

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENIOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54 237

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.IX.1965 (P 110 821)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.II.1968

Kl. 40 a, 41/00

MKP C 22 b

CZYTELNIA

UKD 669.783

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: dr Rozalia Zabłotna, prof. dr Karol Akerman,
doc. dr Andrzej Szuchnik

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania germanu z surowców zawierających german

1

Dotychczasowe sposoby odzysku i otrzymywania czystego germanu z koncentratów i innych surowców polegają na przeprowadzeniu go w techniczny czterochlorek germanu, który po uprzednim bardzo uciążliwym oczyszczaniu i rektyfikacji hydrolizuje się do dwutlenku germanu, a ten redukuje wodorem do metalicznego germanu.

Stwierdzono, że można uprościć ten znany sposób przez przeprowadzenie technicznej mieszaniny gazów i par zawierających czterochlorek germanu w czterojodek germanu, który z kolei można bezpośrednio, z pominięciem hydrolizy do GeO_2 i następnej redukcji tlenu przeprowadzić w czysty metaliczny german lub w monokryształ.

Według wynalazku mieszaniny par zawierających czterochlorek germanu otrzymane jakąkolwiek metodą przepuszcza się przez płuczki zawierające stężony kwas jodowodorowy o ciężarze właściwym $\geq 1,4$.

W miarę przepuszczania par w płuczkach wytrąca się prawie ilościowo krystaliczny czterojodek germanu. Osad odsąca się i przemywa na sączku niewielką ilością czystego kwasu jodowodorowego, a następnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej. W celu otrzymania czterojodku germanu w postaci cz.d.a. przekształca się go z rozpuszczalników organicznych np. z czterochloru węgla. Czterojodek ten po przekształceniu z rozpuszczalników organicznych może być

2

użyty do otrzymywania germanu o półprzewodnikowej czystości przez bezpośrednią redukcję wodorem lub do otrzymania monokryształów przez rozkład termiczny GeJ_4 .

5 Czterochlorek germanu może pochodzić z jakiegokolwiek źródła, np. z odpadów poreakcyjnych zawierających german, z regeneracji odpadów germanowych przemysłu półprzewodnikowego, z eluacji germanu zaabsorbowanego na sorbentach itp.
10 Sposób według wynalazku poważnie skraca i upraszcza proces technologiczny otrzymania metalicznego germanu dzięki eliminacji dwóch etapów, a mianowicie: odpada uciążliwe oczyszczanie czterochloru germanu oraz eliminuje się proces hydrolizy czterochloru do dwutlenku germanu, gdyż czterojodek germanu poddaje się bezpośredniej redukcji lub termicznemu rozkładowi w celu otrzymania metalicznego germanu lub monokryształów.

20 Przykład: 20 g odpadów zawierających german dodaje się do kolby zawierającej 200 ml 10%-go NaOH i 100 ml 30%-wej wody utlenionej. Zawartość kolby miesza się przez kilka godzin, a następnie przesącza i zobojętnia kwasem siarkowym. Zobojętniony roztwór przenosi się do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę Liebiga, wkraplacz oraz kapilarę próżniową, przez którą przeciąga się strumień powietrza. Koniec chłodnicy łączy się szczelnie z płuczką zawierającą stężony kwas jodowodorowy (50%-owy), tak, aby

3

wylot chłodnicy sięgał prawie do dna płuczki. Pierwszą płuczkę łączy się z drugą zawierającą również taki sam kwas jodowodorowy, a tę z kolei z trzecią, wypełnioną wodą. Wylot trzeciej płuczki podłącza się do pompy wodnej zapewniającej ciąg par czterochloru germanu do płuczek dzięki wytwarzaniu w układzie minimalnego podciśnienia. Kolbę z roztworem ogrzewa się do temperatury około 70°C i przez wkraplacz wlewa do niej porcjami stężony kwas solny tak długo, aby roztwór stał się 5 n w przeliczeniu na zawartość chlorowodoru. Wówczas zaczyna destylować czterochlorek germanu, który w płuczkach ilościowo wytrąca się w postaci czterojodku. Osad odśadcza się, przemywa 20 ml czystego stężonego kwasu jodowodorowego, a następnie suszy w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się w ten sposób 53 g czystego czterojodku germanu, co stanowi 95% wydajności odzysku germanu.

5

10

15

20

4

Ten czterojodek można w znany sposób poddać bezpośredniej redukcji wodorem dla otrzymania metalicznego germanu lub termicznemu rozkładowi w celu otrzymania monokryształów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania germanu z surowców zawierających german **znamienny tym**, że german zawarty w surowcach przeprowadza się w znany sposób w czterochlorek germanu, który w postaci pary wprowadza się bezpośrednio do czystego, stężonego kwasu jodowodorowego, a wytrącony czterojodek germanu przeprowadza się znany sposób, albo przez bezpośrednią redukcję albo w wyniku termicznego rozkładu, w metaliczny german lub monokryształy.