

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770233 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770233

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C22B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.01.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.01.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.07.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

26.01.1976 US 652004

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Henkel Corporation, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Virning, Michael Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Uuttomenetelmä

Extraktionsförfarande

General Mills Chemicals, Inc., 4620 West 77th Street, Minneapolis,
Minnesota 55435, Yhdysvallat.

Uuttomenetelmä - Extraktionsförfarande

Tämän keksinnön kohteena on tiettyjen metallien talteenotto nesteioninvaihtouutolla. Lähemmin määriteltynä sen kohteena on menetelmä, jossa uuttoaineena on 8-sulfonsmitokinoliini-yhdiste liuotettuna olennaisesti veden kanssa sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen. Keksinnön kohteena ovat lisäksi tietyt uudet sulfonamidokinoliinit ja niiden liuokset veden kanssa sekoittumattomiin orgaanisiin liuottimiin.

Nesteioninvaihtouuttomenetelmästä metallien talteenottamiseksi vesiliuoksista on viimeisten kymmenen vuoden aikana muodostunut teollisesti käytettävä menetelmä. Tällainen menetelmä on kuvattu erittäin yksinkertaiseksi, koska siinä tapahtuu pelkästään metallin siirtyminen faasista A (vesifaasi) faasiin B (orgaaninen faasi) ja sitten faasista B faasiin C (vesifaasi). Kuitenkin monilla nesteioninvaihdon aloilla esiintyy monia vaikeuksia, joita ovat esim. (1) sopivien orgaanisten systeemien synteesi ja valmistus, (2) systeemin suorituskyvyn arviointi ja (3) tekninen sovellutus, jolla pystytään metallien talteenottoon suuressa mittakaavassa.

Pääasiallisena ongelmana onnistuneessa nesteioninvaihtouuton

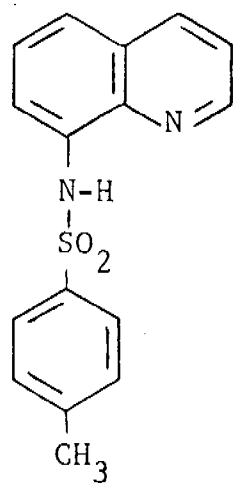
Pääasiallisena ongelmana onnistuneessa nesteionivaihtouuton sovellutuksessa on uutossa orgaaniseen faasiin käytetty reagenssi. Tämän reagenssin on muodostettava kompleksi tai reagoitava metallin tai metallien kanssa, ja tällaisen kompleksinmuodostuksen tai reaktion tulisi olla suhteellisen nopea, jotta välttyttäisiin suurien säilytystakkien tai reaktioastioiden käytöltä. On myös toivottavaa, että reagenssin kompleksinmuodostus- tai reaktiokyky kohdistuu yhteen ainoaan metalliin, silloin kun halutaan uuttaa yksi metalli vesipitoisesta useampia metalleja sisältävästä liuoksesta. Tällainen selektiivisyys voidaan usein saada mahdollisimman hyväksi käyttämällä sopivaa pH-aluetta. Reagenssin tulisi myös käytetyissä uutto-olosuhteissa muodostaa kompleksi tai reagoida mahdollisimman kvantitatiivisesti metallin kanssa. Lisäksi sekä reagenssin että saadun metallikompleksin liukoisuuden käytettyyn olennaisesti veden kanssa sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen on oltava riittävä. Edelleen reagenssi-metallireaktion tai -kompleksinmuodostuksen on oltava palautuva, jotta metalli jälkeensä saadaan erotettua orgaanisesta faasista. Taloudellisista syistä reagenssin on oltava kohtuullisen pysyvä, jotta sitä voitaisiin käyttää useampia kertoja. Lisäksi sen tulisi olla olennaisesti veteen liukenematonta, jotta ei tapahtuisi suurempia häviöitä vesifaasiin tai -faaseihin. Reagenssi ei myöskään saisi muodostaa tai stabiloida emulsioita orgaanisen ja vesifaasin kesken. Jälleen pääasiassa taloudellisista syistä olisi edullista, jos reagenssi ei reagoisi tai sitoisi huomattavampia happomääriä esim. happamista vesipitoisista käsiteltävistä liuoksista. On tietenkin myös toivottua, että reagenssin hinta on alhainen, jotta nesteioninvaihtoprosessin käyttökustannukset tulisivat mahdollisimman alhaisiksi.

Merkitystä, vaikkakin vähäisempää, tällaisessa uuttomenetelmässä on myös orgaaniseksi faasiksi valitulla olennaisesti veden kanssa sekoittumattomalla liuottimella. Tämä valinta on tärkeä lähinnä kustannussyistä, varsinkin tavallisempien metallien talteenotossa. Teollisissa menetelmissä kuparin talteenottamiseksi käytetään esim. yleensä alifaattisia kerosiineja niiden suhteellisen alhaisen hinnan vuoksi. Siten reagenssin ja orgaanisen liuottimen hinnat ovat toisiinsa kytketyt halutun yleisen taloudellisuuden saavuttamiseksi, milloin prosessia käytetään teollisessa mittakaavassa.

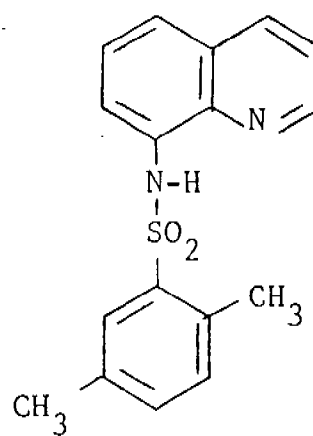
Eräässä viime vuosikymmenen aikana yleisimmin käytetyistä teollisista systeemeistä kuparin talteenottamiseksi käytetään uuttoon bentsofenonioksiimeja tai yhdistelmäreagensseja, jotka sisältävät bentsofenonioksiimia. Tällaisten systeemien ollessa taloudellisia niiden haittana on kuitenkin, että bentsofenonioksiimilla ei ole täydellistä kupariselektiivisyyttä esim. rautaan nähden. Myös muilla kuparin talteenottoon aikaisemmin ehdotetuilla reagenssityypeillä, kuten alkenyyli-substituoiduilla 8-hydroksikinoliineilla on määrättyjä haittoja. Sen lisäksi, että niillä on huono kupariselektiivisyys raudan suhteen, niillä on myös taipumus sitoa huomattavia määriä rikkihappoa.

Billman ja Chernin, Analytical Chemistry, vol. 34, n:o 3, maaliskuu 1962, 408-410, kuvaavat tiettyjä alhaisen molekyylipainon omaavia sulfonamidokinoliineja ja niiden käyttöä joidenkin metallionien saostamiseen kelatoimalla. Artikkelissa esitetään erikseen seuraavat 4 yhdistettä.

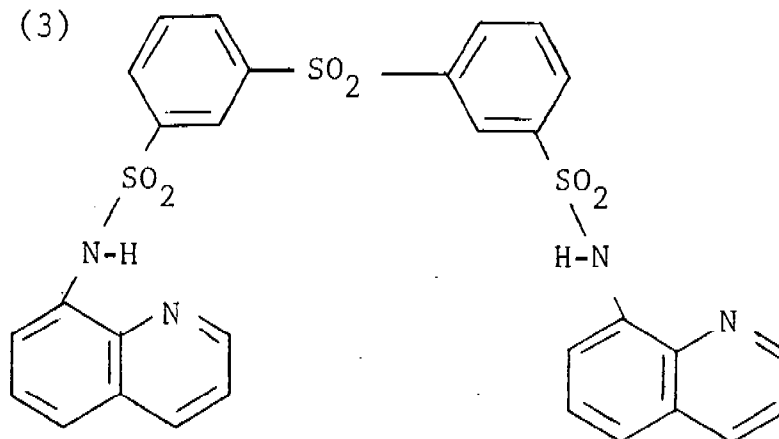
(1)



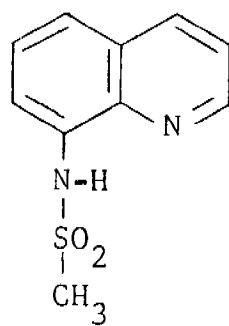
(2)



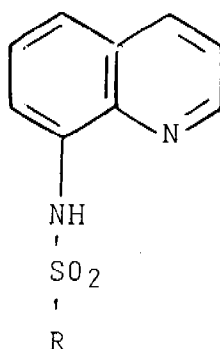
(3)



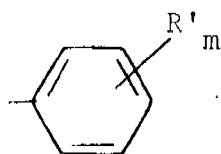
(4)



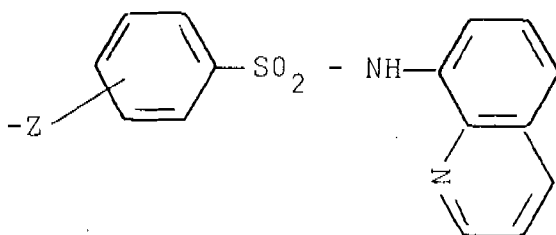
Näiden yhdisteiden osoitettiin muodostavan kelaatteja seuraavien metallien kanssa: Ag^+ , Cu^{++} , Zn^{++} , Pb^{++} , Co^{++} ja Hg^{++} , kun yhdisteet olivat liuotettuja 95 %:seen etanoliin tai asetoniin ja kosketuksissa metalli-ionien tiettyjen puskuroitujen liuosten kanssa. Tekijöiden ilmoituksen mukaan "kelaattien liukoisuus eroaa suuresti 8-merkaptokinoliinin kelaattien liukoisuudesta. Ne eivät liukene tavallisiin polaarittomiin tai polaarisiin liuottimiin, kuten dimetyyliformamidiin, pyridiiniin tai nitrometaaniin" (s. 408). Myöhemmin Billman'ille ja Chernin'ille myönnettiin US-patentti n:o 3 268 538 ja 3 337 555. Näissä patenteissa ei ole esitetty mitään muita yhdisteitä, ja patenttien sisältö on olennaisesti sama kuin aikaisemmassa julkaisussa, so. ne koskevat määrättyjen metallien saostamista kelatoimalla alhaisen molekyylipainon omaavilla sulfonamidokinoliineilla. Patenteissa esitetään yleinen kaava



jossa R on määritelty C_1 - C_5 -alkyyliksi, C_2 - C_5 -alkenyliksi tai ryhmäksi



jossa m on luku 0-2, R' on C_1 - C_5 -alkyyliksi, nitro, halogeeni tai



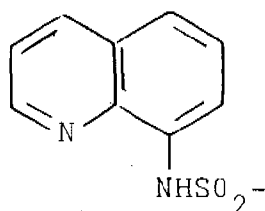
jossa Z on happi, rikki, sulfonyyli tai sulfoksidi.

Nyt on keksitty, että 8-sulfonamidokinoliineja, jotka ovat liukoisia olennaisesti veden kanssa sekoittamattomiin orgaanisiin liuottimiin, voidaan käyttää määrättyjen metallien uuttamiseen niiden vesiliuoksista nesteioninvaihtomenetelmällä. Nämä 8-sulfonamidokinoliinit täyttävät yleensä kaikki edellä reagensseille esitetyt vaatimukset, mikä käsittää myös alhaisen rikkihapon sitomisen ja korkean kupariselektiivisyyden raudan suhteen. Lisäksi näillä 8-sulfonamidokinoliineilla näyttää olevan käytössä yhtä hyvä tai parempi pysyvyys kuin edellä mainituilla bentsofenoniksiimeilla. Tämä keksintö on erityisen yllättävä, kun ottaa huomioon Billman'in ja Chernin'in havainnot, että heidän erityisesti syntetisoimien ja kokeilemien alhaisen molekyyllipainon omaavien 8-sulfonamidokinoliinien kelaateilta puuttuu liukoisuus orgaanisiin liuottimiin, jolloin sakan muodostuminen orgaaniseen faasiin tekee ne käsittely- ja kustannusongelmien vuoksi sopimattomiksi teolliseen käyttöön metallien talteenottamiseksi.

