

TAN: AR 920008

~~CNEA-~~ GTCN-DP-FQP-316

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA TECNOLOGIA DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR

DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS

BERILIO. PARTE IV.

OXIDO DE BERILIO. OBTENCION Y PROPIEDADES

Lires, G.A., Delfino, C.A. y Botbol, J.

1991

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA TECNOLOGIA DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR

DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS

DIVISION FISICOQUIMICA DE PROCESOS

BERILIO. PARTE IV. OXIDO DE BERILIO. OBTENCION Y PROPIEDADES

LIRES, O.A.; DELFINO, C.A.; BOTBOL, J.

PREFACIO

La serie de informes, que bajo el nombre genérico Berilio, se inició con el estudio de los minerales que lo contienen (D-DP-FQP-307), distintos aspectos de su toxicidad y medidas de seguridad y control (D-DP-FQP-312), evaluación de procesos industriales para la obtención del hidróxido (D-DP-FQP-313), continúa con el presente trabajo que trata sobre la obtención de óxido de berilio o berilia de alta pureza y sus propiedades físicas y químicas.

Se detallan diversos métodos de purificación a partir de distintos compuestos de berilio. Se describen, en forma somera, algunas propiedades eléctricas y mecánicas de la berilia sobre todo aquellas que están relacionadas con el método de obtención.

En informes posteriores se evaluarán métodos de obtención de berilio metálico mediante la utilización de electrólisis de sales fundidas, reducción de sus halogenuros, etc.

INDICE

1.- INTRODUCCION

2.- PROPIEDADES

2.1.- Propiedades fundamentales

2.2.- Propiedades estructura - dependientes

3.- METODOS DE OBTENCION

3.1.- Generalidades

3.2.- Método del carbonato

3.3.- Método del sulfato

3.4.- Método del oxalato

3.5.- Método del acetato

3.6.- Método del hidróxido

4.- BIBLIOGRAFIA

1.- INTRODUCCION.

Además de su valor como intermediario para la producción de berilio metálico, sus compuestos o aleaciones, el óxido de berilio o berilia (BeO) posee propiedades intrínsecas que lo hacen útil por sí mismo.

Debido a su elevado punto de fusión (2550°C), a su baja tensión de vapor hasta las cercanías del punto de fusión, gran estabilidad química y a su excepcionalmente alta conductividad térmica resulta un material muy apropiado y competitivo con otros óxidos refractarios para la construcción de cerámicas especiales.

Unido a estas propiedades resulta de interés su baja sección eficaz de captura de neutrones ($7 \cdot 10^{-4}$ barns), considerablemente menor que la de otros óxidos. Los pesos atómicos bajos del berilio y del oxígeno convierten a la berilia en un excelente moderador y reflector de neutrones. Para cumplir con los severos requisitos operacionales de un reactor se necesita alta pureza, resistencia mecánica y conductividad térmica adecuada.

Al estar relacionadas la resistencia mecánica y la conductividad térmica con la porosidad (siendo mayores cuando ésta disminuye) se hace muy importante el estudio de métodos de fabricación de piezas de berilia de la mayor densidad posible. Se ha encontrado que los métodos de obtención de berilia influyen sobre la densidad resultante de la pieza.

El óxido de berilio se encuentra en la naturaleza en estado libre en un mineral muy poco abundante llamado bromelita. En forma industrial la berilia se obtiene a partir de distintos minerales silíceos de berilio ⁽¹⁾ (berilo, bertrandita, etc.). En un informe previo ⁽²⁾ se han discutido los distintos métodos de ataque a los minerales para producir hidróxido de berilio, a partir del cual se obtiene la berilia tal como se detallará más adelante.

2.- PROPIEDADES.

2.1.- Propiedades fundamentales.

La berilia se obtiene normalmente como una masa policristalina siendo muchas de sus propiedades dependientes del estado de agreción e historia previa del material ⁽³⁾.

En esta sección se mencionan algunas propiedades que son independientes de dichos factores. En los casos en que los valores encontrados en la bibliografía no son coincidentes se mencionan los distintos resultados.

2.1.1.- Punto de fusión.

Tal como muchos otros óxidos altamente refractarios (por ejemplo el dióxido de uranio e inclusive la alúmina) el punto de fusión de la berilia no ha sido exactamente establecido. Se puede considerar un valor aceptable ⁽⁴⁾ el de 2550 ± 25 °C.

Budnikov y Belvaev ⁽⁵⁾ citando a diversos autores estiman un rango entre 2520 y 2570 °C.

2.1.2- Punto de ebullición y presión de vapor.

Menos preciso aún es el dato del punto de ebullición al que diversos autores lo ubican entre 3900 °C y 4260 ± 160 °C.

La presión de vapor P_v (mm de mercurio) de berilia puede ser expresada según la siguiente ecuación:

$$\log P_v \text{ (mm Hg)} = (18,50 \pm 0,23) - \frac{(34230 \pm 530)}{T} - 2 \log T \quad (1)$$

Fue determinada experimentalmente por Erway y Seifert ^(3,5) en un ámbito de temperaturas entre 1950 - 2150 °C y la ecuación es aplicable para el cálculo de la presión de vapor para temperaturas entre 25 °C y el punto de fusión.

Aplicando esta ecuación y asumiendo una entropía molar de fusión de $6,0 \pm 0,5$ cal/ °C y una diferencia de capacidad calórica molar entre la berilia líquida y gaseosa de 7 ± 1 cal/ °C, se estimó un punto de ebullición de 4120 ± 170 °C.

2.1.3.- Calor específico.

El calor específico de la berilia ha sido determinado por varios autores ^(4,5,6,7) y en la Tabla I se presenta un resumen de los valores obtenidos.

TABLA I

TEMP. (°C)	CALOR ESP. (cal/g °C)
- 30	0,187
20	0,238
100	0,299
200	0,351
400	0,421
600	0,461
800	0,487
900	0,497
1000	0,50
1500	0,55

En la tabla anterior se puede notar que el calor específico es dependiente de la temperatura. A temperaturas altas el valor es superior al del resto de los óxidos refractarios.

2.1.4.- Calor de fusión, evaporación, sublimación y formación.

Calor latente de fusión: $17 \pm 1,4$ kcal/mol ^(3,5)
 Calor lat.de evaporación: $117 \pm 10,5$ kcal/mol ^(3,5)
 Calor lat.de sublimación: 152 ± 10 kcal/mol (600-3000 °C) ^(3,5)
 $145,5 \pm 4,0$ kcal/mol (pto. fus.) ⁽⁵⁾
 $155,4 \pm 4,0$ kcal/mol (25 °C) ⁽⁵⁾
 Calor lat. de formación: entre - 143,1 y - 151,5 kcal/mol ^(5,7)

2.1.5.- Datos termodinámicos.

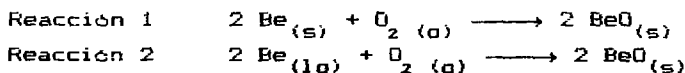
En la Tabla II se presentan valores de distintos autores de los coeficientes para el cálculo de la energía libre de reacción.

