



(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

81123

C (10) **Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent mallelat 19 00 1900

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 22B 3/04, 15/00, 19/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	860810
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.02.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	25.02.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	26.08.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
25.02.85 GB 8504819 P	

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

1. **Imperial Chemical Industries PLC**, Imperial Chemical House, Millbank, London,
United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Devonald, David Phillip**, 134 Stockfield Mount, Oldham, Lancashire, United Kingdom, (GB)
2. **Nelson, Anthony John**, 65 Evesham Road Alkrington, Middleton, Manchester, United Kingdom, (GB)
3. **Quan, Peter Michael**, 23 Howthorn Road, Rochdale, Lancashire, United Kingdom, (GB)
4. **Stewart, David**, 21 Clifton Crescent, Heyside, Royton, Lancashire, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä metallien uuttamista varten ja uusia metallien uuttoaaineita
Förfarande för extraktion av metaller och nya extraktionsmedel av metaller

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3843667 (C 07 d 49/34)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on arvometallien uutto ja uudet metallien uuttoaaineet. Arvometallit uutetaan vesiliuoksista, jotka sisältävät halidi- ja pseudohalidianionia, käyttäen 1,1'-substituoituja 2,2'-bi-imidatsoli- tai bibentsimidatsolihdisteitä. Käyttökel-poinen sinkin ja kuparin uuttamiseen liuottimilla kloridiuuttoliuoksista.

Uppfinningen avser extraktion av metallvärden och nya metallextraktionsmedel. Metallvärdena extraheras från vattenlösningar, vilka innehåller halogenid- eller pseudohalogenidanjoner under användande av en 1,1'-substituerad 2,2'-biimidazol- eller bibensimidazolförening. Kan användas för lösningsmedel extraktion av zink och koppar från kloridlagningslösningar.

Menetelmä metallien uuttamista varten ja uusia
metallien uuttoaaineita

Tämä keksintö koskee menetelmää arvometallien uutta-
5 miseksi metallisuolojen vesiliuoksista ja erityisesti mene-
telmää arvometallien uuttamiseksi vesiliuoksista halidi-
anionien läsnä ollessa.

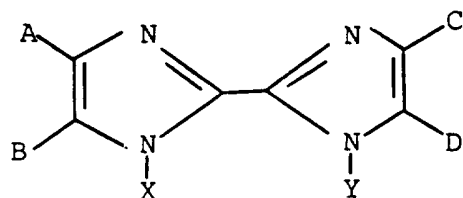
Uuttamista liuottimilla arvometallien ottamiseksi
talteen hydrometallurgisesti metallimalmeista on käytetty
10 kaupallisesti useita vuosia. Esimerkiksi kupari voidaan ot-
taa talteen oksidimalmeista tai malmijätteistä käsittele-
mällä murskattua malmia rikkihapolla, jotta saataisiin ku-
parisulfaatin vesiliuos, joka tämän jälkeen saatetaan kos-
ketuksiin metallin uuttoaaineen veteen sekoittumattomassa
15 orgaanisessa liuottimessa olevan liuoksen kanssa, jolloin
kupari selektiivisesti uutetaan orgaaniseen faasiin.

Uuttamista liuottimilla vesiliuoksista, jotka sisäl-
tävät halidianioneja, sisältää kuitenkin monia teknisiä
ongelmia. Esimerkiksi kuparia sisältäviä rikki-pitoisia mal-
20 meja, kuten esimerkiksi kalkopyriittiä, voidaan uuttaa
käyttämällä ferrikloridi- tai kuprikloridiliuoksia, mutta
tuloksena olevien uuttoliuosten uuttaminen liuottimilla on
erittäin vaikeaa. Sinkin talteen ottamista liuottimilla
uuttamalla halidipitoisista liuottimista, esimerkiksi sel-
25 laisista, jotka on saatu rikki-pitoisista malmeista klori-
diuutolla, on myös esitetty (ks. esimerkiksi G.M. Ritcey,
B.H. Lucas ja K.T. Price, Hydrometallurgy, 1982, 2, sivu
197). Kuitenkin sinkin tunnetut uuttoaaineet (esim. forsfo-
riorgaaniset yhdisteet, kuten esimerkiksi tributyylifos-
30 faatti) ovat tavallisesti melko tehottomia metallin tal-
teen ottamisessa ja niiden selektiivisyys erotettaessa
sinkkiä raudasta on huono tällaisissa uuteliuoksissa.

Tämä keksintö antaa menetelmän arvometallien uutta-
miseksi vesiliuoksista, jotka sisältävät halidi- tai pseu-
35 dohalidi-ioneja, käyttämällä metallin uuttoaaineita, joiden

useat ominaisuudet täyttävät ne tiukat vaatimukset, jotka systeemi asettaa uuttoaaineelle.

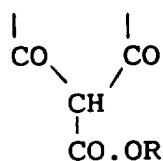
Tämä keksintö koskee menetelmää metallien uuttamiseksi metallisuolojen vesiliuoksista, jotka sisältävät
 5 halidi- ja pseudohalidianioneja, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että metallisuolojen vesiliuos saatetaan kosketukseen veteen sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen liuotetun bi-imidatsoli- tai bibentsimidatsoliuuttoa-
 10 toaineen liuoksen kanssa, jonka uuttoaineen kaava on



I

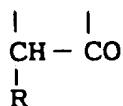
jossa X ja Y, jotka voivat olla samoja tai erialaisia, yhdessä sisältävät yhteensä 12 - 52 tyydyttynyttä hiiliatomia ja tarkoittavat kumpikin ryhmää R-, RCO-,
 20 -CH₂CO.OR, -CH(CO.OR)₂ ja -CO.OR, joissa R on hiilivetyryhmä; tai X ja Y sisältävät yhteensä 12 - 52 tyydyttynyttä hiiliatomia ja muodostavat yhdessä ryhmän:

25

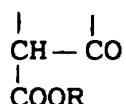


tai

30



tai



joissa R on hiilivetyryhmä;

5 ja A, B, C ja D, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vetyä tai substituenttia Z, joka on alempi alkyyli, halogeeni, nitro, syano tai -CO.OR', jossa R' on alempi alkyyli;

10 tai A ja B muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, syklohekseenirenkaan, joka voi olla substituoitu, ja/tai C ja D muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, syklohekseenirenkaan, joka voi olla substituoitu;

15 tai A ja B muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ja/tai C ja D muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu.

20 Termi "alempi alkyyli" tässä käytettynä tarkoittaa alkyyli ryhmää, joka sisältää 1 - 6 hiiliatomia ja edullisesti 1 - 4 hiiliatomia.

