



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.06.76 (P. 190216)

Pierwszeństwo: 09.06.75 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

Int. Cl.²

B01D 11/04
C22B 3/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób ekstrakcji metali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ekstrakcji metali z wodnych roztworów soli metali, a w szczególności sposób ekstrakcji metali w postaci kompleksu z selektywnym czynnikiem kompleksującym.

Jeden ze sposobów ekstrakcji metali z rud polega na rozdrobnieniu rudy i poddaniu jej ekstrakcji, np. kwasami, w wyniku czego otrzymuje się wodny roztwór soliżądanego metalu, zazwyczaj łącznie z solami innych metali występujących w rudzie. Następnie tak otrzymany wodny roztwór można zadać czynnikiem kompleksującym, takim jak o-hydroksyfenylo-ketoksyln, tworzącym w przyjętych warunkach kompleks z żądanym metalem. Związek kompleksowy ekstrahuje się nie mieszając się z wodą rozpuszczalnikami organicznymi, otrzymując roztwór związku kompleksowego z tym rozpuszczalnikiem. Dogodnie używa się roztworu czynnika kompleksującego w rozpuszczalniku, przeprowadzając jednocześnie reakcję kompleksowania i ekstrakcję. Wadą tego sposobu jest zależność stopnia ekstrakcji od pH, przy czym w miarę postępu ekstrakcji obniża się pH. Poza tym liczne czynniki kompleksujące, takie jak kotoksymy, wykazują pewną niestabilność w warunkach procesu sprzyjających hydrolizie.

Wynalazek dotyczy sposobu ekstrakcji metali przy użyciu czynników kompleksujących wywierających względnie nieznaczny wpływ na pH roz-

2

tworu soli metalu, na ogół nie ulegających hydrolizie. Dodatkową korzyścią z czynników kompleksujących stosowanych w sposobie według wynalazku jest to, że osiąga się bardzo dużą szybkość przenoszenia metalu z fazy wodnej do organicznej, jak również bardzo dużą szybkość rozdzielania się faz.

Według wynalazku sposób ekstrakcji metali z roztworów wodnych polega na tym, że wodne roztwory metali kontaktuje się w obecności anionów chlorowców lub pseudochlorowców, z rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym niemieszającym się z wodą związkiem kompleksującym o wzorze podanym na rysunku, w którym to wzorze R oznacza atom wodoru, grupę metylową, etylową lub winylową, R¹ i R² razem z łączącymi je dwoma atomami węgla tworzą pierścień benzenowy ewentualnie podstawiony, a X oznacza grupę -NR³-, w której R³ oznacza ewentualnie podstawioną grupę węglowodorową alifatyczną lub cykloalifatyczną, przy czym związek ten zawiera ogółem co najmniej pięć alkilowych, alkenylowych lub cykloalkilowych atomów węgla, a następnie oddziela się fazą wodną od fazy organicznej, zawierającej rozpuszczony lub zawieszony związek kompleksowy metalu ze związkiem kompleksującym o wzorze podanym na rysunku.

Korzystnie w powyższym wzorze R oznacza atom wodoru.

Pierścień benzenowy, utworzony przez R^1 i R^2 wraz z łączącymi je dwoma atomami węgla, może być podstawiony jedną lub wieloma grupami R^6 , które razem mogą również być podstawione i łączą się z pierścieniem benzenowym bezpośrednio lub poprzez atom tlenu, albo pierścień ten zawiera takie podstawniki jak atomy chloru lub bromu, grupy nitrowe, cyjanowe, karboalkoksylo- we, np. karbometoksy lub karboetoksy, albo acy- lowe, np. acetylowe.

Przykładami ewentualnie podstawionych grup węglowodorowych o symbolu R^6 , połączonych z pierścieniem benzenowym bezpośrednio lub po- przez atom tlenu, są grupy alkilowe pierwszorzę- dowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, o łańcu- chu prostym lub rozgałęzionym, takie jak grupa metylowa, etylowa, izopropylowa, butylowa, amy- lowa, heksylowa, heptylowa, oktylowa, nonylowa, decylowa, i dodecylowa, grupy alkenylowe, takie jak grupa allylowa, grupy cykloalkilowe, takie jak grupa cykloheksylowa, grupy aralkilowe, ta- kie jak grupy benzylowe i fenyloetylowa, grupy aryłowe, takie jak grupa fenyłowa, o-tolilowa, m- tolilowa i p-tolilowa, oraz podstawione pochod- ne tych grup, takie jak grupy alkoksyalikilowe, np. grupa 2-metoksyetylowa, grupy aryloksyaliki- lowe, np. grupa 2-metoksyetylowa, grupy arylo- ksyalkilowe np. grupa p-nonylofenoksyetylowa, p-oktylofenoksyetylowa i p-dodecylofenoksyetylo- wa, grupa o-chlorofenyłowa, m-chlorofenyłowa i p-chlorofenyłowa, grupa o-nitrofenyłowa, m-nitro- fenylowa i p-nitrofenylowa, grupa p-nonylofeny- lowa i grupa o-metoksyfenylowa, m-metoksyfeny- lowa i p-metoksyfenylowa.

Przykładami grup R^5 są ewentualnie podstawio- ne węglowodorowe grupy alifatyczne, cykloalifa- tyczne, aralkilowe lub aryłowe. Korzystnie R^5 o- znacza grupę zawierającą co najmniej 7 alicyklicz- nych atomów węgla, zwłaszcza ewentualnie pod- stawioną grupę alkilową lub cykloalkilową, taką jak grupa oktylowa nonylowa, izodecylowa lub p- nonylofenoksyetylowa. W takim przypadku, w trakcie procesu ekstrakcji metali, fazy wodne i organiczne rozdzielają się lepiej.