TABLA II

Energía libre de reacción:

$$\Delta G^{\circ} = A + BT \log T + CT$$

REAC.	COEFICIENTES			PRESIC. (kcal)	RANGO (K)	CITA
	A	B	C			
1	- 286900	- 3,32	56,1	± 10	298-1557	(5)
	- 287700	- 5,72	65,54	$\pm 0,5$	298-1556	(8)
	- 143850	- 2,86	32,77	--	< 1556	(3)
2	- 291900	- 3,32	59,32	± 13	1557-2000	(5)
	- 298200	- 13,82	98,09	± 2	1556-2300	(8)
	- 149100	- 6,91	49,04	--	> 1556	(3)



Otros datos termodinámicos de interés (referidos a 298 K) son los siguientes:

Entropía de $\text{BeO}_{(s)}$: $S_{298} = 3,37 \pm 0,05 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}^{(7,8)}$

Entropía de $\text{BeO}_{(g)}$: $S_{298} = 47,2 \pm 0,5 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}^{(9)}$

Entalpia de $\text{BeO}_{(s)}$: $\Delta H_{298}^\circ = - 143100 \pm 100 \text{ cal/mol}^{(8)}$

2.1.6.- Reacciones con vapor de agua.

En ausencia de vapor de agua el óxido de berilio es uno de los de menor volatilidad entre los óxidos refractarios. Budnikov y Belvaev⁽⁵⁾ muestran, en la Tabla III, la temperatura de volatilización de varios de ellos y en la Tabla IV la volatilidad al vacío determinadas por pérdidas de peso apreciables.

TABLA III

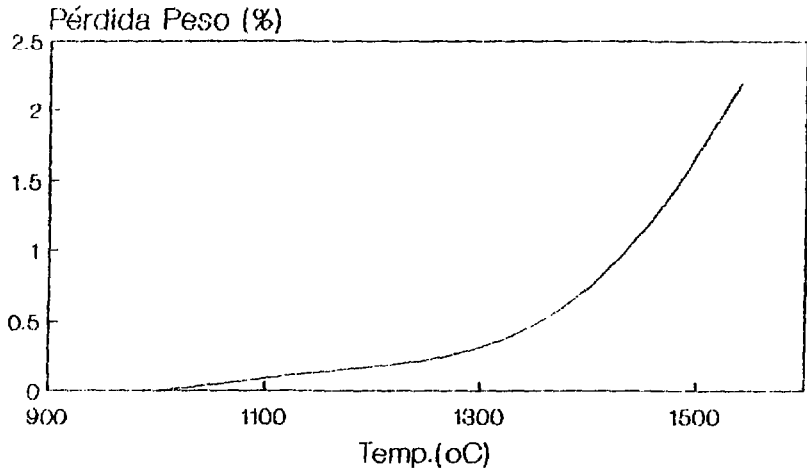
MATERIAL	TEMP. VOLATIL. (°C)
BeO	2980
BeO	1900
CeO_2	1875
SiO_2	1800
Al_2O_3	1750
CaO	1700
SrO	1600

TABLA IV

MATERIAL	TEMP. VOLATIL. (°C)
ThO_2	> 2300
ZrO_2	2100
BeO	2100
MgO	1600

Debe destacarse que calentando la berilia en atmósferas que contienen vapor de agua su volatilidad aumenta en forma considerable.

FIGURA 1



Pérdida de peso considerada en 2 1/2 h

Como ejemplo puede decirse que calentándola en hornos de combustión (que producen vapor de agua) a temperaturas del orden de 1800 °C se producen pérdidas del 2 al 4 % en peso en periodos de 30 minutos ⁽⁹⁾.

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos por Hutchison y Malm ^(5,10) respecto del efecto de la temperatura sobre la volatilidad de la berilia en vapor de agua y dichos autores encontraron que en esas condiciones se obtiene, en zonas frías del aparato, un condensado de aspecto blanco algodónoso de berilia de alta pureza.

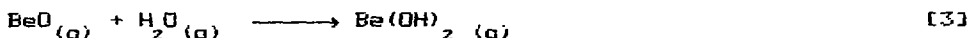
Grossweiner y Seifert ^(3,5) estudiaron en forma cuantitativa la influencia de las distintas variables operativas en la pérdida de peso, en condiciones de equilibrio, y encontraron que la pérdida de peso de la berilia es una función lineal de la presión parcial del vapor de agua. Esto es compatible con la siguiente ecuación:



En base a consideraciones termodinámicas surge que el valor de la energía libre favorece la reacción a partir de berilia en estado gaseoso, según la ecuación [2].



El calor de reacción es, a pesar de todo, muy grande para una simple asociación molecular y es más consistente considerar una reacción como la siguiente:



Esto implica que aunque, en condiciones normales de presión, el hidróxido de berilio comienza a descomponerse entre 240 - 300 °C ⁽¹²⁾ es posible encontrarlo como especie, en fase gaseosa, a altas temperaturas.

Livey y Murray ⁽³⁾ calcularon las presiones parciales de equilibrio, concentración de hidróxido de berilio y velocidad de evaporación de la berilia si se la calienta en una atmósfera saturada, a 20 °C, con vapor de agua. Los resultados se encuentran en la Tabla V.

TABLA V

TEMP (°C)	$P_v \text{ Be(OH)}_2(\alpha)$ (atm)	CONCENTRACION ($\mu\text{g BeO}/\text{m}^3$)	VELOC. EVAPORAC. ($\alpha \text{ BeO}/\text{cm}^2/2\text{h}$)
1000	$7,6 \cdot 10^{-8}$	18	$2,0 \cdot 10^{-3}$
1200	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
1400	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
1600	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^{-1}$
1800	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^3$	1.07
2000	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^4$	2.32

Puede notarse que ya a 1000 °C, en condiciones de equilibrio, se alcanzan concentraciones en aire mayores a la concentración máxima permisible (CMP) fijada por las normas nacionales e internacionales de seguridad industrial ⁽¹¹⁾ de $2 \mu\text{g}$ de berilio/ m^3 .

2.2.- Propiedades estructura - dependientes.

Las piezas realizadas con óxido de berilio pueden realizarse

por prensado en caliente u horneado, y como resultado las densidades aparentes ^(5,12) alcanzan valores que van desde 2.0 hasta 3.01 g/cm³. Algunas propiedades físicas y químicas varían en función de la densidad. Generalmente a densidades mayores se encuentran conductividades térmicas y eléctricas mayores. También propiedades mecánicas como resistencia a la ruptura y a la compresión, módulo de ruptura y elasticidad son directamente proporcionales a la densidad.

2.2.1.- Propiedades térmicas.

2.2.1.1.- Conductividad.

La alta conductividad térmica de la berilia es una de sus cualidades más apreciadas y causa de su alta resistencia al choque térmico. A temperaturas normales es comparable con los valores de los metales conductores y de hecho mayor que la del berilio metálico. La conductividad térmica de la berilia disminuye considerablemente con el aumento de la temperatura pero es todavía superior a la de cualquier otro no metal.

Además de a la temperatura, es susceptible a otras variables, como por ejemplo, contenido de impurezas, cantidad y orientación de los poros y a altas temperaturas tamaño de los mismos y de la emisividad. Por estas razones por más precisa que sea una determinación, su valor es aplicable solamente a la muestra en que se ha realizado.

Para la comparación de materiales casi idénticos que poseen cantidades diferentes de poros isométricos y de tipo esférico se desarrolló la expresión de una relación lineal simplificada según la siguiente ecuación.

