(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 19 024 T2** 2006.01.19

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 063 200 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 19 024.2**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 304 998.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **13.06.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.12.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.03.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C01G 17/04*** (2006.01)
C01B 9/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
338532 **23.06.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Lucent Technologies Inc., Murray Hill, N.J., US

(74) Vertreter:
Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049 Pullach

(72) Erfinder:
Bohrer, Michael Philip, Lebanon, New Jersey 08833, US; Po-Yen Lu, Mendham, New Jersey 07945, US; Seibles, Lawrence, Piscataway, New Jersey 08854, US

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Germaniumtetrachlorid durch Umsetzung von hydratisierten festen Germanaten mit gasförmigem Chlorwasserstoff**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein System und Verfahren zur Wiedergewinnung von Germanium aus MCVD-Verarbeitungsabfällen (MCVD = modified chemical vapor deposition – modifizierte chemische Abscheidung aus der Dampfphase) durch eine chemische Umwandlung durch einen Kontakt mit einem Gas, und zur Wiedergewinnung von Germanium aus dem Feststoffkuchenprodukt.

Beschreibung der verwandten Technik

[0002] Derzeit werden optische Komponenten wie z. B. optische Fasern durch eine Abfolge von Herstellungsschritten hergestellt, die die Reaktionen eines Silizium enthaltenden Gases, z. B. Siliziumtetrachlorid, und Reaktionen eines Germanium enthaltenden Gases, z. B. Germaniumtetrachlorid, zur Bildung eines Glases mit wünschenswerten optischen Eigenschaften umfassen. Bei derartigen Prozessen werden die Abflüsse bzw. Abgase aus den eingeleiteten Germanium- und Siliziumreaktionen an die Atmosphäre abgegeben. Derartige Emissionen umfassen üblicherweise eine beträchtliche Menge an Partikeln sowie gasförmige Materialien. Beispielsweise reagiert bei typischen Herstellungsprozessen $SiCl_4$ im Allgemeinen mit O_2 (wie bei dem MCVD-Prozess, der bei J. B. MacChesney, „Materials and Processes for Preform Fabrication-Modified Chemical Vapor Deposition", Proceedings of IEEE, 68, 1.181 – 1.184 (1980), beschrieben ist) oder O_2 and H_2 (wie bei dem Rußprozess, der bei P. C. Shultz, „Fabrication of Optical Waveguides by the Outside Vapor Deposition Process", Proceedings of IEEE, 68, 1.187 – 1.190 (1980), beschrieben ist oder wie bei dem VAD-Prozess, der bei T. Izawa and N. Inagaki, „Materials and Processes for Fiber Preform Fabrication-Vapor Phase Axial Deposition", Proceedings of IEEE, 68, 1.184 – 1.187 (1980), beschrieben ist), um partikuläres SiO_2 mit einer nahezu 100%igen Effizienz und mit einer etwa 50%igen Integration dieser SiO_2-Partikel in dem in der Herstellung befindlichen Glaskörper zu erzeugen.

[0003] Bei der Herstellung von optischen Wellenleitermaterialien anhand des Prozesses der modifizierten chemischen Abscheidung aus der Dampfphase (des MCVD-Prozesses) wird eine große Menge an hochreinem Germaniumtetrachlorid verwendet. Ein beträchtlicher Anteil (etwa 80 %) dieses kostspieligen Reagens taucht in dem MCVD-Emissionsstrom als nicht zur Reaktion gebrachte $GeCl_4$- und amorphe SiO_2-Partikel auf, die mehr als 15 Gew.-% Germanium enthalten. Gekoppelt mit zunehmenden Kosten, die für $GeCl_4$ einer optischen Güte anfallen, führte diese Ineffizienz zur Implementierung eines Prozesses zum Wiedergewinnen von Germanium aus dem MCVD-Emissionsstrom.

[0004] Wie oben erwähnt wurde, enthält der gasförmige Anteil der Emissionen einen großen Anteil des ausgetragenen Germaniums. Dadurch, dass das Germanium in diesen Gasen entnommen und in einem zum Recyceln geeigneten Zustand gesammelt wird, wird eine beträchtliche Senkung der Kosten bei der Herstellung optischer Fasern erzielt. Ein effektives Mittel zum Entnehmen des Germaniums aus der Gasphase und, nebenbei bemerkt, jeglichen Germaniums in Partikelform, beinhaltet einen Rezirkulationsprozess, wie er in der U.S.-Patentschrift Nr. 4,385,915, die durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen ist, erörtert wird. Bei diesem Prozess wird der Herstellungsemissionen mit einem wässrigen Medium behandelt, um eine Auflösung von Germanium enthaltenden Gasen, wie z. B. $GeCl_4$, durch die Prozesse einer Absorption und Hydrolyse des absorbierten Gases in dem Medium zu gewährleisten. Partikel werden aus dem wässrigen Medium herausgefiltert, und das wässrige Medium wird zum Zweck einer Zugabe weiterer Emissionen und zur erneuten Filtrierung dem Kreislauf wieder zugeführt bzw. recycelt.

[0005] Durch die Verwendung eines basischen oder sauren Mediums wird ferner eine beträchtliche Menge der Partikel vor der Filtration aufgelöst. Somit wird die Konzentration von Germanium in dem Medium durch den Recyclingprozess und durch die Auflösung von Germanium enthaltenden Partikeln beträchtlich erhöht. Ein relativ geringer Prozentsatz des Recycling-Mediums wird zum Zweck der Ausfällung von Germanium periodisch oder kontinuierlich entfernt. Der entfernte Teil wird mit einem mehrwertigen Kation wie z. B. Mg^{+2} behandelt, um die Bildung eines entsprechenden Niederschlags $MgGeO_3$ zu bewirken. Der Niederschlag wird anschließend anhand herkömmlicher Mittel von der verbleibenden Flüssigkeit getrennt.

[0006] Herkömmliche Verfahren zum Verarbeiten von Germanium in einem Filterkuchen umfassen eine herkömmliche Verarbeitung, auf industriellem Niveau, von Germaniumkonzentraten, die aus Ge-haltigen Erzen oder anderen Germanium-Rohmaterialien gewonnen wurden. Hinreichend etablierte industrielle Verfahren zur Herstellung von $GeCl_4$ aus Ge-haltigen Erzen verwenden ausnahmslos konzentrierte flüssige Salzsäure zur chemischen Behandlung von Germaniumkonzentraten. Das erzeugte $GeCl_4$ wird anschließend durch eine

azeotrope Destillation aus wässrigem HCl abgetrennt. Die bekannten Verfahren zur Wiedergewinnung von Germanium wiesen mehrere Nachteile auf. Beispielsweise konnten die bekannten Verfahren Filterkuchen, die einen hohen Wassergehalt aufwiesen, nicht effizient verarbeiten. Die bekannten Wiedergewinnungsverfahren fügten außerdem dem System zusätzliche Flüssigkeit hinzu, die durch Trocknen oder andere Verfahren wieder entfernt werden musste. Die bekannten Verfahren erforderten ferner die Hinzufügung von thermischer Energie, um das Germaniumprodukt von dem Filterkuchen abzutrennen. Um $GeCl_4$ von einer Vielzahl von assoziierten Elementen (As, Sb, Sn etc.), die eventuell in den Konzentraten vorlagen, zu trennen, musste die Destillation von $GeCl_4$ gemäß den bekannten Verfahren unter Oxidationsbedingungen (Cl_2, H_2O_2, $KMNO_4$, Cu etc.) ausgeführt werden, die diese Bestandteile in nicht-flüchtige Formen umwandelten. Die vorliegende Erfindung überwindet diese Nachteile.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein System und Verfahren zur Wiedergewinnung von Germanium aus den MCVD-Verarbeitungsabfällen durch chemische Umwandlung aus einem Feststoffkuchenprodukt. Bei dem vorliegenden Verfahren bewirkt die direkte Reaktion von gasförmigem Wasserstoffchlorid mit den MCVD-Abfällen (Filterkuchen) die rasche und vollständige Chlorierung der Germanate, was Germaniumtetrachlorid ergibt. Des Germaniumtetrachlorid-Produkt wird während des exothermen Prozesses vollständig verflüchtigt und aus dem Gemisch beseitigt. Anschließend kann das $GeCl_4$-Produkt anhand von Tieftemperaturverfahren wiedergewonnen werden.

