



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 572

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 02 80
(21) PV 815-80

(11) (B 1)

(51) Int. Cl. C 01 G 13/00
//C 01 G 15/00

(40) Zveřejněno 30 11 81
(45) Vydáno 15 04 1984

(75)
Autor vynálezu

BOČKAREV ELLIN PETROVIČ, MOSKVA, PROKOPOV
IGOR VLADIMIROVIČ, PAVLODAR, ELJUTIN ALEXANDER
VJACEVSLAVOVIČ, BELSKIJ ARKADIJ ANDREJEVIČ
BARIŠNIKOVA SVĚTLANA MAXIMOVNA, MOSKVA
NASIROV NAIL ZAKIROVIČ, PAVLODAR, NOVIKOV
NIKOLAJ ALEXANDROVIČ, MOSKVA, CHAIRULIN EDIGE
RAKIŠEVIČ, PAVLODAR, ZVJAGIN MICHAİL SERGEJEVIČ
REUTOVO, ABRJUTIN VLADIMÍR NIKOLAJEVIČ, MOSKVA
KONSTANTINOVA LJUBOV IVANOVNA, SOLNCEVO
LJUBIMOVA NINA ANDREJEVNA a GORBACEVA
NADEŽDA SEMENOVNA, MOSKVA /SSSR/

(54)

Způsob čištění snadno tavitelných kovů od příměsí

Vynález spadá do barevné metalurgie a týká se způsobů čištění snadnotavitelných kovů od příměsí. Podle vynálezu se čištění snadnotavitelných kovů od příměsí provádí zpracováním taveniny snadno tavitelného kovu vodným roztokem anorganické kyseliny nebo zásady za přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami.

Způsob je široce použitelný k čištění snadno tavitelných kovů od příměsí, například takových snadno tavitelných kovů jako je rtuť nebo galium, jejichž využití je rozsáhlé a to při výrobě snadno tavitelných slitin, v zubařské technice a při výrobě polovodičových materiálů.

Vynález se týká způsobů čištění od příměsí snadno tavitelných kovů, které se vyznačují nízkou teplotou tavení, tj. které jsou při teplotě do 100 °C v kapalném stavu, jako je například galium a rtuť.

Způsob je vhodný pro čištění snadno tavitelných kovů, například galia a rtuti od průvodních příměsí jako je zinek, kadmium, indium, talium, olovo, měď a další. Tyto příměsi jsou zpravidla obsaženy v galiu a ve rtuti při jejich získávání z různých zdrojů surovin.

V současné době snadno tavitelné kovy našly široké uplatnění v důsledku svých specifických vlastností při výrobě snadno tavitelných slitin, v technice zubního lékařství a při výrobě polovodičových materiálů.

Tak snadno tavitelný kov galium je široce použitelný jako složka polovodičových slitin typu A^{III}B^V, slitin pro zubní plomby, kapalných snímačů proudu v elektrických strojích, pracovního prostředí v zářivých okruzích a rovněž ve vysokoteplotních teploměrech a v dalších odvětvích průmyslu a výroby.

Rtuť jako typická představitelka snadno tavitelných kovů v důsledku svých specifických vlastností je široce využitelná v průmyslu i v technice jako kapalná katoda při výrobě chlóru a hydroxidu sodného elektrolýzou, jako složka zubních plomb, v teploměrech pro různé účely, jako složka složitých polovodičových materiálů a kapalných snímačů proudu.

Při použití snadno tavitelných kovů v různých průmyslových odvětvích se vyžaduje různý stupeň jejich čistoty a to od technické, s hmotn. obsahem hlavní látky 99,9 až 99,99 %, do mimořádné s hmotn. obsahem kovu 99,999 až 99,99999 % a s kontrolou dostatečně širokého spektra příměsí.

K čištění těchto kovů se zpravidla používá komplex různých postupů, jako elektrochemická rafinace, destilace, krystalizační a elektrofyzikální čištění. Tyto postupy zpravidla umožňují odstranit příměsi se zvláštními vlastnostmi, například méně těkavé nebo více těkavé, se součinitelem rozdělení o hodně vyšším nebo menším 1, rozlišující se polohou v řadě napětí. Kromě toho k využití uvedených postupů se potřebuje v celé řadě případů dostatečné předběžné očištění snadno tavitelného kovu od příměsí.

Jako metod, využívaných ve stadiu předběžného čištění galia a rtuti, se používá filtrování a hydrochemické zpracování v roztocích různých sloučenin, jako kyselin, zásad a solí.

Jedním ze základních postupů čištění snadno tavitelných kovů, získaných jejich vyloučením z různých surovin, je zpracování roztaveného kovu vodnými roztoky kyselin nebo zásad nebo nazačátku zpracování roztaveného kovu vodným roztokem kyselin a potom vodným roztokem zásady nebo naopak.

Tak při postupu čištění podle britského patentu č. 1,317 478, se tekuté galium a rtuť prokapávají přes vodný roztok hydroxidu sodného a kyseliny solné.

Přitom příměsi, které mají velmi vysoký oxidačně-redukční potenciál, přecházejí do vodného roztoku a kov se čistí. Nedostatek tohoto postupu spočívá ve značných ztrátách čistého kovu způsobených jeho rozptýlením a unášením jemných kapek roztaveného snadno tavitelného kovu s roztokem, jakož i jeho chemickým rozpuštěním. Ztráty kovového galia dosahují až 10 % z množství výchozího galia.