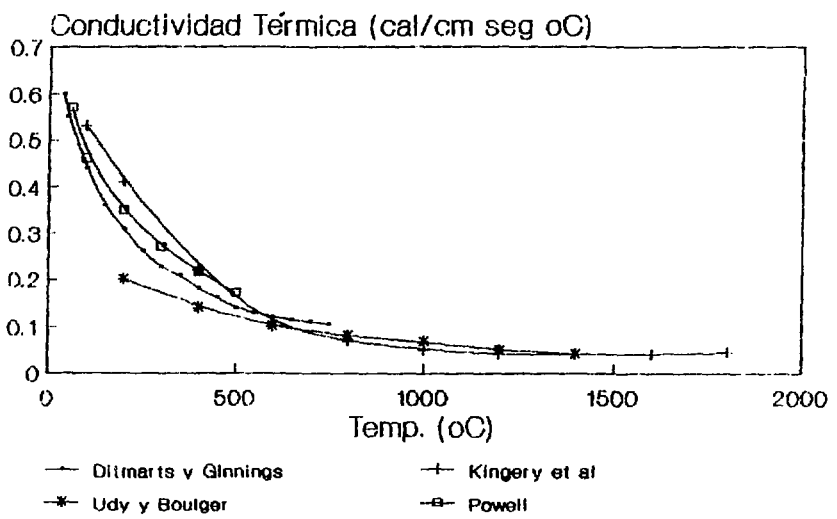
$$K_s = \frac{K_m}{1 - P}$$

(2)

Donde: K_s = conductividad térmica (corregida a porosidad cero)
 K_m = conductividad térmica medida
 P = volumen de la fracción de poros

En la Figura 2 se encuentran datos de distintos autores publicados por Darwin y Buddery, y corregidos a porosidad cero utilizando la ecuación anterior.

FIGURA 2



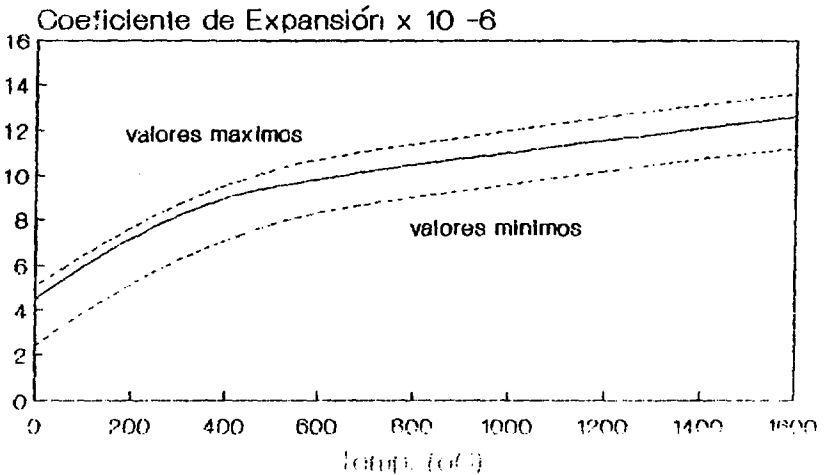
Estas curvas no son estrictamente comparables dado que la forma, tamaño y orientación de los poros y el tamaño de grano de la berilia varían con la materia prima original y el modo de pre-

paración. Puede observarse un mínimo a 1600 °C y por analogía con los mínimos, más pronunciados, que se observan en la alúmina y la magnesia, puede considerarse que este fenómeno se debe al aumento de la transferencia de calor por radiación de la berilia traslúcida.

2.2.1.2.- Dilatación térmica.

La dilatación térmica no parece ser afectada por variaciones en la pureza, densidad o tamaño de grano, de modo que los datos obtenidos para un solo cristal pueden ser aplicados a masas policristalinas ⁽³⁾. Los valores de esta propiedad son bastante similares a los de la alúmina.

FIGURA 3

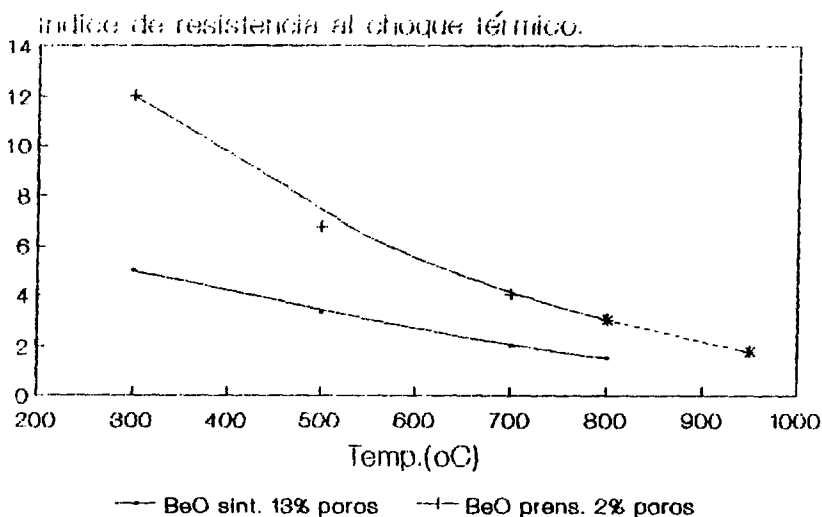


En la Figura 3 se muestra la variación del coeficiente de dilatación térmica con la temperatura. Se trata de una curva promedio de los valores publicados por distintos autores a partir de berilias con una amplia variedad de purezas y densidades.

2.2.1.3.- Resistencia al choque térmico.

Por su alta conductividad térmica y su baja dilatación térmica la resistencia de la berilia al choque térmico es elevada y se expresa con el índice $KS/\alpha E$ donde K es la conductividad térmica, S la resistencia a la ruptura, α es el coeficiente de expansión térmica y E es módulo de Young.

FIGURA 4



Ind.resis.choque term.(cal/cm s oC)

E, S y E crecen al disminuir la porosidad, los primeros dos factores predominan y la resistencia al choque térmico mejora al aumentar la densidad de la berilia, mientras que ésta no esté asociada con un aumento en el tamaño de grano. El aumento del tamaño de grano disminuye sustancialmente la resistencia a la ruptura.

Murray ⁽³⁾ midió los efectos de la temperatura sobre este índice y los resultados se ven en la Figura 4.

En los casos en que el tamaño de grano, tanto del material sinterizado como del prensado en caliente, sean comparables, la menor porosidad del último lo hace superior. Por otro lado el material prensado en caliente de tamaño de grano grande es marcadamente inferior al sinterizado cuando se lo enfría rápidamente desde temperaturas de 1000 °C.

De los materiales ensayados (ciclos repetidos a 980 °C) sólo el carburo de titanio y mezclas de carburos de silicio y boro resultaron ser superiores a la berilia.

2.2.2.- Resistividad eléctrica.

La berilia posee alta resistividad eléctrica lo cual unido a su alta conductividad térmica la convierte en excelente aislante eléctrico. Se puede considerar, especialmente a altas temperaturas, como quizás la mejor sustancia aislante en existencia ⁽⁶⁾.

En la Tabla VI se indican valores de resistividad eléctrica de berilia comprimida a unos pocos kg/cm² de presión (no sinterizada) realizados por Backhaus usando corriente alterna; valores obtenidos por Foëx con polvo de un grado mayor de pureza y comprimido hasta una densidad aparente de 2,25 g/cm³ usando corriente alterna y los obtenidos por Roegner con berilia sinterizada de densidad aparente de aproximadamente 2,9 g/cm³ utilizando corriente

continua.

TABLA VI

T (°C)	ρ (Ω cm)		
	Backhaus	Foëx	Roesener
500	10^8		
600			$4 \cdot 10^8$
800	10^7		$5 \cdot 10^7$
1000	$2 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^7$	10^7
1200		$4 \cdot 10^6$	
1400		$2.5 \cdot 10^5$	
1600	$3.5 \cdot 10^4$	$3.5 \cdot 10^4$	
2000	$1.6 \cdot 10^3$		

La resistividad disminuye al aumentar la densidad, por ejemplo a temperatura ambiente se han informado ⁽³⁾ valores de $7 \cdot 10^9 \Omega$ cm para berilia de densidad 2.93 y $10^{10} \Omega$ cm para berilia de densidad 2.21.