Korzystnie związki kompleksowe stosowane w sposobie według wynalazku zawierają co naj- mniej 7, a w szczególności co najmniej 9 alkilo- wych, alkeniowych lub cykloalkilowych atomów węgla. Grupy takie bowiem polepszają rozpusz- czalność tak samego związku kompleksującego, jak i jego kompleksów z metalami, utworzonych z nie- mieszaniny z wodą rozpuszczalnikami orga- nicznymi. Zazwyczaj nie jest korzystne stosowanie związków kompleksujących zawierających więcej niż 25 alkilowych, alkeniowych lub cykloalkilo- wych atomów węgla. Najlepszą rozpuszczalność uzyskuje się w przypadku grup alkilowych o łań- cuchach rozgałęzionych.

W sposobie według wynalazku szczególnie ko- rzystnie stosuje się mieszaniny związków komple- ksujących o wzorze podanym na rysunku, a to ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność w roz- puszczalniku organicznym tak związków komple- ksujących w mieszaninie, jak i utworzonych z u- działem związków kompleksowych. Związki użyte

w mieszaninie mogą się bardzo różnić od siebie pod względem budowy, albo mogą różnić się nie- znacznie, np. tylko konfiguracją grup alkilowych, takich jak grupy nonylowe w mieszaninach roz- gałęzionych nonylofenoli, otrzymywanych przez al- kilowanie fenoli trimerem propylenowym, lub roz- gałęzione grupy izodecylowe, pochodzące od deka- nolu, otrzymanego przez karbonylowanie trimeru propenyloвого.

Przykładami specyficznych związków kompleksu- jących o wzorze ogólnym podanym na rysunku są imidazole takie jak 5-oktylo-1-metylobenzimidazol i 5-nonylo-1-metylobenzimidazol, 4-metylo-1-nony- lobenzimidazol i 4-metylo-1-decylbenzimidazol, 5- metylo-1-heptylobenzimidazol, 5-nonylo-1,2-dwu- metylobenzimidazol i 5-decyl-1,2-dwumetylobenzi- midazol, 2,5-dwumetylo-1-nonylobenzimidazol i 2,5- dwumetylo-1-decylbenzimidazol, 5-dodecyl-1- --metylobenzimidazol, 5-metoksy-1-nonylobenzimi- dazol, 5-metoksy-2-metylo-1-nonylobenzimidazol, 5-chloro-1-nonylobenzimidazol i 5-chloro-1-decy- lobenzimidazol, 6-/4-nonylofenoksy-/1-metylobenzi- midazol, 6-etoksy-1-izodecylbenzimidazol, 6-/4-ni- trofenoksy-/1-nonylobenzimidazol i 6-/4-nitrofenok- sy-/1-decylbenzimidazol, 7-chloro-1-nonylobenzi- midazol i 7-chloro-1-decylbenzimidazol, pochodne benzotiazolu, takie jak 6-nonylobenzotiazol, pochod- ne benzoksazolu, takie jak 6-decylbenzoksazol i 6-nonylobenzoksazol i pochodne chinoliny, takie jak 6-dodecylchinolina.

Korzystnymi związkami są 1-podstawione po- chodne benzimidazolu. Na ogół korzystna jest o- becność w pozycji 5 grupy takiej jak niższy alkil, na przykład grupa metylowa lub metoksyłowa, lub atom chloru, ponieważ ułatwia to otrzymanie związku kompleksującego.

Wyżej określone związki kompleksujące można otrzymywać dowolnym znanym sposobem przy u- zyciu odpowiednich związków wyjściowych.

W sposobie według wynalazku korzystnie kon- taktuje się wodny roztwór zawierający metal, na ogół w postaci soli, z roztworem związku komple- ksującego w rozpuszczalniku organicznym. Pro- ces prowadzi się w odpowiedniej temperaturze, korzystnie w temperaturze otoczenia, mieszając lub w inny sposób poruszając mieszaninę tych cieczy, tak aby powiększyć rozmiary powierzchni międzyfazowej woda — rozpuszczalnik. Ma to na celu wzmożenie tworzenia kompleksu oraz pod- wyższenia stopnia ekstrakcji. Następnie wstrzy- muje się mieszanie lub w inny sposób prowadzo- ne poruszanie mieszaniny, a następnie rozwarst- wione fazy, wodną i organiczną, można łatwo oddzielić. Proces można prowadzić systemem okre- sowym lub korzystnie ciągiem. W obu przypad- kach przed powtórny użyciem rozpuszczalnika można z niego usunąć zawarty w nim metal, jeżeli jest to pożądane.

Sposób według wynalazku można stosować do ekstrakcji dowolnego metalu tworzącego ze zwią- zkiem kompleksującym w przyjętych warunkach, takich jak rodzaj rozpuszczalnika organicznego, pH roztworu wodnego i występujące w nim amiony, stabilny, obojętny kompleks rozpuszczający się w

rozpuszczalniku organicznym lub całkowicie asocjowany przez rozpuszczalnik organiczny.

Stabilność kompleksów tego rodzaju w warunkach porównywalnych zależy przede wszystkim od metalu. Związki kompleksowe dwuwartościowej miedzi, kobaltu i cynku są bardziej stabilne od kompleksów niklu. Sposób według wynalazku jest szczególnie wartościowy przy oddzielaniu kobaltu od niklu. Tworzenie w sposobie według wynalazku stabilnych, obojętnych związków kompleksowych nie ogranicza się do metali jako kationów dwuwartościowych, czy też tylko do miedzi, kobaltu i cynku. Do innych metali, które mogą tworzyć związki kompleksowe, należą mangan, żelazo trójwartościowe, wanad, cyna, kadm, srebro, złoto i rtęć.

Jako rozpuszczalnik organiczny można stosować dowolny rozpuszczalnik organiczny o małej lepkości, lub mieszaniny rozpuszczalników nie mieszających się z wodą, a także, w przyjętym pH, obojętny wobec wody, soli metalu i związku kompleksującego stosowanego jako czynnik ekstrahujący. Szczególnie korzystnymi rozpuszczalnikami są węglowodory alifatyczne, alicykliczne, takie jak nafta, korzystnie o wysokiej temperaturze zapłonu, oraz ich mieszaniny, a także pochodne chlorowcowe węglowodorów, takie jak czterochloroetylen, tróchloroetan i tróchloroetylen. Korzystnymi rozpuszczalnikami są węglowodory aromatyczne. Węglowodory alifatyczne pozwalają osiągnąć wyższą wydajność ekstrakcji, jednakże mogą one nie mieć odpowiedniej zdolności rozpuszczania kompleksów metali. Pochodne chlorowcowe węglowodorów są lepszymi rozpuszczalnikami, ale w ich przypadku uzyskuje się niższą wydajność ekstrakcji. Można także stosować inne nie mieszające się z wodą rozpuszczalniki, takie jak estry i eter, jednakże w niektórych wypadkach użycie ich może skomplikować proces, ponieważ tworzą się kompleksowe połączenia z metalami.

