

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

113 228

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 185846)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1982

Int. Cl.² C07C 131/00

B01D 11/04

C22B 15/12

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Andrzej Olszanowski, Jan
Szymanowski, Aleksandra Borowiak, Aureliusz
Biniakiewicz

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Środek do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych oraz sposób wytwarzania środka do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do sporządzania roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania tego środka.

Do jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych z roztworów wodnych stosowane są preparaty stanowiące zwykle wieloskładnikowe mieszaniny hydrofobowych ligandów, które przed użyciem rozpuszcza się w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalnikach. Najczęściej stosowanymi ligandami są α -hydroksyoksymy alifatyczne takie jak oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu oraz pochodne alkilowe lub nitrowe oksymów o-hydroksybenzofenonu takie jak oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, jak również mieszaniny tych hydroksyoksymów alifatycznych i aromatycznych (R. L. Atwood, J. D. Miller, Transactions 254, 319, 1973). Skład ilościowy tych mieszanin nie został podany do wiadomości powszechnej. Przy jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych do kompleksowania tych jonów nie stosowano dotąd mieszanin, które równocześnie zawierają alkilowe pochodne oksymu o-hydroksybenzofenonu oraz pochodne nitrowe oksymu hydroksybenzofenonu, w których pierścień fenyłowy nie jest podstawiony grupami alkilowymi. Dotychczas nie proponowano też łącznego stosowania nitrowych oraz nie-nitrowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

2

Znane są metody otrzymywania pochodnych oksymów o-hydroksybenzofenonów, w których pierścień hydroksyfenylowy podstawiony jest grupami alkilowymi a mianowicie: przez syntezę z pochodnych kwasu salicylowego (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3655347, opis patentowy francuski nr 2093173) lub syntezę z pochodnych kwasu salicylowego w modyfikacji Ullmanna (Ullmann, Goldberg, Ber. 35, 284, 1903) Ullmann, Goldberg, Ber. 29, 824 (1896), lub też na drodze przegrupowania Friesa estrów pochodnych kwasu benzoowego i podstawionych fenoli (Ogata, Tabuchi, Tetrahedron, 1661 (1974) (Cullinane, Edwards, J. Chem. Soc., 2926—29 (1958). Znany jest wreszcie sposób syntezy takich związków przez reakcję podstawionych fenoli z benzotrójchlorkiem w obecności chlorku glinu jako katalizatora. (Opis patentowy francuski nr 2093173); (Newman, Pinkus, J. Org. Chem. 19, 985 (1954) (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3415616); (3428449).

Reakcję prowadzi się w temperaturze -35°C do -23°C , w rozpuszczalniku, którym jest bądź dwusiarczek węgla, bądź też chlorek etylenu. Otrzymane w ten sposób ketony są bez oczyszczenia poddawane nitrowaniu. Po nitrowaniu, ketony poddaje się oczyszczaniu poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem a następnie oksymowaniu. Poddawanie destylacji pochodnych nitrowych związane jest z ryzykiem ich rozkładu.

Tak otrzymane oksymy podstawione w pierścieniu aromatycznym grupą nitrową stanowią mieszaninę hydrofobowych związków, które stosuje się do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z środowiska wodnego. Ekstrakcję prowadzi się w ten sposób, że mieszaninę tych oksymów rozpuszcza się w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym i roztworem tym ekstrahuje się wodne roztwory jonów metali nieżelaznych. Po ekstrakcji uzyskuje się w fazie organicznej roztwór kompleksowanych jonów metali. Następnie kompleksy te rozkłada się za pomocą wodnych roztworów kwasów, przy czym metale te są reekstrahowane do fazy wodnej, z której wydzielają się je w postaci metalicznej na drodze elektrolizy lub też wykrystalizowuje się ich sole. Uwolniony od metali roztwór oksymów zwraca się do ponownej ekstrakcji metali.