Billman ja Chernin eivät myöskään missään osoita, että voidaan muodostaa metallikomplekseja 8-sulfonamidokinoliinien kanssa, jotka on liuotettu olennaisesti veden kanssa sekoittumattomiin orgaanisiin liuottimiin, siten että metallikompleksit jäävät liuokseen tai että metallit voidaan tällaisista komplekseista erottaa, jolloin 8-sulfonamidokinoliini jää edelleen liuenneena olennaisesti veden kanssa sekoittumattomaan liuottimeen.

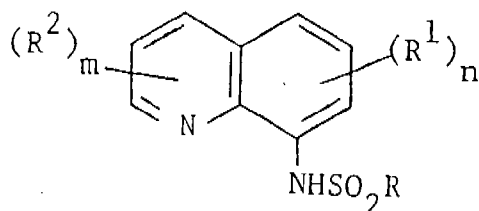
Keksinnön erään piirteen mukaan esitetään menetelmä metallien Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} , Ag^+ ja Pb^{++} talteenottamiseksi niitä sisältävistä vesiliuoksista saattamalla nämä vesiliuokset kosketuksiin 8-sulfonamidokinoliinin liuoksen kanssa olennaisesti veden kanssa sekoittumattomassa orgaanisessa liuottimessa ja uuttamalla ainakin osa metalleista orgaaniseen faasiin, erottamalla metalleja sisältävä orgaaninen faasi vesifaasista ja erottamalla ainakin osa metalleista orgaanisesta faasista vesipitoiseen erotusväliaineeseen, jolle menetelmälle on lisäksi tunnusomaista, että sekä 8-sulfonamidokinoliini-yhdisteen että uuttovaiheessa sen ja metallin muodostaman kompleksin liukoisuus on ainakin 2 paino-% olennaisesti veden kanssa sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen.

Monet tässä keksinnössä esitetyistä keksinnön menetelmään sopivista substituoiduista 8-sulfonamidokinoliineista ovat uusia yhdisteitä. Keksinnön erään toisen piirteen kohteena ovat siten kaavan

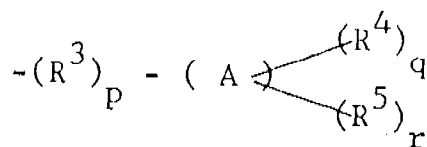


jolloin liukoisuus olennaisesti veden kanssa sekoittumattomiin orgaanisiin liuottimiin aikaansaadaan kinoliiniytimen substituenttien ja/tai NHSO_2 -ryhmään liittyvien radikaalien avulla, edullisemmin viimeksimainituilla. Kuten osoitettiin, on tarpeellista, että 8-sulfonamidokinoliineilla on sopivat liukoisuusominaisuudet. On myös välttämätöntä, että kinoliini-ytimen ja NHSO_2 -ryhmän tyyppi pysyvät aktiivisina, koska metallin kompleksinmuodostus tapahtuu näiden ryhmien vaikutuksesta. Jäljempänä olevissa esimerkeissä on suuri määrä esitetty käytettäväksi sopivia 8-sulfonamidokinoliineja.

Edullisen ryhmän keksinnön menetelmässä käytettäväksi sopivia 8-sulfonamidokinoliineja muodostavat yhdisteet, jolla on kaava:



jossa R on seuraavassa määriteltä hiilivetyradikaali. R voi olla esimerkiksi vähintään 5 hiiliatomia sisältävä, edullisesti 8 tai useampia hiiliatomeja sisältävä, alkyyli- tai alkenyyli- radikaali. Tämä alkyyli- tai alkenyyli- radikaali sisältää mieluiten alle noin 20 hiiliatomia, jotka lisäksi ovat edullisesti haarautuneena ketjuna. R on kuitenkin edullisimmin kaavan



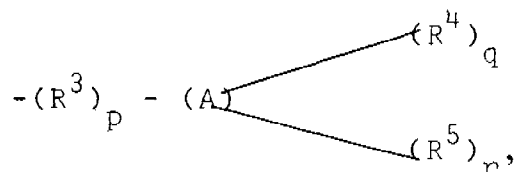
mukainen ryhmä, joka määriteltiin edellä. Kun p on 1, R^3 on 1 - noin 20 hiiliatomia, edullisesti 1 tai 2 hiiliatomia sisältävä alkyleeni. A on mono- tai polysyklinen radikaali, jonka rengas tai renkaat ovat 5- tai 6-jäsenisiä. Tämän mono- tai polysyklisen radikaalin ollessa tyydyttynyt tai tyydyttymätön, se on edullisesti tyydyttymätön ja 6-jäseninen, ja edullisimmin A on fenyyli- tai naftyyli. Näissä aralkyyli-, akryyli- ja alkenyyliaryyliyhdisteissä q on kokonaisluku, edullisesti 1-5, ja R^4 on edullisesti sellainen alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä, että $(R^4)_q$:n hiiliatomien kokonaislukumäärä on vähintään 5, sillä edellytyksellä, että q :n ollessa 2 ainakin toinen R^4 -radikaali sisältää vähintään 5 hiiliatomia, ja q :n ollessa vähintään 3 ainakin yksi R^4 -radikaali sisältää vähintään 3 hiiliatomia. Edullisesti $(R^4)_q$ sisältää yhteensä vähintään 8 hiiliatomia. Lisäksi R^4 -ryhmät ovat edullisesti alkyyli-ryhmiä, ja q on edullisimmin 1, 2 tai 3. Yksittäiset R^4 -ryhmät voivat sisältää 20 tai useampia hiiliatomeja, mutta yli 20 hiiliatomia sisältävillä ryhmillä ei saavuteta mitään etuja, sillä näin korkea hiiliatomien luku korottaa sulfonamidokinoliinin molekyylipainoa lisäämättä kuitenkaan uuttokykyä. Edullisissa aralkyyli-, alkaryyli- ja alkenyyliaryyliyhdisteissä r on 0, 1 tai 2, ja R^5 on Cl, Br, nitro tai $-OR^6$, jossa R^6 on hiilivetyryhmä, kuten 1-20 hiiliatomia sisältävä alkyyli, alkenyyli, aryyli, aralkyyli, alkaryyli tai alkenyyliaryyli. r on edullisesti 0 tai 1. Kun A on fenyyli, $q + r$ on edullisesti korkeintaan 5.

Keksinnössä edullisesti käytettävissä yhdisteissä R^1 ja R^2 voivat olla hiilivetyryhmiä, kuten 1 - noin 20 hiiliatomia sisältäviä alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli- tai alkenyyliaryyli-ryhmiä, eetteriryhmiä, yllä määritellyn mukaisia $-OR^6$ -ryhmiä tai Cl, Br tai nitro-ryhmiä. Tällöin n ja m ovat edullisesti 0, 1, 2 tai 3. Kun substituentit R^1 ja R^2 ovat olemassa, ne ovat edullisesti 1-5 hiiliatomia sisältäviä alkyyli-ryhmiä tai Cl, Br tai nitro-ryhmiä. Edullisia yhdisteitä ovat sellaiset, joissa m ja n ovat 0 tai 1. Kun m tai n on 2 ja R^2 tai R^1 ovat alifaattisia hiilivetyryhmiä, niin kaksi tällaista hiilivetyryhmää voi muodostaa kinoliinirenkaan kanssa kondensoituneen lisärenkaan.

Keksinnössä edullisesti käytettävät 8-sulfonamidokinoliiniyhdisteet sisältävät edullisesti radikaalissa R korkeintaan 30 hiiliatomia. Edullisille tällaisille yhdisteille on tunnusomaista, että

niiden (ja niiden metallikompleksien, esim. Cu^{++} -kompleksin) liu-
koisuus alifaattisiin tai aromaattisiin hiilivetyihin tai niiden
seoksiin, joiden leimahduspiste on vähintään 66°C , on esitetyllä
vähintään 2 paino-%:n tasolla.

Jäljempänä esitetyistä esimerkeistä ilmenee myös selvästi,
että edullisten yhdisteiden (joita ovat aralkyyli-, alkaryyli- ja
alkenyyliryli-yhdisteet) R-radikaalin alkyyli- ja alkenyyliketjun
pituus ja/tai haarautuneisuus ja haarautumistyyppi vaikuttavat osal-
taan yllä määriteltyn liukoisuuteen. Siten edullisissa yhdisteissä
R-radikaalin sisältämän alkyyli- ja alkenyyli-ryhmän ketjun pituus
ja/tai haarautuneisuus ja haarautumistyyppi on sellainen, että kul-
loinkin käytettäviin liuottimiin saadaan vähintään yllä määriteltä
minimiliukoisuus. Tämän suhteen on havaittu, että jotta yhdisteet
(ja niiden metallikompleksit, esim. Cu^{++} -kompleksi) täyttäisivät
liukoisuusvaatimukset yllä määriteltäviin alifaattisiin ja/tai aro-
maattisiin liuottimiin, joiden leimahduspiste on vähintään 66°C ,
niiden radikaalissa R on oltava vähintään 8 hiiliatomia, ja R:n
ollessa alkyyli tai alkenyyli ja R:n ollessa



$(\text{R}^4)_q$ sisältää vähintään 8 hiiliatomia, sillä edellytyksellä, että
q:n ollessa 2 ja toisen R^4 -radikaalin sisältäessä 5 hiiliatomia myös
toinen R^4 -radikaali sisältää vähintään 5 hiiliatomia. 8-sulfonamido-
kinoliini-yhdisteitä voidaan valmistaa saattamalla sopivat 8-amino-
kinoliinit reagoimaan sopivan sulfonyylikloridin kanssa. Edullisessa
menetelmässä 8-aminokinoliini tai substituoitu 8-aminokinoliini
liuotetaan ensin orgaaniseen emäkseen tai orgaanisen emäksen liuok-
seen orgaanisessa liuottimessa. Saatua liuos jäädytetään sitten edul-
lisesti $0-10^{\circ}\text{C}$:seen ja haluttu sulfonyylikloridi lisätään liuokseen
hitaasti ja edullisesti sekoittaen lämpötilassa $0-20^{\circ}\text{C}$. Sulfonyyli-
kloridin lisäyksen päätyttyä reaktioseos saa lämmitä huoneen lämpö-
tilaan, ja sitä sekoitetaan esim. 1-3 tuntia. Reaktioseosta voidaan
sitten kuumentaa $80-100^{\circ}\text{C}$:ssa noin 30 minuutin ajan, minkä jälkeen
lisätään vettä ja näin saatua reaktioseosta (esim. $75-95^{\circ}\text{C}$:ssa)
sekoitetaan vielä esim. 30 minuuttia. Tämän jälkeen reaktioseos kaa-

detaan veteen (esim. suhteessa 250 ml 1 litraan) ja sulfonamidokinoliini saadaan eristettyä esim. (1) uuttamalla orgaanisella liuottimella, kuten Skellysolve C:llä (Skelly Oil Co., sisältää pääasias-
sa n-heptaania, kiehumis-alue 88-100°C, nimitetään tästä lähtien "Skelly C:ksi"), bentseenillä, kloroformilla jne., tai (2) suodatta-
malla, kun saadut sulfonamidokinoliinit kiteytyvät reaktioseoksta. Jos sulfonamidokinoliini otetaan talteen uuttamalla, niin orgaaninen uute pestään edullisesti (esim. 3 kertaa) 2-5 paino-% natriumbikarbo-
naattia sisältävällä 20-30 %:sella vesipitoisella metanolilla, sit-
ten vesipitoisella rikkipollalla (25 g/l, esim. 3 kertaa) ja jälleen natriumbikarbonaattiliuoksella. Lopuksi orgaaninen faasi pestään
suolavedellä ja kuivataan natriumsulfaattilla sekä suodatetaan. Suo-
dos haihdutetaan tyhjössä. Yksityiskohtaisempi esitys edullisista menetelmistä keksinnössä käytettävien 8-sulfonamidokinoliinien syn-
tetisoimiseksi on jäljempänä olevissa esimerkeissä.

