

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 541 668

②1 N° d'enregistrement national :

83 03262

⑤1 Int Cl³ : C 01 G 13/04; C 30 B 29/12; G 01 T 1/24.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 février 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 35 du 31 août 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE, établissement de caractère scientifique, tech-
nique et industriel. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Yann Florent Nicolau.

⑦3 Titulaire(s) :

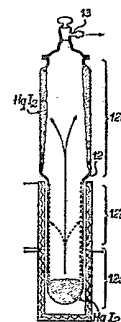
⑦4 Mandataire(s) : Brevatome.

⑤4 Procédé de préparation d'iodure mercurique alpha de haute pureté destiné à être utilisé comme source de matière
première pour la croissance de monocristaux pour la détection nucléaire.

⑤7 L'invention a pour objet un procédé de préparation d'io-
dure mercurique alpha de haute pureté destiné à être utilisé
comme source de matière première pour la croissance de
monocristaux utilisables pour la détection nucléaire.

Ce procédé consiste à synthétiser de l'iodure mercurique
alpha et à soumettre l'iodure mercurique alpha ainsi obtenu à
un traitement de purification comprenant au moins une étape
de distillation sous vide à une température d'au moins 255 °C.

Pour cette distillation, on utilise un réacteur 12 comportant
trois zones 12a, 12b et 12c maintenues à des températures
différentes. L'iodure à purifier est introduit dans la zone 12a
maintenue à au moins 255 °C. Les vapeurs d'iodure mercurique
traversent la zone 12b maintenue à une température supé-
rieure avant de se condenser dans la zone 12c refroidie par de
l'air.



La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'iodure mercurique alpha de haute pureté, destiné à être utilisé comme source de matière première pour la croissance de monocristaux d'iodure mercurique alpha utilisables pour la fabrication des détecteurs et des spectromètres de radiations X et gamma, travaillant à la température ambiante.

Pour la réalisation de détecteurs et de spectrophotomètres de radiations X et gamma, il est nécessaire de disposer d'iodure mercurique alpha de haute pureté pour obtenir par croissance des monocristaux de $\alpha\text{-HgI}_2$ non déformés et présentant un haut degré de pureté et une stoechiométrie parfaitement contrôlée. En effet, pour obtenir des performances satisfaisantes, il est important d'éviter que le monocristal ne présente des centres de capture ayant des niveaux profonds dans la bande interdite, car les porteurs de charge peuvent être captés par ces centres à niveaux profonds.

Ces derniers sont généralement dus à un écart par rapport à la stoechiométrie du monocristal, à des déformations plastiques (dislocations) et à l'inclusion d'impuretés engendrés lors de la croissance du monocristal.

On connaît un procédé de fabrication de monocristaux de $\alpha\text{-HgI}_2$ qui permet à la fois de contrôler la stoechiométrie du monocristal et de minimiser les déformations plastiques. Ce procédé décrit dans la demande de brevet français E.N. 7916418 du 26 juin 1979, utilise comme matière première des polycristaux d'iodure mercurique alpha et une solution de HgI_2 dans un sulfoxyde organique et du méthanol qui a été purifié préalablement par électrolyse.

Bien que ce procédé conduise à l'obtention de cristaux ayant des propriétés satisfaisantes, il

est cependant souhaitable d'améliorer encore les propriétés des monocristaux en utilisant pour la croissance des polycristaux présentant un degré de pureté plus élevé, car dans les polycristaux obtenus par des
5 procédés de synthèse classiques à partir d'éléments ayant un haut degré de pureté, le contenu des impuretés de nature métallique, métalloïdique et organique est encore trop élevé.

On connaît également un procédé de purification de $\alpha\text{-HgI}_2$ destiné à être utilisé pour la croissance de cristaux de haute qualité. Ce procédé décrit dans la demande de brevet français 2316192 comprend
10 trois étapes :

- une première étape de synthèse de l'iodure mercurique à partir de mercure et d'iode,
15
- une seconde étape de purification par sublimation répétée de l'iodure mercurique préparé par synthèse, et
- une troisième étape de purification par fusion de zone de l'iodure mercurique purifié par sublimation.
20

Cependant, ce procédé présente de nombreux inconvénients.

a) Il est impossible d'obtenir de grandes quantités de $\alpha\text{-HgI}_2$ lors de la synthèse à sec, en raison du danger d'explosion, et de ce fait les quantités de
25 $\alpha\text{-HgI}_2$ préparées par ce procédé sont limitées à 100 g par charge.

b) Le nombre élevé d'étapes de sublimation et de fusion de zone donne lieu à des difficultés de mise en œuvre et conduit à un faible rendement. En effet,
30 pour avoir un bon degré de pureté, il est nécessaire d'effectuer 6 à 30 sublimations successives et 30 à 100 fusions de zones.

5 c) L'efficacité de séparation des impuretés est faible dans l'étape de sublimation car, à la température de sublimation comprise entre 100 et 140°C, la plupart des impuretés organiques forment des complexes stables avec $\alpha\text{-HgI}_2$, qui ont une pression de vapeur comparable à celle d' $\alpha\text{-HgI}_2$. De ce fait, ces complexes se subliment et se condensent en même temps que $\alpha\text{-HgI}_2$. De même, les impuretés organiques ne se décomposent que partiellement à la température utilisée pour la sublimation. Ainsi, les analyses par spectrométrie de masse ont montré que dans des monocristaux d'iodure mercurique alpha purifié par des sublimations répétées, obtenus par croissance en phase vapeur, il restait au moins dix éléments (C, N, 10 O, Al, Ca, Mn, Na, K, Cr et Fe) et des impuretés organiques se décomposant en sept radicaux hydrocarbonés (CH_3 , C_2H_3 , C_3H_3 , C_3H_4 , C_4H_4 , C_4H_7 et C_4H_8) à des concentrations relativement élevées puisqu'elles dépassent en moyenne 50 à 100 ppm atomiques pour 15 chaque élément ou radical hydrocarboné.