Obecnie okazało się, że odmienne właściwości przy ekstrakcji jonów metali nieżelaznych wykazują hydrofobowe roztwory środka zawierającego równocześnie: od 65 do 85 części wagowych pochodnych nitrowych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostołańcuchową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą 3 do 26 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową oraz od 12 do 24 części wagowych pochodnych nitrowych oksymów hydroksybenzofenonów o wzorze ogólnym 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie oraz od 0 do 5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, od 0 do 5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 4, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, oraz od 0 do 5 części wagowych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 7, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie. Oksymy hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 4 (a więc oksymy nie zawierające alkilowego podstawnika R_1) ułatwiają ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, przy użyciu alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o wzorze 3. Uzyskany stopień ekstrakcji jest wyższy od stopnia ekstrakcji wynikającego z obliczeń. Nie zawierające podstawników alkilowych oksymy hydroksybenzofenonu nie były dotychczas proponowane w mieszaninach do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych. Zastosowanie pochodnych nitrowych powyższych oksymów niealkilowanych i alkilowanych obok tych oksymów jako takich wpływa dodatnio na zwiększenie trwałości powstających kompleksów a więc umożliwia ich stosowanie w środowisku silnie kwaśnym.

Środek według wynalazku pozwala zatem na uzyskanie lepszej niż dotąd kinetyki ekstrakcji i reekstrakcji, jak i podwyższenie wydajności ekstrakcji średnią od 35—50% w stosunku do znanych preparatów tego typu. Stwierdzono, że zwłaszcza dobre własności ekstrakcyjne wykazuje hydrofo-

bowy roztwór środka będącego mieszaniną o następującym składzie ilościowym:

65 do 85 części wagowych oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu,

5 6 do 12 części wagowych mieszaniny oksymów 3-nitro i 5-nitro-2-hydroksybenzofenonu,

6 do 12 części wagowych oksymu 3-nitro-4-hydroksybenzofenonu,

10 0 do 5 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu,

0 do 5 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

0 do 5 części wagowych estrów kwasu benzoowego i alkilofenolu.

15 Dotychczas nie proponowano stosowania preparatu o powyższym składzie do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Jest rzeczą oczywistą, że preparaty o takim składzie można zestawiać przez zmieszanie poszczególnych składników otrzymanych odrębnie.

20 Mieszaniny o powyższym składzie można także otrzymać na drodze kondensacji podstawionych fenoli o wzorze 5, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, z benzotrójchlorkiem o wzorze 6, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, w obecności chłorku glinu jako katalizatora, jeżeli według wynalazku kondensację prowadzi się w temperaturze -10° do 0°C , a otrzymaną mieszaninę oczyszcza się przez destylację próżniową, po czym uzyskany destylat nitruje się a surowy produkt poddaje się oksymowaniu.

W zachodzącej w sposobie według wynalazku kondensacji benzotrójchlorku (trójchlorku benzyli-
denu) z alkilofenolem prowadzonej w obecności
35 kwaśnych katalizatorów, takich jak chlorek glinu, istnieje możliwość przebiegu dwóch konkurencyjnych reakcji, a mianowicie C-acylowania oraz O-acylowania. Jest to spowodowane faktem, że
40 alkilofenol jest ambidentnym odczynnikiem nukleofilowym, mającym pary elektronów na atomie węgla w pozycji orto oraz na tlenie. W wyniku C-acylowania powstaje keton, natomiast w wyniku O-acylowania tworzy się ester kwasu benzo-
45 esowego i danego alkilofenolu. Ester ten może następnie na skutek przegrupowania Friesa przekształcić się również w keton, taki sam jaki powstaje w wyniku C-acylowania. Te dwie reakcje
50 będą jednak na ogół z różnymi prędkościami i ich równowagi są odmienne. Stąd też w wyniku takich reakcji otrzymuje się w mieszaninie po-
reakcyjnej zarówno keton, jak i ester kwasu benzo-
esowego i alkilofenolu, przy czym stosunek ilościowy tych składników zależy od rodzaju
55 i ilości użytego katalizatora oraz od temperatury reakcji.