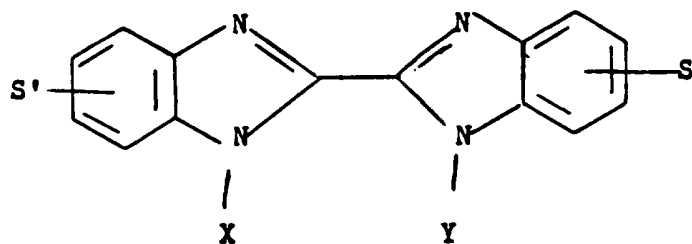
Ryhmä R on edullisesti alkyyli, valinnaisesti substituoitu aryyli, valinnaisesti substituoitu alkyyliaryyli, 25 valinnaisesti substituoitu aryylialkyyli, valinnaisesti substituoitu sykloalkyyli tai valinnaisesti substituoitu alkoksialkyyli. On huomattava, että X ja Y voivat olla samanlaiset tai erilaiset ja tästä syystä erilaiset ryhmät R voivat olla läsnä X:ssä ja Y:ssä. Erityisen 30 edullisia ryhmiä R ovat haarautuneet alkyyli ryhmät, jotka sisältävät 8 - 24 hiiliatomia, edellyttäen, että ryhmät X ja Y yhdessä sisältävät 12 - 52 tyydyttynyttä hiiliatomia.

35 Ryhmät X ja Y ovat edullisesti samanlaiset. Edullisia ryhmiä X ja Y on ryhmä -CO.OR. Siis on erityisen edullista, että ryhmät X ja Y ovat samoja ja ovat molemmat

-CO.OR, jossa R on haaraketjuinen alkyyliryhmä, joka sisältää 8-24 hiiliatomia. Parannettu liukoisuus haluttuihin liuottimiin voidaan usein saavuttaa silloin kun ryhmä R on alkyyliryhmien seos ja erityisesti sellaisten alkyyliryhmien isomeerinen seos, jotka sisältävät saman määrän hiiliatomeja.

Kun A ja B laitettuna yhteen kahden niitä yhdistävän hiiliatomin kanssa ovat valinnaisesti substituoituja syklohekseenirenkaita, C ja D voivat kumpikin olla vety tai yksi edellä määritellyistä substituentteista Z. Vaihtoehtoisesti sekä A ja B laitettuna yhteen niitä yhdistävien kahden hiiliatomin kanssa sekä C ja D laitettuna yhteen kahden niitä yhdistävän hiiliatomin kanssa voivat olla valinnaisesti substituoituja syklohekseenirenkaita. Esimerkkeinä niistä valinnaisista substituentteista, jotka voivat olla läsnä syklohekseenirenkaassa/syklohekseenirenkaissa, voidaan mainita edellä määritellyt substituentit Z.

Kun A ja B laitettuna yhteen kahden niitä yhdistävän hiiliatomin kanssa ovat valinnaisesti substituoituja bentseenirenkaita, C ja D voivat kukin olla vety tai yksi edellä määritellyistä substituentteista Z. Vaihtoehtoisesti sekä A ja B laitettuna yhteen kahden niitä yhdistävän hiiliatomin kanssa että C ja D laitettuna yhteen niitä yhdistävän kahden hiiliatomin kanssa voivat olla valinnaisesti substituoituja bentseenirenkaita. Esimerkkejä valinnaisista substituentteista, jotka voivat olla läsnä bentseenirenkaassa/bentseenirenkaissa, voidaan mainita edellä määritellyt substituentit Z. Erityisen edullinen luokka edellä olevan kaavan I mukaisia yhdisteitä ovat 2,2'-bibentsimidatolit, jotka ovat seuraavan kaavan mukaisia:



II

jossa kaavassa S ja S' erikseen ovat vety tai joku edellä määritellyistä substituentteista Z. S ja S' ovat edullisesti vety, alempi alkyyli (esimerkiksi metyyli) tai halogeeni. On edullista, että paikat 4 ja 4' bibensimidatsolissa eivät ole substituoituja. Siis erityisen edullisissa kaavan (II) mukaisissa yhdisteissä S ja S' ovat erillisesti vety tai metyyli (paikassa, joka on muu kuin 4,4' tai 7,7') ja X ja Y edustavat ryhmää CO.OR, jossa R on määritellyn kaltainen hydrokarbyyliryhmä. Tällaisten yhdisteiden edullisessa ryhmässä S ja S' ovat vety ja X ja Y ovat samanlaiset ja ovat kumpikin ryhmä -CO.OR, jossa R on haaroittunut primaarinen alkyyliryhmä tai haaroittuneiden primaaristen alkyyliryhmien isomeerinen seos. Termillä "haaroittunut primaarinen alkyyliryhmä" tässä käytettynä tarkoitetaan haaroittunutta alkyyliryhmää, jossa on kaksi vetyatomia hiiliatomissa, joka on yhdistetty happiatomiin ryhmässä -CO.OR. On havaittu, että tällaisilla yhdisteillä on tavallisesti erityisen korkea affiniteetti sinkkiin yhdistyneenä hyvään selektiivisyyteen hapon kulkeutumisen suhteen.

2,2'-bi-imidatsolihdisteet, joita käytetään tässä keksinnössä, voidaan valmistaa (valinnaisesti substituoituna) 2,2'-bi-imidatsolin reaktiolla sopivien alkyylitai asyylihalidien tai alkyylikloroformiaatin kanssa ryhmien X ja Y aikaansaamiseksi.

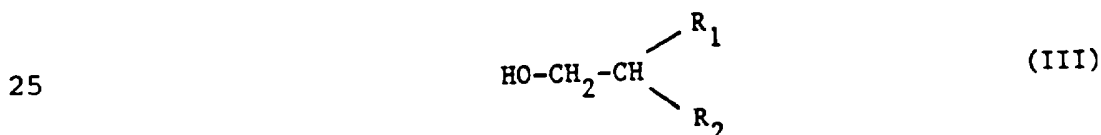
2,2'-bibentsimidatsolihdisteet tätä keksintöä varten voidaan valmistaa sopivasti substituoituna o-fenyleenidiamiinin reaktiolla oksaalihapon sopivan johdannaisen kanssa. Erityisen sopivia oksaalihapon johdannaista ovat triklooriasetonitriili tai metyyli triklooriasetamidaatti (Holan, Ennis ja Hinde, J. Chem. Soc. (Lontoo), (C) 1967 sivu 20).

2-(2-imidatsolyyli)bentsimidatsolihdisteet käytettäväksi tässä keksinnössä (se on yhdisteet, joissa joko A ja B tai C ja D, mutta eivät molemmat, muodostavat osan bentseenirengasta), voidaan valmistaa, kuten Yutilov ja

Kovaleva ovat kuvanneet (SU-patentti nro 451 846 - Chemical Abstracts nro 171 448g, Vol. 86, 1977) tai menetelmällä, jonka ovat esittäneet Ennis, Holan ja Samuel (J. Chem. Soc. (C), 1967, sivut 33-39).

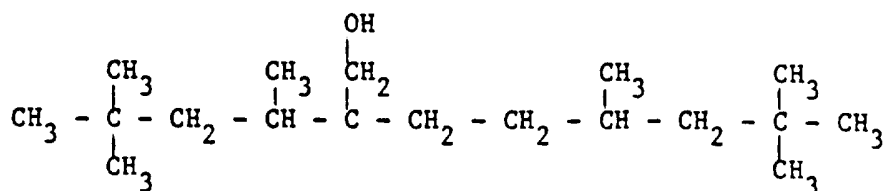
- 5 Tässä keksinnössä käytettävät sellaiset yhdisteet, joissa A ja B laitettuna yhteen niitä yhdistävien hiiliatomien kanssa ja/tai B ja C laitettuna yhteen niitä yhdistävien hiiliatomien kanssa, edustavat syklohekseeni-
- 10 renkaita, voidaan valmistaa vastaavien bentseenirakenteisten yhdisteiden katalyyttisellä hydrolyysillä tai vastaavista bi-imidatsoliineista (Duranti ja Balsamine, Synthesis 1974, sivu 815) tai Bernarduccin et al. mukaan, Inorganic Chemistry Vol. 22, 1983, sivut 3911-3920).