20 d) La fusion de zone est difficile à réaliser en raison de la pression de vapeur élevée de HgI_2 fondu d'autant plus que le HgI_2 purifié par sublimation contient beaucoup d'impuretés organiques qui craquent et donnent des suspensions de carbone et de 25 goudron impossibles à séparer par fusion de zone, et des produits gazeux qui risquent par surpression de faire éclater le tube scellé contenant HgI_2 à purifier.

30 On connaît également un autre procédé de purification qui comporte trois étapes :

- une première étape de purification par recristallisation à partir d'une solution d' HCl (1 : 1) saturée en $\alpha\text{-HgI}_2$ à environ 100°C,

- une seconde étape de purification par distillation "thermo-chimique" (évaporation à environ 200°C sous vide, surchauffe de la vapeur d' HgI_2 à 400-500°C et condensation du $\alpha\text{-HgI}_2$ à 40-50°C),
- 5 - une troisième étape de purification par sublimations répétées à 120-130°C,

Cependant, ce procédé présente également de nombreux inconvénients :

- a) le produit résultant est pollué par le chlore,
- 10 b) le produit résultant est non stoechiométrique (riche en Hg),
- c) le procédé nécessite 6-8 cycles finals de sublimation avec une vitesse très faible de 2g/heure, ayant un rendement total de 10-12 %.

15 La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation d'iodure mercurique alpha de haute pureté qui pallie les inconvénients des procédés rappelés ci-dessus et permet l'élimination des impuretés de toutes natures (métalliques, métal-

20 loïques et organiques) avec un bon rendement, tout en étant adapté à une mise en oeuvre à l'échelle industrielle.

Le procédé selon l'invention, de préparation d'iodure mercurique alpha de haute pureté, se caractérise en ce qu'il consiste :

25

- a) à synthétiser de l'iodure mercurique alpha, et
 - b) à soumettre l'iodure mercurique alpha ainsi obtenu à un traitement de purification comprenant au moins une étape de distillation sous vide, à une température d'au moins 255°C.
- 30

Avantageusement, on réalise la distillation sous vide dans un réacteur comportant trois zones successives, maintenues à des températures différentes, une première zone maintenue à la température du point triple de l' $\alpha\text{-HgI}_2$ =255°C dans laquelle on introduit

35

l'iodure mercurique alpha à purifier, une deuxième zone maintenue à une température de 255 à 300°C et une troisième zone maintenue à une température inférieure à celles des deux autres zones pour réaliser la condensation de l'iodure mercurique alpha évaporé, ladite
5 troisième zone étant refroidie par de l'air et le réacteur étant maintenu sous vide au moyen d'une pompe à vide.

En fin de distillation on récupère l' α - HgI_2 qui s'est cristallisé sur les parois de la troisième zone du réacteur. Généralement, on réalise plusieurs cycles de distillation en utilisant pour chaque cycle l'iodure mercurique alpha cristallisé obtenu par condensation dans le cycle précédent. Le nombre de cycles
10 est habituellement de 6 à 12.

Grâce à la mise en oeuvre de cette étape de distillation sous vide à une température de 255°C, on peut éliminer la plupart des impuretés et contrôler simultanément la composition stoechiométrique de
15 l'iodure mercurique.

En effet, la plupart des impuretés anorganiques qui se trouvent sous la forme de complexes avec HgI_2 et ont une pression de vapeur comparable à celle de HgI_2 , se dissocient entre 255 et 300°C et leur
20 pression de vapeur devient alors très inférieure à la pression de vapeur de HgI_2 ; par conséquent, ces impuretés restent sous la forme de résidu dans le fond du réacteur et sur la paroi latérale de celui-ci. De même, les impuretés organiques se décomposent à cette
25 température, les gaz tels que H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , CH_4 , CO , CO_2 etc... sont pompés par la pompe à vide, et le carbone ou certains goudrons restent dans le résidu. De plus, la distillation qui est basée sur la différence entre les pressions partielles des impuretés et
30 du HgI_2 , est plus efficace que la sublimation qui se
35

base uniquement sur la différence entre les pressions de vapeur des impuretés et du HgI_2 .

Il en résulte que la distillation est très efficace pour éliminer dans le résidu :

- 5 - Li, Na, K, Mg, Ca, Cr (II), Mn, Ni, Co, Ag, Ba et Pb, sous la forme d'iodures,
- Al et Si, sous la forme de silicates,
- B sous la forme de borate, P sous la forme de phosphate et As sous la forme d'arséniate, et
- 10 - Ti, Zr et V sous la forme d'oxydes.

De même, la distillation est efficace pour séparer également dans le résidu Fe(III), Cu (I), Zn, Cd et Sn (II), sous la forme d'iodures, et S et Se respectivement sous la forme de HgS et de HgSe .