Niezależnie od wyżej opisanych reakcji C-acylowania oraz O-acylowania, na skład mieszaniny po reakcyjnej ma również wpływ proces odalkilowania alkilofenolu. Obecność w tym związku rozgałęzionego rodnika alkilowego, który ma przy pierścieniu węgiel czwartorzędowy, sprawia, że w reakcji kondensacji prowadzonej wobec chlorku glinu rodnik ten ulega łatwo odszczepieniu.
65 Odalkilowanie to może przebiegać zarówno przed,

jak i po procesie kondensacji. Powoduje to powstawanie izometrycznych hydroksybenzofenonów mających grupę hydroksylową w pozycji 2 lub 4. Na przebieg tego zjawiska ma wpływ temperatura. Im jest ona wyższa, tym stopień odalkilowania jest wyższy. Z powyższych powodów produkt otrzymany sposobem według wynalazku zawierać może równocześnie związki o ogólnych wzorach 1, 2, 3, 4, jak również może zawierać pewne niewielkie ilości estrów kwasu benzoowego (lub jego niższych pochodnych alkilowych) z alkilofenolem. Obecność w produkcie związków o ogólnych wzorach 3 i 4 nie zawierających grup nitrowych wynika z faktu, że w procesie nitrowania nie wszystkie substraty przereagowują do końca. Sposobem według wynalazku można zatem otrzymać od razu w jednej syntezie mieszaniny o pożądanym składzie nadające się do zastosowania w ekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na osiągnięcie następujących dalszych korzyści:

- prowadzenie kondensacji w temperaturze -10 do 0°C a więc wyższej niż dotychczas stosowana temperatura -23 do -35°C jest dogodniejsze i mniej energochłonne a ponadto powoduje uzyskanie odmiennego niż dotychczas składu ilościowego powstającej mieszaniny o korzystnych właściwościach ekstrakcyjnych,
- oczyszczanie przez destylację próżniową ketonów przed ich nitrowaniem pozwala pominąć destylację nitrowych ketonów, która jak wiadomo związana jest z ryzykiem ich rozkładu.

Przy destylacji produktów nitrowania w układzie periodycznym pod ciśnieniem 133, 322 Pa wydajność destylacji nie przekracza zwykle 20%. Natomiast destylację nie znitrowanego ketonu można przeprowadzić z wydajnością przekraczającą 50–60%. Sposobem według wynalazku otrzymuje się więc mieszaninę synergistycznie na siebie oddziałujących związków. Łącznie właściwości ekstrakcyjne uzyskanej mieszaniny poreakcyjnej są bowiem wyższe niż by to wynikało z zsumowania właściwości ekstrakcyjnych jej składników. Za pomocą takiej mieszaniny można prowadzić ekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych w szerokim zakresie pH wynoszącym od 1,5 do 12,0, przy czym zdolność ekstrakcyjna preparatów jest średnio od 35% do 50% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu. Ponadto, uzyskane związki kompleksowe jonów metali nieżelaznych rozkładają się podczas reekstrakcji już przy stężeniu $200\text{ g H}_2\text{SO}_4/1\text{ dm}^3$. Tak niskie stężenie kwasu wpływa korzystnie na wydzielanie metali nieżelaznych po reekstrakcji. Prowadzenie ekstrakcji za pomocą środka według wynalazku pozwala nie tylko na uzyskanie dobrej zdolności ekstrakcyjnej preparatu w środowisku kwaśnym lecz także na dużą szybkość ekstrakcji i reekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

W poniższych przykładach zilustrowano sposób wytwarzania preparatów sposobem według wyna-