Podle druhého postupu čištění, známého ze zveřejněné přihlášky NSR DOS 2 304 063 se tekutý snadno tavitelný kov, například rtuť obsahující příměs, postupně několikrát za intenziv-

sivního promíchávání zpracovává roztokem, který obsahuje síran rtuť a kyselinu sírovou s koncentrací 0,05 - 5 mol při teplotě 10 až 120 °C, načež následuje elektrolýza, čímž se podaří snížit obsah železa jako příměsi na hodnotu $5 \cdot 10^{-6}$. Tento postup však vykazuje stejné nedostatky jako shora popsany postup.

Kromě toho při elektrolýze vzniká příměsemi nasycený amalgam, který potřebuje následné zpracování zahrnující izolaci rtuť.

Všeobecným a podstatným nedostatkem známých postupů čištění, které zahrnují hydrochemické zpracování snadno tavitelných kovů roztoky kyselin, louhů nebo solí, je to, že se tímto zpracováním odstraňují pouze ty příměsi, které jsou méně ušlechtilé než čištěný kov. Kromě toho je nutno mít na zřeteli, že známé postupy se provádějí při teplotě 60 až 90 °C, které zapříčiňují značné chemické rozpouštění čištěného kovu.

Základním úkolem vynálezu je vypracovat takový technologický postup čištění, který umožní zvýšit stupně čistoty snadno tavitelného kovu a současně snížit jeho ztráty.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob čištění snadno tavitelných kovů od příměsí zpracováním taveniny snadno tavitelného kovu vodným roztokem anorganické kyseliny nebo zásady podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se zpracování provádí v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami.

Podle vynálezu se způsob čištění může provést tak, že po zpracování taveniny snadno tavitelného kovu vodným roztokem kyseliny v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami se tato tavenina zpracuje vodným roztokem zásady v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami.

V jiném případě se podle vynálezu nejdříve tavenina snadnotavitelného kovu zpracuje vodným roztokem zásady v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami a potom vodným roztokem kyseliny v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami.

Jako organické látky s ionogenními skupinami je výhodné používat alkoholy, estery, ketony, fosfororganické sloučeniny, aminy, organické kyseliny, soli organických kyselin, fosfororganické kyseliny, amionity, kationity, amfolity nebo různé směsi jmenovaných látek.

Výhody způsobu podle vynálezu lze shrnout následujícím způsobem. Počítejte s tím, že v současné době je značné množství sorbčních a extrakčních prostředků, které umožňují selektivně vylučovat z vodných roztoků prakticky jakýkoliv prvek periodické soustavy, vyznačuje se způsob čištění podle vynálezu značnou univerzálností a umožňuje úspěšně očistit kovy prakticky od jakékoliv příměsi. Použití směsi organických látek s ionogenními skupinami umožňuje buď zvýšit selektivnost vyloučení jakékoliv příměsi, nebo zvětšit početnost vyloučených příměsí z kovu, což vede ke zvýšení stupně čistoty čištěného kovu, ke snížení ztrát kovu při rafinaci, ke zkrácení doby zpracování a ke snížení teploty v průběhu zpracování.

Další přednosti způsobu čištění snadno tavitelných kovů od příměsí podle vynálezu jsou blíže objasněny v dalším podrobném popisu způsobu čištění podle vynálezu a na konkrétních příkladech jeho provedení.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že v přítomnosti látek s ionogenními skupinami při zpracování taveniny snadno tavitelného kovu kyselinou nebo zásadou se rovnováha v sousta-

vě: čištěný kov - příměs v kovu - vodný roztok kyseliny nebo zásady s organickou látkou posune ve směru přechodu příměsí do vodného roztoku, ze kterého se příměs pohlcuje organickou látkou s ionogenní skupinou.

Snadno tavitelný kov, například galium nebo rtuť se přivádí ve speciálním reaktoru s organického materiálu do styku s vodným roztokem kyseliny nebo zásady, do kterého předtím byla přidána organická látka s ionogenními skupinami nebo směs organických látek s ionogenními skupinami. Uvedené složky je žádoucí brát v tomto objemovém poměru: snadno tavitelný kov /vodný roztok kyseliny nebo zásady/ organická látka s ionogenní skupinou = 1 : 0,5 - 5 : 0,1 - 5. Získaná směs se udržuje ve styku při promíchávání a při teplotě 30 až 70 °C po dobu 20 až 60 min. K promíchávání směsi se používá buď elektromagnetické nebo vibrační a nebo mechanické míchání.

Jako nejvýhodnější se jeví promíchávání pomocí proměnného elektromagnetického pole. Přitom se kov promíchává a nerozptyluje se ve vodně-organické směsi. V případě, že se zpracovávají velká množství snadno tavitelného kovu je účelné používat kombinované způsoby promíchávání, tj. elektromagnetické pro kov a vibrační nebo mechanické pro vodně-organické prostředí.

Po skončení postupu čištění snadno tavitelného kovu se tento kov odděluje od vodně-organické fáze, promývá se vodou, suší a provádí se analýza obsahu příměsí.

V závislosti na množství snadno tavitelného kovu, podrobeného čištění a na kvantitativním a kvalitativním složení příměsí v kovu, používají se organické látky s různými ionogenními skupinami. Tyto látky se vybírají ze skupiny neutrálních organických sloučenin typu alkoholů, esterů, ketonů, fosfororganických sloučenin jako jsou fosfáty, fosfonáty, fosfináty, fosfinoxidy primárních, sekundárních a terciálních aminů a aminiových zásad, organických kyselin jako jsou fosforečné, fosfinové a fosfonové kyseliny a rovněž karbonové kyseliny, hydroxamové kyseliny, naftenové a jiné kyseliny. Tyto látky přísluší do třídy extrakčních činidel. Druhá skupiny přísad se vybírá ze třídy sorbčních činidel, mezi něž patří kationto- a aniontoměníče a emfolyty.