Pożądane jest dobieranie rozpuszczalnika o gęstości różnej od gęstości fazy wodnej, ponieważ ułatwia to rozdzielenie się fazy wodnej i fazy organicznej.

Stosunek ilości rozpuszczalnika organicznego do ilości roztworu wodnego może się wahać w szerokim zakresie. Zazwyczaj stosunek ten dobiera się odpowiednio np. do użytej ilości związku kompleksującego i do jego rozpuszczalności w rozpuszczalniku organicznym.

Stosunek ilości użytego związku kompleksującego do ilości metalu może się wahać zależnie od potrzeby. Na ogół im większy jest udział molowy związku kompleksującego, tym więcej metalu ulega ekstrakcji.

Związki kompleksowe wytworzone w sposobie według wynalazku są stabilne tylko powyżej określonego pH. Przy obniżeniu pH kompleksy te przejawiają wzrastającą tendencję do rozkładu na związek kompleksujący i sól metalu. W miarę wzrostu pH wzrasta także stabilność kompleksu, aż do pewnego punktu, zależnie od rodzaju metalu. Punkt ten leży blisko punktu zobojętnienia, od którego zaczyna przeważać tendencja do wytrącania się metalu jako wodorotlenku.

Korzystnie proces ekstrakcji prowadzi się nie stosując wysokich stężeń kwasu mineralnego. W przeciwnym wypadku związek kompleksowy przejawia tendencję do przyłączania kwasu chlorowcowodorowego lub pseudochlorowcowodorowego, co powoduje zmniejszenie zdolności kompleksowania.

Tworzenie kompleksów zachodzi tylko wtedy, kiedy anionem jest jon chlorowcowy, taki jon chlorowy, np. w chlorku sodowym lub wapniowym lub jon bromkowy, albo jon pseudochlorowcowy taki jak tiocyjanianowy. Aniony takie jak siarczany nie tworzą kompleksów. Jednakże w przypadku roztworów siarczanów metali kompleksy można łatwo utworzyć dodając do roztworów halogenek metalu, taki jak chlorek sodowy.

Stabilność kompleksów na ogół wzrasta wraz ze wzrostem ilości jonu halogenkowego lub pseudohalogenkowego. W niektórych przypadkach kompleksy tworzą się w większym zakresie jedynie w obecności dużego nadmiaru jonu halogenkowego lub pseudohalogenkowego. Natomiast w warunkach kontaktu z wodnymi roztworami zawierającymi mniejszą ilość jonu halogenkowego lub pseudohalogenkowego dochodzi do rozkładu kompleksu na sól metalu i związek kompleksujący. W miarę wzrostu stężenia jonu halogenkowego zwiększa się selektywność oddzielania kobaltu od niklu.

Stabilność kompleksu zależy także od rodzaju związku kompleksującego, oraz, na ogół, od zasadowości występującego w nim atomu azotu. Podstawniki elektroujemne pierścienia benzenowego, takie jak atomy chloru, a zwłaszcza grupy nitrowe, przyczyniają się do zmniejszenia stabilności kompleksów pochodzących od benzimidazolu.

Metal można wyodrębnić z rozpuszczalnika w stadium następnym po stadium ekstrakcji zwykłym sposobem, takim jak ekstrakcja do fazy wodnej zawierającej kwas, taki jak kwas siarkowy. Kwas ten dodaje się po to, aby uzyskać pH, przy którym kompleks jest już niestabilny. W ten sposób odzyskuje się związek kompleksujący, a rozpuszczalnik zawierający związek kompleksujący można z powodzeniem użyć ponownie, zwłaszcza w procesie prowadzonym w sposób ciągły. Jednocześnie wytwarza się kwas chlorowcowy lub pseudochlorowcowy, który w zależności od zasadowości atomu azotu występującego w związku kompleksującym, przynajmniej częściowo może pozostawać w rozpuszczalniku. W takim przypadku, przed zawróceniem rozpuszczalnika i związku kompleksującego do powtórnego użycia może okazać się pożądanym usunięcie kwasu, w sposób taki, jak odmycie wodą.

Niekiedy korzystnie jest użyć, jako czynnika ekstrahującego, związku tworzącego połączenie kompleksowe wyłącznie w obecności jonów takich jak jon chlorkowy. Następnie metal odzyskuje się przez kontaktowanie wzbogaconego rozpuszczalnika organicznego z wodą nie zawierającą jonów halogenkowych, takich jak jony chlorkowe. W takich przypadkach nie tworzy się kwas solny. Uzyskaną warstwę wodną zawierającą sól metalu można poddać obróbce w żądany sposób, taki jak elektroliza, w celu wydzielania metalu.

W niektórych przypadkach w procesie wyodrębnienia metalu z rozpuszczalnika, prowadzonym w sposób według wynalazku, występują trudności wywołane tworzeniem emulsji przez fazę wodną i organiczną. Przyjmuje się, że powstawanie emulsji spowodowane jest tworzeniem się jonów kompleksowych powierzchniowo czynnych. Zjawisko to nie zależy w zasadzie od rodzaju anionów występujących w środowisku i można je ograniczyć stosując jako rozpuszczalniki zamiast węglowodorów alifatycznych węglowodory aromatyczne, lub, korzystniej, pochodne chlorowcowe węglowodorów.

Tendencję do tworzenia emulsji można zmniejszyć także przez dodanie modyfikatorów, takich jak izodekanol lub nonylofenol w ilości, korzystnie, 5—15% wagi rozpuszczalnika.