lazku i wykazano ich odmienne właściwości ekstrakcyjne.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 3000 cm^3 umieszczono 206 g ($1,6\text{ mola}$) bezwodnego chlorku glinu w 1500 g chlorku etylenu. Kolbę ochłodzono do -5°C i wkraplano roztwór zawierający 330 g ($1,5\text{ mola}$) nonylofenolu w 200 g chlorku etylenu. Utrzymując temperaturę -5°C do 0°C wkroplono stopniowo 292 g ($1,5\text{ mola}$) benzo-tróchloru. Zawartość kolby mieszano przez dwie godziny utrzymując temperaturę poniżej 5°C . Następnie dodano ostrożnie 300 cm^3 bezwodnego metynolu a następnie 150 cm^3 wody. Mieszaninę destylowano z parą wodną zbierając 1000 cm^3 destylatu. Pozostałą w kolbie mieszaninę wiano do 500 cm^3 5-normalnego kwasu solnego, wyekstrahowanego eterem etylowym, połączone ekstrakty przemyto wodą do odczynu obojętnego i osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Po oddestylowaniu rozpuszczalników olej destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temperaturze $170\text{--}250^{\circ}\text{C}$ 133, 322 Pa. 80 g destylatu umieszczono w kolbie o pojemności 500 cm^3 do kolby dodano 70 cm^3 lodowatego kwasu octowego i 50 cm^3 bezwodnika octowego. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury 10°C wkraplano stopniowo $12,2\text{ cm}^3$ stężonego kwasu azotowego (o gęstości $1,5\text{ g/cm}^3$) w ciągu godziny, nie przekraczając temperatury 20°C . Roztwór mieszano przez 30 min. a następnie wylano do wody, wyekstrahowano eterem, ekstrakt eterowy przemyto roztworem węglanu sodu a potem wodą do odczynu obojętnego.

Po osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu, rozpuszczalniki oddestylowano a pozostały olej w ilości 85 g bez dalszego oczyszczania poddano oksymowaniu z użyciem chlorowodoru hydroksyloamin w obecności bezwodnego octanu sodu i bezwodnego alkoholu etylowego, ogrzewając roztwór na wrzącej łaźni wodnej.

Produkt reakcji zawierał:

- 75% wagowych oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu,
- 10% wagowych oksymów 3-nitro i 5-nitro-2-hydroksybenzofenonu,
- 7% wagowych oksymu 3-nitro-4-hydroksybenzofenonu,
- 3% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu,
- 2% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,
- 3% wagowych benzoesanu nonylofenyli.

Otrzymany preparat badano następująco:

porcie po 20 cm^3 wodnego roztworu siarczaniu miedzi o stężeniu $1,088\text{ Cu}^{+2}/\text{dm}^3$ i $\text{pH} = 10,9$ poddano ekstrakcji 20 cm^3 roztworu preparatu oksymowego w ksylenie o stężeniu 4 g/dm^3 . Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obr/min . Czas ekstrakcji 30 min. Wyniki zestawiono w tabeli 1. Uzyskano maksymalny stopień ekstrakcji 24,8%. Jako stopień ekstrakcji przyjęto stosunek ilości miedzi w wyjściowym roztworze wodnym.

Tabela 1

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym g/dm ³	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min %	Pojemność preparatu (mol Cu/mol prep.)
4,0	1,088	10,9	24,8	0,408
4,0	0,975	8,8	17,9	0,183
4,0	1,013	5,0	11,1	0,169
4,0	1,005	1,5	3,3	0,050
50,0	33,599	8,4	4,5	0,191

Pojemność preparatu handlowego określona w analogicznych warunkach podano w tabeli 2.

Tabela 2

pH roztworu wodnego	Pojemność preparatu mol Cu/mol preparatu
8,8	0,298
5,0	0,114
1,5	0,0952
8,4	0,114

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu wytworzonego według wynalazku jest średnio od 35% do 50% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Dla stwierdzenia jaki udział w procesie ekstrakcji mają oksymy 3-nitro-2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu oraz 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu przygotowano porcje po 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu²⁺/dm³, i ekstrahowano oksymem 3-nitro-2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu o stężeniu 4 g/dm³ w ksylene oraz oksymem 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu również o stężeniu 4 g/dm³ w ksylene. Ekstrakcję prowadzono w analogicznych warunkach jak wyżej opisane. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Oksym	Stężenie miedzi w wyjściowym roztworze wodnym g/dm ³	pH wyjściowego roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji
oksym 3-nitro-2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu	1,088	10,9	11,1
	0,975	8,8	7,0
	1,013	5,0	3,6
	1,008	1,5	2,6
oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu	1,088	10,9	13,1
	0,975	8,8	8,4
	1,013	5,0	4,2
	1,018	1,5	0,0