- Voimakkaasti haaroittuneet primaariset alkyyliryhmät R voidaan hyödyllisesti johtaa kaupallisesti saatavissa olevista haaroittuneiden alifaattisten alkoholien seoksista, joita valmistetaan "Oxo"-menetelmällä tai haaroittuneista alkoholeista, jotka valmistetaan Guerbet- ja Aldol-kondensaatioilla. Tällaiset Guerbet-alkoholit ovat
- 20 primaarisia alkoholeja, joille on tunnusomaista haaroittuminen beeta-asemassa hydroksyyli ryhmän suhteen ja niiden yleinen kaava on:



- jossa R_1 ja R_2 ovat molemmat alkyyliryhmiä ja R_1 sisältää kaksi hiiliatomia vähemmän kuin R_2 . R_1 ja R_2 voivat olla
- 30 suoraketjuisia tai haaraketjuisia alkyyliryhmiä ja voivat olla alkyyliryhmien isomeerisiä seoksia. Voimakkaasti haaroittuneiden alkoholien seos voidaan saada aikaan alkoholien ja aldehydien seosten Guerbet- tai Aldol-kondensatioilla vastaavasti. Esimerkiksi, hyvä liukoisuus edullisiin orgaanisiin liuottimiin saadaan edellä olevan kaavan
- 35 (I) mukaisesti bi-imidatsoli- tai bibentsimidatsolijohdis-

5 stereisomeerien seoksesta:



10

Tällaisia alkoholeja voidaan käyttää välittömästi muodostamaan vastaava ryhmä -CO.OR. Vaihtoehtoisesti alkoholit voidaan hapettaa karbonihapoiksi ja sen jälkeen muuntaa vastaavaksi happokloridiksi ryhmän -CO.R aikaansaamiseksi, esimerkiksi reaktiolla 2,2'-bi-imidatsolien kanssa, kuten edellä on kuvattu. On tietenkin huomattava, että sen jälkeen kun alkoholi on hapetettu vastaavaksi karbonihapoksi, johdettu alkyyliryhmä R ei enää ole primäärinen alkyyliryhmä, kuten edellä on määritelty.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää uuttamiseen vesiliuoksista, jotka sisältävät sellaisen metallin halidi- tai pseudohalidi-ionin, joka pystyy muodostamaan stabiilin halidi- tai pseudohalidipitoisen kompleksin bi-imidatsoli- tai bibentsimidatsolihdisteen kanssa veteen sekoittumattomassa orgaanisessa liuottime-
sa. Esimerkkejä tällaisista metalleista ovat sinkki, kupari, koboltti ja kadmium. Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen sopiva sinkin ja kuparin uuttamiseen liuottimilla vesiliuoksista, jotka on saatu rikki-
pitoisten malmien halidi- tai pseudohalidiuutolla. Tavallisesti tällaiset malmit sisältävät sekä kuparia että sinkkiä suhteellisin osuuksina, jotka vaihtelevat malmista toiseen. On tarkoituksenmukaista ottaa talteen sekä kupari että sinkki peräkkäisissä prosessivaiheissa uuteliuoksista. Esi-
merkiksi kupari voidaan ottaa talteen uuteliuoksesta

uuttamalla liuottimella ja tämän prosessin raffinaatti voidaan käsitellä erillisessä liuotinuuttoprosessissa sinkin talteen ottamiseksi. Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää joko kuparin tai sinkin talteen ottamiseksi, vaikkakaan samaa bi-imidatsoli- tai bibentsimidatsolihdistettä ei välttämättä käytetä uuttoaineena molemissa tapauksissa. Edullisesti tämän keksinnön mukaista menetelmää käytetään ainoastaan sinkin uuttamisvaiheessa ja erilaista uuttoainetta (esimerkiksi EP-patenttihakemuksessa 0 057 797 julkistettu uuttoaine) käytetään kuparin uuttossa.

On huomattava, että tämän keksinnön mukainen menetelmä voidaan yhdistää moniin erilaisiin menetelmiin metallien saamiseksi kokonaisuudessaan talteen niiden malmeista tai muista metallipitoisista lähteistä. Näiden menetelmien yksityiskohdat voivat vaihdella riippuen kyseessä olevasta metallista ja uuttoliuoksen luonteesta ja koostumuksesta. Esimerkiksi integroitu menetelmä, joka soveltuu erityisesti uuttoliuoksille, jotka sisältävät korkeita kupri-ionipitoisuuksia, on kuvattu EP-patenttihakemuksessa 0 057 797.

Tässä keksinnössä käytettävät bi-imidatsoli- ja bibentsimidatsolihdisteet ovat erityisen hyödyllisiä otettaessa talteen sinkkiä, jonka tehokas talteenotto uuttamalla liuottimilla on tähän saakka osoittautunut erittäin vaikeaksi. Siis tämän keksinnön mukaisilla yhdisteillä on tavallisesti korkea affiniteetti sinkkiin, mikä tavallisesti on yhdistyneenä erinomaiseen selektiivisyyteen erotettaessa sinkkiä haposta ja raudasta, jotka välttämättä ovat läsnä uuteliuoksessa erityisesti esimerkiksi silloin kun ferrikloridia käytetään uuttajana. Kuitenkin jopa niillä yhdisteillä, joilla on voimakas affiniteetti sinkkiin, on myös kohtalaisen voimakas affiniteetti kupariin, ja tällaiset reagenssit eivät todellakaan ole selektiivisiä sinkin suhteen korkeiden kuparipitoisuuksien vallitessa. Tämä ei ole merkittävä haitta käytännössä edes silloin

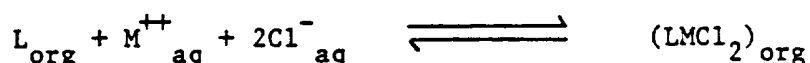
kun halutaan ottaa talteen sinkki liuoksesta, joka sisältää sekä kuparia että sinkkiä, koska sinkin talteenotto tapahtuu tavallisesti sen jälkeen kun suurin osa kuparista on poistettu esimerkiksi ensimmäisessä liuotinuuttovaiheessa.

- 5 Jos reagenssilla on voimakas affiniteetti sekä sinkkiin että kupariin, on täysin mahdollista poistaa raffinaatissa jäljellä oleva kupari esimerkiksi saotamalla käyttämällä jotakin metallia, kuten esimerkiksi sinkkiä tai rautaa ja käsitellä tuloksena oleva kupariton vesiliuos liuotinuutol-
- 10 la sinkin talteen ottamiseksi. Kuitenkin tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät yhdisteet tavallisesti osoittavat yllättävän voimakasta suhteellista selektiivisyyttä erotettaessa sinkkiä kuparista, jolloin on mahdollista käsitellä kuparin liuotinuutosta jäänyttä liuosta ilman
- 15 ylimääräistä saostusvaihetta jäljelle jääneen kuparin poistamiseksi.