Keksinnön mukaisessa uuttomenetelmässä sulfonamidokinoliini-
yhdisteet liuotetaan olennaisesti veden kanssa sekoittumattomaan or-
gaaniseen liuottimeen, ja saatu liuos saatetaan kosketuksiin metal-
lia sisältävän vesifaasin kanssa, jolloin ainakin osa metalleista
uuttuu orgaaniseen faasiin. Tämän jälkeen faasit erotetaan ja metal-
lit erotetaan niistä sisältävästä orgaanisesta faasista vesipitoisen
erotusväliaineen avulla.

Keksinnön mukaisessa metallien talteenottomenetelmässä voidaan
käyttää monia erilaisia olennaisesti veden kanssa sekoittumattomia
orgaanisia liuottimia. Näitä ovat esimerkiksi alifaattiset ja aro-
maattiset hiilivedyt, kuten kerosiinit, bentseeni, tolueni ja ksy-
leeni. Olennaisesti veden kanssa sekoittumattoman orgaanisen liuot-
timen valinta määrättyyn teolliseen valmistukseen riippuu monista eri
tekijöistä, joita ovat liuotinuuttolaitoksen malli (so. sekoitus-
laskeutuslaitteet, Podbielniak-uuttolaitteet jne.), talteenotettavan
metallin hinta, tehtaan jätteen huolto ym. Keksinnön mukainen mene-
telmä on erityisen käyttökelpoinen uuttamalla talteenotettaessa
tärkeimpiä ei-rautametalleihin kuuluvia siirtymämetalleja, so. kupa-
ria, nikkeliä, sinkkiä, koboltti(II):a, kadmiumia, elohopeaa ja
hopea(I)a ja lyijyä kuten alla kuvataan täydellisemmin. Lähes kaikki
suuremmat nykyisin käytössä olevat tehtaat käyttävät näiden metal-
lien (varsinkin (Cu) talteenottamiseen sekoitus-laskeutuslaitteita,

joissa käytetään suhteellisen suuria orgaanisten aineiden määriä, ja joissa aina tapahtuu jonkin verran liuotintappioita haihtumisen, vesifaasiin jäämisen tms. kautta. Näissä olosuhteissa edullisia orgaanisia liuottimia keksinnön mukaisiin metallien talteenottoprosesseihin ovat alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, joiden leimahduspiste on vähintään 66°C (mitattu esim. ASTM D-56:n mukaan) ja liukoisuus veteen on alle 0,1 paino-%. Näiden liuottimien etuna on, että ne ovat olennaisesti myrkyttömiä, kemiallisesti inerttejä ja hinnaltaan yleensä sopivia. Kaupallisesti saatavissa liuottimista voidaan mainita esimerkkeinä Kermac 470B (alifaattinen kerosiini, tuottaja: Kerr-McGee, leimahduspiste 79°C), Chevron ioninvaihtoliuotin (tuottaja: Standard Oil of California, leimahduspiste 91°C), Escaid 100 ja 110 (tuottaja: Exxon-Europe, leimahduspiste $\sim 82^{\circ}\text{C}$), Norpar 12 (tuottaja: Exxon-U.S.A., leimahduspiste 71°C), Conoco C-1214 (tuottaja: Conoco, leimahduspiste 71°C), Aromatic 150 (atomaattinen kerosiini, tuottaja: Exxon-U.S.A., leimahduspiste 66°C) sekä monet muut muista öljy-yhtiöistä saadut kerosiini- ja petrolifraktiot.

Keksinnön menetelmään käytettäessä 8-sulfonamidokinoliinit liuotetaan veden kanssa sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen, esim. johonkin yllä mainituista. Tällaiset koostumukset, jotka sisältävät 8-sulfonamidokinoliinia ja olennaisesti veteen sekoittumatonta orgaanista, liuotinta, sisältävät valmiina uuttoon käytettäväksi vähintään 2 paino-% 8-sulfonamidokinoliini-yhdistettä, edullisesti noin 2 - 50 %, edullisemmin 5-20 paino-% 8-sulfonamidokinoliinia. Joissakin tapauksissa voi kuljetuksen ja käsittelyn kannalta olla toivottua valmistaa väkevöitteitä, jotka sisältävät 8-sulfonamidokinoliinia olennaisesti veden kanssa sekoittumattomassa orgaanisessa liuottimessa noin 25-75 paino-%, jolloin koostumuksen väkevyys säädetään halutuksi ennen käyttöä. Uuttoprosessissa suhde orgaaninen faasi: vesifaasi voi vaihdella laajalti, koska mikä tahansa sulfonamidokinoliiniliuoksen määrä ollessaan kosketuksissa metallipitoisen vesifaasin kanssa uuttaa jossakin määrin metallia orgaaniseen faasiin. Teollisessa käytössä orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde on kuitenkin edullisesti 5:1 - 1:5. Käytännön syistä uutto (ja erotus) suoritetaan normaalisti huoneen lämpötilassa ja normaalipaineessa, vaikkakin korkeampia lämpötiloja ja paineita voidaan haluttaessa käyttää. Koko uuttoprosessi voidaan suorittaa jatkuvana, jolloin erotettu orgaaninen liuotin kierrätetään uudelleen kosketuksiin uusien metallipitoisten liuoserien kanssa.

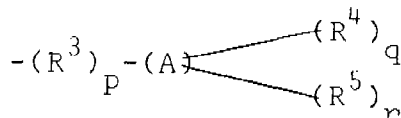
Keksinnön mukainen metallien talteenottomenetelmä on käyttökelpoinen seuraavien metallien talteenottamiseksi vesiliuoksista: Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} ja Ag^+ . Lyijyä lukuunottamatta kaikki nämä metallit ovat ryhmien I B, II B ja VIII siirtymämetalleja. Näiden eri metallien uutto vesiliuoksista riippuu useista eri tekijöistä, joita ovat esimerkiksi metalli-ionin konsentraatio, läsnä oleva vesiliuoksen annioni ja pH ja/tai ammoniakkipitoisuus sekä orgaanisessa faasissa käytetty sulfonamidokinoliinipitoisuus. Siten kullekin metallin vesiliuokselle ja sulfonamidokinoliinin reagenssiliuokselle on olemassa optimi-uutto-olosuhteet, jotka alan asiantuntija tässä annetun tiedon ja varsinkin jäljempänä olevien esimerkkien perusteella voi suhteellisen harvoilla koeajoilla määrätä kulloinkin kysymyksessä olevalle systeemille. Sama pätee erotukseen. Erotuksella tarkoitetaan, että ainakin osa metallipitoisen orgaanisen faasin sisältämästä metallista siirtyy vesipitoiseen erotusväliaineeseen. Metallit voidaan sitten ottaa talteen vesipitoisesta erotusväliaineesta tavanomaisin menetelmin, edullisesti elektrolyysin avulla. Suhde metallipitoinen orgaaninen faasi: vesipitoinen erotusväliaine voi myös vaihdella laajalti. Keksinnön tarkoituksena on kuitenkin esittää tunnetun koostumuksen omaava metallipitoinen erotusliuos ja sen pitoisuus, joka sopii tavanomaiseen talteenottoon, kuten elektrolyysiin. Yleensä metallia on siten edullisesti suurempana väkevyytenä vesipitoisessa erotusväliaineessa kuin metallipitoisessa lähtöliuoksessa. Tämän mukaisesti metallipitoisen orgaanisen faasin ja vesipitoisen erotusväliaineen suhde on edullisesti alueella 1:1 - 10:1.

Laajojen tutkimustulosten perusteella on varsinkin käyttäen esimerkkien I ja II sulfonamidokinoliineja määriteltä tietyt edulliset uutto- ja erotusolosuhteet tietyille uutettaville metallioneille, kuten seuraavassa esitetään. Siten on havaittu, että Cu^{++} saadaan helposti uutetuksi happamassa pH:ssa edullisen pH-alueen ollessa noin 0,5-7,0. Kupari voidaan samoin uuttaa edullisesti ammoniakkipitoisista liuoksista, jolloin ammoniakin pitoisuus liuoksessa on noin 10-150 g/l. Metallipitoisesta orgaanisesta faasista Cu^{++} erotetaan helposti esimerkiksi happamalla vesipitoisella erotusliuoksella, kuten 25-250 g/l H_2SO_4 sisältävä 11ä liuoksella. Sinkki (Zn^{++}), nikkeli (Ni^{++}), koboltti (Co^{++}) ja kadmium (Cd^{++}) voidaan helposti uuttaa ammoniakkipitoisista liuoksista samalla tavoin kuin Cu^{++} . Edullisia pH-alueita näille metalleille ovat noin 4,0-6,0

sinkille, noin 4,5-7,0 nikkelille, noin 5,0-7,0 koboltille ja noin 4,0-7,0 kadmiumille. Kaikki nämä metallit saadaan helposti erotettua niitä sisältävästä orgaanisesta faasista vesipitoisilla happoerotusliuoksilla, edullisesti 25-250 g/l H_2SO_4 sisältävällä liuoksella. Lyijy (Pb^{++}) uutetaan edullisesti yli noin 5,0:n olevassa pH:ssa, ja se erotetaan sitä sisältävästä orgaanisesta faasista vesipitoisella happoerotusliuoksella, jona käytetään edullisesti noin 100-150 g/l sisältäviä typpihappoliuoksia (lyijyn liukoisuus vesipitoiseen rikkihappoon on vähäinen). Pb^{++} ei muodosta liukenevaa kompleksia ammoniakin kanssa. Elohopea (Hg^{++}) uutetaan rajoitettujen koetulosten mukaan) vesiliuoksesta pH alueella noin 0,5-6,0. Yksi sen edullinen erotusväliaine on vesipitoinen kloorivetyhappo (noin 20-50 g/l). Hopea (Ag^+) voidaan uuttaa ammoniakkiliuoksesta, jossa ammoniakkipitoisuus on esim. 10 g/l. Sopiva vesipitoinen erotusliuos hopeapitoiselle orgaaniselle faasille sisältää 63 g/l typpihappoa, 37 g/l HCl ja 150 g/l rikkihappoa. Yllä esitetty perustuu todellisiin uutto- ja erotuskokeisiin, joita on suoritettu seuraavissa esimerkeissä. Kuten jo esitettiin, kullakin lähtöaineen sisältävällä metallipitoisella vesiliuoksella on omat optimiolosuhteensa, jotka alan asiantunteva helposti huomaa.

Esillä olevan keksinnön prosessissa muodostuneiden metallikompleksien tarkkaa rakennetta ei ole selvitetty. Saaduista analyysituloksista, joita on suoritettu maksimimäärän metalleja (varsinkin Cu^{++} ja Zn^{++}) sisältävillä sulfonamidokinoliineilla, näyttää kuitenkin ilmenevän, että metallikompleksit (maksimimäärä metallia) sisältävät metallia ja sulfonamidokinoliinia suhteessa noin 1:2. Sulfonamidokinoliinien ei kuitenkaan tarvitse sisältää maksimimäärää metallia toimiakseen hyväksyttävästi keksinnön uuttoprosessissa. On tarpeen vain, että osa lähtövesiliuoksen metalleista muodostaa kompleksin orgaaniseen faasiin ja sitten erotetaan tästä.