[0008] Die obigen und weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung werden durch die folgende detaillierte Beschreibung, die in Verbindung mit den beiliegenden Zeichnungen bereitgestellt wird, besser verständlich.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0009] Fig. 1 zeigt ein schematisches Diagramm und die grundlegenden chemischen Reaktionen der Reaktion von HCl- mit dem Filterkuchen.

[0010] Fig. 2 ist ein Graph, der die Mole eines HCl-Reagens und das gesamte Flüssigkeitsvolumen, das bei der Behandlung des Filterkuchens entsteht, in Abhängigkeit der abschließenden HCl-Konzentration in dem Reaktionsgemisch.

[0011] Fig. 3 ist ein Graph, der den Einfluss von Magnesiumchlorid auf die Löslichkeit von Germaniumtetrachlorid zeigt.

[0012] Fig. 4 zeigt eine schematische Vorrichtung zum Verarbeiten des Filterkuchens anhand von HCl-Gas gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0013] Fig. 5 zeigt eine schematische Vorrichtung zum Ermitteln der Effizienz einer Tieftemperaturvorrichtung bei der Verarbeitung eines Filterkuchens anhand von HCl-Gas gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0014] Fig. 6 zeigt die Produktion von Germaniumtetrachlorid gegenüber der Zeit für ausgewählte HCl-Flussraten.

[0015] Fig. 7 zeigt die Beziehung zwischen ausgewählten Prozessvariablen in Abhängigkeit von der HCl-Flussrate.

[0016] Fig. 8 zeigt das Infrarotspektrum eines Germaniumtetrachlorid-Rohprodukts aus einer HCl-Reaktion mit dem Filterkuchen.

[0017] Fig. 9 zeigt ein schematisches Diagramm einer Verarbeitungsvorrichtung zum Verarbeiten des Filterkuchens gemäß der vorliegenden Erfindung.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele

[0018] Die vorliegende Erfindung wird nun in Bezug auf Labor- und Feldprozeduren und -vorrichtungen zur Wiedergewinnung von Germanium in Form von Germaniumtetrachlorid aus Germanat enthaltenden Feststoffen beschrieben. Man sollte verstehen, dass die Erfindung eine breitere Anwendbarkeit aufweist und auch verwendet werden kann, um andere Verbindungen wie z. B. Arsen oder dergleichen wiederzugewinnen. Obwohl

der nachfolgende Prozess in Bezug auf Wasserstoffchloridgas als gasförmiges Chlorierungsmittel beschrieben wird, sollte man außerdem verstehen, dass bei dem Prozess der vorliegenden Erfindung auch andere gasförmige Chlorierungsmittel verwendet werden können. Desgleichen ist der nachfolgend beschriebene Prozess lediglich ein Verfahren von vielen, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

[0019] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Germanium aus Germanium enthaltendem Erz wiedergewonnen, indem ein Germanat enthaltender Feststoff mit einem gasförmigen Chlorierungsmittel in Berührung gebracht wird, um ein Germaniumtetrachlorid-Produkt zu erzeugen. Das gasförmige Chlorierungsmittel kann jedes geeignete gasförmige Chlorierungsmittel sein, z. B. Wasserstoffchlorid oder dergleichen. Die vorliegende Erfindung zieht auch die Reaktion des Germanat enthaltenden Feststoffs mit anderen Gasen, z. B. Wasserstoffbromid, in Betracht, um ein Germaniumtetrabromid zu bilden, aus dem dann ebenfalls Germanium wiedergewonnen werden kann.

[0020] Der Germanat enthaltende Feststoff wird mit dem gasförmigen Reaktionsmittel in Berührung gebracht, das der Einfachheit halber als gasförmiges Chlorierungsmittel bezeichnet wird. Der Germanatfeststoff wird bei einer ausreichenden Flussrate des gasförmigen chlorierten Reaktanten und über einen ausreichenden Zeitraum hinweg mit dem gasförmigen Chlorierungsmittel in Berührung gebracht, um eine exotherme Reaktion zwischen dem gasförmigen Chlorierungsmittel und dem Germanat enthaltenden Feststoff zu ermöglichen. Man sollte verstehen, dass die Zeit und die Menge an Reaktant von mehreren Faktoren abhängig sind, z. B. von der chemischen Zusammensetzung des Germanat enthaltenden Feststoffs, dem spezifischen gasförmigen Chlorierungsmittel, der Qualität der Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit oder dergleichen; jedoch liegt die Reaktionszeit allgemein im Bereich zwischen etwa 5 und etwa 120 Minuten, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 40 Minuten.

[0021] Die Flussrate des gasförmigen Chlorierungsmittels, das mit dem Germanat enthaltenden Feststoff zur Reaktion gebracht werden soll, hängt von mehreren Faktoren ab, z. B. der Menge an Germanat enthaltendem Feststoff und der Oberflächenausdehnung des Germanat enthaltenden Feststoffs. Die Flussrate des gasförmigen Chlorierungsmittels ist somit von der Menge des Germanat enthaltenden Feststoffs, die in dem Reaktionsgefäß vorliegt, abhängig. Somit sollte die Flussrate des gasförmigen Chlorierungsmittels gemäß der Erfindung in der Größenordnung zwischen etwa 1 und etwa 100 Liter Gas/min/kg Germanat enthaltender Feststoff liegen. Vorzugsweise beträgt die Flussrate des gasförmigen Chlorierungsmittels zwischen etwa 5 und etwa 30 Liter Gas/min/kg Germanat enthaltender Feststoff. Das gasförmige Chlorierungsmittel wird in einer molaren Menge zwischen etwa 8 Mol/kg Feststoff und etwa 50 Mol/kg Feststoff, vorzugsweise zwischen etwa 12 Mol/kg Feststoff und etwa 20 Mol/kg Feststoff, je nach den Reaktionsbedingungen, mit dem Germanat enthaltenden Feststoff zur Reaktion gebracht.

[0022] Der Germanat enthaltende Feststoff kann ein beliebiges Germanium enthaltendes Erz sein, ist jedoch vorzugsweise ein Germanium enthaltender Feststoff in Form eines Filterkuchens oder dergleichen. Am stärksten ist bevorzugt, wenn das Germaniumerz das Nebenprodukt des MCVD-Prozesses ist, der oben ausführlicher dargelegt wurde. Das aus der Reaktion des Germanat enthaltenden Feststoffs mit dem gasförmigen Chlorierungsmittel wiedergewonnene Germaniumtetrachlorid kann anhand bekannter Tieftemperaturverfahren aus dem Reaktionsnebenprodukt wiedergewonnen werden.

[0023] Die vorliegende Erfindung ist eine Verbesserung im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren, die Schwierigkeiten haben, Filterkuchen mit einem hohen Wassergehalt (78 – 80 Gew.-%) zu verarbeiten. Bei der vorliegenden Erfindung wird als Chlorierungsmittel vorzugsweise HCl-Gas eingesetzt, und, wie in **Fig. 1** veranschaulicht ist, führt das Inberührungbringen des Filterkuchens mit HCl(g) zu einer heftigen exothermen Reaktion, die zu einer raschen Verflüssigung des Kuchens und zu einer Entwicklung von $GeCl_4$ führt. Nachfolgend sind repräsentative chemische Reaktionen gezeigt, die sich auf den Umwandlungsprozess beziehen.