- Sinkin liuotinuuttopiiri voi olla samanlainen rakenteeltaan kuin se, jota ehdotetaan EP-patenttihakemuksessa 0 057 797 kuparin talteenottamiseksi halidipitoisista liuok-
- 20 sista liuotinuuton avulla. Siis esimerkiksi piirissä, jossa otetaan talteen kuparia ja sinkkiä vesipitoisista uute-liuoksista, jotka on saatu uuttamalla rikkipitoista malmia esimerkiksi ferrikloridilla, vesipitoinen alhaisen kuparipitoisuuden omaava raffinaatti kuparin liuotinuuttovaiheesta sisältää sinkkiä, rautaa ja halidi-onia (esimerkiksi
- 25 35 gpl sinkkiä, 70 gpl rautaa, 3,7 M kloridi-ionin suhteen ja sisältäen 5 gpl kloorivetyhappoa). Tämä sinkkipiirin syöte saatetaan yhteyteen tämän keksinnön mukaisen uuttoa-
- neen veteen sekoittumattomassa orgaanisessa liuottimessa
- 30 olevan liuoksen kanssa, johon liuokseen sinkki uutetaan. Kuormitettu orgaanisen faasin muodostama liuos saatetaan yhteyteen vesipitoisen erotusliuoksen kanssa, joka sisältää vajaan pitoisuuden sinkkiä ja halidi-onia, jolloin ainakin osa sinkistä kulkee vesipitoiseen erotusfaasiin. Tyhjentynt
- 35 orgaaninen faasi palautetaan uuttamaan lisää sinkkiä ja vesipitoinen kuormitettu erotusliuos johdetaan sinkin

talteenottovaiheeseen, tyypillisesti elektrolyysivaiheeseen. Elektrolyysivaihe voi tuottaa metallista sinkkiä ja kloorikaasua (kuten on kuvattu esimerkiksi artikkelissa "Zinc Electrowinning from Chloride Electrolyte", jonka ovat kirjoittaneet D.J. MacKinnon ja J.M. Brannen; Mining Engineering April 1982, sivu 409), jota voidaan käyttää ferrikloridiuuttoaineen regeneroimiseksi (nyt pelkistetty ferroioniksi). Vaihtoehtoisesti uuttoaineen sisäinen regenerointi voidaan suorittaa lohkorakenteisessa kennossa ilman vapaan kloorikaasun kehitystä. Sinkistä ja kloridi-ionista tyhjentynyt vesivirta elektrolyysivaiheesta palautetaan erotusvaiheeseen toimimaan vesipitoisena erotusliuoksena, täydentäen näin sinkin uuttopiirin.

Tämän keksinnön mukainen uttomenetelmä voidaan esittää seuraavanlaisella yhtälöllä:

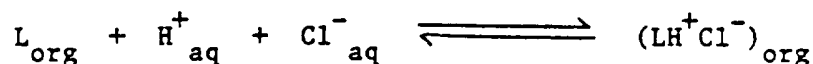


jossa M on kaksivalenssinen metalli-ioni, kuten esimerkiksi sinkki.

Tämä yhtälö on karkeasti yksinkertaistettu esitys erittäin monimutkaisesta prosessista ja sitä ei ole pidettävä millään tavalla tämän keksinnön käyttöaluetta rajoittavana, mutta sen tehtävänä on valaista kaksivalenssinen metallin ja uuttoaineen (L) neutraalin orgaanisen faasin kompleksin muodostumista, jonka kompleksin uskotaan vallitsevan tämän keksinnön mukaisessa prosessissa. Yhtälö valaisee uuton reversiibeliä luonnetta, jolloin orgaanisessa faasissa oleva metallin ja uuttoaineen muodostama kompleksiksi voidaan erottaa sen ollessa yhteydessä elektrolyysivaiheesta peräisin olevan vesiliuoksen kanssa, joka liuos on tyhjentynyt metalli- ja halidi-ionista.

Vielä yksi ominaisuus, joka on tärkeä tämän keksinnön mukaisen menetelmän uuttoaineelle, on happaman uutostilaston aiheuttaman merkittävän protonaation poissaolo.

Tällainen protonaatio voidaan esittää yhtälöllä:



5

jossa L on uuttoaaine. Tällainen ligandin protonaatio kuljettaa kloorivetyhappoa orgaaniseen faasiin ja saa aikaan liiallisen kloridi-ionikonsentraation erotuspuolella. On havaittu, että tämä ongelma on erityisen akuuttinen sinkin uutossa, jonka oletetaan edistävän hapon kulkeutumis-
10 ta. Tämän keksinnön mukaisissa edullisissa reagensseissa yhdistyy voimakas affiniteetti sinkkiin ja alhainen hapon kuljetus orgaaniseen faasiin.

Kuten esimerkeillä valaistaan, tämän keksinnön mukaiset uuttoaaineet tarjoavat ominaisuuksien sarjan, joten
15 paras uuttoaaine voidaan valita tiettyä uuttoliuosta varten.

Esimerkkejä sopivista veteen sekoittumattomista orgaanisista liuottimista ovat alifaattiset, aromaattiset ja alisykliset hiilivedyt, klooratut hiilivedyt, kuten esi-
20 merkiksi perkloorieteeni, trikloorietaani ja trikloorieteeni. Liuottimien seoksia voidaan käyttää. Erityisen edullisia tavanomaisessa hydrometalurgisessa käytännössä ovat sekoitetut hiilivetyliuottimet, kuten esimerkiksi korkeassa lämpötilassa kiehuvat, korkean leimahduspisteen omaavat
25 raakaöljyfraktiot (esimerkiksi paloöljy), joiden aromaattinen pitoisuus vaihtelee. Yleensä hiilivetyliuottimet, joiden aromaattinen pitoisuus on korkea, esimerkiksi AROMASOL H, joka koostuu olennaisesti trimetyylibentseenien seoksesta ja on kaupallisesti saatavissa Imperial Chemical
30 Industries PLC:stä (AROMASOL on tavaramerkki) tai SOLVESSO 150, joka on kaupallisesti saatavissa Esso:sta (SOLVESSO on kauppanimi), antavat korkeamman liukoisuuden uuttoa-
neelle ja sen metallikompleksille, kun taas paloöljy, jonka aromaattinen pitoisuus on suhteellisen alhainen, esi-
35 merkiksi ESCAID 100, joka on raakaöljytisle, joka sisältää 20 % aromaattisia, 56,6 % parafiineja ja 23,4 % nafteeneja

ja on kaupallisesti saatavissa Esso:sta (ESCAID on kauppanimi), voi tietyissä tapauksissa parantaa uuttoaineen hydrometallurgista suorituskkyä. Tekijät, jotka vaikuttavat uuttoaineen ja sen metallikompleksin liukoisuuteen, ovat monimutkaisia, mutta yleensä uuttoaaineet, joilla on voimakkaasti haaroittuneet substituentit ja/tai substituenttien isomeerinen seos, omaavat suhteellisen voimakkaan liukoisuuden. Uuttoaineen konsentraatio veteen sekoittumattomassa orgaanisessa liuottimessa voidaan valita sopivaksi tietyille käsiteltävänä olevalle uuttoliuokselle. Tyypilliset uuttoaineen konsentraation arvot orgaanisessa faasissa ovat välillä noin 0,1 - 2 M ja erityisen sopiva alue on 0,2 - 1,0 M orgaanisessa liuottimessa.