Por analogía con el óxido de magnesio, se supone que la resistividad aumenta con la pureza, por lo tanto, valores de resistividad sin referencia al grado de pureza o densidad de la muestra son de valor limitado.

2.2.3.- Propiedades mecánicas.

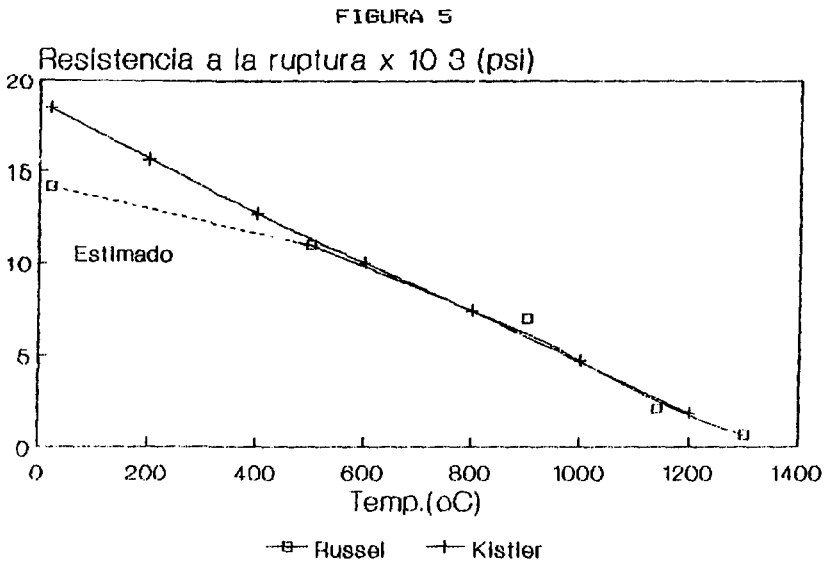
Las piezas fabricadas con berilia, tal como ocurre con otros materiales cerámicos, sufren fragilización a temperatura ambiente

y poseen propiedades mecánicas que son parcialmente dependientes de las impurezas presentes, la densidad, la historia previa y la textura (por ejemplo tamaño de grano, uniones entre granos, tamaño y naturaleza de los poros, etc.). Esto último puede ser controlado por el método de fabricación y la temperatura de horneado.

El método de prensado en caliente permite obtener piezas de berilia con mayor densidad y por lo tanto mejores propiedades mecánicas. Para obtener densidades similares, utilizando el método del sinterizado, sería necesario el empleo de temperaturas más elevadas y tiempos de calentamiento prolongados lo que lo harían impracticable.

2.2.3.1.- Resistencia a la ruptura.

La resistencia a la ruptura de la berilia, al igual que la del resto de los materiales cerámicos, es baja.

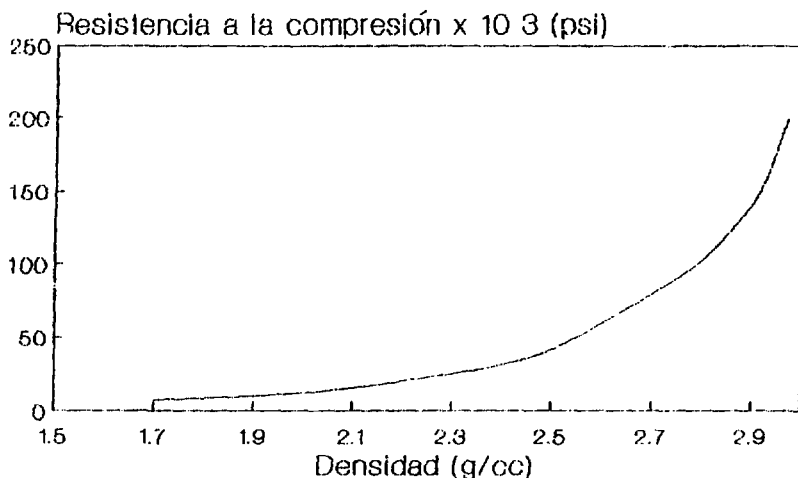


En la Figura 5 se muestran los datos obtenidos por dos autores sobre los efectos de la temperatura ⁽³⁾ sobre la resistencia a la ruptura de un producto de la firma alemana Degussa ⁽¹³⁾. Las probetas consistían en varillas de 1,0 a 1,5 mm de diámetro de 6 a 7 mm de largo y horneadas a 1900 °C.

2.2.3.2.- Resistencia a la compresión.

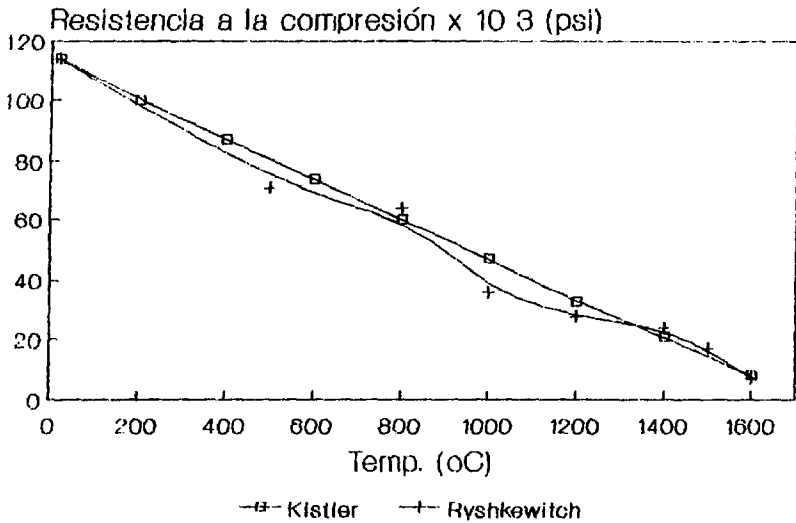
En la Figura 6 se muestra la relación entre la densidad y la resistencia a la compresión a temperatura ambiente según datos publicados por Udy y Boulger y citados por Darwin y Buddery.

FIGURA 6



En la Figura 7 se muestran los efectos de la temperatura sobre la resistencia a la compresión de material de berilia también proveniente de Degussa. Los datos publicados por Ryshkewitch ⁽⁶⁾ se obtuvieron utilizando pequeños cubos de aproximadamente 6 - 7 mm de lado con una densidad aparente de 2.8 - 2.9 g/cm³. De los valores obtenidos por Kistler y publicados por White ⁽¹⁴⁾ no se tienen más datos.

FIGURA 7



2.2.3.3.- Módulo de elasticidad.

Rvshkewitch ⁽⁴⁾ considera que, ante la dispersión de datos que existen a causa de variaciones en la calidad del producto, los valores más altos pueden ser considerados como los más exactos. En el caso del módulo de Young dichos valores están consignados en la Tabla VII.

TABLA VII

TEMP (°C)	E 10 ⁶ (psi)
20	52.6
500	46.9
1000	41.2

2.2.4.- Reactividad química.

La reactividad química del óxido de berilio está en relación inversa con la temperatura a la cual ha sido procesado ⁽³⁾. Su mayor reactividad y su mayor superficie específica (aproximadamente 250 m²/g, según Hyde, O' Connors y Wait) se logra cuando se lo prepara calcinando hidróxido de berilio a la menor temperatura capaz de eliminar el agua combinada (500 °C) en este estado es fácilmente disuelto en ácidos diluidos.

En la Tabla VIII se indican distintos valores de superficies específicas obtenidas por Livey y Williams de óxido de berilio producido por calcinación del hidróxido ⁽¹⁵⁾ a distintas temperaturas.

