



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16. VII. 1965 (P 110 060)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28. XII. 1968

Kl. 12 n, 17/02

MKP C 01 g 47/02

UKD 661.88

Twórca wynalazku
i
właściciel patentu

Roman Kaliński, Kraków (Polska)

Sposób oddzielania związków germanu od związków arsenu i galu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania związków germanu od związków arsenu i galu na drodze przeprowadzania ich w związki kompleksowe germanu, galu i arsenu za pomocą fulwokwasu.

Dotychczas german i jego związki, zwłaszcza tlenek germanu pochodzący z różnych procesów metalurgicznych, zawierający 60—80% wagowe GeO_2 , zanieczyszczony tlenkami arsenu i galu, oczyszcza się w ten sposób, że cały surowiec przeprowadza się w chlorki (GeCl_4 , AsCl_3 i GaCl_3), a następnie roztwór tych chlorków poddaje się ekstrakcji eterem etylowym lub wyższym (np. izopropylowym), po czym przeprowadza się rektyfikację w temperaturze 80—120°C.

Inne sposoby oczyszczania germanu np. selektywne rozpuszczanie w wodnych roztworach wodorotlenków metali alkalicznych, lub kompleksowanie za pomocą kwasów huminowych, stosowane są przy zanieczyszczeniu arsenem, bez domieszki galu, Sposób według wynalazku pozwala na oddzielenie związków germanu od związków arsenu i galu. Sposób ten polega na przeprowadzeniu surowca zawierającego german, gal i arsen, w roztwór zawierający Ge^{IV} , As^{III} i Ga^{III} , na który działa się fulwokwasem przy $p_{\text{H}}=4-5$. W tych warunkach german tworzy z fulwokwasem kompleks rozpuszczalny, a gal i arsen kompleks nierozpuszczalny. W wyniku tego german pozostaje w roztworze, a gal i arsen przechodzi do osadu.

Sposobem według wynalazku, surowiec zawiera-

2

jący german, np. w postaci GeO_2 , zanieczyszczony arsenem i galem np. w postaci tlenków, rozpuszcza się w kwasie siarkowym, a następnie w razie obecności Ge^{II} np. GeO , roztwór poddaje się utlenieniu, za pomocą środka utleniającego, korzystnie H_2O_2 , w celu przeprowadzenia go w związki Ge^{IV} . Bez względu na to, czy przeprowadzono utlenianie, czy też nie, roztwór poddaje się redukcji, korzystnie za pomocą SO_2 , lub kwasu siarkawego, dozowanego w ilości stechiometrycznej w stosunku do As^{V} , w celu zredukowania go do As^{III} .

Do tak przygotowanego roztworu, zawierającego siarczany Ge^{VI} , As^{III} i Ga^{III} dodaje się amoniaku lub wodnego roztworu wodorotlenku amonu, albo ługu sodowego w celu obniżenia kwasowości roztworu do $p_{\text{H}}=4-5$, po czym wprowadza się wodny roztwór fulwokwasu, w takiej ilości, aby na każde dwie grupy fenolowe OH w fulwokwasie przypadał 1 atom Ge i 1 atom As. Korzystnie stosuje się fulwokwas o ciężarze cząsteczkowym 450—500, otrzymany przez łagodne utlenianie i depolimeryzację węgla brunatnego, torfu lub kwasów huminowych o ciężarze cząsteczkowym powyżej 2000. Po dodaniu fulwokwasu wytraca się osad związków fulwianoamonowych lub fulwianosodowych arsenu i galu, a w roztworze pozostaje związek fulwokwasu z germanem. Związek ten ekstrahuje się fenolem, po czym z ekstraktu zawierającego całkowitą ilość związku kompleksowego fulwokwasu z germanem, oddestylowuje się fenol. Pozostałość

zadaje się roztworem wodnym kwasu siarkowego o p_H około 2,5 w celu rozpuszczenia fulwokuwasu, a w osadzie otrzymuje się czysty dwutlenek germanu, zawierający jedynie ślady galu i maksimum 0,001% As.

Z pozostałości po oddestylowaniu fenolu, można też usunąć fulwokwas przez spalanie.

Osad otrzymany po dodaniu fulwokuwasu do roztworu siarczanów Ge^{IV} , Ga^{III} , As^{III} zawierający całą ilość arsenu i galu, odsącza się i poddaje prażeniu, w czasie którego sublimuje większa część As_2O_3 , a pozostaje koncentrat galu z domieszką tlenku arsenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania związków germanu od związków arsenu i galu, przez roztwarzanie w kwasie siarkowym surowca zawierającego te związki i następne przeprowadzanie ich w związki kompleksowe, **znamienny tym**, że

roztwór zawierający Ge^{IV} , As^{III} i Ga^{III} , otrzymany przez roztwarzanie w kwasie siarkowym surowca zawierającego związki germanu, arsenu i galu i przez ewentualne utlenienie Ge^{II} do Ge^{IV} , oraz redukcję As^V do As^{III} , traktuje się wodnym roztworem fulwokuwasu przy $p_H=4-5$, po czym wytrącone związki kompleksowe galu i arsenu odsącza się, a rozpuszczalny w wodzie kompleks germanu z fulwokwasem ekstrahuje fenolem i ekstrakt, po uprzednim oddestylowaniu fenolu, albo rozkłada kwasem siarkowym, albo spala, uzyskując przy tym GeO_2 .

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obecne w surowcu związki Ge^{II} , utlenia się do Ge^{IV} , za pomocą H_2O_2 .
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do kompleksowania stosuje się fulwokwas, o ciężarze cząsteczkowym 450—500, otrzymany przez łagodne utlenianie i depolimeryzację węgla brunatnego, torfu lub kwasów huminowych o ciężarze cząsteczkowym powyżej 2000.