Příklad 1

Do reaktoru se naleje 1 litr tekutého galia, které obsahuje příměsí v %: $2 \cdot 10^{-2}$ mědi a $3 \cdot 10^{-1}$ zinku. Ke kovu se přileje 1 litr roztoku kyseliny solné o koncentraci 2,5 mol/l a 0,1 l isoamylalkoholu. Získaná směs se promíchává při teplotě 30 °C po dobu 15 min. Promíchávání se provádí pomocí induktoru elektromagnetického pole s intenzitou magnetického pole 40 000 A/m. Po 15 minutách se promíchávání přeruší a probíhá usazování. Přitom vyčištěné galium se jako těžší složka soustavy hromadí ve spodní části reaktoru; nad ním je vrstva kyseliny a isoamylalkoholu s příměsemi. Kyselina a alkohol s obsaženými příměsemi se oddělí od galia, kov se promyje čistou vodou do neutrální reakce, vysuší a spektrálně analyzuje. Obsah mědi a zinku ve vyčištěném galii činí $4 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-5}$ %.

Příklad 2

Do reaktoru se naleje 1 litr tekutého galia, které obsahuje $7 \cdot 10^{-2}$ v % thálie. Ke kovu se přileje 1 litr roztoku kyseliny bromovodíkové o koncentraci 4 mol/l a 0,15 l diethyl-

eteru. Získaná směs se promíchává mechanickým vrtulovým míšičem rychlostí 100 otáček za minutu, při teplotě 30 °C.

Po uplnutí 20 min. se promíchávání zastaví a probíhá usazování. Organická a vodná fáze, které obsahují příměsi, se slévají a potom se rozdělují v dělicí nálevce a kov se promývá čistou vodou, suší se a analyzuje na obsah příměsí.

Po čištění se snížil hmotn. obsah thálie jakožto příměsí na $5 \cdot 10^{-4} \%$.

Příklad 3

Do reaktoru se naleje 1 liter tekutého gálie, které obsahuje $7 \cdot 10^{-2} \%$ thálie. Ke kovu se přileje 2,5 l vodného roztoku kyseliny jedovodíkové s koncentrací 1 mol/l a 0,5 l dichlordietyleru.

Získaná směs se promíchává pomocí vibrátoru po dobu 10 min při teplotě 35 °C. Potom se promíchávání zastaví, vodná a organická fáze se dekantují a vyčištěný kov se promývá vodou, vysuší a analyzuje. Hmotn. obsah thálie ve vyčištěném kovu činí $5 \cdot 10^{-3} \%$.

Příklad 4

Do reaktoru se naleje 1 liter tekutého gálie, obsahujícího $2 \cdot 10^{-4} \%$ olova. Ke kovu se přileje 1,5 l 4 N kyseliny dusičné a 0,8 l 10%-ního roztoku tetrabutyletylendifosfonátu $/C_4H_9O/2 PO/CH_2/2 PO/C_4H_9/2$ v xylolu. Získaná směs se promíchává 5 min pomocí pohyblivého elektromagnetického pole o intenzitě 30 000 A/m při 35 °C. Potom se promíchávání skončí, vodná a organická fáze, obsahující příměsi, se odlijí a kov se promyje čistou vodou, vysuší a analyzuje na obsah příměsí olova. Po čištění se hmotn. obsah této příměsí v gáliu snížil na $9 \cdot 10^{-5} \%$.

Příklad 5

Do reaktoru se naleje 1 liter tekutého gálie, obsahujícího $7 \cdot 10^{-2} \%$ thálie. Ke kovu se přileje 1 liter 1 N kyseliny dusičné a 1 liter 0,45 M roztoku $\mathcal{L}$ -H-nomylpyridinnoxidu $/C_6H_4(C_9H_{19})NO/$ v benzenu. Získaná směs se promíchává pomocí vibrátoru a pohyblivého elektromagnetického pole o intenzitě 20 000 A/m po dobu 7 min při teplotě 35 °C. Potom se promíchávání zastaví, vodná a organická fáze, které obsahují příměs, se odlejí a vyčištěný kov se promyje čistou vodou, vysuší a analyzuje na obsah příměsí.

Po čištění se hmot. obsah příměsí thálie snížil na $5 \cdot 10^{-4} \%$.

Příklad 6

Do reaktoru se nalijí 3 litry 2N vodného roztoku kyseliny solné a 0,7 litru 1%-ního roztoku tributylfosfinoxydu $/C_4H_9/3 PO$ v toluolu. Získaná směs se promíchává mechanickým vrtulovým míšičem s počtem obrátek 150 za minutu a skrze tuto směs se prokapává metalické tekuté gálie, které má teplotu 40 °C. Výchozí hmotn. obsah příměsí zinku a indie v gáliu činí $1 \cdot 10^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-3} \%$. Kapky kovu měly průměr 0,8 až 2 mm. Po prokapání se vodná a organická fáze s příměsemi odlila a vyčištěný kov se promyl čistou vodou, vysuší a analyzoval na obsah příměsí.

Po čištění se hmotn. obsah příměsí zinku a india v gáliu snížil na $3 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-4}$ %.

Příklad 7

Do reaktoru se nalil 1 litr tekutého gálie, obsahujícího $2 \cdot 10^{-2}$ % kadmia. Ke kovu se přilil 1,5 litru 1N kyseliny dusičné a 1 litr 10%-ního roztoku tetrabutylmetylendifosfonetu $/C_4H_9/_2 POCH_2PO /C_4H_9O/_2$ v xylenu. Získaná směs se promíchávala vrtulovým mísidlem majícím rychlost otáčení 200 otáček za minutu. Po 10 minutách promíchávání se směs nechala usadit a vodná a organická fáze obsahující příměsí se odlily, kov se promyl čistou vodou, sušil a analyzoval na obsah příměsí.

