



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219525
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 24 07 80
(21) (PV 5221-80)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 59/22

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 08 85

(75)

Autor vynálezu

KYRŠ MIROSLAV ing. DrSc., SELUCKÝ PAVEL ing., RAIS JIŘÍ ing. CSc.,
PRAHA

[54] Způsob extrakční separace cesia a rubidia

1

2

Způsob extrakční separace cesia a rubidia z vodných roztoků za přítomnosti dikarbolidů. Vynález se týká chemickotechnologické problematiky zpracování a izolace cesia a rubidia z jejich vzájemných směsí s cílem dosažení co možná nejvyšších separačních faktorů. Tohoto cíle se dosahuje tím, že uvedené elementy jsou extrahovány do směsného organického rozpouštědla obsahujícího nitrorozpouštědlo, inertní rozpouštědlo a dikarbolid. Výhodou vynálezu je dosažení vysokých separačních faktorů, možnost pracovat v širokém rozsahu pH, vysoká chemická a radiační stálost a dostupnost činidla. Vynález lze využít pro přípravu čistých solí cesia a rubidia a v analytické chemii při stanovení cesia a rubidia v jejich vzájemných směších.

Vynález se týká vzájemné separace chemicky blízkých prvků, cesia a rubidia extrakční metodou.

Dosud popsané metody separace rubidia a cesia zahrnují jednak extrakční systémy obsahující deriváty fenolů, jednak extrakční systémy založené na použití nitrobenzenových roztoků solí nebo kyselin velkých hydrofobních aniontů (dipikrylaminany, polyiodidy, jodovizmutany).

Tyto způsoby mají některé podstatné nevýhody. Deriváty fenolů jsou účinnými extrakčními činidly v oblasti vysokých hodnot pH, což má za následek nutnost práce s hydroxidy, které je třeba dodávat jakožto hydroxidy jiných kovů, které tvoří nežádoucí přínos ve výsledných čistých solích cesia nebo rubidia. Za určitých okolností lze sice pracovat s hydroxidem cesným nebo rubidným, avšak zpravidla výchozím i žádaným produktem procesu separace je sůl, takže extrakční separace je zatěžována dvojitou konverzí, a to sůl na hydroxid a hydroxid na sůl.

Druhá skupina separačních metod, používající hydrofobní aiony v nitrobenzenovém roztoku, v řadě případů může být použita i v kyselém nebo neutrálním prostředí, avšak separační faktory, které mohou být dosaženy, nepřevyšují v žádném z navržených systémů hodnotu 4 až 5.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že některé velké hydrofobní anionty mají tu vlastnost, že separační faktory při extrakci cesia a rubidia těmito látkami vzrůstají, když se místo nitrobenzenu jako ředidla použije směs nitrobenzenu s nepolárním ředidlem, např. chloridem uhličitým nebo benzenem. Extrakční činidla, u nichž byl pozorován zvýšený separační účinek v důsledku ředění nitrobenzenu nepolárním činidlem odpovídají vzorci $\text{HCo}(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_h\text{X}_{11-h})_2$,

X (%)	85
D_{Cs}	30
$\beta_{\text{Cs/Rb}}$	6,2

Poznámka:

Separací faktor $\beta_{\text{Cs/Rb}}$ je roven $D_{\text{Cs}}/D_{\text{Rb}}$, kde D_{Cs} = celková koncentrace cesia v 1 dm³ organické fáze po extrakci lomená celkovou koncentrací cesia v 1 cm³ vodné fáze po extrakci.

x (% nitrotoluenu)	100	83	67	53	40	30	20
D_{Cs}	32	42	59	103	188	481	1081
$\beta_{\text{Cs/Rb}}$	3,8	4,4	5,5	7,4	10,0	16,8	27,2

Příklad 3

Je obdobný příkladu 1, avšak místo $\text{HCo}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2$ bylo použito

kde $h = 3,4$ až 11 a X označuje atom chloru nebo bromu a vzorci $\text{HCo}(\text{C}_6\text{H}_4)(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2$.

Podstata způsobu extrakční separace cesia a rubidia podle vynálezu spočívá v tom, že se extrakce provádí organickým roztokem, obsahujícím polární rozpouštědlo, nepolární ředidlo a extrakční činidlo, přičemž polárním rozpouštědlem je nitrobenzen, nitrotoluen nebo nitromethan, nepolárním ředidlem je chlorid uhličitý, benzen, toluen, toluen anebo parafin a extrakčním činidlem je dikarbolid o složení $\text{HCo}(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_h\text{X}_{11-h})_2$ kde $h = 3,4$ až 11 a X označuje atom chloru nebo bromu, nebo o složení $\text{HCo}(\text{C}_6\text{H}_4)(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2$.

