

P. 1005

"A. 1580"

151865

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



17 FEB. 1941

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de HANS HEINRICH HUTTE G.m.b.H., entidad  
alemana, establecida en Langelsheim, Harz, Alemania,  
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR SUSTANCIAS  
DE PARTIDA QUE CONTIENEN FOSFATO DE LITIO".

-0-

para solubilizar minerales que contie-  
nen fosfato lítico, como la ambligonita, se suelen  
tratar las sustancias de partida con bisulfato sódico

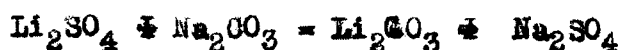
151865

17 FEB



5  
co en cantidad equivalente al litio, por incandescencia, con lo cual únicamente el litio se convierte en sulfato soluble en agua, que luego se separa de las impurezas insolubles en ella lixivian-  
do con agua el producto sometido a incandescencia. Pero este procedimiento tiene las siguientes desventajas:

10  
Para solubilizar una parte de litio en esbligonita se necesitan en números redondos 17,2 partes de bisulfato sódico, de las cuales después de la incandescencia se obtienen en números redondos 10,2 partes de sulfato sódico. Al precipitar  
15 luego con sosa el litio del extracto acuoso del producto de incandescencia según la reacción:



por cada parte de Li se produce siempre la misma  
20 cantidad, es decir, en números redondos otras 10,2 partes de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Por tanto, después de precipitar el litio, la solución restante contiene relativamente mucho  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Como además la precipitación con sosa no es cuantitativa, es preciso mantener  
25 lo más alta posible la concentración de litio y por tanto forzosamente la concentración de sal de Glauber de la solución, para que sea lo menor posible la parte relativa del litio no precipitado.

30 Por consiguiente, las lejías obtenidas por solubilización con bisulfato sódico, por ejemplo, con 18 g. de Li por litro, contienen aproxima-

151865 17 FEB



damente 182,5 g. de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en litro, por lo cual, al precipitar, por ejemplo, 15 g. de litio por litro con carbonato sódico, resultan aún otros 152 g.

35 aproximadamente de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Por consiguiente, la lejía madre en igual peso que el carbonato lítico precipitado contiene en total en números redondos 334,5 g. de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por litro, y a la temperatura de ebullición, a la cual es conveniente realizar la precipitación  
40 con sosa, se satura hasta 78% aproximadamente de sal de Glauber.

Ahora bien: se ha comprobado que de una solución de sal de Glauber así concentrada, el litio no se puede precipitar tan ampliamente como de las  
45 soluciones más diluidas de dicha sal, o sea que las soluciones de gran concentración de la misma, para una precipitación del litio igualmente amplia, necesitan un exceso de sosa considerablemente mayor que las soluciones más diluidas, lo cual es desfavorable  
50 a la economía del procedimiento.

Otro inconveniente de la elevada concentración de sal de Glauber en las lejías madres es que el carbonato lítico precipitado contiene demasiado sulfato sódico, que sólo con extremada dificultad  
55 se puede separar por lavado del carbonato lítico a pesar de su solubilidad relativamente buena. Para muchos fines, por ejemplo, para preparar carbonato lítico destinado a la farmacia, es necesario, por consiguiente, disolver otra vez en ácido el carbonato



151883

17 FEB 1941

60 to lítico precipitado de soluciones ricas en sulfato sódico, y precipitarlo nuevamente de dicha solución.

65 La gran concentración en sulfato sódico de las lejías madres de la precipitación del carbonato, reduce además el rendimiento en litio, porque de las lejías madres que contienen más o menos sal lítica, se tiene que obtener de nuevo el sulfato sódico por evaporación y cristalización por enfriamiento, y por tanto contiene sal lítica que se pierde o que sólo se puede recuperar por medio de engorrosas y caras operaciones de purificación.

70 Con arreglo al invento se evitan en gran manera los inconvenientes mencionados porque la solubilización de las sustancias de partida que contienen litio junto a fosfatos, se hace con ácido sulfúrico, en vez de bisulfato sódico, en cantidad equivalente al litio existente y a los demás álcalis y álcalis térreos, o sólo poco menor, y a temperaturas a las cuales el ácido fosfórico que queda libre convierte los sulfatos de aluminio y hierro formados en fosfatos u óxidos insolubles en agua con separación de trióxido sulfúrico, pero a las cuales el sulfato lítico formado sigue sin descomponerse y por consiguiente permanece soluble en agua.