$6HCl + MgGeO_3 \Rightarrow MgCl_2 + GeCl_4 + 3\ H_2O$
$2HCl + MgSiO_3 \Rightarrow MgCl_2 + SiO_2 + 3\ H_2O$
$2HCl + Mg(OH)_2 \Rightarrow MgCl_2 + 2\ H_2O$

[0024] Dadurch, dass das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung den Germanat enthaltenden Feststoff mit einem gasförmigen Reaktanten zur Reaktion bringt, verzichtet es auf die großen Mengen Wasser, die üblicherweise zu dem System hinzugegeben werden, wenn als Chlorierungsmittel eine konzentrierte flüssige Säure verwendet wird. Es wird auf **Fig. 2** Bezug genommen. Diese Figur zeigt die berechnete Anzahl von Mol

HCl pro kg des Filterkuchens, in Gasform (Linie A) und als konzentrierte Säure (Linie C), die erforderlich wäre, um in der Reaktion eine Lösung beizubehalten, die eine vorbestimmte HCl-Konzentration aufweist. Das Gesamtvolumen der Lösung, die sich aus der Hinzufügung von gasförmigem HCl als Chlorierungsmittel ergeben würde (Linie B), und das Gesamtvolumen, das sich aus der Hinzufügung von konzentrierter Säure ergeben würde (Linie D), ist ebenfalls gegenüber den abschließenden Reaktionsbedingungen (HCl-Konzentration) dargestellt. Aus der Figur ist offensichtlich, dass durch Verwendung eines gasförmigen Chlorierungsmittels eine effizientere Nutzung des Chlorierungsmittels und eine beträchtliche Verringerung der Größe des Instrumentariums (auf der Basis eines verringerten Flüssigkeitsvolumens) erzielt werden kann. Wie aus der Figur zu sehen ist, liegt zwischen der Anzahl von Mol HCl(g) und dem Gesamtsystemvolumen eine im Wesentlichen lineare Beziehung vor, wohingegen dann, wenn der Feststoff mit einer flüssigen Salzsäure zur Reaktion gebracht wird, zwischen der Anzahl von Mol HCl und dem Gesamtvolumen eine asymptotische Beziehung vorliegt. Somit erzielt die vorliegende Erfindung ohne einen exponentiellen Anstieg des Gesamtvolumens des Systems eine effizientere Nutzung des Chlorierungsmittels.

[0025] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung erfordert ferner kein Trocknen des Filterkuchens vor der Reaktion. Experimente, die an teilweise und vollständig getrockneten Filterkuchenproben durchgeführt wurden, zeigen, dass bei der Praxis der vorliegenden Erfindung ein Trocknen des Filterkuchens nicht notwendig ist. In der Tat weisen die sich ergebenden Materialien, wenn der Wassergehalt des Filterkuchens um 50 % reduziert ist, eine eher träge, wenn auch exotherme, Reaktion mit HCl-Gas auf. Die freigesetzte Wärme stimuliert bei einer vernachlässigbaren Entwicklung von $GeCl_4$ eine weitere Dehydrierung und führt zu einem verdichteten, trockenen Feststoff, der sich in konzentrierter Salzsäure nicht ohne weiteres auflöst.

[0026] Während herkömmliche Salzsäure-Verarbeitungsverfahren die Zugabe von thermischer Energie erfordern, um die Abtrennung von $GeCl_4$ (Siedepunkt = 33,1°C) aus Reaktionsrückständen zu bewirken, zeigen ausführliche Berechnungen der Enthalpieausgabe für die HCl(g)-Reaktion (nachfolgende Tabelle 1) zudem, dass die durch den exothermen Prozess der vorliegenden Erfindung freigesetzte thermische Energie (–211 kcal/kg Kuchen) ausreichend ist, um eine rasche und vollständige Verflüchtigung des aus der Reaktion des HCl(g) und des Germanat enthaltenden Feststoffs erzeugten $GeCl_4$ zu bewirken.

Tabelle 1 Thermochemie einer HCl(g)-Reaktion mit Filterkuchen

Reaktant	Prozess	ΔH (kcal/Mol)	Mol (pro kg)	ΔH/kg Kuchen
HCl(g)	Lösung	-18,0	12,0	-173
$Mg(OH)_2$	Neutralisierung	-21,4	1,3	-27
$MgSiO_3$	Umwandlung	-18,7	0,9	-17
$MgGeO_3$	Umwandlung	7,4	0,4	3
$GeCl_4$	Verdampfung	7,9	0,4	3

[0027] In der Tat stellte man fest, dass die gemessenen Reaktortemperaturen sogar in der Abwesenheit einer speziellen thermischen Isolierung deutlich über 90°C lagen und blieben. Etwa 83 % dieser Energie werden aus der Lösungswärme von HCl-Gas gewonnen. Somit erfordert die vorliegende Erfindung kein kostspieliges Trocknen und kein stark isoliertes Reaktorgefäß, was beides üblicherweise erforderlich ist, wenn das Chlorierungsmittel eine Säure ist.

[0028] Überdies wirken sich Reaktionsnebenprodukte nicht auf die Kinetik und die Reaktionsausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens aus. Magnesiumchlorid ist ein wichtiges Nebenprodukt der HCl-Umwandlung von Filterkuchen und wird in Lösung bei Konzentrationen bis zu etwa 3,2 Mol/Liter produziert. Der Einfluss von $MgCl_2$ auf die Löslichkeit von $GeCl_4$ in wässriger HCl-Lösung (5 – 9 M) wurde untersucht, um die durch das Magnesiumsalz bewirkten Aussalzungseffekte zu beurteilen. Die Experimente wurden in geschlossenen Behältern durchgeführt, um zu gewährleisten, dass zwischen dem Überschuss an $GeCl_4$ und den wässrigen und Dampfphasen der Reaktionsprodukte ein Gleichgewicht hergestellt wurde. Normalerweise ist die Löslichkeit von Ge(IV) in wässrigem HCl bei niedrigen HCl-Konzentrationen am höchsten, nimmt mit zunehmender HCl-Konzentration jedoch rasch ab und fällt von 0,4M $GeCl_4$ in einer 7,77M-HCl-Lösung auf < 0,01M $GeCl_4$ in einer 12,08M-HCl-Lösung ab. Wie in **Fig. 3** veranschaulicht ist, wird bei Lösungen, die $MgCl_2$ enthalten, eine

dramatische Verringerung der Löslichkeit von $GeCl_4$ beobachtet. Obwohl man nicht durch die Theorie gebunden sein möchte, nimmt man an, dass dies eine Folge des Vorliegens von etwa 1,6M $MgCl_2$ ist. Die Löslichkeit von Ge(IV) wird somit hin zu Lösungen verschoben, die deutlich unter 5M HCl liegen, wohingegen Ge(IV) bei 6M HCl in Lösungen, die ebenfalls das Magnesiumsalz enthalten, im Wesentlichen unlöslich wird. Somit ermöglicht die Bildung von $MgCl_2$ bei der vorliegenden Erfindung unerwarteterweise die Verflüchtigung von $GeCl_4$ während des Umwandlungsprozesses bei HCl-Konzentrationen von weniger als 6M.

[0029] Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher erläutert. Diese Erfindung soll nicht durch die bestimmten nachfolgend beschriebenen Beispiele eingeschränkt werden.

[0030] Es wurden Filterkuchenproben gewonnen, die die in der nachstehenden Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung aufwiesen und die gemäß einer Berechnung anhand der atomaren Absorptionsanalyse einen Germaniumgehalt von etwa 2,6 Gew.-% aufwiesen.

Tabelle 2 Zusammensetzung des Filterkuchens

Komponente	Gew.-% insgesamt	Gew.-% Feststoffe
$MgGeO_3$	5,3	24
$MgSiO_3$	9,2	42
$Mg(OH)_2$	7,5	34
Ge	2,6	12
Si	2,6	12
Mg	6,2	28

[0031] Der Gesamtfeststoffgehalt der Proben lag im Bereich zwischen etwa 20 und 22 Gew.-%.

[0032] Nun sei auf Fig. 4 Bezug genommen. Die Wiedergewinnung von Germanium aus Filterkuchen unter Verwendung von HCl(g) wurde unter Verwendung der in Fig. 4 schematisch veranschaulichten Vorrichtung untersucht. Ein Reaktor **20** war dazu entworfen, etwa 1 Kilogramm einer Probe zu enthalten und war mit einem Gaseinlassrohr **25** ausgestattet, das ein Teflon™-Ventil aufwies und sich bis etwa 1 Zoll über den Boden des Reaktors **20** erstreckte. Eine aus dem MCVD-Prozess gewonnene Filterkuchenprobe wurde in den Reaktor **20** eingebracht. Die Kuchenfeststoffe wurden zerkleinert, um Partikelgrößen zu erzielen, die sich für die experimentelle Vorrichtung eigneten. HCl(g) wird von dem HCl-Behälter **30** durch eine Leitung **32** und in einen Reaktoreinlass **36** zugeführt. Die HCl(g)-Zufuhrrate wird durch einen oder eine Mehrzahl von Strömungsmessern **35** gesteuert, die speziell auf HCl(g) kalibriert waren und eine Zufuhrbandbreite von etwa 20 cc/min bis etwa 12,0 Liter/min abdeckten. Die Strömungsmesser **35** werden vorzugsweise von Gilmont Instruments bezogen und sind aus reinem Teflon™-Glas formuliert. Die Einbringung von HCl(g) in den Reaktor **20** erfordert ein Rühren des Reaktionsgemischs mittels einer Rührvorrichtung **27**, um eine Stoffübertragung von HCl in die Feststoff- und Lösungsphase des Germanat enthaltenden Feststoffs zu verstärken.