Tietty bi-imidatsoli tai bibentsimidatsoli, joita käytetään tässä keksinnössä, ovat uusia yhdisteitä ja tämä keksintö sisällyttää sellaiset uudet yhdisteet.

Tätä keksintöä valaistaan seuraavilla esimerkeillä, joissa kaikki osat ja prosentit ovat painon mukaan, jollei muulla tavoin ole ilmoitettu.

20 Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa 1,1'-bis(tridekyylioksikarbo-nyyli)-2,2'-bi-imidatsolin valmistusta ja käyttöä.

Tässä esimerkissä käytetty tridekanoli oli kaupallisesti saatavissa oleva seos isomeerisistä haaraketjuisista C_{13} primaarisista alifaattisista alkoholeista, jotka on valmistettu oksoprosessilla. Tridekyyliklooriformiaatti valmistettiin lisäämällä tridekanolia (200 g) tipoittain 75 minuutin aikana nestemäiseen fosgeeniin (160 g), joka oli palautusjäähdytyksessä lauhduttimen alla, joka oli jähdytetty kiinteän hiilidioksidin ja asetonin seoksella. Sen jälkeen kun lisäys oli suoritettu loppuun, seosta sekoitettiin 30 minuutin ajan. Ylimääräisen fosgeenin annettiin tämän jälkeen höyrystyä pesulaitteeseen, joka oli panostettu 20-%:isella vesipitoisella natriumhydroksidilla. Viimeiset jäänteet fosgeenista poistettiin nesteen typpi-kaasuhuuhtelulla samalla kun neste lämmitettiin 80° :seen.

Tridekyyliklooriformiaatti (26,2 g) lisättiin ti-
poittain 2,2'-bi-imidatsolin (6,7 g) sekoitettuun suspen-
sioon kuivan metyleenikloridin (35 cm^3) ja kuivan pyridii-
nin (25 cm^3) seoksessa sellaisella nopeudella, että lämpö-
5 tila ei noussut yli 35° . Kun sekoitusta oli jatkettu 16 tun-
tia huoneen lämpötilassa, reaktioseos suodatettiin ja me-
tyleenikloridi tislattiin suodoksesta alennetussa painees-
sa. Jäännös uutettiin petrolieetterillä (200 cm^3 , kiehumis-
piste $60-80^\circ$) ja petroliuute uutettiin kahdella samanlaisel-
10 la tilavuudella kloorivetyhappoa (2M) ja tämän jälkeen ve-
dellä, kunnes se oli haposta vapaa. Petroliliuos kuivattiin
magnesiumsulfaatilla ja liuotin tislattiin alennetussa pai-
neessa, jolloin saatiin öljy (25,3 g). Tämän öljyn nmr-
spektri ja osan titraaminen perkloorihapolla etikkahapos-
15 sa ja etikkahapon anhydridissä, vahvisti, että se sisälsi
65 paino-% 1,1'-bis(tridekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bi-
imidatsolia ja 35 % tridekanolia. Sitä käytettiin uutto-
aineena ilman lisäpuhdistusta.

Tämän yhdisteen kykyä uuttaa kuparia ja sinkkiä
20 liuoksista, jotka sisältävät kloridi-onia, tutkittiin seu-
raavalla yleisellä menetelmällä:

Valmistettiin vesiliuos, joka oli 0,1M kupriklori-
din (6,35 gpl kuparia) suhteen ja 0,1M kloorivetyhapon suh-
teen ja joka sisälsi 250 gpl kalsiumkloridin dihydraattia.
25 Tätä liuosta sekoitettiin tämän jälkeen 1,5 minuuttia sa-
manlaisen tilavuuden kanssa liuosta, joka oli uuttoaineen
0,2M liuos SOLVESSO 150:ssä. Kerrosten annettiin erottua
ja laskeutua ja niistä analysoitiin erikseen kuparipitoi-
suus. Kuparin kulkeutuminen vesifaasista orgaaniseen faa-
siin laskettiin ligandiosuutena, joka oli otettu kupari-
30 kompleksina (olettaen kompleksi LCuCl_2). Kloorivetyhapon
kulkeutuminen vesiliuoksesta orgaaniseen liuokseen lasket-
tiin ligandiosuutena, joka oli protonoitunut (olettaen
stökiometrian LH^+Cl^-). Koe toistettiin käyttäen erilaisia
35 molaarisuuksia kloorivetyhappoa ja erilaisia konsentraa-
tioita kalsiumkloridia ja tulokset on esitetty taulukossa 1.

Samanlaista koetta käytettiin määrittämään uuttoa-
neen kyky uuttaa sinkkiä vesiliuoksista. Valmistettiin
vesiliuos, joka oli 0,6M sinkkikloridin suhteen (39,24 gpl
sinkkiä) ja 0,1M kloorivetyhapon suhteen ja joka sisälsi
5 176,5 gpl kalsiumkloridin dihydraattia (kalsiumkloridikon-
sentraatio säädettiin ottamaan lukuun korkeampi sinkkiklo-
ridikonsentraatio). Tätä liuosta sekoitettiin tämän jäl-
keen 1,5 minuuttia samanlaisen tilavuuden kanssa liuosta,
joka oli uuttoaineen 0,2M liuos SOLVESSO 150:ssä. Kerros-
10 ten annettiin erottua ja laskeutua ja niistä analysoitiin
erikseen sinkkipitoisuus. Sinkin kulkeutuminen vesifaasis-
ta orgaaniseen faasiin laskettiin ligandiosuutena, joka
oli otettu sinkkikompleksina (edellyttäen kompleksi
 LZnCl_2). Kloorivetyhapon kulkeutuminen vesiliuoksesta or-
15 gaaniseen liuokseen laskettiin ligandiosuutena, joka oli
protonoitunut. Koe uusittiin käyttäen erilaisia molaari-
suuksia kloorivetyhappoa ja erilaisia konsentraatioita kal-
siumkloridia ja tulokset on esitetty taulukossa 2.

Tulokset osoittavat, että tämän esimerkin mukainen
20 tuote on erittäin voimakas uuttoaaine sekä sinkille että ku-
parille. Tulokset osoittavat myös poikkeuksellisen alhais-
ta hapon kulkeutumisen astetta happamasta liuoksesta, joka
sisältää sinkkikloridia.

Esimerkki 2

25 Tämä esimerkki valaisee 1,1'-bis(iso-oktadekyyliok-
sikarbonyyli)-2,2-bibentsimidatsolin valmistusta ja käyttöä.

Noudattaen yleistä esimerkin 1 mukaista menettely-
tapaa iso-oktadekyyliklooriformiaatti valmistettiin anta-
malla iso-oktadekanolin reagoida fosgeenin kanssa. Iso-ok-
30 tadekyyliklooriformiaatin (99,8 g) annettiin tämän jälkeen
reagoida 2,2-bibentsimidatsolin (35,1 g) suspension kuivan
metyleenikloridin (100 cm^3) ja kuivan pyridiinin (50 cm^3)
seoksessa kanssa, jolloin tuloksena sekoituksen jälkeen
oli 1,1'-bis(iso-oktadekyylioksikarbonyyli)-2,2-bibents-
35 imidatsoli (124 g, 86 %:n puhtaus) viskoosina öljynä.