Po čištění se hmotn. obsah příměsí kadmia v gáliu snížil na $3 \cdot 10^{-3}$ %.

Příklad 8

Do reaktoru se nalezle 1 litr tekutého gálie, obsahujícího tyto příměsí v %: indium - $1 \cdot 10^{-3}$, měď - $2 \cdot 10^{-2}$.

Provedení postupu je stejné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se ke zpracování gálie použije 2 N roztok HBr a 100%-ní tributylfosfát $(C_4H_9O)_3 PO$. Množství kyseliny a extrakčního činidla činí 0,5 l a 4 l. Zpracování se provádí při teplotě $40^\circ C$ po dobu 15 min.

Výsledná hmotn. koncentrace india a mědi v gáliu se zmenší na $2,6 \cdot 10^{-4}$ % a $8 \cdot 10^{-3}$ %.

Příklad 9

Do reaktoru se nalezle 0,5 litru gálie, obsahujícího $7 \cdot 10^{-2}$ % thálie. Ke kovu se přileje 0,5 litru 4 M kyseliny sírové a 0,05 litru 100%-ního tributylfosfátu $/C_4H_9O/ PO$. Získaná směs se promíchává ponýblivým elektromagnetickým polem o intenzitě 20 000 A/m po dobu 20 min při teplotě $35^\circ C$. Potom se vodná a organická fáze odlejí a kov se promyje, suší a analyzuje.

Po čištění se hmotn. obsah příměsí v gáliu se snížil na $2 \cdot 10^{-2}$ %.

Příklad 10

Do reaktoru se nalezle 1 litr gálie, obsahujícího $2 \cdot 10^{-1}$ % kadmia a $2 \cdot 10^{-4}$ % olova. Ke kovu se přileje roztok 1 litru 1,5 M kyseliny solné a 0,1 litru 0,6 M roztoku primárního aminu $C_6H_5NH_2$ a 0,6 litru metylisobutylketonu $/CH_3/ /iso-C_4H_9/ CO$. Získaná směs se promíchává vrtulovým mísidlem a počtem otáček 150 za minutu při teplotě $40^\circ C$ po dobu 15 min. Potom se postupuje stejně jako v příkladu 1. Hmotn. obsah příměsí kadmia a olova činí ve vyčištěném gáliu $1 \cdot 10^{-3}$ % a $9 \cdot 10^{-5}$ %.

Příklad 11

Do reaktoru se nalezle 1 litr tekutého gálie, obsahujícího $2 \cdot 10^{-2}$ % mědi. Ke kovu se přileje 0,5 litru $1,5 \cdot 10^{-3}$ M roztoku 2,2', 4,4', 6,6' - hexanitrodifenylaminu ($-[(NO_2)_3 C_6H_2]NH$) v nitrobenzolu a 0,5 litru $5 \cdot 10^{-3}$ M roztoku NaOH s 0,15 M obsahem $NaNO_3$ (litr). Po 10 minutách promíchávání vrtulovým mísidlem při teplotě $35^\circ C$ se promíchávání zastaví. Potom se provádí postup tak, jako v příkladu 1. Hmotn. obsah příměsí mědi v očištěném gáliu

liu činí $8 \cdot 10^{-4} \%$.

Příklad 12

Do reaktoru se naleje 1 litr tekutého galia, obsahujícího $1 \cdot 10^{-2} \%$ cínu. Ke kovu se přileje 0,5 litru trikapryleminu a 6 M roztok kyseliny solné (1 litr). Po 20 min promíchávání pohyblivým elektromagnetickým polem o intenzitě 4 500 A/m při teplotě 40°C se míchání zastaví. Potom se postupuje tek, jako v příkladu 1. Hmotn. obsah příměsí cínu ve vyčištěném galiiu činil $2 \cdot 10^{-3} \%$.

Příklad 13

Do reaktoru se naleje 1 litr tekutého galia, obsahujícího $1 \cdot 10^{-1} \%$ zinku a $2 \cdot 10^{-2} \%$ kadmie. Ke kovu se přileje 0,4 litru 0,1 M roztoku metyltrikeprylemonie $[(C_8H_{17} - C_{10}H_{21})_3NCH_3]$ ve 3%-ním etylenbenzenu a 1 litr 0,2 M roztoku kyseliny solné s 3 M obsahem chloridu lithného. Po 20 min promíchávání vrtulovým mísidlem s počtem obrátek 200 za minutu a při teplotě 40°C se míchání zastavilo. Potom další zpracování probíhalo tak, jako v příkladu 1. Hmotn. obsah příměsí zinku a kadmie ve vyčištěném galiiu se snížil na méně než $3 \cdot 10^{-5} \%$ a $3 \cdot 10^{-4} \%$,