Keksinnön menetelmässä käytettyjen sulfonamidokinoliinien lähtöaineet voidaan valmistaa (jollei niitä ole kaupallisesti saatavina) erilaisin menetelmin, joita lähemmin kuvataan alla. Tällainen kuvaus on apuna määriteltäessä keksinnön edullisia muotoja, koska R:n alkyyli- tai alkenyyli-ryhmien haarautuneisuus ja haarautuneisuustyyppi ryhmässä



on jossain määrin riippuvainen lähtöaineiden johdannaisista. Kuten yllä mainittiin, 8-sulfonamidokinoliineja voidaan valmistaa 8-amino-kinoliinin reaktiossa sulfonyylikloridin kanssa.

8-aminokinoliinia on kaupallisesti saatavana, ja sitä voidaan valmistaa myös alalla hyvin tunnetuin menetelmin 8-hydroksi-kinoliinista tai 8-nitrokinoliinista. Substituoituja 8-aminokinoliineja voidaan valmistaa analogisilla menetelmillä, kuten seuraavissa esimerkeissä kuvataan.

Sulfonyylikloridit voidaan valmistaa esimerkiksi vastaavasta alkyylibentseenistä, alkyylibentseenisulfonihaposta, natriumsulfo-naatista tai alkyylihalogenidista. Erään menetelmän mukaan sopivaa alkyylibentseeniä käsitellään kloorisulfonihapolla. Kloorisulfonihappoa voidaan joko käyttää ylimäärin, tai saatua seosta voidaan jälkeinpäin käsitellä kloorausaineella, kuten tionyylikloridilla, halutun sulfonyylikloridin saamiseksi.

Eräässä erityisessä sovellutuksessa alkyylibentseeni 1,1,2-tri-kloorietaanissa (TCE) jäähdytetään 10°C :seen, ja tähän lisätään sekoittaen kloorisulfonihappoa. Lisäyksen aikana reaktioseoksen lämpötila pidetään $10-15^{\circ}\text{C}$:ssa. Lisäyksen päätyttyä reaktioseosta sekoitetaan $10-15^{\circ}\text{C}$:ssa vielä 15 minuuttia, minkä jälkeen sen annetaan lämmetä huoneen lämpötilaan samalla sekoittaen 2-3 tuntia. Sekoitettuun reaktioseokseen lisätään sitten tionyylikloridia, ja saatu seos kuumennetaan hitaasti (1-3 tuntia) $90-120^{\circ}\text{C}$:seen ja pidetään tässä lämpötilassa 30 minuuttia. Reaktioseoksesta otetaan mielellään analyysia varten näyte. Jos IR-spektrissä havaitaan sulfonihappoanhydridiä, reaktioseokseen lisätään vielä yksi mooli tionyylikloridia ja sitä sekoitetaan $90-120^{\circ}\text{C}$:ssa vielä tunnin ajan. Ylimääräinen tionyylikloridi ja TCE haihdutetaan tyhjöissä, ja raaka sulfonyylikloridi voidaan puhdistaa molekyylitislauksella. Taulukoon 1 on koottu yllä olevalla menetelmällä suoritettujen kokeiden reaktion osanottajien suhteet, reaktiolämpötilat ja saannot.

Taulukko 1

Tuote	Ajo	Alkyyli- bentseeni (m)	ClSO ₃ H (m)	SOCl ₂ (m)	TCE (ml)	Reaktio- lämpötila °C.	Tislaus- saanto (%)
Dodekyylibentseenisulfo- nyylikloridi		4.34	4.34	8.68	367	115-120	54
Dekyyli-metyyli-bentseenisulfo- nyylikloridi	A	5.53	5.53	11.07	442	110	73
	B	0.25	0.275	0.55	10	116	56
Dekyyli-etyyli-bentseenisulfo- nyylikloridi	A	0.7	0.7	1.4	40	110	46
	B	0.56	0.56	1.13	33	110	41
C ₁₁ -C ₁₄ -alkyyli-metyyli-bentsee- nisulfonyyli-kloridi		0.6	0.6	1.2	40	120	38(1)
Nonyli-metyyli-bentseenisulfo- nyylikloridi		0.25	0.275	0.55	30	110	84
Dekyyli-kumeenisulfonyyli- kloridi		0.46	0.46	0.93	20	90	34(1)
Heptylibentseenisulfonyyli- kloridi		0.67	0.67	1.0	(2)	120(3)	50

(1) Tionyylikloridin toistettu lisäys ei saanut sulfoni-happoanhydridin muuttumista sulfonyyli-kloridiksi kvantitatiiviseksi.

(2) TCE korvattiin 30 ml:lla Skelly C:tä.

(3) Reaktion katalysoimiseksi lisättiin dimetyyli-formamidia (0,4 ml), lämpötila pidettiin 120°C:ssa.

Oktyylimetyylibentseenisulfonyylikloridi voidaan valmistaa 70 %:isella saannolla oktyylitolueenista Cross'in ja Chaddix'in menetelmällä (U.S. patenttijulkaisu n:o 2 694 727). Muita lähtöainesulfonyyliklorideja voidaan valmistaa sekoittamalla vastaava alkyylibentseeni-kloorisulfonihapon kanssa Bistline'n et al. esittämällä tavalla (J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 126 (1974)). Reaktio suoritetaan edullisesti seuraavan muunnoksen mukaisesti. Reaktioseoksen annetaan seistä yön yli, happokerros erotetaan ja orgaaniseen kerrokseen lisätään Skelly C:tä samalla lievästi sekoittaen. Tunnin kuluttua rikkihappoa erottuu lisämäärä, joka poistetaan. Orgaaninen faasi pestään huolella jäävedellä (erittäin varovasti), sitten suolaliuoksella, kuivataan natriumsulfaatilla ja suodatetaan. Suodos haihdutetaan tyhjiössä, jolloin saadaan öljy. Tällä menetelmällä suoritettujen useiden valmistusten reaktion osanottajien suhteet ja käytetyt liuottimet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Tuote	Alkyyli- bentseeni (m)	ClSO_3H (m)	1,2-dikloori- etaani (ml)	Skelly C (ml)	Saanto %
Dodekyylibentseenisulfonylikloridi	0.615	1.45	100	500	80
Dimetyylibentseeni- sulfonylikloridi	0.224	0.67	25	100	(1)
n-heksadekyylibent- seenisulfonylikloridi	0.33	1	50	100	(2)
Heksadekyylibentsee- nisulfonylikloridi	0.2	0.6	50	(3)	(2)

(1) Noin 40 % materiaalista menetettiin jäävesipesun aikana vahvan vaahtoamisen ja roiskumisen vuoksi. Raakatuote puhdistettiin tislamalla (37 %:n saanto).

(2) Reaktio oli epätäydellinen. Eristetty materiaali oli sulfoniha-
pon ja sulfonyylikloridin seosta. Reaktio sulfonyylikloridiksi
täydennettiin keittämällä reaktioseosta palautusjäähdyttären yli-
määrän kanssa tionyylikloridia, kuten seuraavassa menetelmässä
kuvataan.

(3) Skelly C:n lisäystä ei suoritettu.

Yllä olevissa valmistuksissa käytetyt alkyylibentseenit
voidaan valmistaa useilla eri tavoilla, esim. asyloimalla sopiva
aromaattinen yhdiste happokloridilla ja senjälkeen pelkistämällä näin
saatu yhdiste halutuksi alkyylibentseeniksi. Tätä menetelmää kuvataan
jäljempänä sellaisen sulfonamidokinoliinin valmistuksen yhteydessä,
jossa R on diamyylifenyylitai n-heksadekyylifenyylitai.

Alkyylibentseenejä voidaan valmistaa alkyloimalla Fridel-Crafts
menetelmällä bentseenitai sopiva alkyylibentseeni, esim. tolueeni
tai symeeni. Alkylointi suoritetaan edullisesti käyttären Oleson'in
menetelmää (Ind. Eng. Chem., 52, 833 (1960)). Edullisessa menetel-
mässä noin 1/3 - 2/3 lähtöaine-aromaattisesta hiilivedystä ja alu-
miniumkloriditai pannaan kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaa-
nisella sekoittajalla, tiputussuppilolla, lämpöparilla tai lämpömit-

tarilla ja jäädyttimellä. Reaktioastiaan lisätään hitaasti ja sekoittaen hieman (2-10 tippaa) vettä ja sitten olefiinin liuos loppuosassa aromaattista hiilivetyä. Reaktiolämpötila pidetään alueella 0-50°C: Lisäyksen päätyttyä reaktioseosta sekoitetaan vielä 15-20 minuuttia pysyttäen reaktiolämpötilan samana. Sitten lisätään 10 paino%:ista kloorivetyhapon vesiliuosta (500 ml) ja sekoitetaan 5 minuuttia. Faasit erotetaan, ja orgaaninen faasi pestään 2 kertaa 2-5 %:isella NaOH:n vesiliuoksella, kerran suolaliuoksella, ja ylimääräinen aromaatti haihdutetaan tyhjöissä. Sen jälkeen tuote fraktoidaan tyhjöissä Vigreux-kolonnilla. Yllä olevaa menetelmää käyttäen suoritetuissa useissa valmistuksissa käytetyt reaktion osanottajien suhteet, tuotteiden kiehumapisteet ja saannot on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Tuote	Ajo	Aromaattinen hiilivety	Olefiini	AlCl ₃ (mooleja)	Reaktio- lämpötila °C.	Kiehumapiste		Saanto %
						mm Hg	°C.	
Heksadekyylibentseeni		Bentseeni 3.5m ⁽¹⁾	1-heksadekeeni 0.5m ⁽¹⁾	0.025	50	0.45	140-155	55
Dekyylibentseeni	A	Tolueeni 10m	1-dekeeni 1m	0.025	0-5	(2)	150-155	79.9
	B	Tolueeni 71.4m	1-dekeeni 7.6m	0.357	40	0.55-0.8	105-124	76
Dekyylibentseeni	A	Etylibentseeni 5m	1-dekeeni 1m	0.025	40	0.3-0.5	121-125	55
	B	Etylibentseeni 5m	1-dekeeni 1m	0.025	0-5	(3)	85-105	58
Oktylibentseeni		Tolueeni 5m	1-okteeni 1.5m	0.45	25	0.20	60-90	69
C ₁₁ -C ₁₄ -alkyylibentseeni		Tolueeni 5m	C ₁₁ -C ₁₄ -Chevron ⁽⁴⁾ α-olefiini 1m	0.025	40-44	0.04	83-120	66
Dekyylibentseeni		Symeeni 5m	1-dekeeni 1m	0.025	40	0.05	119-135	75
Heptylibentseeni		Bentseeni 7m	1-hepteeni 1m	0.05	50		227-233	69