Sposób według wynalazku można stosować zwłaszcza w przypadku roztworów wodnych powstających przy ługowaniu rud metali lub po działaniu na złom metali, lub inne pozostałości zawierające metale, wodnymi roztworami kwasów, takich jak kwas siarkowy, siarkawy, solny lub azotowy, albo wodnymi roztworami amoniaku lub węglanu amonowego. Odnosi się to także do odciekików po procesach elektrolitycznych lub chemicznych.

Jeżeli jest to konieczne, pH roztworów wodnych przed ich użyciem w procesie prowadzonym w sposób według wynalazku, koryguje się, np. przez dodanie kredy, wapienia lub wapna palonego do rudy poddawanej ługowaniu kwasem solnym.

Nie przesądzając znaczenia tego dla zakresu wynalazku przyjmuje się, że rozpuszczalne w rozpuszczalniku organicznym związki kompleksowe należą w przypadku metali dwuwartościowych do typu $[L_2HX_2]$, w którym to wzorze L oznacza związek o wzorze podanym na rysunku, M oznacza jon metalu dwuwartościowego, a X oznacza jon chlorowca lub pseudochlorowca.

Wynalazek objaśniają, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których wszystkie części i udziały procentowe podano w stosunku wagowym, o ile tego nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. 8,12% roztwór 5-metylo-1-nonylobenzimidazolu w chloroformie wytrząsano w rozdzielaczu z taką samą objętością wodnego roztworu chlorku miedzi o pH 3,0, zawierającego 10 g jonu miedzi/litr. Obie fazy pozostawiono aż do odstania się, po czym warstwę organiczną, niższą, oddzielono i oznaczono w niej zawartość miedzi. W podobny sposób wykonano następne doświadczenia, w których a) zmieniano pH wodnego roztworu zawierającego miedź przez dodawanie kwasu nadchlorowego, oraz b) zmieniano stosunek ilościowy miedź : jon chlorkowy w roztworze wodnym przez dodawanie chlorku sodowego. Otrzymane wyniki podano w poniższej tablicy.

5-metylo-1-nonylobenzimidazol stosowany w powyższym procesie otrzymano w sposób następujący.

Mieszaninę 1100 części p-toluidyny i 478 części bromku nonyłu ogrzewano na łaźni parowej przez 20 godzin przy mieszaniu, po czym oziębiono i rozcieńczono 200 częściami wody. Otrzymaną mieszaninę zalkalizowano wodorotlenkiem sodowym i po

	Wodny roztwór zasilający		Zawartość Cu w fazie organicznej (g/litr)
	pH	Cu : Cl	
1	1	1 : 2	4,57
2	2	1 : 2	6,86
3	3	1 : 2	6,93
10	1	1 : 4	5,40
2	2	1 : 4	7,94

oddzieleniu fazy wodnej oleistą pozostałość oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 452 części N-nonylo-p-toluidyny w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 136—140°C pod ciśnieniem 0,8 mm.

340, części bezwodnika kwasu octowego dodano w ciągu 15 minut przy mieszaniu do roztworu 452 części N-nonylo-p-toluidyny w 950 częściach kwasu octowego lodowatego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu dodano 1500 części wody, po czym otrzymaną mieszaninę zalkalizowano wodorotlenkiem sodowym i poddano ekstrakcji eterem. Otrzymany ekstrakt eterowy przemityto w pierw rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą, po czym osuszono siarczanem magnezowym. Następnie roztwór eterowy przesączono i usunięto rozpuszczalnik, otrzymując 500 części acetylo-N-nonylo-p-toluidyny w postaci jasnobrązowego oleju.

Do oziębionej mieszaniny 50 części wody i 672 części kwasu azotowego o gęstości 1,5 g/ml dodawano 470 części acetylo-N-nonylo-p-toluidyny z taką szybkością, aby temperaturę mieszaniny utrzymać w zakresie 35—40°C. Po zakończeniu dodawania otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze 35—40°C przez dalsze 3 godziny, a następnie wlewano do 1900 części wody z lodem. Fazę wodną usunięto przez zdekantowanie, a oleistą pozostałość rozpuszczono w eterze i kilkakrotnie przemityto wodą. Otrzymany ekstrakt eterowy osuszono i po usunięciu rozpuszczalnika otrzymano 540 części 4-metylo-2-nitro-N-nonyloacetanilidu w postaci brązowego oleju.

Mieszaninę 450 części 4-metylo-2-nitro-N-nonyloacetanilidu, 93 części wodorotlenku sodowego, 905 części wody i 2740 części etanolu utrzymywano przy mieszaniu w temperaturze wrzenia przez 18 godzin, po czym dodano dalsze 93 części wodorotlenku sodowego i ogrzewanie kontynuowano przez następne 20 godzin. Po usunięciu większości rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem oleistą pozostałość rozcieńczono wodą i otrzymaną mieszaninę poddano ekstrakcji eterem. Otrzymany ekstrakt eterowy osuszono, po czym eter usunięto, otrzymując 383 części 4-metylo-2-nitro-N-nonyloaniliny w postaci brązowego oleju.

Mieszaninę 1685 części etanolu, 210 części wody, 20 części kwasu solnego o gęstości 1,18 g/ml i 820 części pyłu żelaznego przy energicznym mieszaniu ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 1 godzinę, po czym w ciągu 30 minut dodano do niej

roztwór 575 części 4-metylo-2-nitro-N-nonyloaniliny w 420 częściach etanolu. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 15 godzin, po czym dodano 20 części roztworu wodorotlenku sodowego o gęstości 1,35 g/ml, całość przesączono na gorąco i pozostałość przemyto wrzącym etanolem. Przesącz i przemywki połączono i po usunięciu rozpuszczalnika oleistą pozostałość oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 390 części 4-metylo-2-amino-N-nonyloaniliny w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 176°C pod ciśnieniem 0,7 mm, który zestałał się przy oziębianiu.