- 15 Le phosphore, le bore et l'iode étant très volatils, ceux-ci se retrouvent condensés dans le piège refroidi à l'azote liquide se trouvant entre la pompe et le réacteur, respectivement sous la forme de PI_3 , BI_3 et I_2 .

- 20 Le fluor, le chlore et le brome qui se trouvent sous la forme d'halogénures de mercure qui sont plus volatils que HgI_2 , se condensent partiellement dans le piège. Il en est de même pour le titane, l'étain (IV) et le mercure (I) qui se trouvent sous la
- 25 forme d'iodures.

La distillation est moins efficace pour la séparation d'Al, Si, Cr^{III} , As, V et Zr se trouvant sous forme d'iodures puisque ces iodures ont des pressions de vapeurs comparables avec l' HgI_2 .

- 30 Ainsi, le procédé de l'invention présente une très bonne efficacité.

Selon une caractéristique avantageuse du procédé de l'invention, on réalise la synthèse de l'iodure mercurique alpha par réaction de mercure avec

de l'iode, dans une solution d'un sulfoxyde organique contenant du méthanol.

5 Cette réaction est effectuée à la température ambiante, environ 20°C, dans un réacteur en quartz pour les semi-conducteurs. On utilise du mercure de haute pureté, par exemple d'une pureté m7N et de l'iode de haute pureté, par exemple d'une pureté m5N5, dissous dans une solution de sulfoxyde organique de pureté spectrophotométrique avec du méthanol de pureté électronique. Pour éviter l'échauffement de la solution, on refroidit à l'eau sous agitation et on ajoute progressivement le mercure jusqu'à l'épuisement de l'iode.

10 De préférence, la solution contient un excès d'iode par rapport à la quantité nécessaire pour obtenir du HgI_2 stoechiométrique.

Avantageusement, le rapport molaire [sulfoxyde organique]/[sulfoxyde] + [méthanol] est de 0,6 à 0,8 dans la solution utilisée pour cette synthèse.

20 En fin d'opération, on obtient ainsi une solution saturée de HgI_2 à partir de laquelle on peut récupérer HgI_2 par des procédés classiques, par exemple par précipitation à l'eau, en vue d'assurer ensuite sa purification par distillation.

25 Bien que la synthèse décrite ci-dessus soit préférée pour l'obtention d'un bon degré de pureté, on peut selon l'invention, synthétiser l'iodure mercurique alpha par d'autres procédés, par exemple, par synthèse en solution aqueuse, par réaction de double échange ou encore par synthèse à sec.

30 Selon l'invention le produit obtenu est ensuite soumis à un traitement de purification comprenant au moins une étape de distillation sous vide.

De préférence, selon l'invention, avant de réaliser cette étape de distillation, on soumet l'io-

35

5 dure mercurique alpha à une étape intermédiaire de purification électrolytique, en solution dans un sulfoxyde organique et/ou à une étape intermédiaire de recristallisation de l'iodure mercurique alpha à partir d'une solution d'iodure mercurique dans un sulfoxyde organique.

10 Les solutions utilisées pour la purification électrolytique et pour la recristallisation contiennent du méthanol, comme la solution utilisée pour la synthèse. Pour la purification électrolytique, l'addition de méthanol est telle que le rapport molaire $[\text{sulfoxyde}]/[\text{sulfoxyde}] + [\text{méthanol}]$ soit de 0,6 à 0,9. Aussi, l'étape de purification électrolytique peut être effectuée directement sur la solution saturée de HgI_2 obtenue lors de la synthèse en solution à
15 partir de mercure et d'iode.

Selon l'invention, l'étape de purification électrolytique est effectuée de manière à obtenir un minimum de conductivité de la solution de moins de
20 $100 \mu\text{Scm}^{-1}$ à 20°C . Cette purification est réalisée avantageusement dans les conditions données dans la demande de brevet français 79/16.418 déposée le 26 juin 1979 par le C.E.A.

Selon une variante de l'invention, on peut
25 utiliser pour la purification électrolytique une solution d'iodure mercurique alpha préparée en dissolvant dans un sulfoxyde organique et du méthanol, de l'iodure mercurique alpha microcristallin récupéré par précipitation à partir de la solution saturée de HgI_2 obtenue lors de la synthèse. Dans ce cas, on ajoute à
30 la solution saturée de l'eau ultra-pure pour précipiter HgI_2 , on sépare le précipité par filtration et on le sèche sous vide, par exemple à 80°C , en utilisant un récipient en quartz pour les semiconducteurs.

35 L'électrolyse est une étape efficace de purification de HgI_2 de toutes ses impuretés disso-

ciées électrolytiquement en solution. Les impuretés organiques provenant de l'I de synthèse n'étant pas dissociées électrolytiquement ne peuvent pas être séparées par électrolyse.

5 Pour obtenir un degré de pureté satisfaisant à la suite de l'étape de purification électrolytique, on réalise, de préférence, plusieurs cycles de séparation des cations et plusieurs cycles de séparation des anions, par exemple de 8 à 24 cycles de séparation des
10 cations et de 2 à 6 cycles de séparation des anions.

Après cette étape de purification électrolytique, on récupère $\alpha\text{-HgI}_2$ par précipitation au moyen d'eau, comme cela a été décrit précédemment.