Příklad 14

Do reaktoru se naleje 1 litr tekutého galia, obsahujícího tyto příměsi v %: indie $1 \cdot 10^{-3}$, zinku $2 \cdot 10^{-2}$ a mědi $1 \cdot 10^{-2}$. Ke kovu se nezačátku přileje 0,3 litru 0,5 M roztoku di-2-etylhexylfosforečné kyseliny $[C_6H_9CH - (C_2H_5)CH_2O]_2PO(OH)$ v heptanu a 1 litr 0,2 M roztoku NaOH. Získaná směs se promíchává pohyblivým elektromagnetickým polem o intenzitě 25 000 A/m po dobu 5 min při teplotě 30°C . Potom se promíchávání zastaví, vyčištěný kov se oddělí stejně jako v příkladu 1, od roztoku organické fáze a hydroxidu, které obsahují příměsi, promyje se čistou vodou a znovu se zpracovává směsí 100%-ního tributylfosfátu $(C_4H_9O)_3PO$ a 2 N roztokem NaOH, použitých v množství 0,6 litru a 0,3 litru. Zpracování probíhá po dobu 10 min při teplotě 40°C a promíchávání se provádí otáčivou vrtulovou mísičkou s počtem obrátek 150 za minutu. Vyčištěný kov se oddělí od roztoku organické fáze a kyseliny, promyje se vodou a provede se analýza na obsah příměsí. Koncentrace příměsí indie, zinku a mědi v galiiu se snížila na $1 \cdot 10^{-4} \%$, pod $3 \cdot 10^{-5} \%$ a na $1 \cdot 10^{-3} \%$.

Příklad 15

Do reaktoru se naleje 1 litr tekutého galia, obsahujícího tyto příměsi v %: indium - $2 \cdot 10^{-3}$, thálie - $7 \cdot 10^{-2}$ a zinek - $3 \cdot 10^{-2}$. Kov se nezačátku zpracovává 0,5 litru 1%-ního roztoku tributylfosfinoxidu $(C_4H_9O)_3PO$ v toluenu a 2 litry 2 N kyseliny solné. Získaná směs se promíchává vrtulovým mísidlem s počtem obrátek 200 za minutu po dobu 15 min při teplotě 35°C . Potom se promíchávání zastaví, vyčištěný kov se oddělí od roztoku obsahujícího organickou fázi, kyselinu a příměsi, promyje se čistou vodou, suší a znovu se zpracovává 0,5 l 0,5 M roztoku kyseliny di-2-etylhexylfosforečné $[(C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O)_2PO(OH)]$ v heptanu a 0,4 litru 1 M roztokem NH_4OH . Postup probíhá při teplotě 30°C po dobu 7 min s promícháváním vrtulovým mísidlem o počtu obrátek 150 za minutu. Potom se kov odděluje, promývá čistou vodou, suší a analyzuje. Hmotn. koncentrace příměsí indie, telie a zinku se snížila na $3 \cdot 10^{-4} \%$, $7 \cdot 10^{-4} \%$ a

$3 \cdot 10^{-5} \%$.

Příklad 16

Do reaktoru se naleje 0,1 litru tekuté rtuti, obsahující $1 \cdot 10^{-1} \%$ galia. Ke kovu se přileje 0,3 litru cyklohexanolu ($C_6H_{11}OH$) a 0,2 litry 3 M kyseliny solné. Získaná směs se promíchává pohyblivým elektromagnetickým polem o intenzitě 30 000 A/m po dobu 20 min a při teplotě $25^\circ C$. Potom se vodná a organická fáze odlijí, kov se promyje čistou vodou, suší a analyzuje. Po čišťení se hmotn. obsah galia v kovu snížil na $1,7 \cdot 10^{-2} \%$.

Příklad 17

Do reaktoru se naleje 0,1 litru tekuté rtuti, obsahující $2 \cdot 10^{-1} \%$ zinku. Ke kovu se přileje 0,2 litru 0,5 M HCl a 0,02 l dietyleru (C_2H_5)₂O. Získaná směs se promísí vrtulovým míšidlem s počtem obrátek 200 za minutu, při teplotě $20^\circ C$ a po dobu 15 min. Potom se postupuje tak, jak je uvedeno v příkladu 16. Hmotn. obsah příměsi zinku ve rtuti se snížil na $3 \cdot 10^{-5} \%$.

Příklad 18

Do reaktoru se naleje 0,1 litru tekuté rtuti, obsahující $2 \cdot 10^{-2} \%$ olova. Ke kovu se přileje 0,5 litru 30 %-ního tributylfosfátu v metylisobutylketonu a 0,3 litru 3 M kyseliny solné. Získaná směs se zpracovává tak, jako je uvedeno v příkladu 16. Po čišťení se hmot. obsah olova ve rtuti snížil na $9 \cdot 10^{-4} \%$.

Příklad 19

Do reaktoru se naleje 0,1 l tekuté rtuti, obsahující $2 \cdot 10^{-2} \%$ mědi. Ke kovu se přileje 0,05 l 3 M kyseliny sírové a 0,4 l roztoku benzoylfenylhydroxileminu $C_6H_5CONOHC_6H_5$ v $CHCl_3$. Získaná směs se promíchává pohyblivým elektromagnetickým polem o intenzitě 30 000 A/m po dobu 10 min a při teplotě $40^\circ C$. Potom se postupuje tak, jak je uvedeno v příkladu 16. Hmotn. obsah příměsi mědi ve rtuti se snížil na $8 \cdot 10^{-3} \%$.

Příklad 20

Do reaktoru se naleje 0,5 l tekutého galia, obsahujícího jako příměsi $2 \cdot 10^{-2} \%$ cínu a $1 \cdot 10^{-2} \%$ mědi. Ke kovu se přileje 1 litr 1 N kyseliny sírové a 0,25 l kyseliny di-2-ethylhexyldithiofosforečné v heptanu. Získaná směs se promíchává pohyblivým magnetickým polem o intenzitě 25 000 A/m, po dobu 15 min a při teplotě $35^\circ C$. Potom se postupuje tak, jak je uvedeno v příkladu 1. Hmotn. obsah příměsi cínu a mědi se snížil na $3 \cdot 10^{-3} \%$ a $8 \cdot 10^{-4} \%$.