Mieszaninę 82 części 4-metylo-2-amino-N-nonyloalaniny i 130 części kwasu mrówkowego utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 2 godziny, po czym oziębiono i rozcieńczono 1000 częściami wody. Otrzymaną mieszaninę zalkalizowano wodorotlenkiem sodowym, po czym poddano ekstrakcji eterem. Otrzymane ekstrakty eterowe osuszono i po usunięciu rozpuszczalnika otrzymano 5-metylo-1-nonylobenzimidazol w postaci jasnobrązowego oleju, który zestalał się po oczyszczeniu poprzez utworzenie związku kompleksowego z chlorkiem kobaltu.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{17}H_{26}N_2$:
C 79,0%, H 10,15%, N 10,85%.

Znaleziono:

C 79,1%, H 10,3 %, N 10,8 %.

Przykład II. Roztwór chloroformowy zawierający 1-metylo-5-dodecylobenzimidazol w ilości moli równoważnej 7,5 g miedzi/litr wytrząsano energicznie przez 5 minut z taką samą objętością roztworów wodnych zawierających 5 g miedzi/litr, przy czym miedź występowała w postaci: 1) siarczanu w obecności 2 równoważników molowych chlorku sodowego, przy pH 2, 2) chlorku, przy pH 2, oraz 3) chlorku, przy pH 4. Następnie fazy pozostawiono do odstania się i po oddzieleniu fazy wodnej oznaczono w niej zawartość miedzi.

Wydajności przenoszenia miedzi z fazy wodnej do fazy organicznej podano poniżej.

1)	2)	3)
56%	62%	48%

1-metylo-5-dodecylobenzimidazol stosowany w powyższym procesie otrzymano w sposób następujący.

Mieszaninę 400 g 4-dodecyloaniliny, 800 ml kwasu octowego i 300 ml bezwodnika kwasu octowego ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 2 godziny, po czym pozostawiono przez noc w celu oziębienia, a następnie wytrącony osad odsączono, przemyto benzyną o temperaturze wrzenia 60—80°C i osuszono, otrzymując 252 g 4-dodecyloacetanilidu o temperaturze topnienia 98—100°C.

Do roztworu zawierającego 210 ml kwasu azotowego o gęstości 1,50 g/ml i 23 ml wody dodano porcjami, w ciągu 45 minut, przy mieszaniu, 252 g 4-dodecyloacetanilidu, utrzymując temperaturę mieszaniny w zakresie 35—40°C. Otrzymaną mieszaninę mieszano jeszcze przez 30 minut, po czym wlało do 1200 ml zimnej wody, a następnie wytrącony osad odsączono, przemyto wodą usuwając kwas, wysuszono i przekrystalizowano z etanolu, otrzymując 202 g 2-nitro-4-dodecyloacetanilidu w

postaci cienkich igieł o temperaturze topnienia 71—72°C.

Roztwór 130 g jodku metylu w 160 ml acetonu dodano przy mieszaniu w temperaturze pokojowej do mieszaniny 196 g 2-nitro-4-dodecyloacetanilidu i 130 g wodorotlenku sodowego w 1100 ml acetonu. Otrzymaną mieszaninę szybko ogrzano i utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 8 minut, po czym przesączono na gorąco i otrzymany przesącz odparowano, otrzymując półpłynną pozostałość, którą poddano ekstrakcji mieszaniną 800 ml toluenu i 400 ml wody. Warstwę organiczną przemyto wodą, osuszono i odparowano, otrzymując 199 g 2-nitro-4-dodecylo-N-metyloacetanilidu w postaci ciemnego oleju.

Roztwór 199 g 2-nitro-4-dodecylo-N-metyloacetanilidu i 19,7 g wodorotlenku sodowego w 800 ml etanolu i 250 ml wody ogrzewano przez noc w temperaturze wrzenia, po czym oziębiono, a następnie wydzielony osad odsączono i przekrystalizowano z etanolu, otrzymując 125 g 2-nitro-4-dodecylo-N-metyloaniliny w postaci pomarańczowych grudek o temperaturze topnienia 54°C.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{19}H_{22}N_2O_2$:
C 71,2%, H 10,0%, N 8,7%.

Znaleziono:

C 71,0% H 10,1%, N 8,5%.

Roztwór 32 g 2-nitro-4-dodecylo-N-metyloaniliny w 250 ml etanolu poddano uwodornianiu przy użyciu 3 g 5% katalizatora palladowego na węglu. Otrzymaną mieszaninę przesączono i przesącz odparowano do sucha, otrzymując 29 g 2-amino-4-dodecylo-N-metyloaniliny w postaci ciemnoszarego produktu o konsystencji wosku.

Roztwór 12,5 g 1-metylo-5-dodecylobenzimidazolu w 20 ml 98—100% kwasu mrówkowego ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 1 godzinę, po czym wlało do wody z lodem, zalkalizowano węglanem amonowym i poddano ekstrakcji toluenem. Otrzymany ekstrakt przemyto wodą, osuszono i odparowano, otrzymując 12 g 1-metylo-5-dodecylobenzimidazolu w postaci płowo żółtego osadu o temperaturze topnienia 76°C. Następnie otrzymano kompleks wytworzonego związku z kobaltem.

Analiza elementarna. Wyliczono dla

$C_{20}H_{22}N_2CoCl_2$:

C 65,8%, H 8,8%, N 7,7%, Co 8,1%, Cl 9,7%.

Znaleziono:

C 64,6% H 8,9%, N 8,5%, Co 8,14%, Cl 9,3%.

Przykład III. Wodny roztwór zawierający około 2 g kobaltu/litr, przy czym kobalt występował w postaci chlorku, oraz 30% chlorku sodowego, wytrząsano 3 razy przez około 5 minut z takimi samymi objętościami roztworu chloroformowego zawierającego 1-metylo-5-dodecylobenzimidazol w ilości równoważnej 3 g kobaltu/litr. Po każdym wytrząsaniu fazy pozostawiano do odstania się i po oddzieleniu fazy wodnej oznaczono w niej zawartość kobaltu. Proces powtórzono, stosując roztwór zawierający kobalt i 15% chlorku sodowego. W fazach wodnych stwierdzono następujące ilości kobaltu.