On soumet ensuite cet $\alpha\text{-HgI}_2$ à l'étape de
15 distillation sous vide, de préférence après lui avoir fait subir un traitement intermédiaire de purification par recristallisation à partir d'une solution de sulfoxyde organique contenant du méthanol. Le rapport molaire $[\text{sulfoxyde}]/[\text{sulfoxyde}] + [\text{méthanol}]$ est de
20 préférence de 0,1 à 0,2. Généralement on réalise la recristallisation entre 65 et 15°C. Etant donné que l'augmentation de solubilité de HgI_2 dans la solution en fonction de la température est faible, on réalise
25 cette recristallisation dans un réacteur comportant deux zones maintenues à des températures différentes, dont une première zone de dissolution chauffée à une température de 60 à 65°C et une seconde zone de cristallisation maintenue à une température inférieure à environ 15-20°C. Le réacteur utilisé peut être un
30 réacteur en quartz pour les semiconducteurs ayant une double paroi. Le fond du réacteur contient l'iodure mercurique alpha à recristalliser et il est chauffé par de l'eau, et la partie latérale supérieure du réacteur est refroidie à l'eau froide. Ainsi, les
35 cristaux de $\alpha\text{-HgI}_2$ se dissolvent sur le fond et cris-

tallisent sur les parois latérales, formant une croûte compacte de polycristaux ayant une taille moyenne de 2 à 3 mm. Le transport de masse s'établit naturellement par convection thermique.

5 De préférence, on ajoute à la solution de recristallisation un excès d'iode pour éviter la réduction de HgI_2 en Hg_2I_2 . On élimine ainsi les impuretés solubles qui se concentrent en solution. Mais le Cu, l'Ag, le Br et le Cd s'éliminent plus difficilement. Il en est de même pour les iodures lourds organiques provenant de l'I de synthèse (ou HgI_2 matière
10 première). On réalise généralement plusieurs cycles de recristallisation pour améliorer le degré de pureté et le nombre de ces cycles est habituellement de 3 à 6.

15 Selon l'invention, les sulfoxydes organiques susceptibles d'être utilisés dans la solution de synthèse, la solution de purification par électrolyse et la solution de purification par recristallisation sont des dialcoylsulfoxydes tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le méthyléthylsulfoxyde, le diéthylsulfoxyde, le tétraméthylène sulfoxyde etc... Généralement, on utilise le diméthylsulfoxyde.
20

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exemple
25 suivant, donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement l'appareillage utilisé pour la purification électrolytique,
30

- la figure 2 représente le dispositif utilisé pour assurer la purification par recristallisation, et

- la figure 3 représente schématiquement le réacteur utilisé pour la purification par distillation sous vide de HgI_2 .
35

Cet exemple se rapporte à l'obtention d'iodure mercurique alpha de haute pureté par mise en oeuvre de la première étape de synthèse en solution de l'iodure mercurique, et des trois étapes de purification constituées respectivement par la purification électrolytique de la solution d'iodure mercurique alpha dans un sulfoxyde, la recristallisation de $\alpha\text{-HgI}_2$ à partir d'une solution de HgI_2 dans un sulfoxyde organique, et la distillation sous vide.

10 a) synthèse de $\alpha\text{-HgI}_2$

On réalise la synthèse de $\alpha\text{-HgI}_2$ dans un réacteur en quartz de 3 l muni d'un agitateur axial et d'un entonnoir de dégouttement qui traverse l'obturateur du réacteur. Le réacteur est pourvu d'une double paroi, ce qui permet d'assurer son refroidissement par de l'eau.

On introduit dans le réacteur 26,5 mol de (DMSO) pour la spectrophotométrie (produit Aldrich) dilué avec 6,5 mol de méthanol (MeOH) électronique, ce qui correspond à un rapport molaire $[\text{DMSO}]/[\text{DMSO}] + [\text{MeOH}]$ de 0,8. On dissout 8 atomes-grammes d'iode de pureté m5N5 dans la solution, puis on ajoute progressivement et sous agitation 4 atomes-grammes de mercure de pureté m7N. Au fond du réacteur, le mercure réagit avec l'iode pour donner naissance à HgI_2 qui se dissout dans la solution. La réaction s'arrête lorsque l'un des deux éléments est épuisé. On ajoute alors un léger excès de mercure et on observe la fin de la réaction par virage de la couleur de la solution du brun au jaune paille. On ajoute alors à nouveau 8 atomes-grammes d'iode puis 4 atomes-grammes de mercure et en fin de réaction on ajoute encore 8 atomes-grammes d'iode et 4 atomes-grammes de mercure. Au bout de 24 heures, on obtient ainsi une solution contenant 12 mol de HgI_2 .

Pour contrôler la stoechiométrie du HgI_2 ainsi obtenu, on ajoute en fin d'opération un léger excès d'iode (0,5 à 1 g), puis on filtre la solution sur un filtre à plaque filtrante en quartz ayant une porosité de 4 pour éliminer les traces d'impuretés blanches d'aspect graisseux qui flottent en surface (produits organiques).

On peut récupérer l' $\alpha\text{-HgI}_2$ solide à partir de cette solution en le précipitant par addition de 250 ml d'eau ultrapure. Le précipité sédimente aisément ; on le lave six fois avec 250 ml d'eau ultrapure, on l'égoutte sur un entonnoir à plaque filtrante en quartz et on le sèche à l'étuve à 80°C sous un vide de 1350 Pa pendant 48 heures. Dans le tableau joint (colonne 1), on a indiqué les teneurs en impuretés de l'iodure mercurique alpha ainsi préparé.

b) Purification par électrolyse.