[0033] Das Reaktorauslasstor **38** ist mit einer vertikalen Kolonne **40** verbunden. Die vertikale Kolonne **40** ist bei der experimentellen Vorrichtung vorzugsweise etwa **2** Fuß lang und weist einen Durchmesser von etwa ¾ Zoll auf. Die Vertikalkolonne **40** fungiert dahingehend, den Großteil der wässrigen Dämpfe zu kondensieren und über eine Leitung **43** zu dem Reaktor **20** zurückzuleiten, jedoch einen Durchlass von $GeCl_4$(g) und HCl(g) über eine Kolonnenauslassleitung **44** zu ermöglichen. Emissionen, die über die Leitung **44** aus der Kolonne **40** austreten, werden durch ein Tieftemperatursystem **50** hindurchgeleitet, das mittels eines Salzbades bei Temperaturen zwischen etwa 0 und etwa –20°C gehalten wird. Das Tieftemperatursystem **50** umfasst eine Glasspule **52**, die etwa 10 Fuß lang ist und einen Außendurchmesser von etwa ¼ Zoll aufweist. Die Glasspule **52** ist mittels einer Leitung **56** mit einem oder mehreren Glasreservoiren **54** (von denen nur eines gezeigt ist) verbunden, die speziell für das Sammeln und die anschließende Behandlung des entstandenen $GeCl_4$ entworfen sind. Emissionen, vorwiegend HCl(g), die durch das Tieftemperatursystem gelangen, werden über eine Leitung **62** in den Gaswäscher **60** eingespeist. Die Emissionen aus dem Tieftemperatursystem **50** werden in dem Gaswäscher **60** mit einer wässrigen Ätzlösung behandelt, bevor sie über eine Leitung **64** abgeführt werden.

[0034] Für Experimente, in denen für verschiedene HCl(g)-Flussraten Reaktionseffizienzen und die Produktionsrate von $GeCl_4$ ermittelt wurden, wurde das Tieftemperatursystem **50** umgangen, und Emissionen, die aus der Strippkolonne **40** austraten, wurden über eine Leitung **65** direkt dem Gaswäscher **60** zugeführt, der etwa

3 Liter konzentriertes Alkali enthielt, wie in Fig. 5 gezeigt ist. Aliquoten (etwa 5 ml) der Wäscherlösungen wurden gegenüber der Reaktionszeit genommen, und ihr Ge-Gehalt wurde mittels atomarer Absorptionsanalyse bestimmt. Die Reaktionseffizienz wurde jeweils aus gemessenen Werten des gesamten entstandenen $GeCl_4$ und des restlichen Ge-Gehalts verbrauchter Reaktorfluide ermittelt.

[0035] Die Effizienz des eine Laborgröße aufweisenden Tieftemperatursystems **50** bezüglich des Kondensierens von $GeCl_4$ aus dem Emissionsstrom **44** wurde für verschiedene Reaktionsbedingungen und unterschiedliche Tieftemperaturen ermittelt. Das gesamte gesammelte $GeCl_4$ wurde zuerst hydrolysiert, indem konzentrierte Ätzlösung durch den Spulenkondensator an das Reservoir geleitet wurde. Der Ge-Gehalt der sich ergebenden Lösung und das gesamte Germanium, das in der Wäscherlösung eingeschlossen worden war, wurden ermittelt und lieferten ein Maß der Tieftemperatur-Trappeffizienz. Für das $GeCl_4$-Produkt, das aus mehreren Versuchsdurchläufen gesammelt wurde, wurden auch Infrarotdaten und Daten einer atomaren Absorption erhalten.

[0036] Der Einfluss von Magnesiumchlorid, einem wichtigen Reaktionsnebenprodukt, auf die relative Leichtigkeit der Abtrennung von $GeCl_4$ aus dem Reaktionsgemisch wurde ausgewertet, indem die Löslichkeit von $GeCl_4$ in Lösungen von etwa 1,6M $MgCl_2$ und 5 bis 9M HCl ermittelt wurde. Die Experimente wurden unter Bedingungen durchgeführt, in denen sich alle Phasen ($GeCl_4$-Lösung-Dampf) im Gleichgewicht befanden. Über Spritzen wurden Proben der Lösungsphasen entnommen und rasch verdünnt, um einen Verlust von $GeCl_4$ zu vermeiden. Der Ge-Gehalt der verdünnten Lösungen wurde anschließend anhand der atomaren Absorptionsanalyse ermittelt.

[0037] Die Stufen, die die Reaktion von Filterkuchen mit HCl-Gas durchläuft, können als Funktion der HCl(g)-Zufuhrrate definiert werden. Nun wird auf Fig. 6 Bezug genommen. Die Figur zeigt drei verschiedene exemplarische HCl(g)-Flussraten: (a) 6,7 l/min; (b) 4,50 l/min und (c) 2,25 l/min. Diese Zahl veranschaulicht die Herstellung von $GeCl_4$ gegenüber der Zeit für unterschiedliche HCl(g)-Flussraten bei einer konstanten Probenbeschickung (400 g). In jedem Fall wird eine offensichtliche Induktionsperiode beobachtet, deren Länge von der HCl(g)-Flussrate umgekehrt abhängig ist. Diese Zeiten entsprechen grob der Gesamtzeit, die für eine HCl-Adsorption und Verflüssigung der Feststoffe, eine Neutralisierung und Umwandlung der Magnesiumsalze und einen Anstieg der HCl-Konzentration auf Pegel, bei denen eine rasche Bildung und Verflüchtigung von $GeCl_4$ beginnt, benötigt wird. Diese Daten veranschaulichen ferner, dass, nachdem diese spezifischen Bedingungen erzielt wurden, aus dem Reaktionsgemisch rasch $GeCl_4$ entsteht. Wie des weiteren in den Daten der nachfolgenden Tabelle 3 veranschaulicht ist, wurde bei diesen Experimenten eine im Wesentlichen vollständige Umwandlung und Entwicklung (> 99,9 %) von $GeCl_4$ erzielt.

Tabelle 3 Effizienz einer HCl(g)-Reaktion mit Filterkuchen

Probenbeschickung (g)	Ge (Gew.-%)	HCl(g)-Flussrate (cc/min)	gesamter Rückstand (mg)	gefundenes entstandenes Ge (mg)	% entstandenes Ge
400	1,1	6.700	2	4.720	> 99,9
400	1,1	4.500	3	4.440	> 99,9
400	1,1	2.250	2	4.470	> 99,9
100	2,6	200	48	2.590	98,2

[0038] Das entstandene Germanium, in Prozent, wurde als Bruchteil von Ge, das in der Gaswäscherlösung gesammelt wurde, bezüglich des gesamten Germaniums berechnet, das in den Reaktorrückständen und der Wäscherlösung gefunden wurde. Die Gesamtmenge an HCl-Gas, die für diese Reaktionen benötigt wurde, schwankte zwischen etwa 5,6 Mol bei einer Flussrate von etwa 2,25 Litern/min HCl (g) und etwa 4,4 Mol bei etwa 6,70 Litern/min HCl(g).

[0039] Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die HCl(g)-Reaktion vorwiegend durch die Transferrate von HCl(g) an den Filterkuchen gesteuert wird. Bei Laborexperimenten erwies sich ein vollständiges Rühren der anfänglich festen Materialien als schwierig, bis eine nahezu vollständige Verflüssigung stattgefunden hatte. Als

solches war die anfängliche Transferrate von HCl(g) an die Feststoffe höchstwahrscheinlich nicht maximiert. Jedoch zeigen die bei Fig. 7 veranschaulichten Daten, dass auch unter diesen Laborbedingungen bei moderaten HCl(g)-Flussraten äußerst kurze Verflüssigungszeiten, d. h. weniger als 5 Minuten, erzielt werden. Bei Vorrichtungen eines Produktionsmaßstabs kann ein angemessenes Rühren geliefert werden, um Einschränkungen der Stoffübertragung, auf die man bei der Laborvorrichtung trifft, zu verringern.