85 Ya es conocido el procedimiento de solubilizar la amblygonita con ácido sulfúrico. Pero hasta ahora éste sólo se empleaba en cantidad tan grande que el mineral se disolvía completamente con

15 1863



1947

90

excepción del ácido silícico y otros componentes insolubles en ácidos, calentando a lo sumo hasta el punto de ebullición del ácido sulfúrico. Este procedimiento tiene el inconveniente de que las lejías obtenidas contienen muchas impurezas, cuya indispensable separación antes de precipitar el litio exige el empleo de muchos agentes químicos y además determina notables pérdidas en litio, porque especialmente el hidróxido aluminico, que precipita en forma de gel mucilaginoso, contiene muchas lejía madre y retiene pertinazmente la sal lítica.

95

100

rente a esto, el invento consigue, por medio de elevadas temperaturas de solubilización, hacer pasar a forma soluble, además del litio, únicamente las pequeñas cantidades de otras combinaciones alcalinas contenidas en el material de partida, al paso que de los demás componentes, en especial del perturbador aluminio, sólo se ponen en forma soluble cantidades fáciles de separar y muy poco importantes.

105

110

El procedimiento puede realizarse tanto en una sola operación, por ejemplo en un horno de llamas, con preferencia de solera calentada también por abajo, como en dos operaciones. En este último caso se agita, por ejemplo, amblygonita finamente molido con un pequeño exceso de ácido sulfúrico en recipientes de material ade-

115

15 1865



cuando, por ejemplo de hierro fundido, y calentando  
a unos 100 a 200° C, con agitación constante, la  
masa obtenida, hasta que se inicia la transforma-  
120 ción, lo cual se conoce por la formación de espuma.  
Con esto los fosfatos de la ambligonita son trans-  
formados por el ácido sulfúrico en sulfatos y ácido  
fosfórico libre. La masa, que durante este proceso  
de transformación se vuelve cada vez más pastosa, y  
125 es sólida una vez iría, se calienta después, por  
ejemplo en un horno de llamas o tubular giratorio  
adecuadamente en contacto directo con los gases de  
llama, a temperaturas a las cuales los sulfatos de  
aluminio y hierro que primeramente se forman son  
130 convertidos por el ácido fosfórico, más resistente  
al calor, otra vez en fosfatos u óxidos insolubles  
en agua y en  $SO_3$  o  $SO_2$  y  $O_2$  que se desprende, pero  
a las cuales el sulfato lítico no es aún atacado por  
el ácido fosfórico, de modo que sigue siendo comple-  
135 tamente soluble en agua. Para ello se ha comprobado  
que son adecuadas temperaturas entre el rojo oscuro  
y unos 800 a 850° C. deben evitarse temperaturas más  
altas, a las cuales el ácido fosfórico descompone  
el sulfato lítico formado en el primer proceso de  
140 transformación, porque con ellas se obtienen produ-  
tos concrecionados, duros, que no se descomponen  
en agua, y de los cuales, incluso después de una  
fina molienda, el litio que contienen no se puede  
extraer con agua, o sólo puede extraerse muy imper-  
145 rectamente. En cambio, con las mencionadas tempera-

15 865



150 turas al rojo se obtiene un producto de calidad porosa, que, por tanto, en la siguiente lixiviación con agua, con preferencia caliente, se descompone con facilidad y cede completamente al agua su contenido de litio. Los extractos obtenidos de este modo son tan puros que de ellos (previa precipitación de las pequeñas cantidades de aluminio existentes) se puede precipitar con sosa o carbonato potásico un carbonato lítico, que después de repetidos lavados con agua responde sin más a lo que exige la Farmacopea Alemana VI, de manera que en los productos obtenidos por el procedimiento conocido se suprime la nueva solución y precipitación, indispensables en otro caso.

160

Ejemplo 1.