Pour cette étape de purification, on redissout les cristaux d' $\alpha\text{-HgI}_2$ dans une solution de DMSO et de MeOH.

On peut aussi utiliser directement la solution saturée d'iodure mercurique obtenue à la fin de l'étape de synthèse.

La purification est réalisée dans l'appareillage représenté sur la figure 1 qui comporte un ballon 1 en quartz de 10 litres constituant l'espace anodique de l'électrolyseur et un tube de quartz 2 de 100 ml de volume constituant l'espace cathodique de l'électrolyseur. Le compartiment anodique est muni d'un agitateur en quartz 3 et le compartiment cathodique est muni d'une cathode 4 en graphite.

L'anode du compartiment anodique est constituée par un excès de mercure 5 disposé au fond du ballon 1 et relié par un fil de tungstène 6 à un générateur de courant électrique continu. L'espace ca-

thodique communique avec l'espace anodique par l'intermédiaire d'une plaque de quartz fritté 7 formant membrane. On introduit dans l'espace anodique la solution d'iodure mercurique à purifier et on applique entre les électrodes une tension de 200 V, tout en refroidissant la solution par de l'eau froide circulant dans un serpentin en quartz 8 qui traverse le ballon, afin de limiter la température à 20°C ; le courant varie de 20 à 100 mA.

Dans ces conditions, le courant électrique est porté par les anions d'iodomercurate $[\text{HgI}_3]^-$, par les cations d'impuretés, et dans une certaine mesure par des cations $[\text{HgI}]^+$. Tous ces ions proviennent, soit de la complexation des iodures d'impuretés par l'iodure mercurique selon une réaction générale du type de la suivante pour l'iodure de sodium, par exemple :



soit d'une certaine autocomplexation de l'iodure mercurique même selon la réaction :



A l'anode, les anions d'iodomercurate se déchargent et délivrent de l'iode. Pour éviter la concentration de l'iode, on a mis au fond du ballon un excès de mercure 5 de haute pureté 7N, qui réagit avec l'iode en reformant l'iodure mercurique. Dans ce cas, pour éviter la sursaturation, on dilue la solution de temps en temps.

A la cathode, les cations d'impuretés se concentrent dans l'espace cathodique 2 : par exemple Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Ag^+ , etc... Les cations $[\text{HgI}]^+$ se déchargent en déposant une boue d'iodure mercurieux insoluble 9. Certains cations d'impureté se déposent en même temps que la boue d'iodure mercurieux ou s'adsorbent dans cette boue. La conductivité de l'espace cathodique augmente d'un or-

dre ou même de deux ordres de grandeur par la concentration des impuretés ionisées. On vidange alors l'espace 2 sous tension et on continue l'électrolyse. La conductivité de l'espace anodique diminue progressivement par suite de la purification et reste stationnaire à $110 \mu\text{Scm}^{-1}$ à 20°C , valeur approximative puisqu'elle est tributaire non seulement de l'auto-ionisation de l'iodure mercurique-même, mais aussi de la présence d'un certain taux d'autres sels de mercure ionisés accompagnant l'iodure mercurique à titre d'impuretés, par exemple d'autres halogénures, nitrate, sulfate, cyanure, etc...

On continue la purification jusqu'au moment où la conductivité de l'espace cathodique n'augmente plus ou très lentement. La solution est alors purifiée des cations d'impuretés, la pureté atteint m6-7N. Une purification supplémentaire est effectuée pour éliminer aussi les anions d'impuretés en procédant de la même façon, mais en inversant la polarité.

Pour obtenir un bon degré de purification, on réalise ainsi 24 cycles de purification pour éliminer les cations et 6 cycles de purification pour éliminer les anions. Dans un autre exemple, on réalise 8 cycles de purification pour éliminer les cations et 2 cycles de purification pour éliminer les anions. On précise que l'on entend par cycle de purification le cycle qui correspond à une électrolyse suivie d'une vidange du compartiment 2, que ce soit dans le cas d'élimination des cations ou dans le cas d'élimination des anions. Dans ces exemples chaque cycle dure environ 7 jours et on récupère à la fin de chaque cycle 65 ml de solution impure par vidange du compartiment 2.

Après ces différents cycles de purification électrolytique, on précipite l'iodure mercurique dis-

sous dans la solution au moyen d'eau ultrapure comme précédemment.

Les teneurs en impuretés du α -HgI₂ ainsi obtenu sont données dans le tableau joint (colonnes 2 et 3).

c) Etape de recristallisation de HgI₂.

Pour réaliser cette étape, on utilise le réacteur représenté sur la figure 2 qui comprend un récipient en quartz 10 muni d'une double paroi conçue de façon à pouvoir porter les zones 10_a et 10_b du réacteur à des températures différentes par circulation d'eau. Le réacteur est muni à sa partie supérieure d'un condenseur à reflux 11. On introduit dans le réacteur 10 mol de l' α -HgI₂ obtenu en a) et 40 mol (1740 ml) d'une solution de DMSO et MeOH ayant un rapport molaire $[DMSO]/[DMSO]+[MeOH]$ de 0,1. On maintient la partie inférieure 10_a du réacteur à une température de 65°C par circulation d'eau chaude et l'on obtient ainsi dans la zone 10_a une dissolution des cristaux de HgI₂. On maintient la partie supérieure 10_b du réacteur à 15°C par circulation d'eau froide.