Yhdistettä arvioitiin uuttoaaineena kuparille ja sinkille käyttäen esimerkin 1 mukaista menettelytapaa ja tulokset esitetään taulukoissa 1 ja 2 vastaavasti. Tulokset osoittavat, että yhdisteellä on hyvä affiniteetti sinkkiin yhdistyneenä erittäin alhaiseen happokuljetuksen tasoon ja suhteellisen alhainen affiniteetti kupariin.

Esimerkki 3

Seuraten esimerkkien 1 ja 2 menettelytapoja 2-heksyylidekyyliklooriformiaatti valmistettiin 2-heksyylidekanolista ja annettiin reagoida 2,2'-bibentsimidatsolin kanssa, jolloin saatiin 1,1'-bis(2-heptyylidekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsoli öljynä, jonka puhtaus oli 82 %.

Yhdiste arvioitiin kuparin ja sinkin uuttoaaineena käyttäen esimerkin 1 mukaista menettelytapaa ja tulokset esitetään taulukoissa 1 ja 2 vastaavasti. Tulokset osoittavat, että tämä yhdiste on ominaisuuksiltaan hyvin samanlainen kuin esimerkin 2 tuote. Verrattuna esimerkin 2 tuotteeseen se osoitti nopeampaa faasin vapautumista kokeiden aikana.

Esimerkki 4

Noudattaen esimerkin 2 menettelytapaa tridekyyliklooriformiaatin annettiin reagoida 2,2'-bibentsimidatsolin kanssa, jolloin saatiin 1,1'-bis(tridekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsolia, jonka puhtaus oli 86 %.

Yhdiste arvioitiin uuttoaaineena kuparille ja sinkille käyttäen esimerkin 1 menettelytapaa ja tulokset esitetään taulukoissa 1 ja 2 vastaavasti. Tulokset osoittavat, että tämä yhdiste on ominaisuuksiltaan samanlainen kuin esimerkin 2 tuote, mutta että sen etuna on se, että se on hieman voimakkaampi ligandi sinkille. Kuten esimerkin 3 mukainen tuote, se oli vähemmän viskoosi ja sen faasi-irrottautumisominaisuudet olivat hyvät.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki valaisee 1,1'-bis(isodekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsolin valmistusta ja käyttöä.

Tässä esimerkissä käytetty isodekanoli oli kaupallisesti saatavissa oleva isomeeristen haaraketjuisten C_{10} primaaristen alifaattisten alkoholien seos, joka oli valmistettu oksoprosessilla. Noudattaen esimerkkien 1 ja 2

5 menettelytapoja, isodekyyliklooriformiaatti valmistettiin isodekanolista ja sen annettiin reagoida 2,2'-bibentsimidatsolin kanssa, jolloin saatiin 1,1'-bis(isodekyylioksi-karbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsoli, jonka puhtaus oli 65 %.

Yhdistettä arvioitiin kuparin ja sinkin uuttoaaineena käyttäen esimerkin 1 menettelytapaa ja tulokset esitetään taulukoissa 1 ja 2 vastaavasti. Tulokset osoittavat, että tämä yhdiste on samanlainen kuin esimerkin 4 tuote.

10

Esimerkki 6

Tämä esimerkki kuvaa dimetyylillä substituoidun

15 1,1'-bis(tridekyylioksi-karbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsolin valmistusta ja käyttöä.

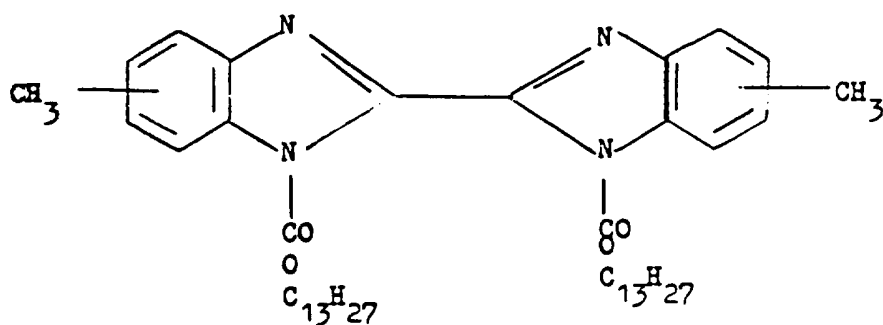
Isomeeristen dimetyyli-2,2'-bibentsimidatsolien seos valmistettiin seuraavasti. 40,7 g seosta, joka sisälsi kaupallisesti saatavilla olevaa 1,2-diamino-4-metyyli-

20 bentseeniä (66 % painon mukaan) ja 1,2-diamino-3-metyyli-bentseeniä (33 % painon mukaan) liuotettiin metanoliin. Liuosta sekoitettiin ja metyyli-2,2,2-triklooriasetimi-daatti ($20,6 \text{ cm}^3$) lisättiin tipoittain 30 minuutin aikana 17° :ssa. Sekoitusta jatkettiin 16 tunnin ajan ja tämän

25 jälkeen seosta keitettiin palautusjäähdytyksessä 30 minuutin ajan ja annettiin tämän jälkeen jäähtyä. Sakka kerättiin, pestiin metanolilla ja kuivattiin, jolloin saatiin kalpean vaalean ruskea kiinteä aine (18,2 g, sulamispiste $286-291^\circ$).

30 Tämän materiaalin annettiin reagoida tridekyyliklooriformiaatin kanssa käyttäen esimerkin 2 mukaista menettelyä, jolloin saatiin öljy, jonka puhtaus oli 81 %, ja jonka yleinen kaava, joka on annettu alla, esittää dimetyylillä substituoitujen yhdisteiden isomeeristä seosta:

5



Tätä seosta arvioitiin uuttoaineena kuparille ja
10 sinkille käyttäen esimerkin 1 menettelytapaa ja tulokset
esitetään taulukoissa 1 ja 2 vastaavasti. Tulokset osoit-
tavat, että kun taas tämä seos on pikemminkin heikompi li-
gandi sinkille kuin esimerkkien 1-5 tuotteet, on se erin-
omaisen vapaa happokulkeutumisesta.