1000 kg. de una amblygonita finamente molida de la siguiente composición:

165	$P_2O_5$	43,49%
	$Al_2O_3$ (± vestigios de $Fe_2O_3$ )	37,20%
	$SiO_2$	3,21%
	$CaO$	1,67%
	$K_2O$	0,15%
	$Na_2O$	1,18%
	$Li_2O$	8,56%

170 se vierten agitando bien en 550 kg. de ácido sulfúrico al 73% aproximadamente, calentado a unos 80°. La temperatura se aumenta gradualmente hasta 150-180°, con lo cual el material se vuelve cada vez más denso

15 865



175 y gradualmente pastoso. El material a endurecer des-  
pués del enfriamiento se introduce aún caliente, esto  
es, mientras aún puede palparse, en un horno de lla-  
mas, y se calienta revolviéndolo a menudo hasta que  
sólo humea muy débilmente. Se producen unos 1175 kg.  
de material incandescente que, lixiviando sistemáti-  
camente con agua en la forma ordinaria, da unos 2  
180 metros cúbicos de una lejía muy pura que contiene  
37,7 kg. de litio (correspondiendo a 95% de rendimien-  
to). Esta lejía puede tratarse en la forma conocida  
con sosa para obtener carbonato lítico fácilmente  
185 lavable.

La concentración del ácido sulfúrico a  
emplear puede oscilar dentro de límites bastante  
ámplos. Por ejemplo, para facilitar la formación  
de pasta, al mencionado ácido sulfúrico al 73% se le  
190 puede añadir agua antes de mezclarlo con la ambli-  
gona. Los límites superiores de la dilución del ácido  
a emplear están indicados en general por la clase de  
material del recipiente empleado para calentar, por  
ejemplo hierro, que podría ser atacado por el ácido  
195 sulfúrico muy diluido, y por otra parte por la con-  
sideración económica de limitar la evaporación de  
agua en el calentamiento a la menor medida posible.

#### Ejemplo 2.

Una mezcla de 1000 kg. de una ambli-  
200 gona finamente molida con 550 kg. de ácido sulfúrico  
al 73% aproximadamente, (mezcla obtenida según el



15 885

17 FEB.

175 ejemplo 1), se calienta con agitación constante y  
revolviendo después el producto, que se solidifica  
gradualmente, en un horno de llamas cuya solera se  
calienta adecuadamente también por abajo, hasta  
que sólo humee muy débilmente. Los 1175 kg. de pro-  
ducto incandescente que se obtienen se tratan des-  
180 pués como se describe en el ejemplo 1.

- 0 - N O T A - 0 -

Los puntos de invención propia, no nueva,  
pero no establecida, practicada ni divulgada en España,  
que se presentan para que sean objeto de esta Patente  
185 de introducción por DIEZ años, son los siguientes:

19. - Un procedimiento para elaborar sus-  
tancias de partida, con preferencia minerales, que  
contienen sulfato de litio, como la amblygonita, so-  
lubilizándolas con ácido sulfúrico; caracterizado  
190 porque la solubilización del material de partida,  
con preferencia finamente molido, se realiza con  
una cantidad de ácido sulfúrico equivalente al li-  
tio existente y a los demás álcalis y álcalis tér-  
reos, o no mucho mayor, a temperaturas a las cua-  
195 les el ácido fosfórico que queda en libertad con-  
vierte los sulfatos de aluminio y hierro primera-  
mente formados en sus fosfatos y óxidos insolubles  
en agua, pero a las cuales no tiene todavía lugar

151865



una descomposición del sulfato lítico formado.

200

2ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1ª, caracterizado porque la mezcla de la sustancia de partida, con preferencia finamente molida, con el ácido sulfúrico, se calienta, (por ejemplo, en un recipiente de hierro fundido) primero a temperaturas de unos 100 a 200º C hasta que la mezcla de reacción forma una masa pastosa, y luego a la temperatura, entre el rojo oscuro y unos 850º C, necesaria para convertir los sulfatos de aluminio y hierro en productos insolubles en agua.

205

210

3ª. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1ª y 2ª, caracterizado porque el proceso de enrojecimiento se realiza en un horno de llamas o tubular giratorio, con revestimiento resistente a los ácidos.

215

4ª. - Un procedimiento para elaborar sustancias de partida que contienen fosfato de litio.

220

tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines especificados.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

17 FEB. 1941

P. A.

Alberta de Lizaburu  
Por Poder