Ainsi le α -HgI₂ recristallise en croûte compacte sur les parois de la zone 10_b du réacteur au bout de 5 jours. Le rendement d'un cycle de recristallisation est approximativement de 95%. Lorsque cette recristallisation est terminée, on retire la solution qui reste dans la zone 10_a et on récupère l'iodure mercurique recristallisé sur les parois latérales de la zone 10_b, puis on remet ces cristaux à la partie inférieure du réacteur. On introduit alors une nouvelle solution de DMSO et de MeOH et on effectue un nouveau cycle de recristallisation. Dans cet exemple, on a effectué 4 cycles de recristallisation. La teneur en impuretés de α -HgI₂ ainsi purifié est indiquée dans la colonne 4 du tableau joint.

Après le dernier cycle de recristallisation, les cristaux de $\alpha\text{-HgI}_2$ récupérés sur les parois latérales de la zone 10_b du réacteur sont séchés à l'étuve à 80°C, sous un vide de 1350 Pa avant d'être
5 soumis à la dernière étape de purification par distillation sous vide.

d) Etape de distillation sous vide.

Pour réaliser cette étape, on utilise le dispositif représenté sur la figure 3 qui est constitué par un réacteur 12 en quartz de 3 l comprenant 3
10 zones successives 12a, 12b et 12c. La zone 12a située à la partie inférieure du réacteur peut être portée à une température de 255°C par chauffage électrique. La zone 12b est maintenue à une température de 300°C par
15 un autre chauffage électrique et la troisième zone 12c est refroidie à l'air par convection naturelle. On peut faire le vide dans le réacteur par l'intermédiaire d'une pompe à vide reliée à la partie supérieure 13.

20 On introduit au fond du réacteur dans la zone 12a, 5 kg d' $\alpha\text{-HgI}_2$ et on fait un vide de 10^{-4} Pa sous pompage continu. On fait fondre les cristaux et on distille à 255°C. La vapeur de HgI_2 se condense sur les parois de la zone supérieure 12c où se forment des
25 cristaux d' $\alpha\text{-HgI}_2$. La distillation dure approximativement 4 heures. Dès que cette distillation est terminée, on détache la couche de cristaux recristallisés sur les parois de la zone 12c et on les replace au fond du réacteur pour réaliser un deuxième cycle de distil-
30 lation, après avoir éliminé le résidu du premier cycle de distillation restant sur le fond du réacteur et sur les parois de la zone intermédiaire 12b. Le rendement de chaque cycle de distillation est approximativement de 99% et on effectue environ 12 cycles de purification
35 tion par distillation.

Dans le tableau joint, on a indiqué les teneurs en impuretés de $\alpha\text{-HgI}_2$ obtenu après 12 cycles de purification par distillation.

5 La liste des éléments considérés représente toutes les impuretés contenues dans $\alpha\text{-HgI}_2$ à l'exception de C, O, N et H qui ne peuvent pas être quantifiés par le type d'analyse utilisé (voir tableau).

10 Au vu des résultats donnés dans ce tableau, on constate que chaque étape du procédé est très efficace pour diminuer la teneur en impuretés de l'iodure mercurique alpha.

Ainsi, le contenu total en impuretés de l'iodure mercurique alpha obtenu par synthèse en solution étant de 376 ppm, on abaisse celui-ci :

- 15 a) à 83 ppm après dix cycles de purification par électrolyse, à 19 ppm après trente cycles de purification par électrolyse,
b) à 53 ppm après quatre cycles de purification par recristallisation, et
20 c) à 9 ppm après douze cycles de distillation.

Parmi les impuretés non quantifiables par la spectrométrie de masse de loin le plus abondant c'est le C. Dans les cristaux d' $\alpha\text{-HgI}_2$ de synthèse le contenu de C se situe à environ 500 ppm. Après quatre cycles de recristallisation il descend à environ 200 ppm
25 et après douze cycles de distillation il en reste quelques ppm.

Dans le cas où l'on réalise successivement les différentes étapes du procédé, on peut obtenir
30 après dix cycles d'électrolyse, quatre cycles de recristallisation et douze cycles de distillation sous vide, une teneur en impureté du $\alpha\text{-HgI}_2$ qui soit inférieure à 1 ppm.

35 Le procédé de purification selon l'invention parvient à éliminer toutes les impuretés du

α - HgI_2 justement par la combinaison des trois étapes de purification décrites plus haut. Ainsi, les impuretés organiques ne s'éliminent pas par électrolyse mais elles s'éliminent par recristallisation et par distillation ; le Cu, Ag, Br, Cd ne s'éliminent pas d'une manière efficace par recristallisation mais s'éliminent par électrolyse et par distillation ; l'Al, Si, Cr^{III} , As, V et Zr ne s'éliminent pas efficacement par distillation mais s'éliminent par électrolyse et par recristallisation.

Les cristaux de α - HgI_2 purifiés obtenus par le procédé de l'invention sont conservés dans des flacons en quartz en polyéthylène ou en téflon, sous atmosphère de gaz noble.

Ces cristaux peuvent être utilisés comme source de matière première de pureté et de stoechiométrie satisfaisantes pour obtenir des monocristaux d'iodure mercurique alpha par croissance en solution ou en phase vapeur, répondant aux exigences de qualité imposées par la détection nucléaire.