Zawartość kobaltu w fazie wodnej

Chlorek sodowy w %	Po pierwszej ekstrakcji	Po drugiej ekstrakcji	Po trzeciej ekstrakcji	Roztwór wyjściowy
15	—	1,31	1,08	2,12
30	0,8	0,15	0,03	2,12

Przykład IV. Roztwory chloroformowe zawierające 18,27% 5-metylo-1-nonylobenzimidazolu kontaktowano przez 15 minut w temperaturze 25°C z takimi samymi objętościami roztworów wodnych o pH 2, zawierających 0,994 g kobaltu/litr, przy czym kobalt występował w postaci chlorku kobaltowego, oraz zmienne ilości chlorku sodowego. Po rozdzielaniu fazy wodnej i organicznej, w fazie wodnej oznaczono zawartość kobaltu.

Poniższa tablica przedstawia zależność zmiany ilości wyekstrahowanego kobaltu od stężenia chlorku sodowego.

Chlorek sodowy w g/litr	Zawartość kobaltu w fazie wodnej w g/litr	Zawartość kobaltu w fazie organicznej w g/litr	Ilość kobaltu wyekstrahowanego w %
1,20	0,976	0,018	1,81
10	0,784	0,210	21,13
20	0,562	0,432	43,46
30	0,374	0,620	62,37
40	0,254	0,740	74,45
50	0,173	0,821	82,60
60	0,123	0,871	87,63
100	0,031	0,963	96,88

Przykład V. Roztwory chloroformowe zawierające 18,27% 5-metylo-1-nonylobenzimidazolu wraz z 10 g kobaltu/litr, mieszano w ciągu 15 minut w temperaturze 25°C ze zmiennymi objętościami roztworów wodnych o pH 5,8, zawierających 40,21 g kobaltu/litr, przy czym kobalt występował w postaci siarczanu. Po rozdzielaniu fazy wodnej i organicznej, w fazie wodnej oznaczano zawartość kobaltu. Poniższa tablica przedstawia zależność zmiany ilości kobaltu wyekstrahowanego z warstwy organicznej od zmiany wza-

Objętość fazy wodnej	Objętość fazy organicznej	Zawartość kobaltu w fazie wodnej w g/litr	Zawartość kobaltu w fazie organicznej w g/litr
60	15	42,58	0,289
50	25	44,66	0,939
25	25	47,43	2,60
10	20	50,32	5,06
10	40	52,98	6,76
10	80	54,94	8,21

jemnego stosunku ilościowego fazy wodnej do fazy organicznej.

Przykład VI. Proces prowadzono w sposób jak wyżej opisano w przykładzie IV, z tą różnicą, że zamiast chlorku kobaltu użyto chlorku cynku w ilości odpowiadającej zawartości 1 g cynku/litr. Uzyskane wyniki podano poniżej.

Chlorek sodowy w g/litr	Zawartość cynku w fazie wodnej w g/litr	Zawartość w fazie organicznej w g/litr	Ilość cynku wyekstrahowanego w %
1,084	0,1439	0,8561	85,61
5	0,0026	0,9974	99,74
10	0,0051	0,9950	99,50

Przykłady VII—XI. Proces prowadzono w ogólny sposób, jak wyżej opisano w przykładzie I, używając, odpowiednio, p-toluidynę, p-anizydynę lub 3-chloroanilinę i 4-chloroanilinę, oraz bromek izooktylu, bromek nonylu lub bromek izodecylu (złożona mieszanina izomerów), otrzymując:

VII. 1-oktylo-5-metylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 140—142°C pod ciśnieniem 0,25 mm słupa rtęci.

VIII. 1-decylo-5-metylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 164—165°C pod ciśnieniem 0,3 mm słupa rtęci.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{18}H_{23}N_2$:
C 79,35%, H 10,35%, N 10,3%.

Znaleziono:

C 79,0 %, H 10,5%, N 10,3%.

IX. 1-nonylo-5-metoksybenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju zestalającego się z upływem czasu, po oczyszczeniu przez utworzenie związku kompleksowego z kobaltem.

Analiza elementarna.

Wyliczono dla $C_{34}H_{52}N_4O_2CoCl_2$:

C 60,1%, H 7,7%, N 8,25%

Znaleziono:

C 60,1%, H 7,7%, N 8,2 %.

X. 1-nonylo-4-chlorobenzimidazol, substancja stała o niskiej temperaturze topnienia.

XI. 1-nonylo-5-chlorobenzimidazol, substancja stała, bezbarwna, o niskiej temperaturze topnienia.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{16}H_{23}N_2Cl$:
C 68,95%, H 8,25%, N 10,0%, Cl 12,75%.

Znaleziono:

C 69,1%, H 8,4 %, N 9,8 %, Cl 12,8 %.

Przykłady XII—XV. 4-metylo-2-nitro-N-oktyloacetanilid, 4-metylo-2-nitro-N-nonyloacetanilid, 4-metylo-2-nitro-N-decyloacetanilid, 4-metoksy-2-nitro-N-oktyloacetanilid, 4-metoksy-2-nitro-N-nonyloacetanilid lub 4-metoksy-2-nitro-N-decyloacetanilid, wytworzono w sposób jak wyżej opisano w przykładzie I lub w przykładach VII—XI, zredukowano w sposób jak wyżej opisano w przykładzie I odnośnie do odpowiedniej 2-nitroalkilopochodnej aniliny, po czym uzyskano 2-amino-N-

-alkiloacetanilid ogrzewano w temperaturze wrzenia z kwasem octowym i 4-normalnym kwasem solnym, otrzymując, odpowiednio, następujące związki:

XII. 1-oktylo-2,5-dwumetylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 146°C pod ciśnieniem 0,3 mm słupa rtęci.

XIII. 1-nonylo-2,5-dwumetylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju, który poddano oczyszczaniu przez utworzenie związku kompleksowego z kobaltem.

Analiza elementarna.

Wyliczono dla $C_{38}H_{56}N_4CoCl_2$:

C 64,05%, H 8,35%, N 8,3%.

Znaleziono:

C 65,0 %, H 9,0 %, N 8,3%.