[0040] Bisherige Verfahren zur $GeCl_4$-Destillation wiesen den Nachteil der Wahrscheinlichkeit hoher Germaniumverluste aufgrund einer Mitfällung mit Kieselsäuregel oder aufgrund eines Mitreißens von $GeCl_4$ in der Gasphase durch HCl auf. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Mitfällung mit Kieselsäuregel sicher kein Problem, da demonstriert wurde, dass die Effizienz der Umwandlung und der Beseitigung von $GeCl_4$ aus dem Reaktionsgemisch mehr als 99,9 % beträgt. Überdies wurde die Effizienz der Wiedergewinnung von $GeCl_4$ aus der Gasphase anhand von Tieftemperatur-Trappen unter Verwendung einer Vorrichtung untersucht, die speziell dafür entworfen war, die Kondensation von $GeCl_4$ zu verbessern. Ein gepackter (Glasperlen) U-förmiger Pyrex-Kondensator mit einem 50ml-Reservoir an seiner Basis, der auf –10°C gehalten wurde (Salzbad), führte zu einer 99%igen Wiedergewinnung von $GeCl_4$ aus HCl(g)-$GeCl_4$(g)-Gemischen (etwa 200 cc/min). Somit weist die vorliegende Erfindung nicht das Problem des Mitreißens von $GeCl_4$ in der HCl-Gasphase auf.

[0041] Das aus mehreren Versuchsdurchläufen gewonnene $GeCl_4$-Rohprodukt wurde nach einer Hydrolyse mittels atomarer Absorptionsspektroskopie auf das Vorliegen von Mg und Fe, zwei metallischen Elementen, die als potentielle Verunreinigungsstoffe angesehen wurden, analysiert. In dem Produkt wurde keines dieser Elemente erfasst (Erfassungsgrenzen: etwa 0,3 ppm für Fe, etwa 0,02 ppm für Mg). In Fig. 8 ist ein Infrarotspektrum der Rohflüssigkeit (4,0 mm IR-Zelle) gezeigt, was das Vorhandensein von Hydrolyseprodukten (Cl_3GeOH, HCl usw.) zeigt, jedoch keinen Hinweis auf bedeutende Mengen an Kohlenwasserstoff-Verunreinigungsmitteln liefert. Somit erzeugt das vorliegende Verfahren auf effiziente Weise Germanium aus dem Filterkuchen.

[0042] In Fig. 9 ist ein schematisches Diagramm einer Vorrichtung eines Produktionsmaßstabs gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt. Das Hauptinstrumentarium umfasst einen mit Druck beaufschlagbaren, mit Glas ausgekleideten Reaktor **120**, der ein Fassungsvermögen von etwa 300 Gallonen aufweist und mit einer wassergekühlten Außenummantelung **125** zur Temperatursteuerung und einer mechanischen Rührvorrichtung **127** zum Rühren der Feststoffkuchenmaterialien ausgestattet ist. Über eine Leitung **132** wird HCl-Gas von einem HCl-Zylinder **130** dem Reaktor **120** zugeführt. Eine Chargenverarbeitung des Filterkuchens wird vorzugsweise bei konstantem HCl(g)-Druck und nach Abschluss des Umwandlungsprozesses durchgeführt, anschließend wird das flüchtige $GeCl_4$-Produkt über ein Wärmetauschersystem **145**, das auf etwa –10°C gehalten wird, gesammelt. Der Austrag des Reaktors **120** wird durch eine Leitung **142** dem Wärmetauschersystem **145** zugeführt, und der Austrag wird durch ein Ventil **143** gesteuert. Die in dem Wärmetauschersystem erhaltene überschüssige Wärme wird durch eine Kommunikation mit einer Kühlvorrichtung **150** durch Leitungen **152**, **154** gesteuert. Zum Zweck einer direkten Wiederverwendung bei einem MCVD-Prozess muss das anfängliche $GeCl_4$-Produkt auf eine optische Qualität gereinigt werden. Ein kontinuierlicher Ultrareinigungsverarbeiter **160** zur Herstellung von $SiCl_4$ einer optischen Qualität kann zu diesem Zweck zusätzlich vorgesehen sein. Der Reinigungsverarbeiter **160** steht durch eine Leitung **162** in Fluidkommunikation mit dem Wärmetauschersystem **145**. Dieses System beinhaltet eine Kombination von Reinigungsstufen, die gleichermaßen für die Ultrareinigung von $GeCl_4$ anwendbar sind. Wasserstoffhaltige Verunreinigungen werden in dem Reinigungsverarbeiter **160** in einer primären Stufe photochemisch (UV, Cl_2) in die leichter abgetrennten chlorierten Derivate umgewandelt. Unter diesen Bedingungen (oxidierend, Cl_2) werden mehrere Verunreinigungsspezies (As, Sb, Sn), die man üblicherweise bei $GeCl_4$ einer handelsüblichen Qualität antrifft, gleichzeitig in nicht-flüchtige Formen umgewandelt, die zusammen mit anderen metallischen Verunreinigungen in Destillationsrückständen zurückbehalten werden. Das in Fig. 9 gezeigte System stellt somit ein Arbeitsmodell für den Entwurf und den Aufbau einer Einrichtung zur Reinigung von aus Filterkuchenmaterialien hergestelltem $GeCl_4$ dar.

[0043] Der direkte HCl-Gas-Umwandlungsprozess weist gegenüber herkömmlichen industriellen Verarbeitungsverfahren, die zur Herstellung von $GeCl_4$ aus germaniumhaltigen Erzen konzentrierte Salzsäure verwenden, einen beträchtlichen wirtschaftlichen Vorteil auf. Zusätzlich zu den niedrigeren Kosten, die für HCl in Gasform anfallen, wurde gezeigt, dass das gasförmige Reagens in der Lage ist, eine viel größere Menge an Filterkuchen zu verarbeiten als eine äquivalente Salzsäuremenge. Somit liefert die vorliegende Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Wiedergewinnung von Germanium aus Germanium enthaltenden Erzen. Es sollte noch einmal erwähnt werden, dass, obwohl die Erfindung unter spezieller Bezugnahme auf die Wiedergewinnung von Germanium aus Filterkuchen, die als Nebenprodukt optischer Wellenleiter erzeugt werden, beschrieben wurde, die Erfindung eine breitere Anwendbarkeit aufweist und bei der Wiedergewinnung von Germanium aus jeglichen Germanium enthaltenden Materialien, z. B. Germaniumerzen oder dergleichen, verwendet wer-

den kann. Demgemäß sind die obige Beschreibung und die beiliegenden Zeichnungen lediglich eine Veranschaulichung bevorzugter Ausführungsbeispiele, die die Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung erzielen können. Es ist nicht beabsichtigt, dass die Erfindung auf die hierin ausführlich gezeigten und beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt ist. Die Erfindung wird lediglich durch den Schutzumfang der folgenden Patentansprüche einschränkt.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Germanium aus einem Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoff, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
Inberührungbringen des Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoffs mit einem gasförmigen Chlorierungsmittel, um Germaniumtetrachlorid zu bilden; und
Wiedergewinnen des Germaniumtetrachlorids.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das gasförmige Chlorierungsmittel gasförmiges Wasserstoffchlorid ist.

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem der Germanium und Magnesium enthaltende Feststoff in einem Reaktorgefäß mit dem gasförmigen Wasserstoffchlorid in Berührung gebracht wird.

4. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem man das gasförmige Wasserstoffchlorid bei einer Flussrate von etwa 1 bis etwa 120 Litern Gas/Min/kg des Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoffs in den Reaktor fließen lässt.

5. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem man das gasförmige Wasserstoffchlorid bei einer Flussrate von etwa 5 bis etwa 30 Litern Gas/Min/kg des Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoffs in das Reaktorgefäß fließen lässt.

6. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem der Germanium und Magnesium enthaltende Feststoff zwischen etwa 5 und etwa 120 Minuten lang in dem Reaktorgefäß mit dem gasförmigen Wasserstoffchlorid in Berührung gebracht wird.

7. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem der Germanium und Magnesium enthaltende Feststoff zwischen etwa 10 und etwa 40 Minuten lang in dem Reaktorgefäß mit dem gasförmigen Wasserstoffchlorid in Berührung gebracht wird.

8. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Germanium und Magnesium enthaltende Feststoff ein Filterkuchen ist.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 8, bei dem der Filterkuchen einen Germaniumgehalt von etwa 1 bis etwa 3 Gewichtsprozent aufweist.

10. Das Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem das Germaniumtetrachlorid in einer exothermen Reaktion verflüchtigt wird.

11. Das Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, das ferner ein Behandeln des Germaniumtetrachlorids in einer Tieftemperaturvorrichtung umfasst.

12. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, das ferner ein Rühren des Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoffs während der Berührung mit dem gasförmigen Chlorierungsmittel umfasst.

13. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem das Wasserstoffchloridgas in einer Menge von etwa 8 bis etwa 50 Mol pro kg des Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoffs zu dem Reaktorgefäß hinzugegeben wird.

14. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem das Wasserstoffchloridgas in einer Menge von etwa 12 bis etwa 20 Mol pro kg des Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoffs zu dem Reaktorgefäß hinzugegeben wird.

15. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem das Wasserstoffchloridgas in einer Menge von etwa 6 bis

etwa 8 Mol pro kg des Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoffs zu dem Reaktorgefäß hinzugegeben wird.

16. Das Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem das Verfahren ein Chargenverfahren ist.

17. Das Verfahren gemäß Anspruch 11, das ferner ein Platzieren des in dem Reaktorgefäß gebildeten Germaniumtetrachlorids in eine Strippkolonne, um sich ergebende wässrige Sammeldämpfe zu kondensieren und die wässrigen Sammeldämpfe zu dem Reaktionsgefäß zurückzubringen und gleichzeitig zu ermöglichen, dass das Germaniumtetrachlorid zur Wiedergewinnung von Germanium zu der Tieftemperaturvorrichtung gelangt, umfasst.

18. Das Verfahren gemäß Anspruch 17, das ferner ein Leiten von Abflüssen aus der Tieftemperaturvorrichtung an einen Gaswäscher umfasst.

19. Eine Vorrichtung zum Wiedergewinnen von Germanium aus einem Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoff, die folgende Merkmale aufweist:
ein Reaktionsgefäß, das zumindest einen Einlass und einen Auslass aufweist;
eine chlorhaltige Gasquelle, die mit dem Reaktionsgefäßeinlass in Kommunikation steht;
eine Strippkolonne, die zumindest einen Einlass und einen Auslass aufweist, wobei der Einlass in Verbindung mit dem Reaktionsgefäßauslass steht;
eine Tieftemperaturvorrichtung, die zumindest einen Einlass, einen Produktauslass und einen Abflussauslass aufweist, wobei der Tieftemperaturvorrichtungseinlass in Kommunikation mit dem Strippkolonnenauslass steht; und
einen Wäscher, der einen Einlass und einen Auslass aufweist, wobei der Wäschereinlass in Kommunikation mit dem Tieftemperaturvorrichtungsabflussauslass steht.

20. Die Vorrichtung gemäß Anspruch 19, bei der das Reaktionsgefäß ferner eine Rührvorrichtung umfasst.

21. Die Vorrichtung gemäß Anspruch 19, bei der die Tieftemperaturvorrichtung zumindest eine Spule und ein Reservoir umfasst.

22. Eine Vorrichtung zum Wiedergewinnen von Germanium aus einem Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoff, die folgende Merkmale aufweist:
ein Reaktionsgefäß, das zumindest einen Einlass und einen Auslass aufweist;
eine chlorhaltige Gasquelle, die mit dem Reaktionsgefäßeinlass in Kommunikation steht;
einen Wärmeaustauscher, der zumindest einen Einlass und einen Auslass aufweist, wobei der Einlass in Verbindung mit dem Reaktionsgefäßauslass steht, wobei der Wärmeaustauscher das Germaniumtetrachloridreaktionsprodukt und Nebenprodukte der Reaktion von dem Germanium und Magnesium enthaltenden Feststoff und dem chlorhaltigen Gas empfängt, um Germaniumtetrachlorid zu erzeugen; und
eine Destillations- und Reinigungsvorrichtung, die einen Einlass und einen Auslass aufweist, wobei der Destillations- und Reinigungsvorrichtungseinlass in Kommunikation mit dem Wärmeaustauscherauslass steht und die Destillations- und Reinigungsvorrichtung das Germaniumtetrachlorid reinigt.

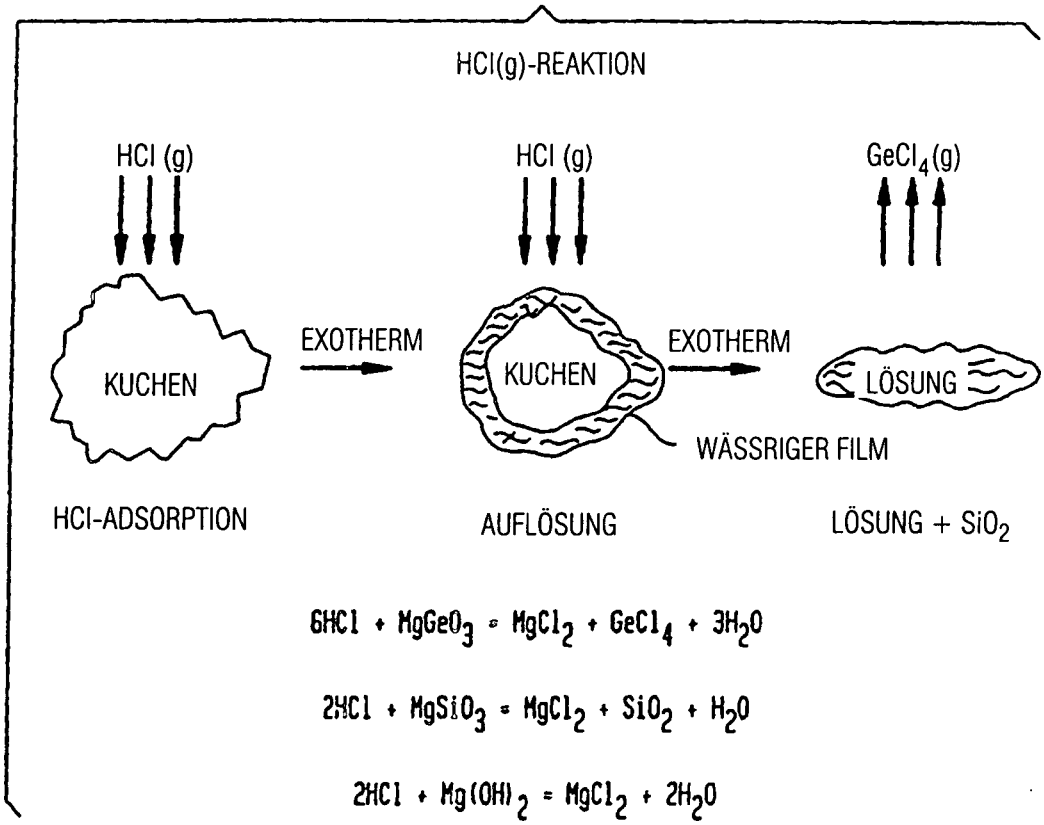
23. Die Vorrichtung gemäß Anspruch 22, bei der das Reaktionsgefäß ferner eine Rührvorrichtung umfasst.

24. Die Vorrichtung gemäß Anspruch 23, bei der das Reaktionsgefäß ferner einen mit Wasser gekühlten Mantel umfasst, der zumindest einen Teil des Äußeren des Reaktionsgefäßes umgibt.