TABLEAU

	Impuretés*	Après a)	Après a)+b) 1	Après a)+b) 2	Après a)+c)	Après a)+d)
5	Li	0,4	0,1	-	-	-
	D	1	0,3	0,1	0,05	0,03
	F	1	1	-	0,5	-
	Na	20	5	0,2	0,5	0,25
	Mg	8	2	0,3	2	0,25
	Al	7	3,5	0,4	5	2,65
10	Si	30	14	< 1	3	0,90
	P	3	0,5	< 0,1	1	0,05
	S	20	4	-	< 2	1,05
	Cl	124	4	0,1	3	0,10
	K	37	9	0,6	20	0,85
	Ca	30	11	0,5	3	0,75
	Ti	10	1	< 0,3	1	< 0,20
15	V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	< 0,05
	Cr	26	4	3	1	0,25
	Mn	0,5	0,5	0,5	0,1	0,05
	Fe	25	8	7	6	0,60
	Ni	13	10	3	0,3	0,40
	Co	0,4	0,5	-	0,2	-
	Cu	2	2	1	1	< 0,15
20	Zn	11	2	0,5	< 0,1	-
	As	0,4	-	-	< 0,1	-
	Br	0,3	-	-	0,1	-
	Zr	2	-	-	0,7	-
	Ag	1	0,2	-	0,7	-
	Cd	< 2,5	-	-	< 2	-
	Sn	< 0,5	-	-	-	-
	Ba	-	-	-	-	-
25	Total	376	83	19	53	9

1 : 8 cycles de purification des cations et 2 cycles de purification des anions.

30 2 : 24 cycles de purification des cations et 6 cycles de purification des anions.

* Les résultats sont exprimés en partie par millions de masse (ppm) et ont été obtenus par spectrométrie de masse.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'iodure mercurique alpha de haute pureté, caractérisé en ce qu'il
5 consiste :
- a) à synthétiser de l'iodure mercurique alpha, et
b) à soumettre l'iodure mercurique alpha ainsi obtenu à
un traitement de purification comprenant au moins
une étape de distillation sous vide à une température
10 d'au moins 255°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réalise la distillation sous vide dans un réacteur comportant trois zones successives maintenues à des températures différentes, une
15 première zone maintenue à une température de 255°C, dans laquelle on introduit l'iodure mercurique alpha à purifier, une deuxième zone maintenue à une température de 255 à 300°C et une troisième zone maintenue à une température inférieure à celles des deux autres
20 zones pour réaliser la condensation de l'iodure mercurique alpha évaporé, ladite troisième zone étant refroidie par de l'air et le réacteur étant maintenu sous vide au moyen d'une pompe à vide.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on réalise la synthèse de l'iodure mercurique alpha par réaction de mercure avec de l'iode, dans une solution d'un sulfoxyde organique contenant du méthanol.
25
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution de sulfoxyde organique et de méthanol contient un excès d'iode.
30
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le rapport molaire [sulfoxyde]/[sulfoxyde] + [méthanol] est de
35 0,6 à 0,8.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le sulfoxyde organique est le diméthyl sulfoxyde.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le traitement de purification comprend une première étape de purification électrolytique de l'iodure mercurique alpha en solution dans un sulfoxyde organique et une deuxième étape de distillation sous vide.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le traitement de purification de l'iodure mercurique alpha comprend une première étape de recristallisation de l'iodure mercurique alpha à partir d'une solution d'iodure mercurique dans un sulfoxyde organique et une deuxième
15 étape de distillation sous vide.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le traitement de purification de l'iodure mercurique alpha comprend
20 une première étape de purification électrolytique de l'iodure mercurique en solution dans un sulfoxyde organique, une deuxième étape de recristallisation de l'iodure mercurique alpha ainsi purifié à partir d'une solution de cet iodure mercurique dans un sulfoxyde
25 organique, et une troisième étape de distillation sous vide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 9, caractérisé en ce que la solution d'iodure mercurique alpha utilisée pour la première
30 étape de purification par électrolyse contient du méthanol.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, dans la solution d'iodure mercurique utilisée pour la purification par électrolyse,
35 le rapport molaire $\frac{[\text{sulfoxyde}]}{[\text{sulfoxyde}] + [\text{méthanol}]}$ est de 0,6 à 0,9.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la solution d'iodure mercurique alpha utilisée pour l'étape de recristallisation contient du méthanol.

5 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que, dans la solution d'iodure mercurique utilisée pour l'étape de recristallisation, le rapport molaire [sulfoxyde]/[sulfoxyde] + [méthanol] est de 0,1 à 0,2.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendication 8, 9, 12 et 13, caractérisé en ce que la solution d'iodure mercurique alpha utilisée pour la recristallisation contient un excès d'iode.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendication 8, 9, 12 à 14, caractérisé en ce que l'on réalise la recristallisation dans un réacteur comportant deux zones maintenues à des températures différentes, dont une première zone de dissolution chauffée à une température de 60 à 65°C et une seconde zone de
20 cristallisation maintenue à une température inférieure à 20°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, caractérisé en ce que le sulfoxyde organique est le diméthylsulfoxyde.

25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7, 9, 10, 11 et 16, caractérisé en ce que la purification électrolytique s'effectue au moyen d'une anode en mercure et d'une cathode en graphite.