XIV. 1-decylo-2,5-dwumetylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 160–162°C pod ciśnieniem 0,2 mm słupa rtęci.

XV. 1-nonylo-2-metylo-5-metoksybenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju zestalającego się przy oziębianiu, który poddano oczyszczaniu przez utworzenie związku kompleksowego z kobaltem.

Analiza elementarna.

Wyliczono dla $C_{36}H_{56}N_4O_2CoCl_2$:

C 61,15%, H 8,0%, N 7,9%.

Znaleziono:

C 61,4 %, H 8,1%, N 8,3%.

Powyższe związki otrzymano również w sposób polegający na ogrzewaniu odpowiednich pochodnych 2-aminoalkilowych aniliny z kwasem octowym.

Przykłady XVI i XVII. W sposób jak wyżej opisano w przykładzie II, przy użyciu, odpowiednio, p-oktyloaniliny lub p-decyloaniliny, otrzymano następujące związki:

XVI. 1-metylo-5-oktylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 150–152°C pod ciśnieniem 0,25 mm słupa rtęci.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{16}H_{23}N_2$:

C 78,7%, H 9,8%, N 11,5%.

Znaleziono:

C 79,2%, H 9,4%, N 11,9%.

XVII. 1-metylo-5-decylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 160°C pod ciśnieniem 0,11 mm słupa rtęci, który poddano oczyszczaniu przez utworzenie związku kompleksowego z kobaltem.

Analiza elementarna.

Wyliczono dla $C_{36}H_{56}N_4CoCl$:

C 64,1%, H 8,5%, N 8,3%, Cl 10,5%, Co 8,85%.

Znaleziono:

C 63,9%, H 8,6%, N 8,3%, Cl 10,5%, Co 8,9%.

Przykłady XVIII–XXI. 4-oktylo-2-nitro-N-metyloacetanilid, 4-nonylo-2-nitro-N-metyloacetanilid, 4-decylo-2-nitro-N-metyloacetanilid lub 4-dodecylo-2-nitro-N-metyloacetanilid, wytworzone w sposób jak wyżej opisano w przykładzie I lub w przykładach XII–XV, zredukowano w sposób jak wyżej opisano w przykładzie I odnośnie do 2-nitropochodnych aniliny, po czym uzyskany 2-amino-N-metyloacetanilid ogrzewano w tempe-

raturze wrzenia z kwasem octowym i 4 normalnym kwasem solnym, otrzymując odpowiednio następujące związki:

XVIII. 1,2-dwumetylo-5-oktylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia 163°C pod ciśnieniem 0,15 mm słupa rtęci.

XIX. 1,2-dwumetylo-5-nonylobenzimidazol w postaci bezbarwnych płytek o temperaturze topnienia 102°C po krystalizacji z eteru naftowego.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{18}H_{28}N_2$:

C 79,35%, H 10,35%, N 10,3%.

Znaleziono:

C 79,0 %, H 10,5 %, N 10,5%.

XX. 1,2-dwumetylo-5-decylobenzimidazol w postaci jasnożółtego oleju zestalającego się przy oziębianiu.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{18}H_{30}N_2$:

C 79,65%, H 10,8%, N 9,8%.

Znaleziono:

C 79,3 %, H 10,8%, N 9,8%.

XXI. 1,2-dwumetylo-5-dodecylobenzimidazol w postaci bezbarwnych płytek o temperaturze topnienia 96–97°C po krystalizacji z eteru naftowego.

Analiza elementarna. Wyliczono dla $C_{21}H_{34}N_2$:

C 80,2%, H 10,9%, N 8,9 %.

Znaleziono:

C 80,0%, H 10,9%, N 8,85%.

Przykład XXII. Sporządzono roztwory o pH 2 zawierające 10 g kobaltu/litr, przy czym kobalt występował w postaci chlorku kobaltowego i 10 g niklu/litr, przy czym nikiel występował w postaci chlorku niklowego, oraz 1) 9,72 g chlorku sodowego/litr, 2) 59,96 g chlorku sodowego/litr lub 3) 125,12 g chlorku sodowego/litr. Sporządzono także roztwór w Aromasolu H, stanowiącym rozpuszczalnik złożony z mieszaniny węglowodorów aromatycznych, 1-izodecylo-5-metylobenzimidazolu, użytego w ilości odpowiadającej 15 g kobaltu (II)/litr. 50 ml porcję otrzymanego roztworu organicznego mieszano 2 razy z 50 ml wodnego roztworu 1), za każdym razem oddzielając fazę wodną od fazy organicznej i oznaczając w fazie wodnej zawartość kobaltu (II).

Następnie z fazy organicznej usunięto kobalt i nikiel przez wytrząsanie z wodą, po czym warstwę wodną oddzielono i oznaczono w niej zawartość tak niklu jak i kobaltu, uzyskując dane dotyczące zawartości niklu i kobaltu w fazie organicznej. Operację ekstrakcji i usuwania metali powtórzono dla roztworów 2) i 3). Uzyskane wyniki podano poniżej.

Roztwór 1) Pierwszy rafinat

wodny zawierał 6,56 g kobaltu/litr

Drugi rafinat

wodny zawierał 9,0 g kobaltu/litr

Faza organiczna

po obu ekstrakcjach zawierała 3,58 g kobaltu/litr

0,039 g niklu/litr

co odpowiadało selektywności
kobalt/nikiel

92/1,

Roztwór 2) Pierwszy rafinat

wodny zawierał 3,70 g kobaltu/litr

Drugi rafinat

wodny zawierał 7,95 g kobaltu/litr

Faza organiczna

po obu ekstrak-

cjach zawierała 6,5 g kobaltu/litr

0,026 g niklu/litr

co odpowiadało selektywności
kobalt/nikiel

250/1.

Roztwór 3) Pierwszy rafinat

wodny zawierał 1,75 g kobaltu/litr

Drugi rafinat

wodny zawierał 7,88 g kobaltu/litr

Faza organiczna

po obu ekstrak-

cjach zawierała 8,36 g kobaltu/litr

0,015 g niklu/litr

co odpowiadało selektywności
kobalt/nikiel

557/1.