TABLA VIII

TEMP (°C)	SUP. ESP. (m ² /g)
500	116
700	37
900	20
1100	15
1250	10
1400	12
> 1400	< 5

Por otro lado, la berilia cerámica después de ser sinterizada hasta densidades del orden de 2,7 - 2,9 g/cm³, es prácticamente inerte a todos los materiales salvo el fluoruro de hidrógeno, alcalis fundidos o agua a muy altas temperaturas.

Un resumen de las principales características químicas de la berilia ^(3,5,12,14,15) indica que ésta no reacciona con peróxido de hidrógeno, hidrógeno, nitrógeno, monóxido y dióxido de carbono, amoníaco, azufre, bromo, o yodo. Reacciona rápidamente con fluor y ligeramente con cloro a temperatura ambiente y la reacción procede a 600 °C.

El cloruro de berilio se produce por reacción de vapores de tetracloruro de carbono o cloruro de carbonilo sobre berilia calentada a 800 °C y 450 °C respectivamente o pasando cloruro de azufre sobre una mezcla calentada de berilia y azufre.

La berilia es un óxido muy estable y reacciona con carbono bajo condiciones muy extremas. La temperatura mínima de reacción entre berilia cerámica y grafito es de 2300 °C. Beaver indica que la reacción entre polvos de óxido de berilio y grafito, en relación

estequiométrica. comienza a 1500 °C en vacío. La reacción luego de cuatro horas y de haber alcanzado temperaturas de 2800 °C no es completa (ecuación [4]).



Darwin y Buddery indican que la temperatura de descomposición del carburo de berilio (Be_2C) es de 2400 °C, mientras que Everest lo hace a temperaturas de alrededor de 2000 - 2100 °C con formación de berilio y grafito.

Por otro lado Kroll dice que es posible producir trazas de berilio por destilación al calentar mezclas de berilia y carbón en vacío y a temperaturas mínimas del orden de 1300 °C. Presumiblemente las reacciones son las siguientes:



La presencia de un metal, por el cual el berilio tenga una cierta afinidad química, hace posible la reducción directa de la berilia por carbón a berilio metálico. La presencia de cobre, por ejemplo, da lugar a la formación de aleaciones cobre - berilio.

Se conocen reacciones entre la berilia en su forma más activa y el calcio, magnesio, titanio, circonio a temperaturas de alrededor de 1400 °C. En la ecuación [6] se ilustra una de estas reacciones.



3.- METODOS DE OBTENCION.

3.1.- Generalidades.

El óxido de berilio que se produce para ser utilizado como intermediario en la obtención de berilio metálico o aleaciones cobre - berilio puede contener cantidades relativamente grandes de impurezas (sales de sodio, calcio, aluminio, hierro, magnesio, litio, etc.). Si bien estas impurezas son aceptables para este uso, no es posible su empleo para la fabricación de piezas cerámicas de alta calidad, ya sea para aplicaciones electrónicas o nucleares.

Para la fabricación de cerámicos debe tenerse en cuenta, además de la pureza química, que los métodos de producción de berilia sean aquellos que favorezcan la obtención de piezas de buenas propiedades mecánicas y eléctricas, utilizando por ejemplo bajas temperaturas de calcinación.

El hidróxido de berilio puede ser considerado como la materia prima principal para la obtención de la berilia. En un informe previo ⁽²⁾ se han discutido los distintos métodos industriales de obtención de éste y la pureza del producto final.

Los distintos métodos usados normalmente incluyen una etapa de purificación del hidróxido ⁽³⁾, mediante su reprecipitación o su conversión a carbonato, acetato, sulfato, oxalato, etc. y la calcinación posterior de los productos obtenidos.

En la selección del método de obtención de berilia debe llegarse a una situación de compromiso entre la calcinación a la menor temperatura posible y las impurezas asociadas a este tipo de operación.

Kirkpatrick et al ⁽⁴⁷⁾ clasifican las impurezas en tres grandes grupos e indican especificaciones de calidad para el hidróxido de berilio en polvo - grado moderador (GE - ANF SPECIFICATION.

A50YA25-SI).

a.- Impurezas aniónicas principalmente fluoruros, sulfatos, fosfatos, cuya eliminación hace necesario realizar modificaciones en el proceso de fabricación.

Contenido máx. (F+S+P) = 80 ppm

b.- Compuestos capaces de formar vidrios o eutécticos, como por ejemplo óxidos de hierro, cromo, calcio, magnesio, silicio, aluminio.

Contenido máx. (Al+Fe+Cr) = 30 ppm

(Ca+Mg) = 20 ppm

(Si) = 50 ppm

c.- Venenos nucleares tales como cobalto, litio, plata, boro, cadmio.

Contenido máx. (Co+Li+Ag) = 3 ppm

(B+Cd) = 3 ppm

Otros elementos no citados anteriormente no deben superar el contenido máximo de 1 ppm.

En lo que respecta a las propiedades físicas se especifica que las partículas deben ser aproximadamente esféricas y que por lo menos un 95 %, en peso, deben tener un tamaño entre 0.1 y 10 micras.

En el presente documento se especifica el contenido máximo de impurezas para un producto que se requiere para el uso de la familia de productos de aplicación principal dentro del sistema de peso, etc. En el presente caso esta clasificación no es estricta y los autores reconocen que se trata de un producto heterogéneo.

3.2.- Método del carbonato.

La utilización del carbonato de berilio, como producto intermedio de purificación del hidróxido, se debe a sus mejores condiciones de precipitación y filtración ⁽⁴⁸⁾ respecto de este último.

El carbonato básico de berilio no es una especie química sino una mezcla de carbonato (BeCO_3), hidróxido y agua y su fórmula depende de las condiciones de precipitación (concentración de las sales utilizadas, temperatura, etc.). Everest ⁽⁴⁹⁾ informa que agregando carbonato de sodio a una solución de sales de berilio se precipita lo que él denomina óxido carbonato, una mezcla de carbonato normal e hidróxido de berilio en una relación que va de 2 a 5 moléculas de hidróxido por cada una de carbonato. Esta relación aumenta proporcionalmente con la temperatura de precipitación.

El hidróxido de berilio se disuelve en soluciones de bicarbonato de sodio o carbonato de amonio mientras que el hidróxido de aluminio permanece insoluble. A la especie soluble de berilio se la conoce como carbonato complejo de berilio y no existe mucha información sobre su composición real.

En 1970, una empresa japonesa patentó un procedimiento que utiliza el método del carbonato ⁽⁴⁹⁾. El proceso utiliza mineral berilo, se lo trata térmicamente y se lo ataca con ácido sulfúrico concentrado. El sulfato soluble se extrae con agua, quedando la sílice insoluble. Del filtrado se separa el aluminio por precipitación con amoníaco gaseoso. El nuevo filtrado se trata con bicarbonato de amonio y exceso de amoníaco, se separa el hierro por filtración y calentando la solución resultante a $80 \pm 10^\circ\text{C}$ entre 3 y 5 horas se obtiene un precipitado de $2\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este precipitado se calcina durante 5 horas a 1000°C para dar berilia con un rendimiento del 85 % y el siguiente contenido de impurezas $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,006 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,04 \%$; $\text{SiO}_2 = 0,05 \%$.

3.3.- Método del sulfato.

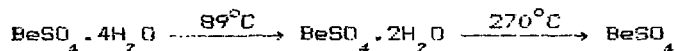
La cristalización constituye un método clásico de purificación. En el caso del sulfato de berilio este procedimiento es particularmente adecuado debido a las pronunciadas diferencias de solubilidad en función de la temperatura y el pH. En la Tabla IX se indican algunos de estos valores.