1/2

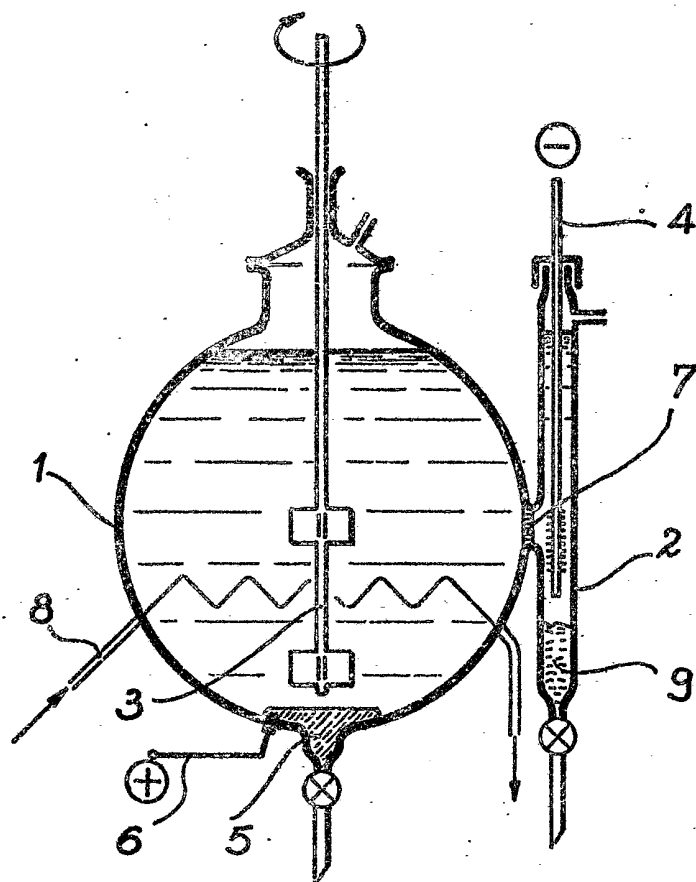


FIG. 1

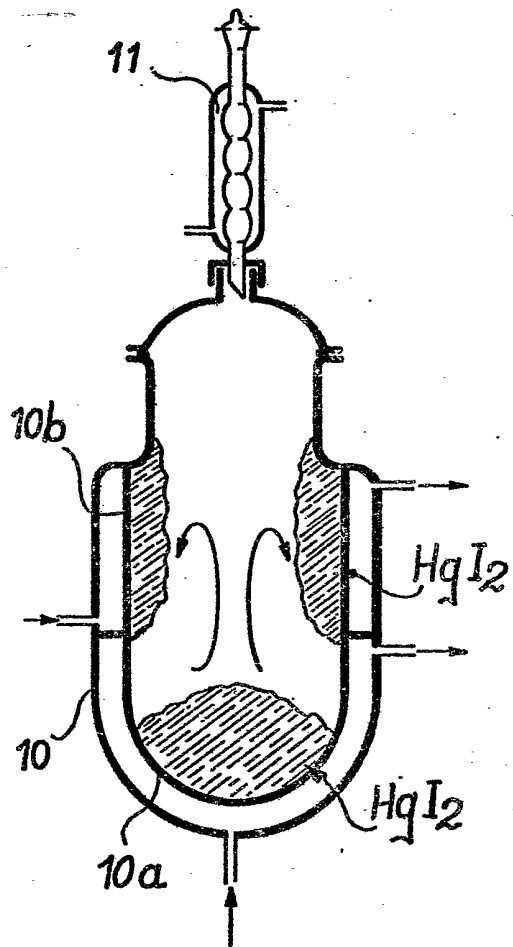


FIG. 2

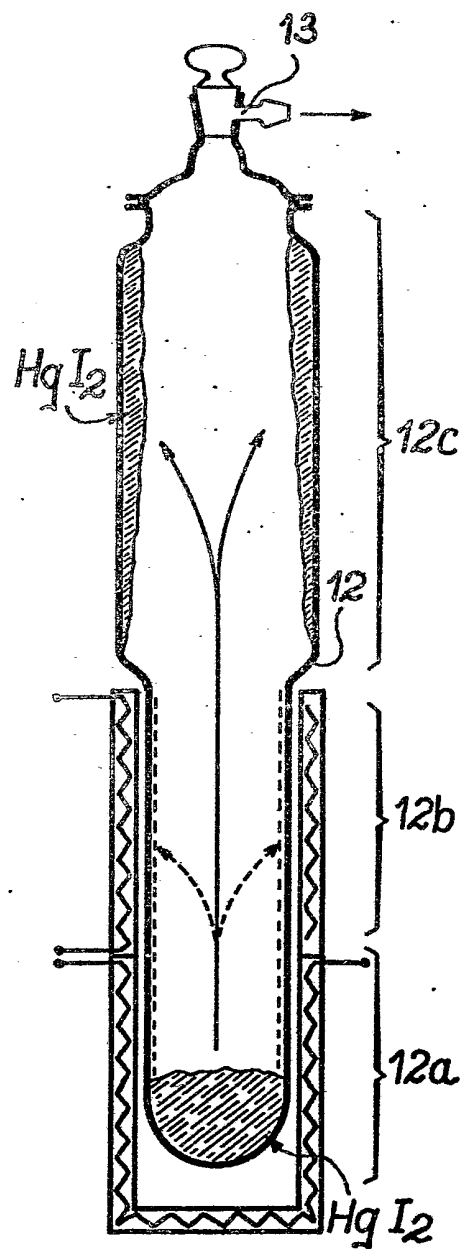


FIG. 3