Przykład XXIII. Roztwory, z których każdy zawierał 18,27% wag./obj. 5-decylobenzimidazolu w rozpuszczalniku „Aromasol H” (rozpuszczalnik aromatyczny o wysokim punkcie zapłonu) kontaktowano w ciągu 15 minut z równymi objętościami roztworów wodnych o pH 2, zawierających 1,0 g/l kobaltu (w postaci chlorku kobaltowego) i różne ilości chlorku sodu. Po rozdzielaniu faz w każdej z nich oznaczono zawartość kobaltu. Otrzymano poniższe wyniki w zależności od stężenia jonu chlorkowego:

Stężenie jonu chlor- kowego g/litr	Zawartość kobaltu (g/litr)		% wyeks- trahowa- nego ko- baltu
	w f. wodnej	w f. orga- nicznej	
1,20	0,978	0,026	2,6
15,0	0,655	0,349	34,5
25,0	0,440	0,566	56,0
40,0	0,242	0,766	75,8
60,0	0,108	0,901	89,1

Stosowany w tych próbach 1-decylobenzimidazol otrzymano w następujący sposób:

Do kolby o pojemności 3 litrów, zaopatrzonej w chłodnicę wodną, termometr i mieszadło, wlewo 750 ml metanolu, a następnie w ciągu 6 godzin dodano małymi porcjami 86,3 g sodu metalicznego. Zawiesinę ogrzewano do całkowitego rozpuszczenia sodu, po czym w 70°C dodano roztwór 345 g benzimidazolu w 900 ml metanolu i odstawiono do ochłodzenia. Do otrzymanej zawiesiny dodano w ciągu 10 minut 829 g bromku izodecyłu, podgrzano do wrzenia w 73°C i utrzymywano w tym stanie przez 24 godziny. Po oddestylowaniu metanolu, pozostałość przeniesiono do rozdzielacza dodając 500 ml toluenu i 500 ml wody. Po rozwarstwieniu i rozdzielaniu faz, fazę organiczną przemyto trzykrotnie 500 ml porcjami wody, a następnie czterokrotnie 500 ml porcjami 2N kwasu solnego,

usuając w ten sposób nie przereagowany benzimidazol.

Następnie warstwę organiczną przemyto rozcieńczonym amoniakiem, rozdzielono i przedestylowano. Po usunięciu toluenu i innych składników lotnych zebrano frakcję izodecylobenzimidazolu w zakresie 145—150°C przy 0,1—0,2 mm. Wydajność 5 516,5 g. Analiza tego produktu wykazała 79,4% C, 10,4% H i 10,8% N. Wyliczono dla 10 $C_{17}H_{24}N_2$: 79,1% C, 10,1% H, 10,8% N.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ekstrakcji metali z roztworów wod-
nych, **znamienny tym**, że wodny roztwór metali
kontaktuje się w obecności anionów chlorowców
lub pseudochlorowców ze związkiem kompleksu-
jącym o wzorze podanym na rysunku, w rozpusz-
czalniku organicznym nie mieszającym się z wo-
dą, przy czym we wspomnianym wzorze R oznacza
atom wodoru lub grupę metylową, etylową lub
winylową, R¹ i R² razem z łączącymi je dwoma
atomami węgla tworzą pierścień benzenowy ewen-
tualnie podstawiony, a X oznacza grupę -NR³-,
w której R³ oznacza ewentualnie podstawioną
grupę węglowodorową alifatyczną lub cykloalifa-
tyczną, przy czym związek ten zawiera ogółem
co najmniej pięć alkilowych, alkenyloowych lub
cykloalkilowych atomów węgla, a następnie od-
dziela się fazę wodną od fazy organicznej, zawie-
rającej rozpuszczony lub zawieszony związek kom-
pleksowy metalu ze związkiem kompleksującym
o wzorze podanym na rysunku.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się związek kompleksujący, w którym
pierścień benzenowy podstawiony jest grupą me-
tylową lub metoksyową albo atomem chloru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się związek kompleksujący, w którym wy-
stępuje co najmniej 9 i nie więcej niż 25 alkilo-
wych, alkenyloowych lub cykloalkilowych atomów
węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako związek kompleksujący stosuje się benzimi-
dazol podstawiony w pozycji 1 grupą alkilową
lub podstawioną grupą alkilową zawierającą co
najmniej 7 alifatycznych lub alicyklicznych ato-
mów węgla.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się benzimidazol podstawiony w pozycji 5
lub 6 niższym alkilem, grupą metoksyową lub
atomem chloru.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się związek kompleksujący podstawiony
grupą alkilową o łańcuchu rozgałęzionym.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako czynnik kompleksujący stosuje się miesza-
ninę związków o wzorze ogólnym podanym na
rysunku.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że
stosuje się związki, które różnią się konfiguracją
grupy alkilowej.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że
stosuje się mieszaninę związków kompleksujących
o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w któ-

rym każda grupa alkilowa stanowi grupę nonylową otrzymaną przez alkirowanie fenolu trimerem propylenowym, lub stanowi grupę izodecylową pochodzącą od izodekanolu otrzymanego przez karbonylowanie trimeru propylenowego.

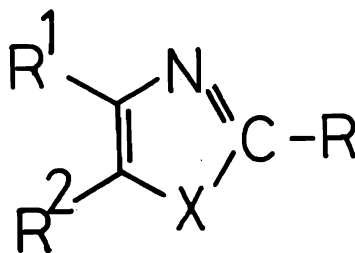
10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ekstrahuje się roztwór zawierający miedź, kobalt lub cynę.

11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ekstrahuje się roztwór zawierający kobalt w obecności nikielu.

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór alifatyczny lub aromatyczny albo chlorowcowaną pochodną węglowodoru.

13. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że odzyskuje się metal w postaci wodnego roztworu jego halogenku przez ekstrakcję wzbogaconego roztworu organicznego wodą nie zawierającą jonów halogenkowych.

14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ekstrakcję prowadzi się systemem ciągłym.



W z ó r