Výhody způsobu dle tohoto vynálezu jsou:

— dosažení vysokých separačních faktorů, které umožňují provádět proces separace v menším počtu extrakčních stupňů, což vede k úspoře nákladů na extrakční zařízení

— možnost obejít se bez přísad jakýchkoliv dalších solí a pracovat v širokém rozsahu pH

— velmi vysoká chemická a radiační stálost použitého extrakčního činidla

— dostupnost extrakčního činidla a zkušenosti s jeho syntézou ve větším měřítku v ČSSR.

Příklad 1

Byla extrahována směs dusičnanu cesného a rubidného o koncentraci $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ každého z nich ve vodné fázi protřepáváním se stejným objemem roztoku obsahujícím 0,01 mol/dm³ $\text{HCo}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ rozpuštěným ve směsi obsahující x hmot. % nitrobenzenu a 10 — x % chloridu uhličitého. Dosažené rozdělovací poměry cesia D_{Cs} a separační faktory $D_{\text{Cs/Rb}}$ byly tyto:

70	55	40
45	79	175
7,4	9,0	13,7

Příklad 2

Je obdobný příkladu 1, avšak místo nitrobenzenu bylo použito nitrotoluenu a místo chloridu uhličitého benzen. Bylo dosaženo těchto hodnot:

$\text{HCo}(\text{C}_2\text{B}_9\text{Br}_2\text{H}_9)_2$ a místo chloridu uhličitého toluenu. Bylo dosaženo těchto hodnot:

x (%)	100	70	60	40	30	25	20
D _{Cs}	17,6	22,2	32,7	87,4	211	207	425
$\beta_{Cs/Rb}$	3,5	4,2	5,6	10,4	16,8	18,7	22,7

Příklad 4

Vodná fáze obsahovala 0,5 M HNO₃, C_{Cs} mol/dm³ dusičnanu cesného C_{Rb} mol/dm³ du-

sičnanu rubidného, organická fáze 0,01 mol/dm³ Cs Co(C₆H₄) (C₂B₉H₁₀)₂ ve směsi 30 % nitrobenzenu a 70 % chloridu uhličitého. Po protřepání bylo dosaženo těchto hodnot

C _{Cs}	2 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻²	1,1 · 10 ⁻¹
C _{Rb}	3 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻³
D _{Cs}	0,833	0,441	0,219	0,0813
$\beta_{Cs/Rb}$	19,1	18,1	19,6	12,9

Příklad 5

Vodná fáze obsahovala 0,01 mol/dm³ HNO₃, C_{Cs} a C_{Rb} dusičnanu cesného a rubid-

ného, organická fáze 0,01 mol/dm³ HCo(C₆H₄) (C₂B₉H₁₀)₂ ve směsi 30 % nitrobenzenu a 70 % benzenu. Po protřepání bylo dosaženo těchto hodnot:

C _{Cs}	1,1 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻³	1,4 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻²
C _{Rb}	1,1 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻⁴
D _{Cs}	4,35	3,17	2,07	1,83	1,42	1,23
$\beta_{Cs/Rb}$	17,5	18,5	17,7	16,6	15,2	14,8

Vynálezu lze použít v analytické chemii pro analýzu stop cesia v rubidiu a naopak, v radioanalytické chemii při stanovení radioaktivního cesia a rubidia, v preparativní chemii pro přípravu čistých solí rubidia a

cesia. Způsob provedení separačních procesů může být jak běžná jednostupňová, ale častěji vícestupňová extrakce nebo i extrakční chromatografie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob extrakční separace cesia a rubidia z vodných roztoků vyznačený tím, že se extrakce provádí organickým roztokem, obsahujícím polární rozpouštědlo, nepolární ředidlo a extrakční činidlo, přičemž polárním rozpouštědlem je nitrobenzen, nitrotoluen anebo nitromethan, nepolárním ře-

didlem je chlorid uhličitý, benzen, toluen anebo parafin a extrakčním činidlem je dikarbolid o složení HCo(1,2—B₉C₂H_hX_{11-h})₂, kde h = 3,4 až 11 a X označuje atom chlo-ru nebo bromu, nebo o složení HCo(C₆H₄) (1,2—B₉C₂H₁₀)₂.