TABLA IX

TEMP (°C)	SOL (g/100 ml)	H ₂ SO ₄ (%)
100	45	0
25	29	0
25	12	23
25	0.9	66

Evaporando soluciones en ácido sulfúrico diluido, de carbonato o hidróxido de berilio, se obtiene el sulfato de berilio tetrahidratado (BeSO₄·4H₂O).

Según Everest ⁽¹⁶⁾ la deshidratación por calentamiento ocurre según la siguiente secuencia :



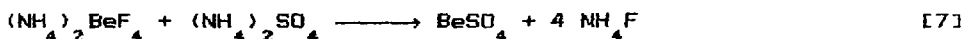
El mismo autor indica que otras fuentes consideran que las temperaturas de transición son de 120 v 400 °C respectivamente.

Novoselova y Levina confirman que el dihidrato es el único

intermediario y fijan la temperatura de transición al compuesto anhidro en 250 °C.

Alrededor de los 580 - 600 °C comienza la descomposición del sulfato de berilio anhidro, produciendo óxido de berilio y trióxido de azufre.

Kawecki patentó para la Beryllium Corp. un método ⁽²⁰⁾ en el cual el ataque al mineral se realiza por el proceso fluoruro ⁽²⁾ ligeramente modificado y el sulfato de berilio se produce, en un reactor a 500 °C, según la siguiente ecuación:

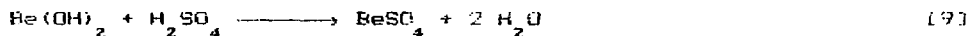


Posteriormente se obtiene el óxido de berilio por calentamiento del sulfato a 750 °C.



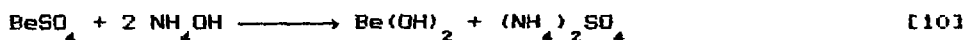
Morana y Simons ⁽²¹⁾, pertenecientes a la misma empresa, describen un método de purificación del hidróxido obtenido por el método fluoruro convencional, que consiste en los siguientes pasos:

a.- Reacción del hidróxido de berilio con ácido sulfúrico



La sílice y otras impurezas permanecen insolubles y se filtran de la solución de sulfato de berilio.

b.- La solución se transfiere a un tanque de precipitación con recubrimiento de vidrio, se diluye con agua desmineralizada y se precipita hidróxido de berilio de alta pureza mediante el agregado de hidróxido de amonio.



Otras impurezas presentes se mantienen en solución mediante el empleo de un agente quelante tal como la sal sódica del ácido etilendiaminotetracético. El hidróxido puro así obtenido, se calcina a óxido en la forma convencional como se ve en la sección 3.6.

Una patente de la Brush Beryllium Co. ⁽²²⁾ propone el mezclado del sulfato de berilio tetrahidratado con un 10 - 15 % en peso de urea u oxalato de amonio, calcinando luego a 875 - 1000 °C. Se obtiene berilia de alta pureza y con una densidad cercana a la teórica.

La empresa Anaconda Co. patentó en 1970 ⁽²³⁾ un método de purificación por recristalización. Se precipita el sulfato de berilio dihidratado a partir de soluciones sulfúricas impuras, en las cuales se ajusta la concentración del ácido a 50 - 55 % y se enfría a temperaturas entre 5 y 50 °C. Los cristales se separan y recristalizan de soluciones acuosas de ácido sulfúrico y posteriormente se calcinan a 1000 °C dando berilia de alta pureza.

Una patente del Commissariat a l'Energie Atomique ⁽²⁴⁾ propone mezclar hidróxido de berilio (275 kg) y sulfato tetrahidratado (37,5 kg) y calcinarlos a 1000 °C. La berilia obtenida tiene una densidad de 2,95 g/cm³ y no se encuentra contaminada con cationes sulfato.

Se ha propuesto la utilización de soluciones acuosas de sulfatos de acetato de quinolinol para purificar soluciones de sulfato de berilio. Por ejemplo, según una patente japonesa ⁽²⁵⁾, soluciones acuosas de sulfato de berilio de 96 % de pureza (Fe = 0,5 %; Al = 1 %; Cu = 1 %; otros = 1,5 %) se trata a 60 - 70 °C con solución acuosa de acetato de quinolinol al 5 - 8 %. Este compuesto forma complejos con las impurezas, las cuales se separan por filtración. El filtrado se extrae con un solvente orgánico (cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno) para eliminar el exceso de complejante y las sales complejas. La fase acuosa se trata con amoníaco o hidróxido de amonio para precipitar el hidróxido de berilio. Este se separa y se calcina. El rendimiento del óxido obtenido es del 95 % y la pureza es del 99,989 %.

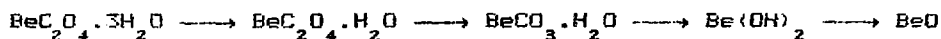
3.4.- Método del oxalato.

Normalmente el oxalato de berilio se presenta como trihidrato ($\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Esta sal tiene la peculiaridad de ser la única soluble en agua (del orden de 25g / 100 ml a 25 °C) entre los oxalatos de metales bivalentes.

Según Hammer y Harris ⁽²⁵⁾ el trihidrato es relativamente inestable en aire y se descompone a monohidrato a temperaturas cercanas a los 50 °C. Este proceso de deshidratación sigue un curso diferente según la velocidad de calentamiento. Velocidades altas producen una fase líquida intermedia que se evita con calentamiento lento. La temperatura a la cual comienza la descomposición a óxido de berilio es de alrededor de 225 °C.

Rau ⁽²⁷⁾ y Bartram ⁽²⁸⁾ estudiaron por difracción de rayos X los procesos de calcinación de sales de berilio y encontraron que la temperatura a la cual la transformación a óxido de berilio es completa es de 450 °C. La calcinación ocurre, en etapas sucesivas, con evolución de agua, monóxido, dióxido de carbono y agua según

la siguiente secuencia:



Estas transformaciones son continuas y se superponen sobre todo el rango de temperaturas y varias transformaciones ocurren simultáneamente durante la calcinación.

La US Atomic Energy Commission posee dos patentes que utilizan la calcinación del oxalato de berilio ^(29,30). En la primera de ellas se propone el agregado de hidróxido, sulfato, óxido impuro, etc. a ácido oxálico fundido; posterior disolución, cristalización y calcinación a 800 - 1000 °C. En la segunda se propone un método húmedo en el cual el hidróxido de berilio reacciona con el ácido oxálico a 70 °C. El precipitado obtenido es el oxalato de berilio monohidratado que por calcinación a 900 °C durante 8 horas se descompone con un rendimiento del 22%.

3.5.- Método del acetato.

Por acción del ácido acético sobre el hidróxido, nitrato o cloruro de berilio se obtiene el acetato básico de berilio $[\text{BeO} \cdot 3\text{Be}(\text{CH}_3\text{CO})_2]$ ^(17,31-33) cuyo nombre obedece a la confusión sufrida por los primeros investigadores que lo estudiaron que consideraron al átomo de oxígeno de la berilia como ión hidroxilo.

Este compuesto funde a 283 °C, hierve a 330 °C a presión atmosférica y comienza a sublimar en vacío a 95 °C.