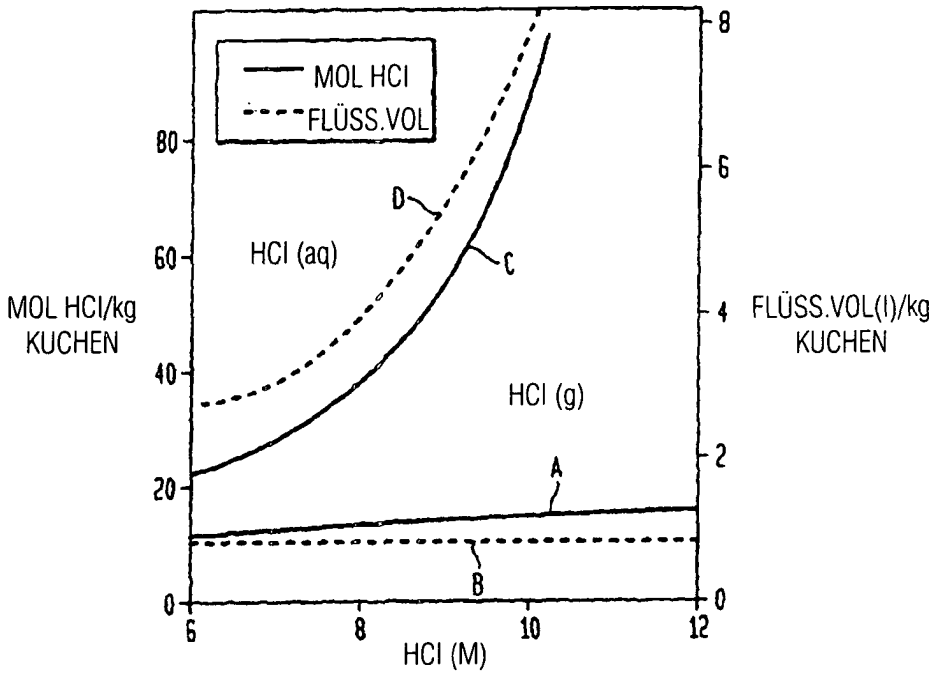
Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