Příklad 21

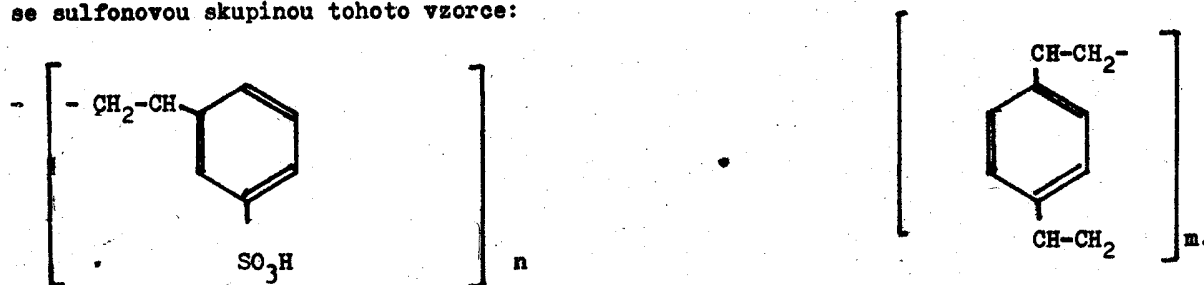
Do reaktoru se naleje 0,5 l tekutého galia, obsahujícího jako příměsi $2 \cdot 10^{-2} \%$ a $5 \cdot 10^{-2} \%$ indie. Ke kovu se přileje 0,75 litru 1 N roztoku HCl a 0,35 l kyseliny dibutyldithiofosforečné v tetrachloridu uhlíku. Potom se postupuje tak, jako v příkladu 1. Hmotn. obsah příměsí v galii se snížil a to na $4 \cdot 10^{-4} \%$ kadmie a $2 \cdot 10^{-3} \%$ india.

Příklad 22

Do reaktoru se nalezí 0,5 l tekutého galia, obsahujícího $2 \cdot 10^{-2}$ % mědi. Ke kovu se přilije 0,5 litru 1 M roztoku kyseliny enantové $[\text{CH}_3/\text{CH}_2/5\text{COOH}]$ v trichlormethanu CHCl_3 . Postup dále probíhá jako v příkladu 1. Hmotn. obsah příměsí mědi se snížil na $9 \cdot 10^{-3}$ %.

Příklad 23

Do reaktoru se vsadí 0,5 l tekutého galia, obsahujícího $3 \cdot 10^{-3}$ % kadmia a $1 \cdot 10^{-2}$ % mědi. Ke kovu se přilije 0,4 litru 5 M H_2SO_4 a 1,0 l kationového měniče na polystyrolové matraci se sulfonovou skupinou tohoto vzorce:



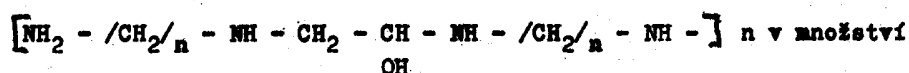
Získaná směs se promíchává mechanickým míšidlem rychlostí 200 otáček za minutu při teplotě 40°C a po dobu 15 min. Potom se promíchávání zastaví a roztavené galium jako těžší složka soustavy se hromadí ve spodní části reaktoru. Galium vyčištěné od příměsí se filtrací přes pórovitou skleněnou desku odděluje od uvedeného kationového měniče a potom se odděluje od roztoku kyseliny sírové v dělicí koloně. Vyčištěné galium se promývá vodou do neutrální reakce, suší se a provádí se jeho spektrální analýza.

Hmotn. obsah příměsí mědi v galii činil $6 \cdot 10^{-3}$ % a kadmia $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Příklad 24

Do reaktoru se vsadí 0,5 l tekutého galia, obsahujícího jako příměsí $1 \cdot 10^{-2}$ % Cu a $3 \cdot 10^{-3}$ % Cd.

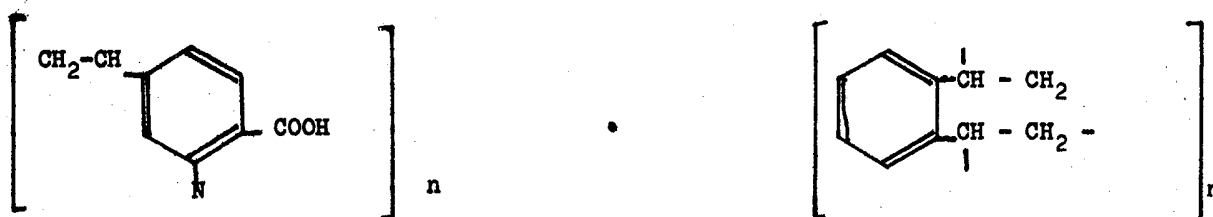
Čistění kovu se provádí stejným postupem jako v příkladu 23 s tím rozdílem, že jako sorbční činidlo se použije anionový měnič, získaný polykondenzací etylenpolyaminů s epichlorhydrinem, vzorec



1,5 l, čistění se provádí v 0,5 litru 4 M H_2SO_4 při promíchávání rychlostí 150 otáček za minutu a při teplotě 35°C po dobu 20 min. Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila v %: Cu - $5 \cdot 10^{-3}$, Cd - $1,5 \cdot 10^{-3}$.

Příklad 25

Do reaktoru se vloží 0,5 l tekutého galia, obsahujícího příměs mědi v množství $1 \cdot 10^{-4}$ %. Při čistění kovu se postupuje stejně jako v příkladu 23 s tím rozdílem, že jako sorbční činidlo se použije amfolyt, získaný oxidací kopolymeru 2-metyl-5-vinyl-pyridinu s divinylbenezolem, který obsahuje skupiny kyseliny pikolinové a má vzorec:



v množství 1,5 l. Čistění se provádí v 0,5 litru 4 M H_2SO_4 při vibračním míchání a při teplotě 40°C po dobu 1,5 min. Výsledná hmotn. koncentrace mědi v očištěném galii činí $2 \cdot 10^{-3}\%$.

