilus	0,5	30	1,3	31,9	68,1	Tolygiai pilka, matinė	Smulkia-grūdė	Geras
8	2	5	Stabilus	1	30	1,6	27,9	72,1	Tolygiai pilka, blizganti	Smulkia-grūdė	Geras
9	2	5	Stabilus	2	30	1,6	12,5	87,5	Tolygiai pilka, blizganti	Smulkia-grūdė	Geras

LT 3043 B

2

2 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2	5	Stabilus*	3	30	1,45	15,2	84,8	Tolygiai pilka, blizganti	Smulkia-- grūdė	Geras
11	3	7,5	Stabilus	1	2	0,5	41,8	58,2	Tolygiai pilkai melsva, matinė	Smulkia-- grūdė	Geras
12	3	7,5	Stabilus	1	15	1,1	12,7	87,3	Tolygiai tamsiai pilka, blizganti	Smulkia-- grūdė	Geras
13	4	5	Stabilus	0,5	30	1,45	31,8	68,2	Pilkai rausva, matinė	Smulkia-- grūdė	Geras
14	4	5	Stabilus	1	30	1,75	32,0	68,0	Pilkai rausva, matinė	Smulkia-- grūdė	Geras

LT 3043 B

2 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	4	5	Stabilus*	2	30	1,6	26,2	73,8	Netolygi, pilkai rausva	Smulkūs dendritai	Geras
16	4	5	Stabilus	3	30	1,3	51,4	48,6	Netolygi, pilkai rausva	Dendritai	Patenk.
17	5	5	Stabilus	0,5	30	0,75	46,6	53,4	Netolygi, rausvas apnašas	Dendritai	Blogas
18	5	5	Stabilus	1	30	1,65	36,7	64,3	Netolygi, pilkai rausvas apnašas	Dendritai	Blogas
19	5	5	Stabilus*	3	30	1,5	45,3	54,7	Netolygi, pilkai rausvas apnašas	Dendritai	Blogas

LT 3043 B

2 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20	6	5	Stabilus	0,5	30	0,95	47,2	52,8	Netolygi ,puri, pilakai rausva	Dendritai	Blogas
21	6	5	Stabilus	1	30	1,75	47,1	52,9	Netolygi, puri, pilakai rausva	Dendritai	Blogas
22	6	5	Stabilus*	3	30	1,3	56,3	43,7	Netolygi, puri, pilakai rausva	Dendritai	Blogas
23	8	1,7	Stabilus	2	30	4,1	50,1	49,9	Netolygi, rausvas apnašas	Dendritai	Blogas
24	7	5	Stabilus	1	30	1,7	69,5	30,5	Netolygi, raudonos spalvos	Dendritai	Blogas

* Prieš tolimesnį elektrolito naudojimą jį reikia suplakti.

** Elektrolito stabilumas nustatomas vizualiai.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

- 5 1. Elektrolitas arseno-seleno galvaninėms dangoms gaminti, susidedantis iš arseno-seleno junginių, besiskiriantis tuo, kad jis susideda iš sekančių komponentų, g.l⁻¹:

selenitinė rūgštis (H_2SeO_3)	1,289-2,578
natrio arsenitas ($NaAsO_2$)	5,196-6,495

- 10 ir citratinio arba tartratinio buferio, praskiedžiant vandeniu iki 1 litro tirpalo.

- 15 2. Elektrolitas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad citratinis buferis susideda iš sekančių komponentų, g. l⁻¹:

natrio hidroforfatas ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)	0,029-4,912
citrinos rūgštis	0,711-2,358

- 20 3. Elektrolitas pagal 1 ir 2 punktus, besiskiriantis tuo, kad tartratinis buferis susideda iš sekančių komponentų, g.l⁻¹:

Segneto druska ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)	2,2±0,2
sieros rūgštis (H_2SO_4)	2,5±0,35