



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40099

12m, 17/04
Kl. 12n, 1

Instytut Łączności*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania germanu z pyłów generatorowych

Patent trwa od dnia 3 października 1956 r.

Wiadomo, że niektóre pyły generatorowe wykazują minimalną zawartość germanu i że, ze względu na brak bogatszych źródeł tego pierwiastka, stosuje się je jako surowiec do otrzymywania go.

German zawarty w pyłach wydzielano dotychczas drogą żmudnej przeróbki, polegającej na stapianiu pyłów ze środkami alkalicznymi i następnym stopniowym uzyskiwaniu koncentratów coraz bogatszych w german.

Znana jest również metoda wydzielania germanu w postaci czterochloru polegająca na ogrzewaniu mieszanin zawierających german ze stężonym kwasem solnym i oddestylowywaniu lotnego czterochloru germanu. Metodę tę próbowano zastosować do wspomnianych wyżej pyłów, jednakże bez powodzenia.

Stwierdzono, że niepowodzenia w stosowaniu metody destylacji z kwasem solnym do wydzielania germanu z pyłów generatorowych wynikają stąd, że german zawarty jest w pyłach w postaci różnych związków, z których jedne, takie jak tlenek, reagują z kwasem solnym bardzo łatwo i tworzący się czterochlorek germanu, uchodzi natychmiast i trudny jest do uchwycenia, a drugie, takie jak krzemiany germanu, ulegają trudno lub nie ulegają wcale rozkładowi w warunkach obniżającej się koncentracji kwasu solnego, powodowanej destylacją.

Wynalazek usuwa te trudności i umożliwia wydzielenie z pyłów generatorowych w postaci czterochloru bezpośrednio całej ilości zawartego w nich germanu. Sposób według wynalazku opiera się na spostrzeżeniu, że nawet związki germanu tak opornie poddające się działaniu kwasu solnego jak krzemiany, można rozłożyć, o ile stężenie kwasu solnego utrzymuje się na odpowiedniej wysokości. Przy dotychczasowych próbach wydzielania germanu w postaci

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. mgr Andrzej Czaplicki, inż. mgr Krzysztof Grodzicki i dr inż. Barbara Krukowska-Fulde.

czterochlorku poddawane materiał zawierający german destylacji ze stężonym kwasem solnym, przy czym stężenie kwasu szybko spadało do stężenia azeotropu, przy którym to stężeniu rozkład krzemianów germanu już nie zachodzi.

Sposobem według wynalazku przez podgrzaną zawieszinę pyłu generatorowego w stężonym kwasie solnym przepuszcza się gazowy chlorowódor. W ten sposób stężenie kwasu solnego zostaje stale utrzymywane na możliwie najwyższym poziomie i dzięki temu, wszystkie związki germanu, łącznie z krzemianami, ulegają rozkładowi z wytwarzaniem czterochloru germanu.

Strumień chlorowodoru unoszący wytworzony czterochlorek germanu przepuszcza się najpierw przez chłodnicę zwrotną, w celu zatrzymywania kwasu solnego, a następnie ze strumienia tego wydziela czterochlorek germanu. Próby wykroplenia czterochloru w zwykłej chłodnicy destylacyjnej nie dawały żadnych wyników, stężenie bowiem jego w strumieniu chlorowodoru jest tak niewielkie, że nie udało się w tych warunkach uchwycić tych minimalnych ilości. Temu też należy przypisać niepowodzenia dotychczasowych prób wydzielania germanu z pyłów generatorowych w postaci czterochloru. Metoda, która dawała dobre wyniki przy użyciu koncentratów o stosunkowo dużej zawartości germanu, zawodziła w przypadku pyłów generatorowych, zawierających go w minimalnych ilościach.

W sposobie według wynalazku, w celu uchwycenia tych niewielkich ilości czterochloru germanu unoszonego strumieniem chlorowodoru, zastosowano dwie metody. Według pierwszej z nich strumień chlorowodoru absorbuje się w zimnej wodzie. Czterochlorek germanu zostaje w wodzie zatrzymany i można z niej następnie

wytrącić german w postaci siarczku. Według drugiej metody usuwa się ze strumienia chlorowodoru wszystkie gazy skraplające się w temperaturach wyższych od -80°C , po czym oziębia się do temperatury -80°C , otrzymując wprost czysty czterochlorek germanu w postaci stałej.

Sposób według wynalazku okazał się w praktyce nadzwyczaj korzystny. Można dzięki niemu bardzo prosto wydzielać wprost z pyłów generatorowych cały zawarty w nich german i uniknąć żmudnego i kosztownego stapiania pyłów z alkaliami, co przy bardzo niewielkiej zawartości germanu w pyłach wymagało zużywania dużych ilości alkaliów. Sposobem według wynalazku otrzymuje się też german w postaci stosunkowo bardzo czystej, wolnej od towarzyszących mu innych metali.

Ulatnianiu się wraz z czterochlorkiem germanu lotnych związków trójwartościowego arsenu zapobiega się przez ich utlenienie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania germanu z pyłów generatorowych przez wydzielanie go w postaci czterochloru, znamienny tym, że przez podgrzaną zawieszinę pyłu w stężonym kwasie solnym przepuszcza się gazowy chlorowódor i chlorowódor ten, unoszący czterochlorek germanu, po przepuszczeniu przez chłodnicę zwrotną w celu zatrzymania kwasu solnego, bądź absorbuje w zimnej wodzie, z której następnie german wytrąca się w postaci siarczku, bądź, po usunięciu wszystkich gazów skraplających się w temperaturach wyższych od -80°C , oziębia do temperatury -80°C , otrzymując wprost czysty czterochlorek germanu w postaci stałej.

Instytut Łączności