Příklad 26

Do reaktoru se vsadí 0,5 l tekutého galie, obsahujícího příměsi cínu v množství $1 \cdot 10^{-2}\%$ a niklu v množství $2,4 \cdot 10^{-3}\%$.

Čistění tekutého galie se provádí stejně jako v příkladu 23, avšak liší se tím, že se jako sorbční činidlo použije aniontový měnič získaný polymerizací styrenu s divinylbenzenem s přidáním trimetyloaminových skupin, který má vzorec:



v množství 0,5 l. Čistění se provádí v 0,5 litru 2 N HCl za elektromagnetického promíchávání magnetickým polem o intenzitě 25 000 A-m a při teplotě 30°C po dobu 30 min. Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činí $3 \cdot 10^{-3}\%$ Sn a $9 \cdot 10^{-4}\%$ Ni.

Příklad 27

Do reaktoru se vsadí 0,5 l tekutého galie, obsahujícího příměs cínu v množství $5,3 \cdot 10^{-1}\%$. Čistění kovu se provádí stejně jako v příkladu 23, avšak postup se liší tím, že jako sorbční činidlo se použije v množství 0,25 litru aniontový měnič, získaný tak, jak je uvedeno v příkladu 26. Čistění se provádí v 2,5 litrech směsi 2 N kyselin $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ /1 díl HCl + 2 díly H_2SO_4 /, při promíchávání rychlostí 200 otáček za minutu a při teplotě 30°C po dobu 15 min. Výsledná hmotn. koncentrace cínu v galii činí $2 \cdot 10^{-2}\%$.

Příklad 28

Do reaktoru se vsadí 1 litr rtuti, obsahující příměs cínu v množství $6 \cdot 10^{-1}\%$. Postup čistění rtuti je stejný jako v příkladu 23, avšak liší se tím, že se jako sorbční činidlo použije aniontový měnič z příkladu 26 v množství 0,2 litru. Čistění se provádí ve 2 l směsi dvou kyselin a to 1 N HF a 8 N HCl /v poměru 1 : 1/, při promíchávání rychlostí 150 otáček za minutu a při teplotě 30°C po dobu 20 min.

Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila $7 \cdot 10^{-2}\%$.

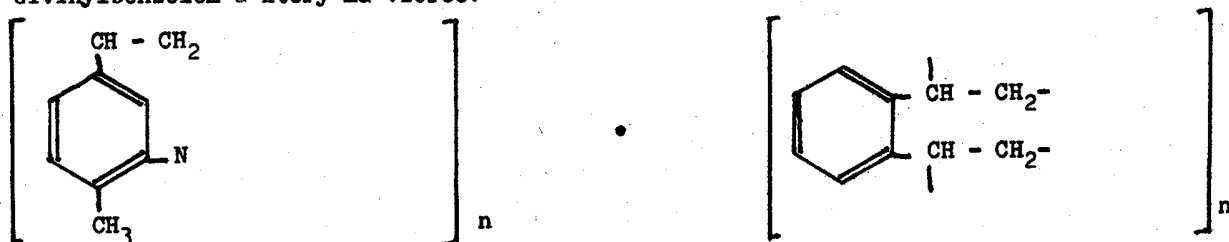
Příklad 29

Do reaktoru se vsadí 0,5 litru rtuti, obsahující příměs Ni v množství $3 \cdot 10^{-3}\%$. Postup čistění kovu je stejný jako v příkladu 23, avšak liší se tím, že jako sorbční činidlo se

použije anionový měnič z příkladu 26 v množství 0,05 litru. Čistění se provádí v 1 litru 2N HCl při promíchávání rychlostí 200 otáček za minutu a při teplotě 25 °C po dobu 15 min. Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Příklad 30

Do reaktoru se vsadí 1 litr tekutého galia, obsahujícího příměs niklu v množství $3 \cdot 10^{-4}$ %. Postup čistění kovu je stejný jako v příkladu 23 s tím rozdílem, že se jako sorbční činidlo použije 1,5 litru anionového měniče, který se získá polymerizací 2-metyl-5-vinyl-pyridinu s divinylbenzolem a který má vzorec:



Čistění se provádí ve 2 litrech 9 N roztoku HCl při promíchávání s rychlostí 200 otáček za minutu a při teplotě 35 °C po dobu 20 min. Výsledná hmotn. koncentrace příměsí Ni činila $9 \cdot 10^{-5}$ %.

Příklad 31

Do reaktoru se vsadí 1 litr tekutého galia, obsahujícího tyto příměsi v %: Zn - $2 \cdot 10^{-2}$, Sn - $2 \cdot 10^{-2}$ a Ni - $2 \cdot 10^{-3}$.

Postup čistění kovu je stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se postupně jako sorbční činidla použije nejdříve 0,3 litru kationtového měniče z příkladu 23, ve 2 litrech roztoku NH_4OH /1 : 3/ a potom 0,7 litru aniontového měniče z příkladu 26 v 1 litru 2 N HCl.

Čistění se provádí při teplotě 30 °C a při promíchávání rychlostí 150 otáček za minutu po dobu 10 min.

Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila: Zn - $2 \cdot 10^{-5}$ %, Sn - $1 \cdot 10^{-3}$ % a Ni - $7 \cdot 10^{-4}$ % hmot.