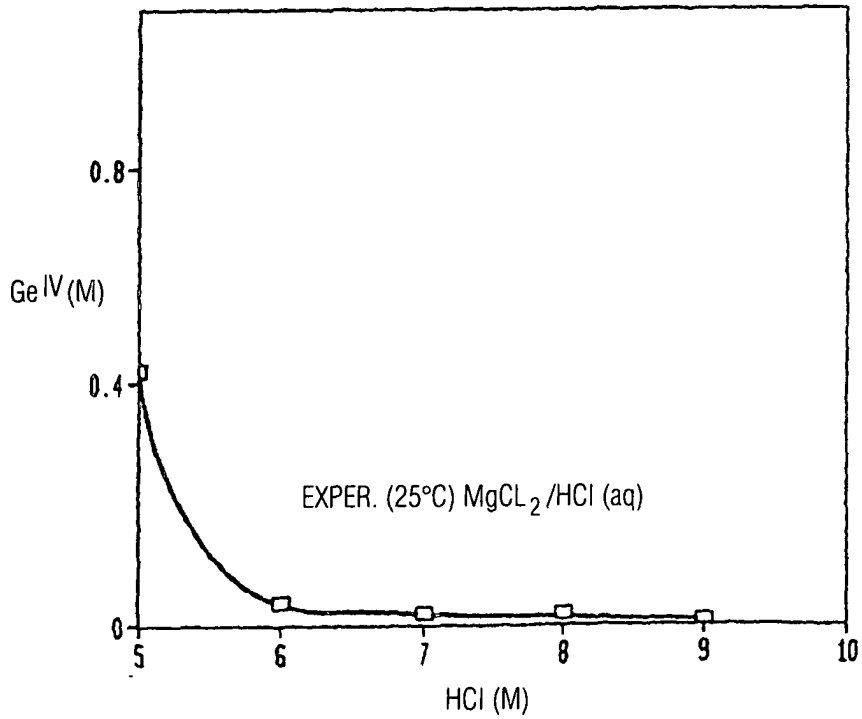
FIGUR 1



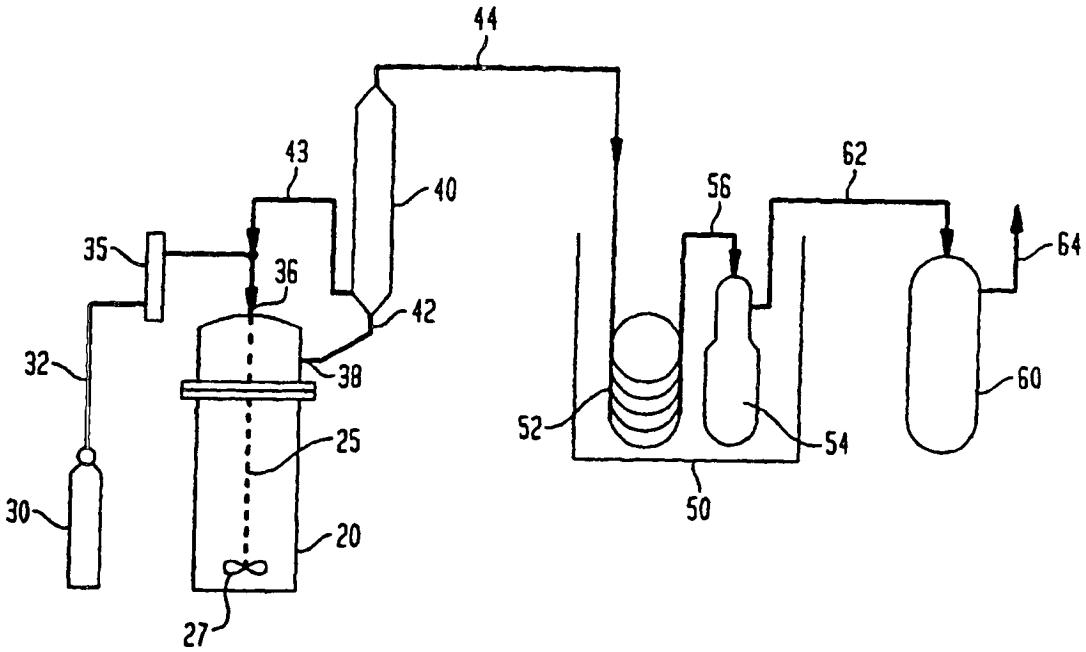
FIGUR 2



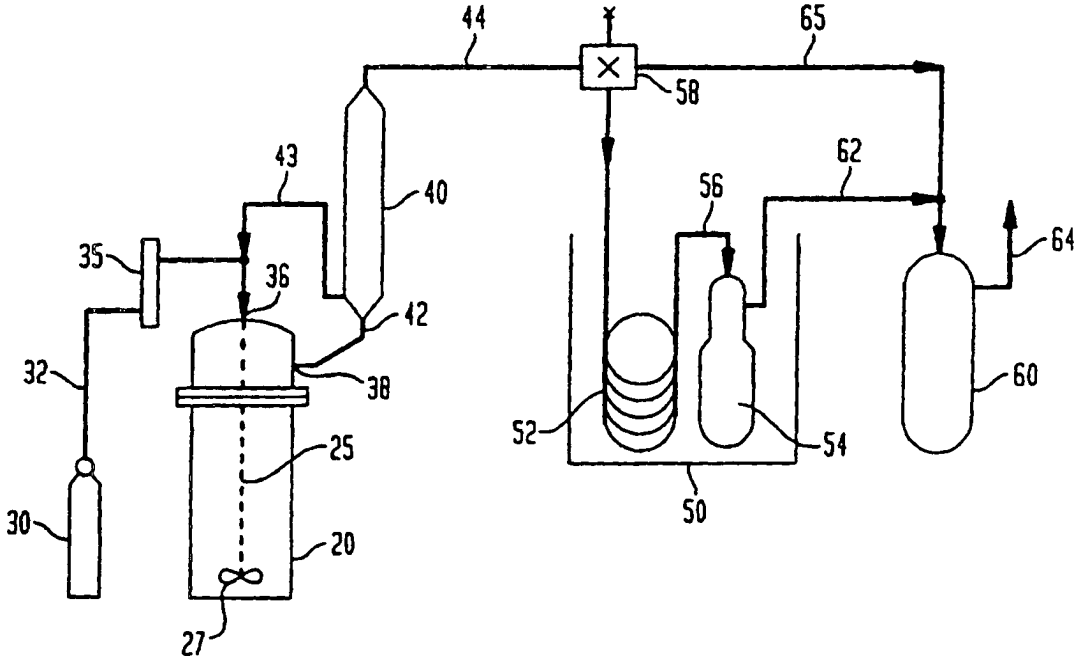
FIGUR 3



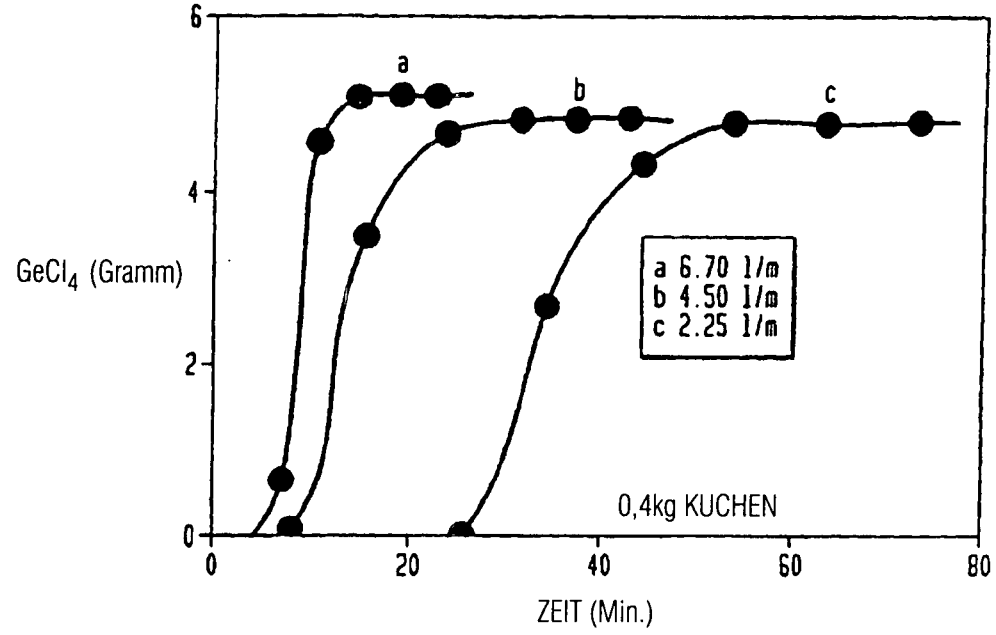
FIGUR 4



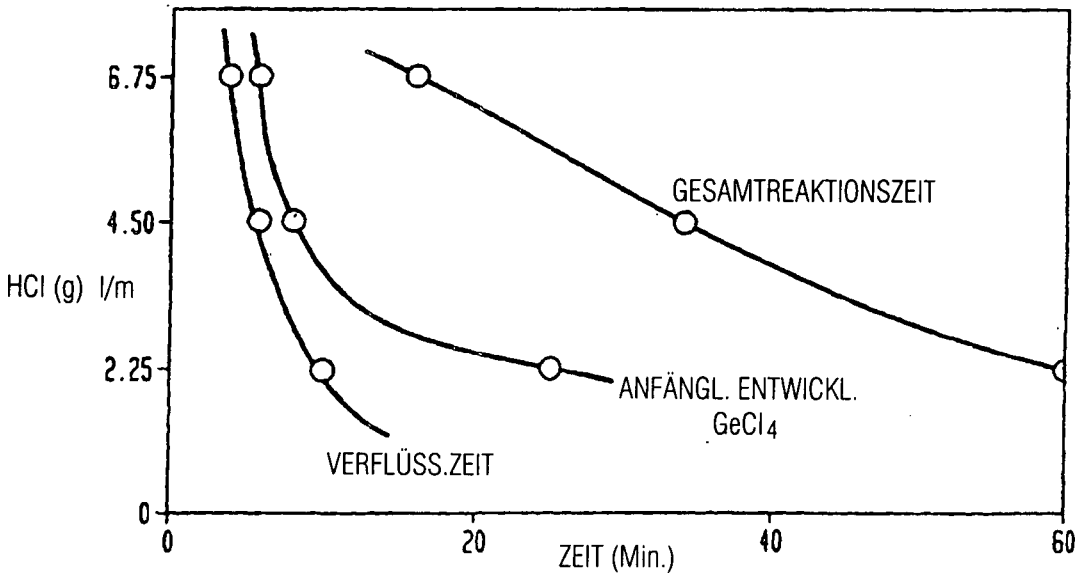
FIGUR 5



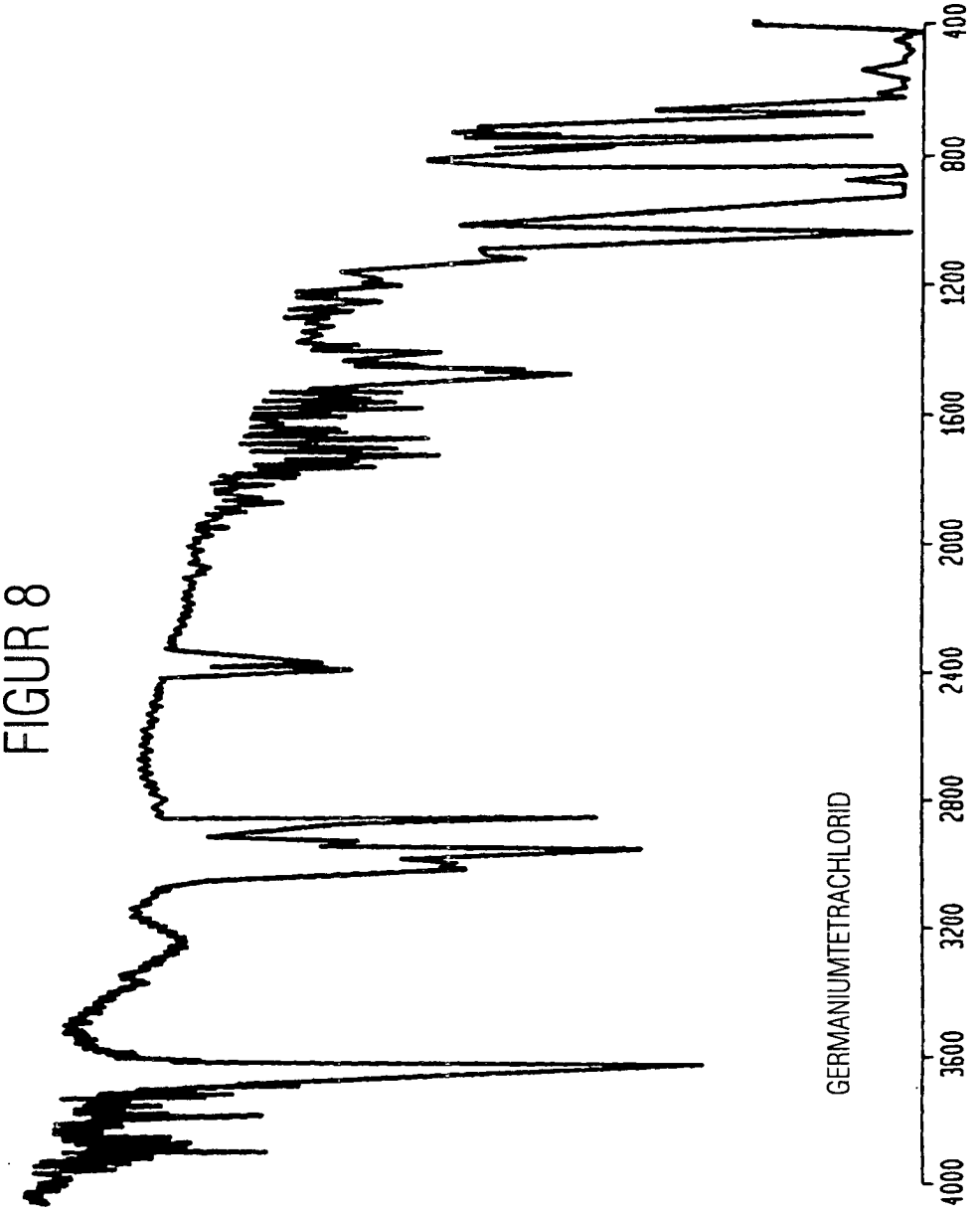
FIGUR 6



FIGUR 7



FIGUR 8


GERMANIUMTETRACHLORID
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400

FIGUR 9