Taulukko 1

				% talteenotto 0,1M CuCl ₂ :sta	
<u>Esim.</u>		<u>HCl</u>	<u>CaCl₂·2H₂O</u>	<u>Kupari</u>	<u>HCl</u>
		<u>Molaarisuus</u>	<u>(g/l)</u>		
5	1	0,1	250	49	0
	2	0,1	250	0	0
		0,1	700	5	0
		1,0	700	4	2
10	3	0,1	250	0	0
		1,0	700	6	3
	4	0,1	250	0	0
15		1,0	700	7	1
	5	0,1	250	0,5	0
		1,0	700	6,5	1,5
20	6	0,1	250	0	0
		1,0	700	5	1

Taulukko 2

Esim.		HCl	CaCl ₂ ·2H ₂ O	% talteenotto 0,6M ZnCl ₂ :sta	
		Molaarisuus	(g/l)	Sinkki	HCl
5	1	0,01	176,5	97	0
		0,01	626,5	98	0
		0,10	626,5	97,5	0
10	2	0,01	176,5	23	0
		0,01	626,5	33	0
		0,10	626,5	35	0
15	3	0,01	176,5	27,5	0
		0,01	626,5	33	0
		0,10	626,5	37	0
20	4	0,01	176,5	24,5	0
		0,01	626,5	33,5	0
		0,10	626,5	37	0
25	5	0,01	176,5	23	0
		0,01	626,5	31	0
		0,10	626,5	32,5	0
30	6	0,01	626,5	19	0
		0,10	626,5	20	0

Esimerkki 7

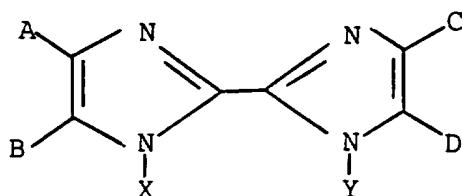
Tämä esimerkki osoittaa tämän keksinnön tyypillisen yhdisteen selektiivisyyden uutettaessa sinkkiä vesipitoisesta syöteliuoksesta, joka sisältää muita metalleja epäpuhtautena. Syöteliuos vastasi liuosta, joka oli saatu (i) uuttamalla kompleksista sulfidimalmia ferrikloridiliuoksella ja (ii) poistamalla alunperin liuoksessa läsnä oleva kupari esimerkiksi uuttamalla liuottimilla.

Tämä esimerkki myös osoittaa, että sinkki voidaan erottaa kuormitetusta orgaanisesta liuoksesta saattamalla se yhteyteen sinkkikloridin laimean vesiliuoksen kanssa, jolloin saadaan konsentroidumpi ja puhdistettu sinkkikloridin vesiliuos, joka soveltuu syöttöelektrolyytiksi sinkin elektrolyysiin. Sinkkikloridin laimea liuos, jota on käytetty erotuksessa, edustaa käytettyä elektrolyyttiä, joka saadaan elektrolyysin jälkeen.

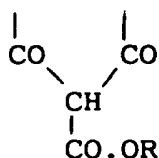
Ensimmäinen syöteliuos valmistettiin sisältämään 5 gpl HCl ja kunkin metallin määrät luettelointiin taulukon 3 ensimmäiseen riviin. Toinen voimakkaammin hapan syöteliuos valmistettiin, jonka metallipitoisuudet olivat samat, mutta HCl oli 20 gpl. Ensimmäinen syöteliuos saatiin yhteyteen samanlaisen tilavuuden kanssa esimerkin 2 mukaisen tuotteen 0,5 molaarista liuosta ESCAID 100:ssa sekoittaen 15 minuuttia. Orgaaninen kerros erotettiin ja tämän jälkeen suoritettiin erotus saattamalla se yhteyteen samanlaisen tilavuuden kanssa vesipitoista liuosta, joka sisälsi 15 gpl sinkkiä (ZnCl_2 :na) ja 5 gpl HCl. Vesipitoisen liuos erotettiin tämän jälkeen ja siitä analysoitiin metallit atomiabsorptiospektroskopiaalla, jolloin saatiin tulokset, jotka on luettelointu toisessa rivissä taulukossa 3. Tämä menettely toistettiin toisella, happamammalla, syöteliuoksella, jolloin saatiin syöteliuos, jonka koostumus on luettelointu taulukon 3 kolmanteen riviin.

Patenttivaatimukset

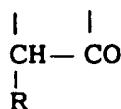
1. Menetelmä arvometallien uuttamiseksi metalli-
 suolojen vesiliuoksista, jotka sisältävät halidi- ja
 pseudohalidianioneja, t u n n e t t u siitä, että me-
 tallisuolojen vesiliuos saatetaan kosketukseen veteen
 sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen liuotetun bi-
 imidatsoli- tai bibentsimidatsoliuuttoaineen liuoksen
 kanssa, jonka uuttoaineen kaava on:



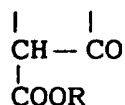
jossa X ja Y, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, si-
 sisältävät yhteensä 12 - 52 tyydyttynyttä hiiliatomia ja
 tarkoittavat kumpikin ryhmää R-, RCO-, -CH₂CO.OR,
 -CH(CO.OR)₂ tai -CO.OR, joissa R on hiilivetyryhmä;
 tai X ja Y sisältävät yhteensä 12 - 52 tyydyttynyttä hii-
 liatomia ja muodostavat yhdessä ryhmän



tai

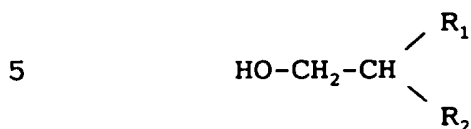


tai



- 5 joissa R on hiilivetyryhmä;
 A, B, C ja D, jotka voivat olla samoja tai erilaisia,
 tarkoittavat vetyä tai substituenttia Z, joka on alempi
 alkyyli, halogeeni, nitro, syano tai -CO.OR', jossa R' on
 alempi alkyyli; tai A ja B muodostavat yhdessä niiden
 10 kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet,
 sykloheksenirenkaan, joka voi olla substituoitu, ja/tai
 C ja D muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin
 kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, sykloheksenirenkaan,
 joka voi olla substituoitu, tai A ja B muodostavat yhdes-
 15 sä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitou-
 tuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu, ja/
 tai C ja D muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin
 kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka
 voi olla substituoitu.
- 20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
 t u n n e t t u siitä, että ryhmät R ovat identtisiä ja
 tarkoittavat haarautuneita alkyyliryhmiä, jotka sisältä-
 vät 8 - 24 hiiliatomia edellyttäen, että X ja Y sisältä-
 vät yhteensä 12 - 52 hiiliatomia.
- 25 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
 t u n n e t t u siitä, että ryhmät R tarkoittavat iso-
 meeristen alkyyliryhmien seosta.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
 t u n n e t t u siitä, että toisaalta A ja B sekä toi-
 30 saalta C ja D muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliato-
 min kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan,
 joka voi olla substituoitu.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen mene-
 telmä, t u n n e t t u siitä, että ryhmä CO₂R on joh-
 35 dettu primaarisestä alkoholista, joka on haarautunut hyd-

roksyyliiryhmän suhteen beeta-asemassa ja jonka yleinen kaava on



jossa R_1 ja R_2 ovat molemmat alkyyliiryhmiä ja R_1 sisältää kaksi hiiliatomia vähemmän kuin R_2 .

10 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että uuttoaaine on 1,1'-bis(tridekyylioksikarbonyyli)-2,2'-biimidatsoli.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että uuttoaaine on 1,1'-bis(iso-oktadekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsoli.

15

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että uuttoaaine on 1,1'-bis(2-heptylidekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsoli.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että uuttoaaine on 1,1'-bis(tridekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsoli.

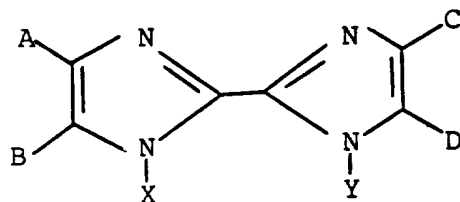
20

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että uuttoaaine on 1,1'-bis(isodekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsoli.