Roztwór ksyleneowy mieszaniny otrzymanej na drodze syntezy wg przykładu I pozwala w porównaniu z roztworem ksyleneowym czystego oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu oraz oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu na wyekstrahowanie około dwukrotnie większej ilości miedzi. Wartości teoretyczne wyliczona na podstawie składu ilościowego, uwzględniające stosunek cząsteczek ligandów do atomów miedzi, który przy zastosowaniu tego typu oksymów równa się 2:1, wynoszą odpowiednio:

Tabela 4

pH wyjściowego roztworu wodnego	Teoretyczny stopień ekstrakcji
10,9	10,8
8,8	6,8
5,0	3,5
1,5	2,3

Tymczasem, jak wynika z tabeli 1 osiągnięto doświadczalnie stopień ekstrakcji równy 24,8%. Wyjaśnienie tego zjawiska na obecnym etapie wiedzy jest niemożliwe.

Przykład II. W kolbie trójszyjnej o pojemności 1000 cm³ umieszczono 73 g (0,55 mola) bezwodnego chlorku glinu w 500 g chlorku etylenu. Kolbę ochłodzono do temperatury -5°C i wkraplano roztwór zawierający 103 g (0,5 mola) oktylofenolu w 65 g chlorku etylenu. Utrzymując temperaturę w zakresie -5 do 0°C wkraplano powoli 98 g (0,5 mola) chlorku benzylidynu (benzotrójchlorku) w 65 g chlorku etylenu. Zawartość kolby mieszano przez dwie godziny utrzymując temperaturę poniżej 0°C. Mieszaninę reakcyjną przeniesiono następnie do kolby do destylacji z parą wodną i dodawano stopniowo 330 cm³ bezwodnego alkoholu metylowego a następnie 120 cm³ wody. Destylację z parą wodną przeprowadzono zbierając około 1000 cm³ destylatu. Pozostałość destylacyjną wylano do 500 cm³ 5-normalnego roztworu kwasu solnego i wyekstrahowano eterem. Połączone wyciągi eterowe przemyczo wodą do odczynu obojętnego i osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Po odparowaniu rozpuszczalników pozostały olej destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 165—240°/133, 322 Pa. Frakcję tę poddano następnie nitrowaniu stężonym kwasem azotowym w warunkach analogicznych jak w przykładzie I, a następnie poddano oksymowaniu.

Produkt reakcji zawierał:

80% wagowych oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu,
8% wagowych oksymów 3-nitro i 5-nitro-2-hydroksybenzofenonu,
6% wagowych oksymu 3-nitro-4-hydroksybenzofenonu,
3% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu,
2% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,
1% wagowy benzoesanu oktylofenylu.

Otrzymany preparat badano w następujący sposób:

Uzyskany produkt reakcji rozpuszczono w ksylenie (stężenie 4 g/dm³) i badano w analogicznych warunkach jak w przykładzie I. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym g/dm ³	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %	Pojemność preparatu (mol Cu/
4,0	1,088	10,9	25,2	0,397
4,0	0,974	8,8	13,5	0,191
4,0	1,013	5,0	11,1	0,163
4,0	1,013	2,0	5,6	0,083
4,0	1,005	1,5	4,5	0,045
50,0	35,599	8,4	3,1	0,185

Uzyskano maksymalny stopień ekstrakcji 25,2%.

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio od 35% do 50% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Przykład III. Porcje po 20 cm³ siarczanu miedzi o stężeniu 1,088/dm³ o pH 10,9 i 3,2 poddano ekstrakcji 20 cm³ roztworu oksymu 2-hydroksy-5-n-nonylobenzofenonu w ksylenie o stężeniu 4,0 g/dm³. Ekstrakcję prowadzono analogicznie jak w przykładzie I określając procent ekstrakcji równowagowej po 0,5, 1, 2, 5 minutach. Dla porównania wykonano analogiczne oznaczenia dla synergistycznej mieszaniny z przykładu I, przy czym zastosowano ją w ilości równoważnej 4 g oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu. W ten sposób stosunek molowy czynnika ekstrahującego do miedzi w obu przypadkach był stały i wynosił około 1,45. Wyniki ilustrujące szybkość ekstrakcji zestawiono w poniższej tabeli.