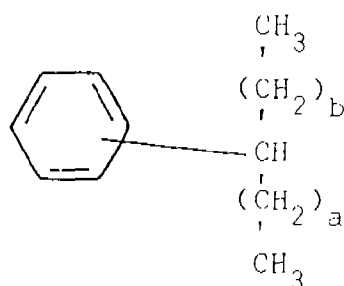
(1) Määrät mooleina

(2) Vesisuihkupumpputyhjö

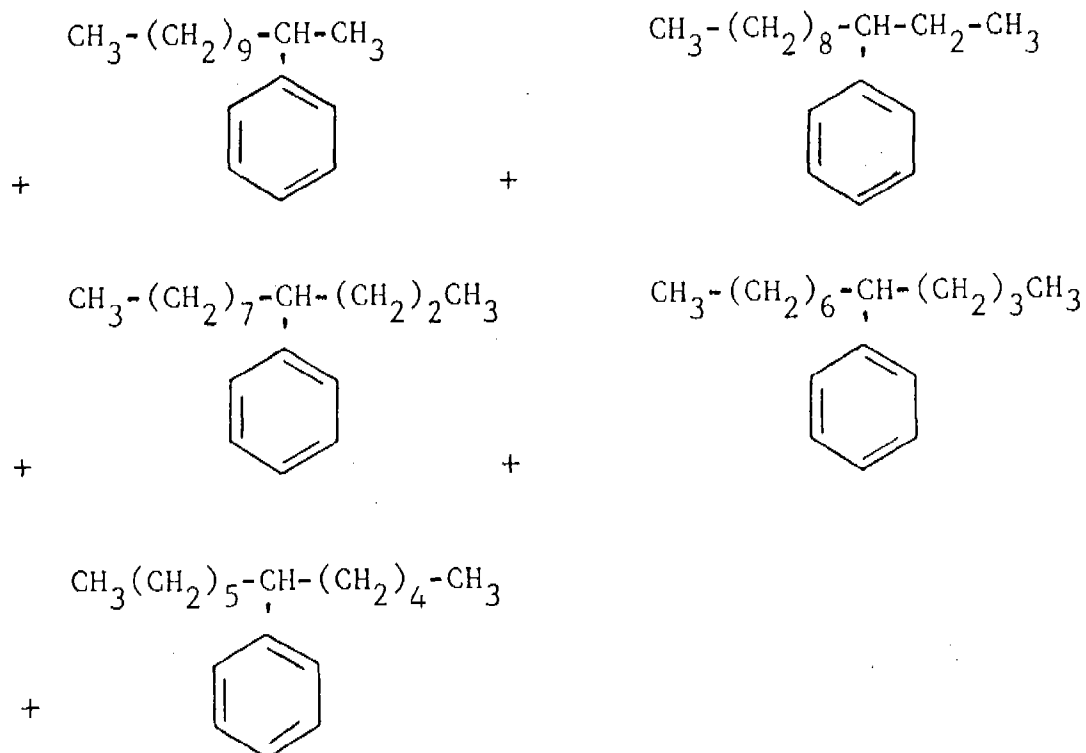
(3) Painetta ei mitattu

(4) Tuottaja: Standard Oil of California. Lähempi kuvaus: pääasiassa kaavan CH₃-(CH₂)_n-CH=CH₂ (jossa n on 7-12) mukaisista suoraaketjuisista mono-olefiineista koostuva seos, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 170-176.

On huomattava, että tällä menetelmällä saadaan ns. "pehmeitä" alkylaattityyppejä olevia alkyylibentseenjä, jotka ovat edullisia lähtöaineita keksinnössä käytettävien alkaryylisubstituoitujen sulfonamidokinoliinien valmistuksessa. Ilmaisut "pehmeä" ja "kova" alkylaatti kuvaavat näitä ryhmiä sisältävien alkyylibentseenisulfonihappojen biologista hajoavuutta. Pehmeät alkylaattityypit ovat biologisesti hajoavia, kun taas kovat eivät ole. Pehmeitä alkylaattityyppejä voidaan myös nimittää lineaarisiksi alkylaateiksi, mikä tarkoittaa, että alkyyliryhmä on liittynyt bentseenirenkaaseen määrättyllä tavalla, so. kaavan



mukaisesti, jossa kaavassa a ja b ovat kokonaislukuja tai 0 alkyyliketjun pituudesta riippuen. Tämän valaisemiseksi seuraavassa esitetään bentseenin alkyloinnissa 1-dodekeenin kanssa teoreettisesti mahdolliset alkyylibentseeni-isomeerien kaavat:



Valmistettaessa lähtöaine-alkyylibentseenisulfonyylikloride- ja alkyylibentseenisulfonihapoista, sulfonihappoa käsitellään kloorausaineella, kuten tionyylikloridilla. Eräässä menetelmäsovellutuksessa sulfonihappoa lisätään hitaasti 4 tunnin aikana sekoitettuun tionyylikloridin (1 litra) liuokseen Skelly C:ssä (500 ml). Lämpötilansäätäjä on asetettu 95°C:seen, ja reaktioseosta kuumennetaan palautusjäähdyttämällä. Seoksen kuumentamiseen 95°C:seen tarvitaan noin 2 tuntia. Sekoitetaan yön yli 95°C:ssa, sitten ylimääräinen tionyylikloridi ja Skelly C haihdutetaan vesipumpputyhjössä. Lisätään vielä 50 ml Skelly C:tä, joka sitten tislataan pois vesipumpputyhjössä lopun tionyylikloridin poistamiseksi. Raakatuote voidaan puhdistaa molekyylitislamalla. Tällä menetelmällä suoritettujen kahden valmistuksen happomäärät ja saannot esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4

Tuote	Alkyylibentseeni- sulfonihappo (m)	Saanto %
Dodekyylibentseenisulfonyylikloridi	5,82 ⁽¹⁾	94
Pentadekyylibentseenisulfonyylikloridi	4,79 ⁽²⁾	77 ⁽³⁾

(1) Lähtöaineena käytetty dodekyylibentseenisulfonihappo oli Bio Soft S-100^R, joka on biologisesti hajoava lineaarinen alkyyliaryyli-sulfonihappo, tuottaja: Stephan Chemical Co.

(2) Lähtöaineena käytetty pentadekyylibentseenisulfonihappo oli Petrostep A-70, ekvivalenttipaino 369, tuottaja: Stephan Chemical Co. Pentadekyyli-ryhmä oli haarautunutketjuinen kova alkyyli-ryhmä

(3) Perustuu 75 g:n näytteen tislaukseen.

Lähtöaineet, alkyylibentseenisulfonyylikloridit voidaan myös valmistaa klooraamalla sopiva natriumsulfonaattisuola, esim. fosforipentakloridilla. Eräässä sovellutusesimerkissä valmistettiin dinonyylinaftaleenisulfonyylikloridia seuraavalla tavalla. Seosta, jossa oli 1 mooli natriumdinonyylinaftaleenisulfonaattia (NaSul 55, tuottaja: R.T. Vanderbilt Co., nonyyli-ryhmät ovat haarautuneista) ja fosforipentakloridia (1,25 moolia), lämmitettiin erittäin hitaasti höyryhauteella samalla sekoittaen. Noin 40°C:ssa tapahtui erittäin kiiivas eksoterminen reaktio, ja jonkin verran ainesta menetettiin vaahtoamisen takia. Reaktioseos jäähdytettiin, ja siihen lisättiin Skelly C:tä (100 ml) sen viskositeetin alentamiseksi. Reaktioseosta kuumennettiin höyryhauteella sekoittaen 5 tuntia. Sitten seos jäähdytettiin ja jätettiin yöksi seisomaan. Seosta kuumennettiin sitten,

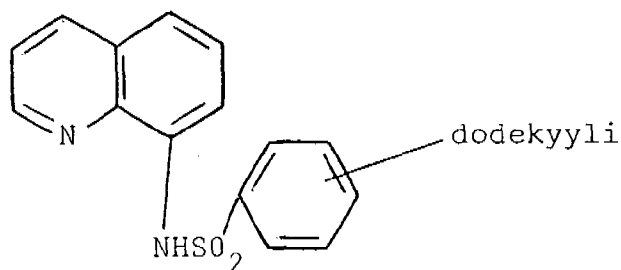
ja haihtuvat aineet haihdutettiin vesipumpputyhjössä. Jäännös liuotettiin Skelly C:hen (1,5 l). Skelly C-liuos pestiin jäävedellä, sitten suolaliuoksella, kuivattiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin. Suodos haihdutettiin tyhjössä, jolloin saatiin öljy (76 %:n saanto). Raakatuote sisälsi Röntgen-analyysin mukaan 6,6 % klooria (teoreettisesti 7,2 %) ja sitä käytettiin puhdistamatta seuraavassa esimerkissä X.

Sulfonyylikloridien valmistusta vastaavista alkyylihalogenideista kuvataan seuraavissa esimerkeissä.

Seuraavat keksintöä rajoittamattomat esimerkit on tarkoitettu keksinnön valaisemiseksi. Ensimmäinen esimerkkisarja esittää keksinnössä käytettävien edullisten sulfonamidokinoliinien valmistusta ja toisessa sarjassa esitetään metallien uuttua keksinnön menetelmällä.

Esimerkki I-A

Liuokseen, jossa oli 43,2 g (0,3 moolia) 8-aminokinoliinia 100 ml:ssa pyridiiniä ja 200 ml:ssa tolueenia, lisättiin 103 g (0,3 moolia) dodekyylibentseenisulfonyylikloridia. Sulfonyylikloridi valmistettiin yllä (taulukko 1) kuvatulla tavalla dodekyylibentseenistä (Ucane Alkylate 12, Union Carbide, lineaarinen alkylaatti, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 244), joka on isomeerien seos, jossa dodekyyliryhmä on enimmäkseen para-asemassa. Reaktioseosta sekoitettiin yön yli. Sitten sitä kuumennettiin palautusjäähdyttämällä tunnin ajan, ja siihen lisättiin 500 ml tislattua vettä. Sekoitusta jatkettiin vielä tunnin ajan kuumentaen, minkä jälkeen reaktioseos kaadettiin erotussuppiloon. Faasit erotettiin ja lisättiin 1 litra Skelly C:tä. Orgaaninen faasi pestiin 2 kertaa vesipitoisella rikkihapolla (25 g/l, 100 ml:n annokset), 4 kertaa vasta valmistetulla NaHCO_3 -liuoksella (5 paino-%:a 40 %:isessa vesipitoisessa metanolissa, 200 ml:n annokset), vielä 2 kertaa (200 ml:n annokset) rikkihappoliuoksella, vielä kerran natriumbikarbonaattiliuoksella ja sitten suolaliuoksella. Reaktioseos kuivattiin sitten natriumsulfaatilla, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin tyhjössä. Saatiin 115,9 g (85 %:n saanto) öljymäistä 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliinia, jolla on kaava



jossa dodekyyyliryhmä on lähtöaineen yhteydessä kuvatus tyypinen. Rakenne varmistettiin tässä ja seuraavissa esimerkeissä IR- ja NMR-spektreillä.

Esimerkki I-B

Liukseen, jossa oli 12,9 g (0,09 moolia) 8-aminokinoliinia 150 ml:ssa pyridiiniä, lisättiin 31,0 g (0,09 moolia) dodekyylibentseenisulfonyylikloridia 100 ml:ssa Skelly C:tä 0°C:ssa. Sulfonyylikloridi valmistettiin dodekyylibentseenisulfonihaposta (teknistä laatua oleva lineaarinen alkylaatti, tuottaja: Pfaltz & Bauer), jossa dodekyyyliryhmä oli enimmäkseen para-asemassa. Reaktioseosta sekoitettiin tunnin ajan 0°C:ssa, sitten sekoitusta jatkettiin huoneen lämpötilassa yön yli. Reaktioseos kuumennettiin sitten 70°C:seen ja kaadettiin 600 ml:aan jäävettä. Vesipitoinen seos uutettiin Skelly C:llä, ja uute pestiin 4 kertaa NaHCO₃-liuoksella (5 paino-%:a 40 %:isessa vesipitoisessa metanolissa) ja kuivattiin natriumsulfaattilla, suodatettiin, suodos kuumennettiin kiehuvaan ja siihen lisättiin 10 g värinpoistohiiltä. Tuote suodatettiin celitellä ja haihdutettiin tyhjiössä, jolloin saatiin vaaleankeltaista öljyä (32,3 g). Saadulla 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliinilla oli esimerkissä I-A määriteltä rakenne, ja sen dodekyyyliryhmä oli lähtöaineena käytetyn dodekyylibentseenin mukainen.