El acetato básico de berilio posee varias propiedades, que al permitir su adecuada purificación, lo hacen un intermediario ideal en la preparación de berilia de alta pureza:

a.- Es insoluble en agua fría mientras que los otros acetatos son solubles.

b.- Puede ser recristalizado de ácido acético glacial en el cual la mayor parte de los acetatos son solubles.

c.- Puede ser recristalizado de clorformo en el cual la mayor parte de los acetatos son insolubles (se pueden citar como excepciones el cinc, circonio, manganeso y hierro ^(18,31)).

d.- Puede separarse por destilación fraccionada de otros compuestos volátiles.

e.- Puede convertirse fácilmente en óxido por quemado al aire, en oxalato por calentamiento con ácido oxálico y en hidróxido por hidrólisis en agua hirviendo.

Una de las mayores ventajas que posee el método del acetato es que puede obtenerse berilia en forma reproducible a partir de un hidróxido de berilio de baja pureza.

La principal desventaja de este método es que el acetato básico no puede ser calcinado directamente para obtener berilia debido a que se volatiliza como acetato. Vapores de acetato básico de berilio ^(34,35), solos o mezclados como spray de sus soluciones con solventes orgánicos combustibles, pueden ser quemados en aire, pero este método, pese a la ventaja de producir partículas esféricas uniformes, presenta el inconveniente de dejar residuos carbonosos como contaminantes.

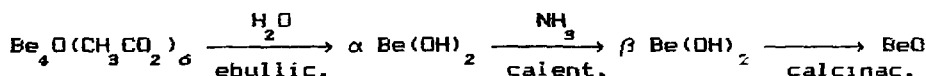
Para evitar estos problemas, que trae aparejados la calcinación directa, se desarrollaron otros métodos en vía húmeda mediante los cuales ^(35,36) se logra obtener berilia de alta pureza.

Kirkpatrick et al ⁽¹⁷⁾ estudiaron cuatro métodos distintos

por vía húmeda para la obtención del hidróxido a partir del acetato básico.

- a.- Hidrólisis con vapor de agua.
- b.- Hidrólisis con vapor de agua y amoníaco.
- c.- Hidrólisis en presencia de urea y formamida.
- d.- Hidrólisis por calentamiento de soluciones de acetato básico y precipitación del hidróxido con amoníaco.

La conversión del acetato básico ⁽³¹⁾ a berilia ⁽³²⁾ por este último camino sigue la siguiente secuencia:



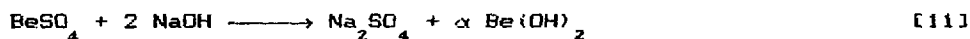
El acetato básico se hidroliza en agua a ebullición para dar el hidróxido coloidal que luego elevando el pH pasa al hidróxido β que tiene forma de partículas esféricas compuestas por cristalitas pequeños. El hidróxido (polvo) se calcina posteriormente a óxido de berilio utilizando un ciclo de calentamiento que minimice el crecimiento de cristales. El producto resultante puede ser sinterizado hasta casi su densidad teórica.

Una patente japonesa ⁽³⁷⁾ describe un método de purificación de hidróxido de berilio por formación del acetato básico con ácido acético glacial. Se lo purifica por extracción con tetracloruro de carbono, cloroformo o benceno para separarlo de hierro, aluminio, silicio, boro, etc.. Se lo cristaliza por evaporación del orgánico y los cristales del acetato básico puro obtenidos se disuelven en ácido nítrico y se tratan con amoníaco para precipitar el hidróxido. El óxido se obtiene posteriormente por calcinación con un rendimiento del 99 % y un contenido de impurezas del orden de: Fe = 10 ppm; Al = 10 ppm; Si = 30 ppm; B = 1 ppm.

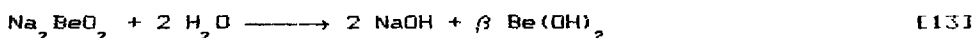
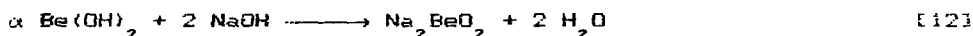
3.6.- Método del hidróxido.

El hidróxido de berilio se encuentra por lo menos en dos formas ⁽¹⁶⁾ un material gelatinoso de difícil filtrabilidad llamado α , que se produce por el agregado de cantidades estequiométricas de álcali a soluciones frías de sales de berilio, y una forma cristalina de mejor filtrabilidad llamada β , que se obtiene por precipitación en caliente y con exceso de álcali mediante la ebullición de una solución de berilato.

La precipitación en frío ocurre según la siguiente ecuación:



con exceso de álcali y en caliente las ecuaciones son las siguientes:



Diversas patentes francesas proponen métodos para la conversión del hidróxido α a la forma β . de obtención del hidróxido de berilio β puro o mezclas de ambos, lo cual se logra controlando el tiempo y la temperatura. La mezcla de ambos hidróxidos da lugar a la obtención de óxido de berilio con un rendimiento de 90% de óxido con una densidad de 3.98 (17)

El óxido de berilio se prepara en tres etapas: 1) El BeCl₂ se prepara por la reacción de ácido bórico con BeCl₂ en presencia de un exceso de ácido de entre los 240 y 300°C. 2) El BeCl₂ se prepara por la reacción de

de alrededor de 500 °C ⁽⁴⁵⁾.

Funston et al ⁽³²⁾ informan que los termogramas del proceso de descomposición térmica (ecuación [14]) de un hidróxido prove-



niente de la hidrólisis del acetato básico muestran eliminación de agua adsorbida alrededor de los 250 °C, la mayor parte del agua de constitución alrededor de los 300 °C y pérdida gradual de iones hidroxilo hasta que a 850 °C la curva de pérdida de peso alcanza una meseta. Temperaturas mayores de 850 °C inducen un crecimiento de los cristales dado que este efecto es fuertemente dependiente de la temperatura.

Al estudiar distintos procesos industriales patentados o trabajos publicados por diversos autores, ^(43,42-48) se encuentra una amplia dispersión en los valores de la temperatura de calcinación. Estos oscilan entre 500 y 1000 °C, se cita un caso ⁽⁴⁹⁾ en que, para obtener un material extremadamente denso, se trabaja a 2000 °C utilizando un horno de arco.

La utilización del proceso de extracción con solventes para la purificación del hidróxido de berilio ha sido propuesta por un grupo de Oak Ridge National Laboratory con participación de Bamberger de la CNEA ⁽⁵⁰⁻⁵²⁾. El método utiliza ácido etilendiaminotetracético (EDTA) como agente secuestrante para retener impurezas metálicas en la fase acuosa mientras que el berilio se extrae a una fase orgánica (tetracloruro de carbono) como complejo con acetilacetona. El berilio purificado se reextrae de la fase orgánica con ácido nítrico 4,8 M, posteriormente, mediante el agregado de amoníaco, se precipita el hidróxido. Finalmente se obtiene la berilia por calcinación a 1000 °C con un rendimiento del 85 % y un contenido total de impurezas menor de 5 ppm. En la Tabla X se encuentran los datos de contenidos de impurezas en el hidróxido de

partida y en el hidróxido purificado por este método.

TABLA X

ELEMENTOS	Be(OH) ₂ partida	Be(OH) ₂ final
Fe	116	< 4 *
Cu	—	0,1
Si	32	16
Al	17	1,5
Na	12	2
B	6	< 4 *
Li	6	< 1 *
Ni	4	< 4 *
Pb	4	< 0,1 *
Cl	—	1
Ga	—	1
Mn	—	0,02

* Estos elementos se encuentran por debajo del límite de detección de la, o las, técnicas de análisis empleadas.

Los autores indican que el proceso es teóricamente capaz de producir berilia de pureza tan alta como sea deseada aumentando el número de etapas de extracción.