Tabela 6

Oksym	pH 10,9		pH 3,2	
	czas ekstr. (min.)	procent ekstr. równow.	czas ekstr. (min.)	procent ekstr. równow.
oksym 2-hydroksy-5-n-nonylobenzofenonu	0,5	44,8	0,5	20,8
	1,0	72,1	1,0	50,9
	2,0	97,4	2,0	82,1
	5,0	100	5,0	100
mieszanka synergistyczna oksymów z przykładu I	0,5	76,2	0,4	54,1
	1,0	100	1,0	98,3
	2,0	100	2,0	100
	5,0	100	5,0	100

Wykazuje ona, że przy zastosowaniu synergistycznej mieszaniny oksymów już po 1 minucie ekstrakcji uzyskuje się stan równowagi. W przypadku natomiast ksylenowego roztworu czystego oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu stan równowagi uzyskuje się po 5 minutach. Tak więc w przykładzie II. W stosunku do jonów niklu, istnieje możliwość znacznego zmniejszenia gabarytów aparatury przy danej wydajności procesu, względnie znaczne zwiększenie przerobu.

Przykład IV. W analogiczny sposób jak w przykładzie II określono własności ekstrakcyjne mieszaniny synergistycznej oksymów otrzymanych w przykładzie II. W stosunku do jonów niklu, kobaltu i cynku, przy czym ekstrakcję niklu i kobaltu ograniczono do roztworów wodnych o pH nie niższym od 5, a cynku do pH nie niższego niż 8. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7

Ekstrahowany metal	Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie metalu w roztworze wyjśc. g/dm ³	pH roztworu	Stopień ekstrakcji po 30 min.
Nikiel	4,050	1,032	10,9	24,0
Nikiel	4,050	1,032	8,9	18,4
Nikiel	4,050	1,032	5,8	3,2
Nikiel	50,0	35,0	8,2	4,1
Kobalt	4,050	1,040	8,9	14,2
Kobalt	4,050	1,040	8,1	18,0
Kobalt	4,050	1,040	5,9	4,1
Kobalt	50,0	36,0	8,3	4,1
Cynk	4,00	1,30	8,6	20,1
Cynk	50,0	35,0	8,2	4,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Srodek do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w skład którego wchodzi pochodne oksymu o-hydroksyalkilobenzofenonu, **znamienny tym**, że jego składnik aktywny zawiera równocześnie 65—85 części wagowych pochodnych nitrowych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R₂ oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, 12—24 części wagowych pochodnych nitrowych oksymów hydroksybenzofenonów o wzorze ogólnym 2, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie, 0 do 5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, 0 do 5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 4, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie oraz od 0 do 5 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 7, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

11

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jego składnik aktywny zawiera 65 do 85 części wagowych oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 6—12 części wagowych mieszaniny oksymu 3-nitro-2-hydroksybenzofenonu i oksymu 5-nitro-2-hydroksybenzofenonu, 6 do 12 części wagowych oksymu 3-nitro-4-hydroksybenzofenonu, 0 do 5 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 0 do 5 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 0 do 5 części wagowych estru kwasu benzoesowego i alkilofenolu.

3. Sposób wytwarzania środka do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym poddaje się kondensacji podstawione fenole

12

o wzorze ogólnym 5, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, z benzotrójchlorkiem o wzorze ogólnym 6, w którym R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, w obecności chlorku glinu jako katalizatora, a uzyskaną mieszaninę poddaje się nitrowaniu, a następnie oksymowaniu, **znamienny tym**, że reakcję podstawionych fenoli o wzorze 5 z podstawionym benzotrójchlorkiem o wzorze 6 prowadzi się w temperaturze -10° do 0°C , następnie produkt reakcji oczyszczony przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem poddaje się nitrowaniu, a tak otrzymaną surową pochodną nitrową oksymuje się.