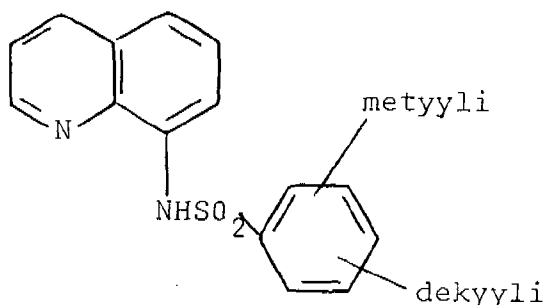
Esimerkki I-C

Toistettiin esimerkki I-B käyttäen lähtöaine-dodekyylibentseeninä Chevron Alkylate 21 (tuottaja: Standard Oil of California, synteettinen alkyylibentseeni, jonka sivuketju on haarautunut (kova alkylaatti), ja joka sisältää keskimäärin 12 hiiliatomia) ja tulokseksi saatiin sulfonyylikloridia ja 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliinia isomeerisina seoksina, joissa dodekyyyliryhmä vastasi lähtöaineen dodekyylibentseenin dodekyyyliryhmää (tässä ja seuraavissa esimerkeissä renkaassa olevat alkyyyliryhmät ovat vastaa-

vissa asemissa kuin lähtöaineina käytetyissä alkyylibentseenissä tai alkyylibentseenisulfonyyliklorideissa, ja sulfonamidokinoliinit ovat siten normaalisti isomeerien seoksia).

Esimerkki II

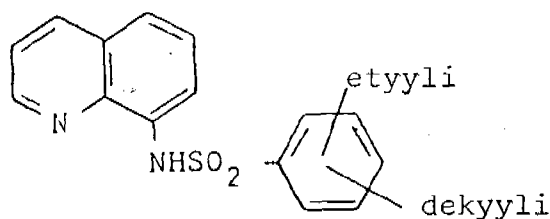
5 litran pyöröpohjakolviin, joka oli varustettu ilmasekoittimella, lämpömittarilla, tiputussuppilolla ja jäävesihauteella, pantiin 365,7 g (2,54 moolia) 8-aminokinoliinia ja 2 litraa pyridiiniä. Sitten lisättiin 838 g (2,54 moolia) dekyylimetyyllibentseenisulfonyylikloridia niin hitaasti, että lämpötila lisäyksen aikana (45 minuuttia) pysyi 9-13°C:ssa. Valmistettu sulfonyylikloridi oli taulukossa 1 ajossa A oleva taulukossa 3 ajossa B valmistetusta dekyylimetyyllibentseenistä valmistettu. Sulfonyylikloridin lisäämisen jälkeen reaktioseos kuumennettiin huoneen lämpötilaan, ja sitä sekoitettiin 3 tuntia. Se kuumennettiin sitten 85°C:seen ja pidettiin 80°C:ssa 45 minuuttia, minkä jälkeen lisättiin 1 l vettä. Lämpötila korotettiin jälleen 80°C:seen, ja reaktioseosta pidettiin tässä lämpötilassa 30 minuuttia. Seos siirrettiin 6 litran erotussuppiloon, ja siihen lisättiin 2 litraa Skelly C:tä ja 1 litra vettä. Yön yli seisotuksen jälkeen faasit erotettiin, ja vesifaasiin lisättiin 2 litraa vettä, sitten se uutettiin Skelly C:llä ja uute erotettiin. Orgaaniset faasit yhdistettiin ja pestiin seuraavasti: 3 kertaa 4 %:sella NaHCO₃-liuoksella 25 %:isessa MeOH/vesiseoksessa, 3 kertaa H₂SO₄-vesiliuoksella (25 g/l), vielä 2 kertaa NaHCO₃-liuoksella, vielä 2 kertaa H₂SO₄-liuoksella ja sitten kerran suolaliuoksella. Tuotteen liuos kuivattiin natriumsulfaatilla, sitten Skelly C liuotin haihdutettiin, jolloin saatiin 1066,9 g vaaleanruskeata öljyä, joka oli kaavan



mukaista 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)kinoliinia (90 %:inen puhtaus).

Esimerkki III

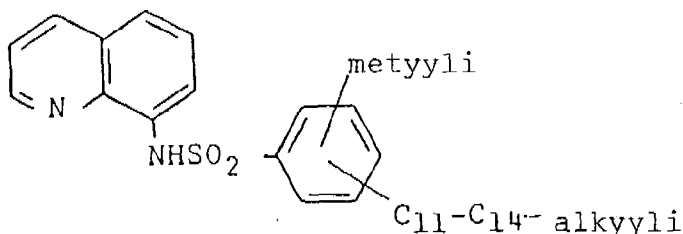
Esimerkki II toistettiin käyttäen 196 ml pyridiiniä, 36,0 g (0,25 moolia) 8-aminokinoliinia ja 86,5 g (0,25 moolia) dekyylietyylibentseenisulfonyylikloridia. Käytetty sulfonyylikloridi oli taulukon 1 ajossa A valmistettu, joka taas oli valmistettu taulukossa 3 ajossa A valmistetusta dekyylietyylibentseenistä. Saatiin 94 g tummaa öljyä. Saatu tuote oli kaavan



mukainen 8-(dekyylietyylibentseenisulfonamido)kinoliini.

Esimerkki IV

Esimerkki II toistettiin käyttäen 120 ml pyridiiniä, 23,0 g (0,16 moolia) 8-aminokinoliinia ja 56 g ($\approx$ 0,16 moolia) dialkyylibentseenisulfonyylikloridia. Käytetty sulfonyylikloridi oli taulukossa 1 oleva C_{11} - C_{14} -alkyylimetyylibentseenisulfonyylikloridi, joka oli valmistettu taulukossa 3 olevasta C_{11} - C_{14} -alkyylimetyylibentseenistä. Tuote saatiin tummana öljynä 83 %:n saannolla. Sen rakenne oli seuraava

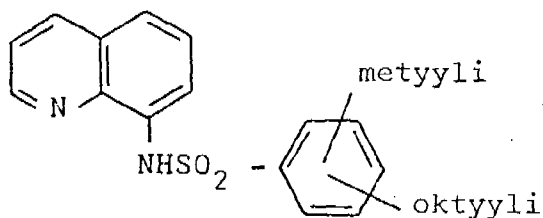


Esimerkki V

Taulukossa 3 esitettyä oktyylitolueenia (50 g, 0,245 moolia) lisättiin hitaasti 5-10°C:ssa sekoittaen puolen tunnin kuluessa (hieman eksoterminen reaktio) 81 g:aan (0,69 moolia) 250 ml:n pyörökolvissa olevaa kloorisulfonihappoa. Pyörökolvi oli varustettu ilmasekoittimella, lämpömittarilla, tiputussuppilolla, palautus-

jäähdyttäjällä, esipuhdistimella ja jäähauteella. Reaktioseosta sekoitettiin 3 tuntia 25-30°C:ssa, sitten se sai seistä yli yön. Se kaadettiin 900 g:lle jäätä, tähän lisättiin 500 ml dietyylieetteriä ja seosta sekoitettiin, kunnes jää oli sulanut. Saatu orgaaninen faasi pestiin vedellä, 30 %:sella Na₂CO₃:n vesiliuoksella, jälleen vedellä, se kuivattiin Na₂SO₄:llä, ja liuotin haihdutettiin. Saatiin 39 g oktyylimetyyllibentseenisulfonyylikloridia.

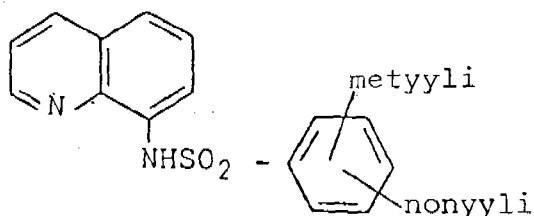
Seokseen, jossa oli 14,4 g (0,10 moolia) 8-aminokinoliinia, 14,4 g (0,15 moolia) trietyyliamiinia ja 25 ml bentseeniä, lisättiin 14-18°C:ssa 20,4 g (0,067 moolia) yllä valmistettua oktyylimetyyllibentseenisulfonyylikloridia. Reaktioseosta sekoitettiin 2 tuntia huoneen lämpötilassa ja sitten 80°C:ssa tunnin ajan. Reaktioseokseen lisättiin 250 ml vettä ja 250 ml Skelly C:tä, ja faasit saivat erota yön yli. Orgaaninen faasi pestiin kuten yllä esimerkissä II, kuivattiin Na₂SO₄:llä ja liuotin haihdutettiin, jolloin saatiin 26,7 g tummana öljynä kaavan



mukaista 8-(oktyylimetyyllibentseenisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki VI

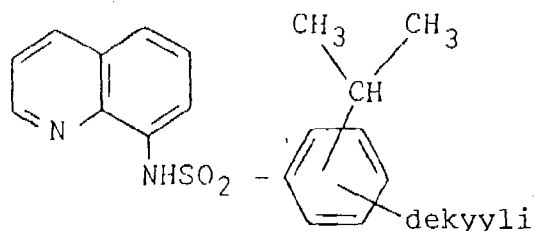
Esimerkki II toistettiin käyttäen 23,04 g (0,16 moolia) 8-aminokinoliinia, 100 ml pyridiiniä ja 49,5 g (0,16 moolia) taulukossa L valmistettua nonyylimetyyllibentseenisulfonyylikloridia. Nonyylimetyyllisulfonyylikloridi oli valmistettu haarautunutketjuisesta nonyyli-tolueenista, joka oli saatu tripropyleenistä (tuottaja: Sunco). Saatiin tummana öljynä 55,1 g kaavan



mukaista 8-(nonyylimetyylibentseenisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki VII

Esimerkki II toistettiin käyttäen 20 g (0,139 moolia) 8-aminokinoliinia, 120 ml pyridiiniä ja 50 g (0,138 moolia) taulukossa I esitettynä dekyyli-isopropyylibentseenisulfonyylikloridia (käytetään myös nimitystä dekyylisymeenisulfonyylikloridi). Sulfonyylikloridi oli saatu taulukossa 3 esitetystä dekyylisymeenistä. Saatiin 50 g tumman viskoosisena öljynä kaavan

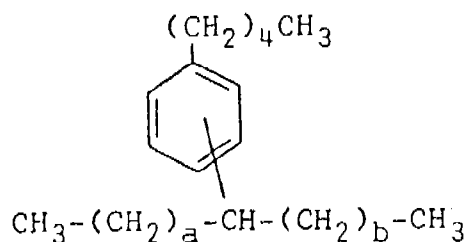


mukaista 8-(dekyyli-isopropyylibentseenisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki VIII

