



PATENTNI SPIS BR. 9590

Adamoli Carlo, inženjer, Milano, Italija.

Postupak za dobijanje beriliumovih jedinjenja iz ruda, koje sadrže berilijuma.

Prijava od 27 oktobra 1931.

Važi od 1 februara 1932.

Traženo pravo prvenstva od 16 januara 1931 (Nemačka).

Berilium i njegova tehnički veoma važno jedinjenje beriliumov oksid, bivaju danas tehnički dobiveni skoro isključivo iz berila. Ovo se dešava ne, možda, stoga, što se upravo ovaj mineral nalazi u prirodi u izobilju i što se dobijanje tehnički važnih materija iz njega daje lako srovesti, nego samo zato, što on ima veliku sadržinu berila (preko 10% BeO) i stoga su troškovi oko ekstrahovanja mali uprkos većih troškova za sam mineral. Stoga postoji problem u industriji beriliuma, da se berilium i njegova jedinjenja dobiju iz takvih minerala, koji su siromašni ovim elementom. Takvi su minerali u prirodi veoma rasprostranjeni, ali se njihova prerada do danas usled nedostatka podesnih metoda za ovo još nije mogla tehnički sprovesti. Da pomenemo ovde samo radi primera minerale, koji sadrže beriliuma: pegmati, feldspat, liskun, liskunov škriljac, graniti, kaolini, ilovače, promelit, hambergit, trimerit, fenakit, melinofan, leukofan, helvin, danalit, eudidimit, euklas, gaolinit, hrizoberil, herderit, hidroherderit i mnogi drugi.

Danas jedino tehnički sprovedena prerada berila $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ koji, pored sadržine aluminijuma, koja je data obrascem, većinom još sadrži gvožđa, vrši se većinom ili pomoću alkalnih topitelja po postupku američanskog patenta 1.656,660 ili pomoću fluorida odn. siliklofluorida (uporedi na pr. K. Illig, M. Hosenfeld und H. Fischer, Wissenschaftliche Veröffentlichung Siemens-Konzern, sveska 8, str. 34, 1929). Takođe uglj i karbid su podesni za rastvaranje.

Pomoću dejstva kakvog alkalnog ili zemnoalkalnog halogenida obrazuje se isto tako beriliumovi halogenidi, koji se mogu lužiti (američanski patenti 1.392,045 i 1.392,046), koji sada na željeni način mogu dalje biti obrađivani.

Osim berila je takođe već pokušavano da se preraduje gadolinit. S. James i saradnici (Journ. Americ. Chem. Soc. sveska 38, str. 875, 1916) zagrevaju fino pulverizovani gadolinit u gvozdanim sudovima sa sumpornom kiselinom do odilaženja SO_3 -pare. Dobivena mešavina biva izlužena sa vodom i rastvor pomoću dodatka oksalne kiseline biva oslobođen od retkih zemlji (naročito takozvane jite-zemlje). Pomoću zagrevanja sa kalium-karbonatom, sa lužinom natrium hidroksida i amonijakom, bivaju taloženi berilium i gvožđe, talog biva rastvoren u sumpornoj kiselini, gvožđe oksidano i ponovo taloženo pomoću lužine natrium hidroksida, pri čemu berilium ostaje u rastvoru i najzad iz filtrata, slobodnog od gvožđa, biva dobiven kao karbonat. Leukofan biva u principu na sličan način učinjen rastvorljivim (na pr. O. Leonard, francuski patent 611.457).

Za razliku od ovih metoda Hopkins i saradnici postupaju gadolinit pomoću carske kiseline.

Svi ovi postupci u principu izlaze na to, da aluminijum i gvožđe izdvoje iz beriliuma. Za ovo postoji čitav niz metoda, kao Pollak-ova po kojoj gvožđe biva taloženo pomoću amon-sulfida, metoda Wyruboff-a, koja berilium taloži kao $2\text{BeC}_2\text{O}_4$.

$3K_2C_2O_4$, metoda po Parson-u i Barnes-u, koji isto tako rade sa amonijum sulfatom, isto kao i Debray. Slični su takode propisi Gibson-ovi i Scheffer-ovi, pri čemu poslednji u rastvoru sirćetne kiseline taloži gvožđe sumporvodoničkom. Od novijih metoda treba pomenuti postupak po nemačkom patentu 451.346, postupak Siemens-ov, koji gvožđe usled hidrolize talože kao hidroksid i berilium pomoću dodatka kreča, pretvaraju u beriliumov oksid a ovaj pomoću fluorovodonične kiseline pretvaraju u beriliumfluorid. Najzad se moraju spomenuti metode Vauquelin-a, Warren-a i Lebeau-a koje iz berilium rastvora sa kalijum hidroksidom izdvajaju silicijumovu kiselinu i iz filtrata kuvanjem sa kalijevom lužinom dobijaju beriliumov hidroksid, koji sadrži malo aluminium hidroksida, koji se ponovnim rastvaranjem u hlorovodoničnoj kiselini i parenjem sa amonijum karbonatom dalje prevesti u berilium karbonat.