4.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Berilio. Parte I. Sus Minerales.
Lires, O.A.; Delfino, C.A.; Botbol, J.
D-DP-FQP-307 1990
- 2.- Berilio. Parte III. Evaluación de procesos industriales para la producción del hidróxido.
Lires, O.A.; Delfino, C.A.; Botbol, J.
D-DP-FQP-313 1991
- 3.- Metallurgy of the rarer metals - 7
Beryllium
Darwin, D.E.; Budderv, J.H. 1960
- 4.- Beryllia.
Rvshkewitch, E.
Beryllium: It's metallurgy and properties. Edit. Hausner, H.H. 1965
- 5.- Beryllium oxide and it's properties.
Budnikov, P.P.; Belvaev, R.A.
Zhurnal Prikladno Khimii. 33, N^o 9. 1921-1940 1960
- 6.- Oxide ceramics.
Rvshkewitch; E. 1960
- 7.- Beryllium oxide refractories. II
White. H.E.; Shemp. R.M.; Sawyer. C.B.
J. Amer. Ceram. Soc. 23 N^o 6 (157-159) 1940
- 8.- Termodinamic considerations in the preparation of beryllium metal.
Kellog, H.H.
The metal beryllium. Edit. White, D.W.; Burke, J.E. 1955

- 9.- Pure beryllium oxide as refractory.
Norton, F.H.
J. Amer. Ceram. Soc. 30, 8 1947
- 10.- Method of purifying beryllium oxide.
Patente US 2.531.143 (USAEC) 1950
- 11.- Berilio. Parte II. Su toxicidad y medidas de control.
Lires, O.A.; Delfino, C.A.; Botbol, J.
D-DP-FQP-312 1991
- 12.- Refractory compounds and cermets of beryllium.
Beaver, W.W.
The metal beryllium. Edit. White, D.W.; Burke, J.E. 1955
- 13.- The beryllium industries of Germany and Italy.
Sloman, H.A.; Sawyer, C.B.
F.J.A.T. Report N° 522 1946
- 14.- The refractory properties of beryllium oxide.
White, J.F.
The metal beryllium. Edit. White, D.W.; Burke, J.E. 1955
- 15.- Some aspects of the fabrication technology of beryllium and beryllia.
Livey, D.T.; Williams, J.
A/conf.15/P/319 1958
- 16.- The chemistry of beryllium.
Everest, D.A. 1964
- 17.- Basic material studies sinterable high purity BeO. Final report.
Kirkpatrick, W. J.; Anderson, G.R.; Funston, E.S.
APEX 684 1961

- 18.- Purificación de óxido de berilio.
Cairo, A.E.; Crespi, M.B.
A/conf.8/P/1015 1955
- 19.- High - purity beryllium oxides from beryllium oxide containing ores.
Patente japonesa 70 03.654 (Yokozawa Chem. Indust. Co. Ltd.)
1970
- 20.- Beryllium oxide.
Patente US 2.504.696 (Beryllium Corp.) 1950
- 21.- Beryllium extracted by the fluoride process.
Morana, S.J.; Simons, G.F.
J. of Metals 14 - 8 1962
- 22.- Beryllium oxide.
Patente inglesa 975.330 (Brush Beryllium Co.) 1964
- 23.- Crystallization of beryllium sulfate en route to beryllium oxide recovery.
Patente US 3.713.437 (Anaconda Co.) 1970
- 24.- Fused beryllium oxide.
Patente francesa 1.129.566 (Commissariat A L' Energie Atomique) 1957
- 25.- Pure beryllium and compounds of beryllium.
Patente japonesa 5.454 (60) 1960
- 26.- The calcination in air of beryllium oxalate trihydrate to beryllium oxide.
Hammer, R.L.; Harris L.A.
ORNL 3183 1961

- 27.- X-Ray diffraction investigation of BeO calcination process.
Rau, R.C.
Advan. X-Ray Anal. 4 19-39 1961
C.A. 57:2948
- 28.- Crystallite - size and particle - size measurements on BeO powder by X-Ray.
Bartram, S.F.
Advan. X-Ray Anal. 4 40-62 1961
- 29.- High purity beryllium oxide.
Patente US 2.974.012 (USAEC) 1961
- 30.- Purified BeO.
Patente US 3.100.636 (USAEC) 1963
- 31.- Production D' Oxide De Beryllium Pur.
Hutter, J.C.; Pingard, L.
A/conf.8/346 1955
- 32.- Preparation of high purity BeO powder.
Funston, E.S.; Kirkpatrick, W.J.; Turner, P.P.
J. of Nuclear Materials 11 310-319 1964
- 33.- Calcination of BeO form basic acetate - derived hydroxide.
Rau, R.C.
J. Amer. Ceramic Soc. 47 4 1963
- 34.- Basic beryllium acetate.
Patente US 2.641.611 (Kawecki Beryllium Corp) 1953
- High purity beryllium oxide.
Patente US 2.647.821 (Kawecki Beryllium Corp.) 1953

- 35.- Beryllium oxide by thermal decomposition of beryllium acetate.
Patente japonesa 19.953 ('64) (Nippon Gaishi Kaisha Ltd.)
1965
- 36.- Beryllium oxide of high purity.
Patente japonesa 19.954 ('64) (Nippon Gaishi Kaisha Ltd.)
1965
- 37.- Beryllium oxide.
Patente japonesa 9.106 ('59) 1960
- 38.- Amorphous, crystalline, α and β beryllium hydroxide.
Patente francesa 1.384.769 (C.E.A.) 1965
- 39.- β beryllium hydroxide.
Patente francesa 1.384.769 (C.E.A.) 1965
- 40.- Fused beryllium oxide.
Patente francesa 76.580 (Pechiney) 1962
- 41.- Beryllium oxide.
Patente francesa 1.387.934 (C.E.A.) 1965
- 42.- Beryllium oxide from beryllium - containing ores.
Patente japonesa 10.902 ('59) (Nippon Gaishi Kaisha Ltd.)
1960
- 43.- Preparation d' un oxide de beryllium frittobie par decomposition de l'hydroxyde.
Bernier, M.
C.E.A. 2326 1963

- 44.- The solubility of beryllium oxide in aqueous beryllium sulphate solutions.
Bennett, S.L.; Biermann, W.J.
Can. J. of Chem. 40 73-77 1962
- 45.- The preparation of high - purity BeO.
Cottell, K.R.J.
Rept. R 4370 1963
C.A. 60:10172
- 46.- Fabrication and properties of extruded and sintered beryllium oxide.
Chandler, B.A.; Duderstadt, E.C.; White, J.F.
Jour. of Nuclear Materials B N^o 3 1963
- 47.- Extraction of beryllia of good purity from ore soluble in moderately strong acids.
Patente US 3.395.975 (Anacorda Co.) 1968
- 48.- Preparation of beryllium oxide.
Patente brasileira 84 05,257 1986
- 49.- The fluoride extraction of beryllium from beryl.
Kawecki, H.
The metal beryllium. Edit. White, D.W.; Burke, J.E. 1955
- 50.- The preparation of high - purity beryllium oxide through the acetylacetone - EDTA solvent extraction process.
Moore, R.E.; Shaffer, J.H.; Mc Duffie, H.F.
ORNL 3323 1962
- 51.- Purification of beryllium by acetylacetone - EDTA solvent extraction.
Moore, R.E.; Shaffer, J.H.; Baes, C.F.; Mc Duffie, H.F.; Bamberger, C.
Nuclear Sci. and Eng. 17 268-273 1963

S2.- Purification of beryllium by acetylacetone - EDTA solvent extraction. Procedure and chemistry.

Baes, C.F.; Mc Duffie, H.F.; Bamberger, C.
Nuclear Sci. and Eng. 22 14-19 1965