25 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että uuttoaaine on dimetyylillä substituoitu 1,1'-bis(tridekyylioksikarbonyyli)-2,2'-bibentsimidatsoli.

12. Yhdiste, jonka kaava on

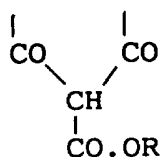
30



35

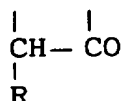
jossa X ja Y, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, sisältävät yhteensä 12 - 52 tyydyttynyttä hiiliatomia ja tarkoittavat kumpikin ryhmää R-, RCO-, -CH₂CO.OR, -CH(CO.OR)₂ tai -CO.OR, joissa R on hiilivetyryhmä;
 5 tai X ja Y sisältävät yhteensä 12 - 52 tyydyttynyttä hiiliatomia ja muodostavat yhdessä ryhmän

10



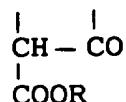
tai

15



tai

20



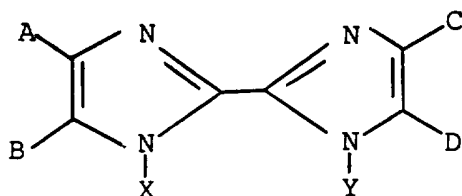
joissa R on hiilivetyryhmä;

25

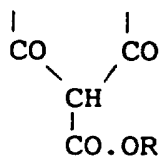
A, B, C ja D, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vetyä tai substituenttia Z, joka on alempi alkyyli, halogeeni, nitro, syano tai -CO.OR', jossa R' on alempi alkyyli; tai A ja B muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, sykloheksenirenkaan, joka voi olla substituoitu, ja/tai
 30 C ja D muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, sykloheksenirenkaan, joka voi olla substituoitu; tai A ja B muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu, ja/
 35 tai C ja D muodostavat yhdessä niiden kahden hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu.

Patentkrav

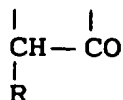
1. Förfarande för extrahering av värdefulla metaller ur vattenlösningar av metallsalter, vilka vattenlösningar innehåller halogenid- och pseudohalogenidanjoner, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattenlösningen bringas i kontakt med en lösning av ett biimidazol- eller bibensimidazolextraktionsmedel, vilket är upplöst i ett organiskt, med vatten icke-blandbart lösningsmedel och vilket har formeln



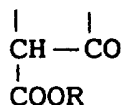
vari X och Y, vilka kan vara lika eller olika, innehåller inalles 12 - 52 mättade kolatomer och betecknar båda gruppen R-, RCO-, -CH₂CO.OR, -CH(CO.OR)₂ eller -CO.OR, vari R är en kolvätegrupp; eller X och Y innehåller inalles 12 - 52 mättade kolatomer och bildar tillsammans gruppen



eller

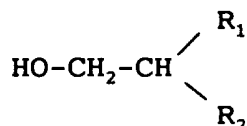


eller



- 5 i vilka formler R är en kolvätegrupp;
 A, B, C och D, vilka kan vara lika eller olika, betecknar
 väte eller substituenten Z, vilken utgörs av lägre alkyl,
 halogen, nitro, cyano eller -CO.OR', vari R' är lägre al-
 kyl; eller A och B bildar tillsammans med de två kolato-
 10 mer, som de är bundna vid, en cyklohexenring, vilken kan
 vara substituerad, och/eller C och D bildar tillsammans
 med de två kolatomer, som de är bundna vid, en cyklohex-
 enring, vilken kan vara substituerad, eller A och B bil-
 15 dar tillsammans med de två kolatomer, som de är bundna
 vid, en bensenring, vilken kan vara substituerad, och/
 eller C och D bildar tillsammans med de två kolatomer,
 som de är bundna vid, en bensenring, vilken kan vara sub-
 stituerad.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 20 t e c k n a t därav, att grupperna R är identiska och
 betecknar förgrenade alkylgrupper med 8 - 24 kolatomer,
 under förbehåll att X och Y innehåller inalles 12 - 52
 kolatomer.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 25 t e c k n a t därav, att grupperna R betecknar en bland-
 ning av isomera alkylgrupper.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 t e c k n a t därav, att å ena sidan A och B samt å and-
 ra sidan C och D bildar tillsammans med de två kolatomer,
 30 som de är bundna vid, en bensenring, vilken kan vara sub-
 stituerad.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4,
 k ä n n e t e c k n a t därav, att gruppen CO₂R är här-
 ledd från en primär alkohol, vilken är förgrenad i beta-
 35 ställningen med hänseende till hydroxylgruppen och vilken

har den allmänna formeln



5

vari R_1 och R_2 är båda alkylgrupper och R_1 innehåller två kolatomer mindre än R_2 .

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
10 t e c k n a t därav, att extraktionsmedlet utgörs av
1,1'-bis(tridekyloxikarbonyl)-2,2'-biimidazol.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att extraktionsmedlet utgörs av
1,1'-bis(isooktadekyloxikarbonyl)-2,2'-bibensimidazol.

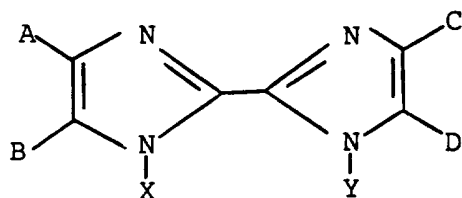
15 8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att extraktionsmedlet utgörs av
1,1'-bis(2-heptyldekyloxikarbonyl)-2,2'-bibensimidazol.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att extraktionsmedlet utgörs av
20 1,1'-bis(tridekyloxikarbonyl)-2,2'-bibensimidazol.

10. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att extraktionsmedlet utgörs av
1,1'-bis(isodekyloxikarbonyl)-2,2'-bibensimidazol.

11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
25 t e c k n a t därav, att extraktionsmedlet utgörs av
1,1'-bis(tridekyloxikarbonyl)-2,2'-bibensimidazol substi-
tuerad med dimetyl.

12. Förening med formeln



30

35

vari X och Y, vilka kan vara lika eller olika, innehåller
inalles 12 - 52 mättade kolatomer och betecknar båda
gruppen R-, RCO-, -CH₂CO.OR, -CH(CO.OR)₂ eller -CO.OR,
vari R är en kolvätegrupp;

5 eller X och Y innehåller inalles 12 - 52 mättade kolato-
mer och bildar tillsammans gruppen



eller



eller



i vilka formler R är en kolvätegrupp;

A, B, C och D, vilka kan vara lika eller olika, betecknar
25 väte eller substituenten Z, vilken utgörs av lägre alkyl,
halogen, nitro, cyano eller -CO.OR', vari R' är lägre al-
kyl; eller A och B bildar tillsammans med de två kolato-
mer, som de är bundna vid, en cyklohexenring, vilken kan
vara substituerad, och/eller C och D bildar tillsammans
30 med de två kolatomer, som de är bundna vid, en cyklohex-
enring, vilken kan vara substituerad, eller A och B bil-
dar tillsammans med de två kolatomer, som de är bundna
vid, en bensenring, vilken kan vara substituerad, och/
eller C och D bildar tillsammans med de två kolatomer,
35 som de är bundna vid, en bensenring, vilken kan vara sub-
stituerad.