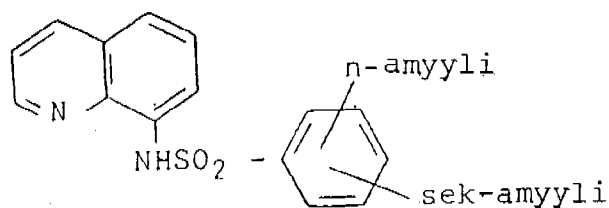
Diamyylibentseenisulfonyylikloridia valmistettiin, kuten yllä taulukossa 2 on esitetty diamyylibentseenistä. Tämä taas valmistettiin seuraavalla tavalla. Suspensioon, jossa oli 175,2 g (1,29 moolia) AlCl_3 :a 660 ml:ssa hiilitetrakloridia, lisättiin hitaasti 155,8 g (1,29 moolia) valeriaanahappokloridia siten, ettei jää-suola-vesihauteella jäähdytetyn reaktioseoksen lämpötila kohonnut yli 5°C (lisäysaika 20 min.). Lisäyksen päätyttyä seos jäähdytettiin 0°C :seen, ja siihen lisättiin (lisäys suoritettiin $0-2^\circ\text{C}$:ssa 3,5 tunnin aikana) 159,2 g (1,07 moolia) sek.-amylibentseeniä (tuottaja: Phillips Petroleum). Reaktioseos sai lämmetä 10°C :seen tunnin aikana ja kaadettiin sitten HCl-jää-seokseen, ja seosta sekoitettiin yön yli. Faasit saivat erota, vesifaasi uutettiin hiilitetrakloridilla ja vesifaasi hyljättiin. Orgaaniset faasit yhdistettiin ja pestiin seuraavasti: 2 kertaa 7 %:isella (paino/tilav.) HCl-vesiseoksella, 2 kertaa 10 paino-%:isella Na_2CO_3 -vesiliuoksella, kerran vedellä ja 2 kertaa suolaliuoksella. Tuote kuivattiin Na_2SO_4 :llä, liuotin

haihdutettiin ja tislattiin, jolloin saatiin enimmäkseen p-sek.-amyylivalerofenonifraktioita (jonkin verran orto-isomeeria oli läsnä). Tämä tuote (104,8 g) sekoitettiin 86,3 g:n kanssa KOH:ta, 61 ml:n kanssa 98-100 %:ista $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:ta ja 500 ml:n kanssa dietyleeniglykolia, ja seos kuumennettiin palautustislaukslämpötilaan. Sitä keitettiin palautusjäähdyttämällä yön yli, sitten kuumennettiin $140-155^\circ\text{C}$:ssa (seoksen lämpötila), reaktioseoksesta poistuva vesi tiivistettiin jäähdyttimellä. Reaktioseosta kuumennettiin 195°C :ssa tunnin ajan palautusjäähdyttämällä, siitä koottiin kaikkiaan 50 ml tislettä, sitten se jäähdytettiin ja kaadettiin 500 ml:aan vettä ja 250 ml:aan Skellysolv B:tä (tuottaja: Skelly Oil Co., koostuu pääasiassa n-heksaanista, kp. $60-71^\circ\text{C}$). faasit erotettiin, orgaaninen faasi pestiin 2 kertaa 10 %:isella HCl-vesiliuoksella, kuivatettiin Na_2SO_4 :llä, suodatettiin ja haihdutettiin, jolloin saatiin öljy. Tuotetta saatiin 83,1 g, ja siitä saatiin tyhjötislaamalla 49,8 g fraktiota (seoksen lämpötila $125-145^\circ\text{C}$, kolonnin lämpötila $105-110^\circ\text{C}$), joka oli kaavan



mukaista diamyylibentseeniä, jossa kaavassa $a + b = 2$.

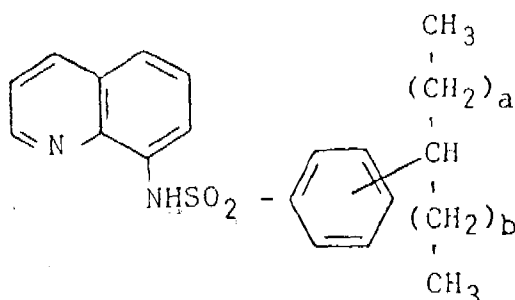
Yllä valmistettua diamyylibentseenisulfonyylikloridia (25,5 g, 0,081 moolia), 8-aminokinoliinia (12,24 g, 0,085 moolia) ja 75 ml pyridiiniä saatettiin reagoimaan olennaisesti esimerkiksi II esitetyllä tavalla, jolloin saatiin 33,5 g kaavan



mukaista 8-(diamyylibentseenisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki IX

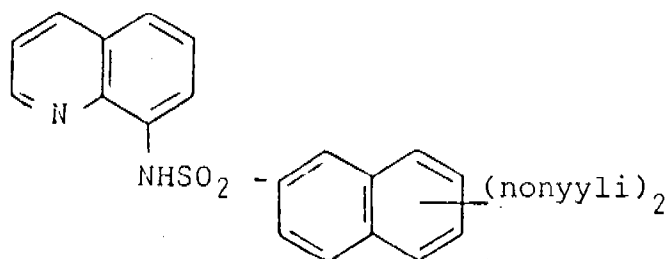
Esimerkki II toistettiin käyttäen 28,8 g (0,2 moolia) 8-aminokinoliinia, 150 ml pyridiiniä ja 49,35 g (0,2 moolia) 4-sek.-amyylibentseenisulfonyylikloridia. Saatiin 50 g paksuna öljynä kaavan



mukaista 7-(sek.-amyylibentseenisulfonamidokinoliinia, jossa kaavassa $a + b = 2$.

Esimerkki X

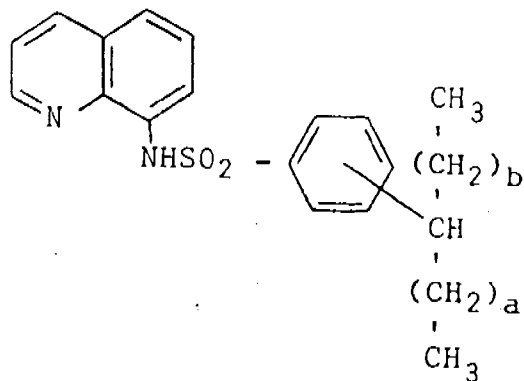
Yllä kuvatulla tavalla valmistettua dinonyylinaftaleenisulfonyylikloridia (125 g, 0,26 moolia) liuotettiin 150 ml:aan tolueenia ja liuos lisättiin sekoittaen 8-aminokinoliinin (37 g, 0,26 moolia) liuokseen 100 ml:ssa pyridiiniä, jolloin lämpötila pidettiin 10-20°C:ssa (reaktio oli jossain määrin eksoterminen). Reaktioseosta sekoitettiin yön yli huoneen lämpötilassa. Sitten sitä kuumennettiin 30 minuuttia 80°C:ssa, minkä jälkeen lisättiin 25 ml väkevää NH_3 :a ja sekoitusta jatkettiin 80°C:ssa 20 minuuttia. Reaktioseos kaadettiin 500 ml:aan Skelly C:tä ja 300 ml:aan vettä, faasit erotettiin ja orgaaninen faasi pestiin 5 paino-%:isella NaHCO_3 -liuoksella (40 %:inen MeOH-vesi), kunnes saatiin hyvä faasien erottuminen. Sitten pestiin H_2SO_4 -vesiliuoksella (25 g/l), kunnes saatiin hyvä faasien erottuminen. Näiden pesujen jälkeen reaktioseos kuumennettiin kiehuvaan, sitä käsiteltiin 5 g:lla värinpoistohiiltä, se kuivattiin Na_2SO_4 :llä, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin tyhjiössä, jolloin saatiin 152,2 g mustana öljynä kaavan



mukaista 8-(dinonylynaphthaleneisulfonamido)kinoliinia, jossa nonyyli-ryhmät ovat lähtöaineena käytetyn dinonylynaphthalenein mukaiset.

Esimerkki XI

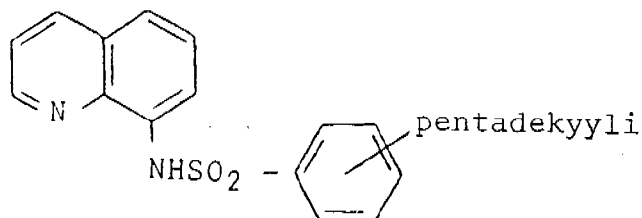
Esimerkki II toistettiin käyttäen 46,4 g (0,32 moolia) 8-aminokinoliinia, 180 ml pyridiiniä ja 82,35 g (0,3 moolia) heptyylibentseenisulfonyylikloridia. Viimeksi mainittu oli valmistettu taulukossa 1 esitetyllä tavalla taulukon 3 heptyylibentseenistä. Saatiin 112,6 g (97,35 %:n saanto) kaavan



8-(heptyylibentseenisulfonamido)kinoliinia, jossa kaavassa $a + b = 4$.

Esimerkki XII

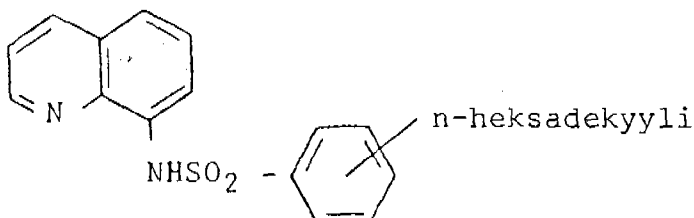
Esimerkki II toistettiin käyttäen 28,8 g (0,2 moolia) 8-aminokinoliinia, 50 ml pyridiiniä ja 74,9 g (0,2 moolia) pentadekyyli-bentseenisulfonyylikloridia (ks. taulukko 4, jossa on tämän sulfonyylikloridin valmistus). Saatiin 79,1 g kaavan



mukaista 8-(pentadekyylibentseenisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki XIII

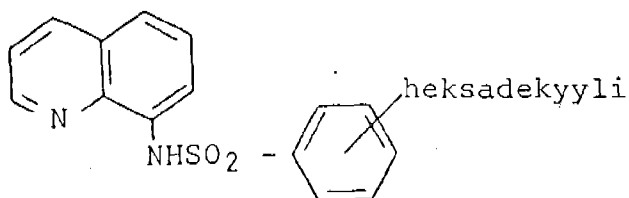
Esimerkki II toistettiin käyttäen 36 g (0,25 moolia) 8-aminokinoliinia, 100 ml pyridiiniä ja 100 g (0,25 moolia) p-n-heksadekyylibentseenisulfonyylikloridia (ks. taulukko 2). Saatiin 24,6 g (noin 2/3 reaktioseoksesta menetettiin, kun erotussupilon tulppa avautui) keltaisena kiteytyvänä öljynä kaavan



mukaista 8-(p-n-heksadekyylibentseenisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki XIV

Esimerkki XIII toistettiin käyttäen 22,68 g (0,157 moolia) 8-aminokinoliinia, 75 ml pyridiiniä ja 63 g (0,157 moolia) heksadekyylibentseenisulfonyylikloridia, joka oli valmistettu taulukon 2 mukaan taulukon 3 heksadekyylibentseenistä. Saatiin 49,25 g (62 %:n saanto) kullankeltaisena öljynä kaavan



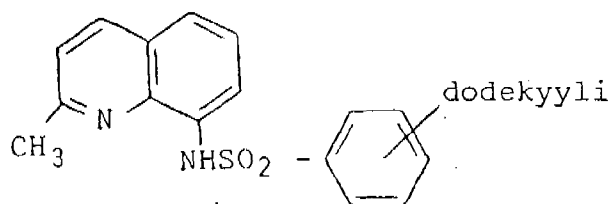
mukaista 8-(heksadekyylibentseenisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki XV

Esimerkki II toistettiin käyttäen 28,8 g (0,2 moolia) 8-aminokinoliinia, 75 ml pyridiiniä ja 60,4 g (0,2 moolia) 2,4,6-triisopropyylibentseenisulfonyylikloridia. Saatiin 71,4 g purppuransävyistä valkeata 8-(2,4,6-triisopropyylibentseenisulfonamido)kinoliinia, jolla on kaava



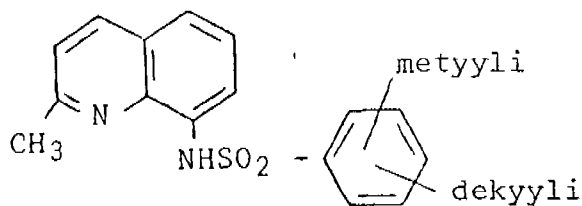
Missing
page/
pages



mukainen 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)-2-metyylikinoliini.

