

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49 693

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 07.VII.1964 (P 105 125)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.VI.1965

Kl. 40 c, 1/24

MKP C 22 d

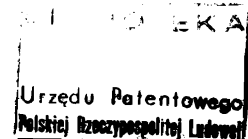
UKD 669.2/.8.
087.12

1/24

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Kornel Wesołowski, dr inż. Michał Ryczek, mgr inż. Krzysztof Grodzicki

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska Katedra Metaloznawstwa, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania metalicznego germanu z koncentratów huminowych



1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metalicznego germanu ze skoksowanych koncentratów germano-huminowych stanowiących katodę, na której wydziela się germanowódór w procesie jednorazowej elektrolizy, który następnie przerabia się w znany sposób na metaliczny german.

Koncentraty germano-huminowe poddaje się skoksowaniu (spiekaniu) powyżej temperatury 600°C w zamkniętym piecu, komorze lub retorcje, przy czym prawie całą ilość germanu redukuje się do postaci germanu metalicznego pozostającego w koksie. W spieczonym koncentracie german tworzy stop (Ge—Fe, Ge—Mg, Ge—Co lub kombinacje tych stopów w masie grafitowej sypkiego koksu lub półkoksu).

Tak przygotowany materiał będący koncentratem zredukowanego germanu w koksie przerabia się sposobem według niniejszego wynalazku.

Zamiast dwóch stosowanych do tej pory procesów elektrolizy, rozpuszczania anodowego germanu i wydzielania katodowego GeH_4 , według wynalazku, GeH_4 otrzymuje się wprost z masy koksowej, stanowiącej przewodnik używany sam jako katoda.

Bardzo rozproszone i mikronowe ziarenka metalicznego germanu w nie spieczonych koncentratkach reagują z wodorem (in statu nascendi) tworząc wodorki $(\text{GeH}_2)_x$, a następnie przy dalszym ich uwodornieniu wydziela się GeH_4 z uzyskiem powyżej 70%. Stosując skoksowany koncentrat za-

2

wierający rozproszone stopy Ge—Mg, Ge—Fe itp. następuje bezpośrednie i natychmiastowe wydzielenie GeH_4 , bez uprzedniego tworzenia polimeryzowanego $(\text{GeH}_2)_x$ tylko przez monowodorek GeH z uzyskiem powyżej 85% dochodzącym nawet do 95%.

W zamkniętej szafie katodowej elektrolizera z dzwonem, z zastosowaną przeponą lub bez niej, stosuje się nierozpuszczalną anodę z prasowanego węgla, czystego żelaza lub innego odpornego metalu. Katodą zaś jest zbiornik, w którym umieszcza się skoksowany koncentrat sproszkowany, względnie w postaci brykietów z dodatkiem lepiszcza ewentualnie z dodatkiem materiału o dużej przewodności elektrycznej (proszek miedzi, grafitu itp.).

Ponieważ powierzchnia wewnętrzna katody (w stanie sypkim lub prasowanym) jest niestała, przeto nie można ustalić dokładnie warunków prądowych. Gęstość prądu ustala się każdorazowo eksperymentalnie w zależności od wydzielenia germanowodoru. Jako elektrolit mogą być stosowane stężone lub rozcieńczone kwasy mineralne (np. H_2SO_4) lub stężone albo rozcieńczone roztwory wodorotlenków (np. NaOH, KOH).

Selektywne oddzielanie germanu od arsenu następuje już przy związaniu germanu przez pochłanianie, ponieważ stosunek Ge : As = 10 : 0,1 w koncentracie jest bardzo korzystny.

Oczyszczanie wydzielanego na katodzie germanowodoru przeprowadza się dalej według znanych

sposobów, otrzymując german metaliczny nadający się do celów elektronicznych.

German nie wydzielony na katodzie jako GeH_4 rozpuszcza się częściowo w elektrolicie dając się z niego usunąć po wzbogaceniu, natomiast część germanu pozostaje w materiale katodowym, z którego po spopieleniu (spalanie części węglowo-koksowej) można otrzymać koncentrat o zawartości ok. 0,5—0,8% Ge, który przerabia się dalej znanymi sposobami.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania metalicznego germanu z koncentratów germano-huminowych, **znamienny**

tym, że koncentraty te poddaje się skoksowaniu w temperaturze powyżej 600°C w zamkniętym, z zewnątrz ogrzewanym reaktorze (komora, retorta, piec itp.), po czym otrzymany koks w stanie sypkim lub zbrykietowanym, bez dodatku lub z dodatkiem lepiszcza względnie materiału o dużej przewodności elektrycznej (jak np. proszku Cu, grafitu i in.) stosuje się jako katodę w elektrolicie kwasu mineralnego lub wodorotlenków alkalicznych, ustalając każdorazowo potrzebną gęstość prądu, zależnie od powierzchni wewnętrznej koksu i ilości wydzielającego się na katodzie germanowodoru, który następnie przerabia się na metaliczny german według znanych sposobów.