Berilium karbonat veoma velike čistoće daje se sad po novom pronalasku dobiti i iz mineralija, koje su siromašne berilium oksidom, prema sledećem:

Ove rude, koje sadrže beriliuma bivaju po pronalasku pečene, pulverizovane i postupane sa mnogo vode pri običnoj temperaturi uz mešanje sa ugljendioksidom. Po desno mogu pri tome da se još dodadu u malim količinama slabe kiseline ili baze, usled čega proces može znatno da se skрати. Pri tome ovim postupanjem ugljendioksidom najveći deo postojećeg berilium oksida pored kalcijuma, magnezijuma, alkalijskih i malih udela silicijumove kiseline prelazi u rastvor. Sam rastvor po dovoljno dugom uticaju ugljendioksida biva, pomoću dekantiranja ili centrifugisanja, odvojen od zaostatka, koji je ostao nerastvoren. Samo rastvor, koji sadrži beriliumova jedinjenja, biva sad isparen pri čemu ostaje zaostatak najraznovidnijih karbonata, koji zatim biva postupan novim količinama natrium bikarbonata, čime biva postignut slobodan beriliumov karbonat u veoma velikoj čistoći. Prirodno je da ovaj ekstrakcioni proces ruda, koje sadrže beriliuma, sa ugljen dioksidom može više puta biti ponovljen. Takode može ugljen dioksid pod pritiskom biti doveden do dejstva i temperatura se može povećati do na 80 do 100°. Najzad je takode moguće, da se ugljendioksid dobije iz same prirodne rude. Kao sretstva za ubrzanje procesa dolaze sve takve materije u obzir, koje u vodenom rastvoru mogu da obrazuju hidroksilne ili vodonične jonove, dakle na pr. amonijak i sodu s jedne strane ili hlorovodoničnu kiselinu ili sumpornu kiselinu s druge strane.

Primer:

5 do 6 kg beriliumpegmatina iz Val-Mulsul-a kod Bozen-a bivaju zagrevani 10 časova na približno 850 do 900°. Posle toga ovaj prženi produkt biva mleven sa vodom, dok ne prođe kroz sito od približno 6000 rupa, po tome voda biva uklonjena pomoću bistrenja ili dekantiranja i mleveni pegmatit biva sušen na vazduhu. Suvoga praha se uzima 5 kg i stavlja se u porcelanski sud, koji sadrži drvenu mešalicu, koja izvodi najmanje 100 obrtaja u minuti. Kroz poklopac suda vodi cev u tečnost do skoro do visine krila. Pod uticajem ugljene kiseline lupanje, koje mora biti veoma ravnomerno, biva nastavljeno za više dana. Voda koja treba da se upotrebi mora biti veoma čista i treba da na približno 10 kg sopstvene težine sadrži 50 gr amonijum karbonata. Pošto je zasićavanje rastvora završeno, uz stalno mešanje, lagano i oprezno se dodaje hlorovodonična kiselina do potpunog neutralisanja rastvora. Po tome se pomoću centrifugiranja odvaja od zaostalog ostatka, rastvor se ispari, pomoću ponovljenog kiselog isparenja se odvaja od silicijumove kiseline, konačni filtrat silicijumove kiseline se neutrališe amonijakom i meša se sa preostalim natrium bikarbonatom. Pod češćim mešanjem ostavlja se rastvor približno 2 časa da se stiša i filtrira se. Po tome filtrat biva ponovo zakišljen hlorovodoničnom kiselinom i zagrevanjem biva izgonjen ugljen dioksid, posle čega se taloži berilium hidrat sa amonijakom, koji se sad filtrira, pere, suši i žari.

Sa više ekstrakovanja iz istog minerala može ovim putem praktično biti dobivena celokupna količina beriliuma, koja se u njemu sadrži. Prvo ekstrakovanje daje približno 1/5 berilium oksida, koji se sadrži u mineralu. Iskorišćenje je ovde u glavnom uslovljeno stepenom finoće mlevenog minerala.

U odnosu na poznate postupke po Vauquelin-u, Warren-u, Lebeau-u i drugima novi se postupak pre svega razlikuje time, što on izbegava topiteljsko rastvaranje pomoću kalijum hidroksida, odn. natrium karbonata ili kalcijum fluorida, pri čemu po novom postupku mineral, koji sadrži beriliuma, biva direktno u tečnom rastvoru, u veoma fino mlevenom stanju, postupan pomoću ugljen dioksida.

Patentni zahtev:

Postupak za dobijanje beriliumovih jedinjenja iz ruda, koje sadrže beriliuma, naznačen time, što se ove u veoma sitno izmlevenom stanju sa ugljen dioksidom u prisustvu ili odsustvu kiselih ili baznih kاتا-

lizatora pri običnoj temperaturi ili u toploti pod normalnim ili povećanim pritiskom postupa sa ugljen doksikom i dobiveni rastvor na po sebi poznat način biva dalje pre-

raden u beriliumova jedinjenja, pri čemu ovaj proces ekstrahovanja u prisustvu ugljen dioksida može višestruko biti ponovljen.