Příklad 32

Do reaktoru se vsadí 0,5 l rtuti, obsahující tyto příměsi: Zn - $2 \cdot 10^{-1}$ %, Ni - $4 \cdot 10^{-4}$ % a Sn - $5 \cdot 10^{-1}$ %.

Postup čistění rtuti je stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako sorbční činidlo použije směs anionového měniče z příkladu 26, a kationtového měniče z příkladu 23, v poměru 1 : 1 a v množství 1 litr.

Čistění se provádí v 1 litru 5 N HCl při promíchávání rychlostí 150 otáček za minutu a při teplotě 35 °C po dobu 15 min.

Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila: Zn - $2 \cdot 10^{-5}$ %, Ni - $1 \cdot 10^{-4}$ % a Sn - $7 \cdot 10^{-2}$ %.

Příklad 33

Do reaktoru se vsadí 1 litr tekutého galia, obsahujícího jako příměsi: Zn - $3 \cdot 10^{-1}$ %, Sn - $5 \cdot 10^{-1}$ % a Ni - $2 \cdot 10^{-3}$ %.

Cd - $3 \cdot 10^{-3}\%$ a Ni - $2 \cdot 10^{-4}\%$ hmot.

Čistění se provádí stejným postupem jako v příkladu 23, avšak liší se tím, že jako sorbční činidlo se použije směs anionového měniče, získaného polykondenzací etylenpolyamidu a epichlorhydrinem, který má vzorec $\left[\text{NH}_2 - / \text{CH}_2 /_n - \text{NH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{NH} - / \text{CH}_2 /_n - \text{NH} - \right]_n$,

a amfolytu z příkladu 25, v poměru 1 : 1 a v množství 2 litry.

Postup probíhá v 0,5 litru 4 N HCl za vibračního míchání a při teplotě 40 °C po dobu 15 min.

Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila v % :

Zn - $2 \cdot 10^{-5}$, Cd - $7 \cdot 10^{-4}$ a Ni - $1 \cdot 10^{-4}$.

Příklad 34

Do reaktoru se vsadí 1 l rtuti, obsahující tyto příměsi v %: Ni - $3 \cdot 10^{-3}$, Zn - $5 \cdot 10^{-1}$ a Sn - $6 \cdot 10^{-3}$.

Čistění se provádí stejně jako podle příkladu 23 s tím rozdílem, že postupně jako sorbční činidla se nejdříve použije kationový měnič z příkladu 23 v množství 0,7 l v 5 l roztoku NaOH s koncentrací 100 g/l a potom 0,7 litru amionového měniče z příkladu 26 v 5 litrech roztoku 7 N HCl.

Postup probíhá za promíchávání s rychlostí 200 otáček za minutu a při teplotě 35 °C po dobu 10 min pro každou pryskyřici.

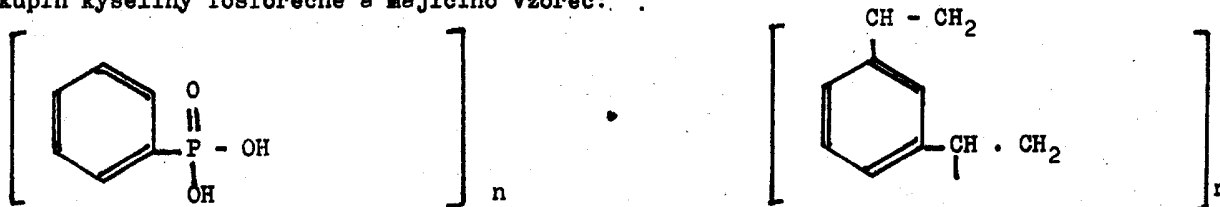
Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila v %:

Ni - $1 \cdot 10^{-4}$, Zn - $5 \cdot 10^{-4}$ a Sn - $2,5 \cdot 10^{-3}$.

Příklad 35

Do reaktoru se vsadí 0,5 litru tekutého galia, obsahujícího tyto příměsi v %: Sn - $5 \cdot 10^{-1}$ a Ni - $1,9 \cdot 10^{-3}$.

Čistění se provádí stejně jako podle příkladu 23, avšak liší se tím, že jako sorbční činidlo se použije směs kationového měniče z příkladu 23 s makroporézní strukturou a kationového měniče, získaného polykondenzací styrenu s divinylbenzolem s následným přivedením skupin kyseliny fosforečné a majícího vzorec:



Tato sorbční činidla se berou v poměru 1/ : L : , 0,5 v množství 0,5 litru. Postup probíhá v 1 litru 2 N HCl při elektromagnetickém míchání a při teplotě 30 °C po dobu 20 min.

Výsledná hmotn. koncentrace příměsí činila: Sn - $2,7 \cdot 10^{-1}\%$ a Ni - $8 \cdot 10^{-5}\%$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění snadno tavitelných kovů od příměsí zpracováváním taveniny snadno tavitelného kovu vodným roztokem anorganické kyseliny nebo zásady, vyznačující se tím, že

se zpracování provádí v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že po zpracování taveniny snadno tavitelného kovu vodným roztokem kyseliny v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami se tato tavenina zpracovává vodným roztokem zásady v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že po zpracování taveniny snadno tavitelného kovu vodným roztokem zásady v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami se tato tavenina zpracovává vodným roztokem kyseliny v přítomnosti organických látek s ionogenními skupinami.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako organických látek s ionogenními skupinami použije alkoholů, esterů, ketonů, fosfororganických sloučen, aminů, organických a fosforoorganických kyselin, solí organických kyselin, anionových a kationových měničů, amfolitů a směsí těchto látek.