Esimerkki XVII

Esimerkin XVI osa B toistettiin käyttäen 25 g (0,158 moolia) 2-metyyli-8-aminokinoliinia, 125 ml pyridiiniä ja 52,3 g (0,158 moolia) dekyylimetyylibentseenisulfonyylikloridia (taulukon 1 ajo B). Saatiin 63,7 g kaavan



mukaista 8-dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-2-metyylikinoliinia.

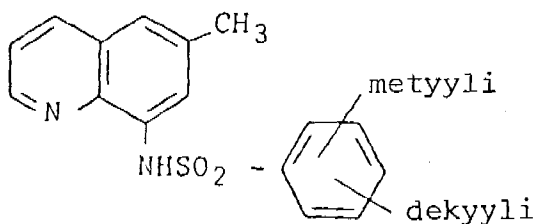
Esimerkki XVIII

Osa A 8-amino-6-metyylikinoliinin valmistus

30 g 8-nitro-6-metyylikinoliinia (valmistettu F.Richter'in ja G.F.Smith'in, JACS, 66, 396 (1944) menetelmällä) liuotettiin 30 ml:aan etyyliasetaattia, 50 ml:aan abs. etanolia ja 50 ml:aan etyylietteriä. Liuos jaettiin 2 osaan, joihin kumpaankin lisättiin 0,4 g PtO_2 . Molempia hydrattiin Parr-ravistimessa. Erät 1 ja 2 yhdistettiin ja tislattiin, seoksen lämpötila $110-190^\circ\text{C}$ (0,45 mm Hg). Saatiin 20,7 g erittäin puhdasta 8-amino-6-metyylikinoliinia.

Osa B 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-6-metyylikinoliinin valmistus

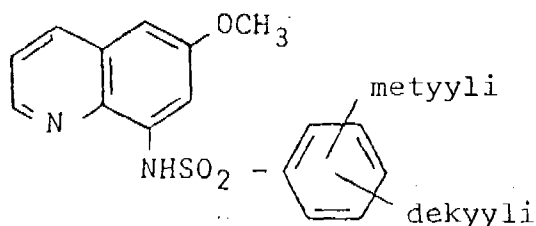
Esimerkki II toistettiin käyttäen 19,4 g (0,123 moolia) tämän esimerkin A-osassa valmistettua 8-amino-6-metyylikinoliinia, 100 ml pyridiiniä ja 41,3 g (0,125 moolia) yllä olevan taulukon ajossa A valmistettua dekyylimetyylibentseenisulfonyylikloridia. Saatiin 51,4 g kaavan



mukaista 8-(dekyylimetyyllibentseenisulfonamido)-6-metyylikinoliinia vaaleana öljynä.

Esimerkki XIX

Toistettiin esimerkin XVIII osa B käyttäen 25 g (0,14 moolia) 8-amino-6-metoksinoliinia (tuottaja: Aldrich Chemical), 100 ml pyridiiniä ja 47,3 g (0,14 moolia) dekyylimetyyllibentseenisulfonylikloridia. Saatiin 58,6 g kaavan



mukaista 8-(dekyylimetyyllibentseenisulfonamido)-6-metoksinoliinia tummana öljynä.

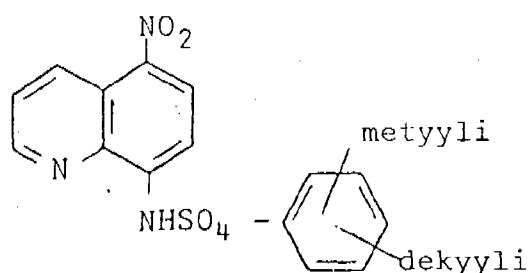
Esimerkki XX

Osa A 8-amino-5-nitrokinoliinin valmistus

5 litran pyöröpohjakolviin, joka oli varustettu ilmasekoittimella, jäähdyttäjällä, tiputussuppilolla, lämpömittarilla ja kuumavesihauteella, pantiin 40 g (0,23 moolia) 5-nitrokinoliinia ja 100 g (1,44 moolia) hydroksyyliamiinihydrokloridia. Sitten lisättiin 1950 ml 95 %:ista EtOH, jolloin kiinteät aineet liukenivat, minkä jälkeen lisättiin 200 g KOH 1200 ml:ssa metanolia 50 minuutin aikana 54-57°C:ssa. Seosta sekoitettiin 55°C:ssa vielä tunnin ajan, sitten se kaadettiin 10 litraan vettä, sen annettiin jäähtyä ja se suodatettiin. 95 %:isesta etanolista kiteytyi oranssinvärinenä kiinteänä aineena 8-amino-5-nitrokinoliini.

Osa B 8-dekyylimetyyllibentseenisulfonamido)-5-nitrokinoliinin valmistus

Esimerkki II toistettiin käyttäen 18,9 g (0,1 moolia) 8-amino-5-nitrokinoliinia, 60 ml pyridiiniä ja 36 g (0,1 moolia) dekyylimetyyllibentseenisulfonyylikloridia (valmistettu yllä olevan taulukon 1 ajossa A). Lisäksi reaktioseosta kuumennettiin 80-85°C:ssa 22-24 tuntia esimerkin II lyhyemmästä kuumennusajasta poiketen. Saatiin 13 g kaavan



mukaista 8-dekyylimetyyllibentseenisulfonamido)-5-nitrokinoliinia tummana öljynä.

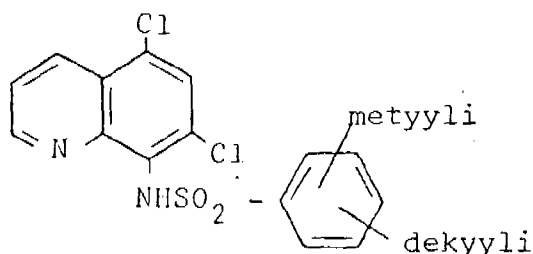
Esimerkki XXI

Osa A 8-amino-5,7-dikloorikinoliinin valmistus

Liuokseen, jossa oli 10 g 8-aminokinoliinia 50 ml:ssa jää-etikkaa, johdettiin kloorikaasua pitäen lämpötilan jäähdyttämällä 40-50°C:ssa. Cl₂-johtaminen lopetettiin lämmön kehityksen päätyttyä (Cl₂-lisäys oli kaikkiaan 16,5 g). Punainen sakka suodatettiin ja lietettiin 100 ml:aan 2 paino-%:ista NaOH-vesiliuosta ja 300 ml:aan etyylietteriä. Tämä seos suodatettiin, ja faasit erotettiin. Eetterifaasi pestiin suolaliuoksella, kuivattiin Na₂SO₄:llä, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin 5,6 g raakatuotetta, joka kiteytettiin uudelleen eetteri-Skelly C-seoksesta. Saa-tiin 5,1 g 8-amino-5,7-dikloorikinoliinia (sp. 121-123°C) neulasina, jotka olivat nahanruskeasta ruskehtaviin väriltään.

Osa B 8-(dekyylimetyyllibentseenisulfonamido)-5,7-dikloori-kinoliinin valmistus

Esimerkin XX osa B toistettiin käyttäen 7,2 g (0,034 moolia) 8-amino-5,7-dikloorikinoliinia (valmistettu tämän esimerkin osassa A), 25 ml pyridiiniä ja 11,9 g (0,036 moolia) dekyylimetyyllibentseenisulfonyylikloridia (valmistettu yllä olevan taulukon 1 ajossa B). Saatiin 12,2 g kaavan



mukaista 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-5,7-dikloorikinoliinia punertavana öljynä.

Esimerkki XXII

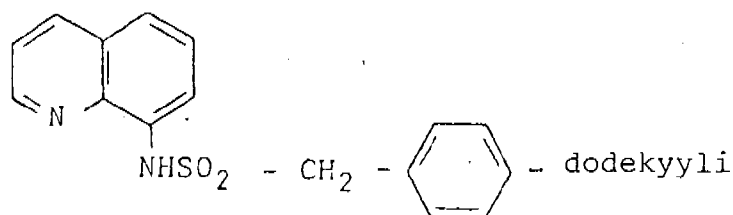
Osa A p-dodekyylifenyyylimetaanisulfonyylikloridin valmistus

Seosta, jossa oli 147 g (0,5 moolia) dodekyylibentsyylikloridia Conoco DBCl, (tuottaja: Continental Oil Co, dodekyyliryhmä on haarautunut, kova alkylaatti), 79 g (0,5 moolia) vedetöntä natriumtiosulfaattia, 250 ml metanolia ja 250 ml tislattua vettä, kuumennettiin palautusjäähdyttäen ja sekoittaen 3 tuntia. Haihtuvat aineet (noin 75 ml) tislattiin pois vesipumpputyhjössä, kunnes reaktioseos alkoi kuohua liikaa. Reaktioseos siirrettiin 2 litran kolviin, joka oli varustettu kuivajääjäähdyttimellä, lämpömittarilla, mekaanisella sekoittimella ja kaasun sisäänjohtoputkella. Kolvi jäähdytettiin 0°C:seen jäähauteella, sitten siihen lisättiin 250 ml jääetikkaa ja 500 g jäätä. Seokseen johdettiin kloorikaasua sellaisella nopeudella, että mahdollisimman vähän Cl₂-kaasua haihtui. Lämpötila pidettiin korkeintaan 10°C:ssa (Cl₂-johtamista jatkettiin tunnin ajan). Sitten lisättiin 500 ml Skelly C:tä, reaktioseosta sekoitettiin ja faasit erotettiin. Orgaaninen faasi pestiin 500 ml:lla 5 paino-%:ista NaHSO₃-vesiliuosta, sitten suolaliuoksella, kuivatettiin Na₂SO₄:llä ja haihdutettiin, jolloin saatiin kullankeltaista öljyä. Tämä tuote puhdistettiin osittain molekyylitislauksella, jolloin saatiin p-dodekyylifenyyylimetaanisulfonyylikloridia (puhtausaste noin 50 %).

Osa B 8-(dodekyylifenyyylimetaanisulfonamido)kinoliinin valmistus

Tämän esimerkin osassa A valmistettu raaka sulfonyylikloridi lisättiin suoraan sekoitettuun liuokseen, jossa oli 8-aminokinoliinia (0,064 moolia) ja trietyyliamiinia (0,07 moolia) 25 ml:ssa 1,1,2-tri-

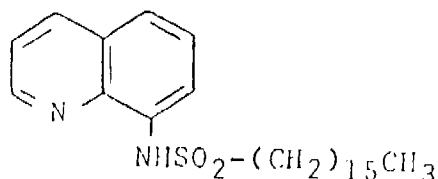
kloorietaania 5-10°C:ssa. Lisäyksen aikana lämpötila pidettiin 5-10°C:ssa, ja sen annettiin sitten kohota huoneen lämpötilaan. 2 tunnin sekoittamisen jälkeen huoneen lämpötilassa reaktioseos kuumennettiin 60°C:seen. Reaktioseos kaadettiin 200 ml:aan vettä ja 300 ml:aan Skelly C:tä. Ravisteltiin ja faasit erotettiin. Orgaaninen faasi pestiin 3 kertaa 100 ml:lla 5 apino-%:ista NaHCO_3 -liuosta 30 %:isessa metanoli-vesi-seoksessa, 3 kertaa 100 ml:lla rikkihappoliuosta (25 g/l), jälleen bikarbonaattiliuoksella ja lopuksi suolaliuoksella. Orgaaninen faasi kuivattiin natriumsulfaattilla ja haihdutettiin kuiviin tyhjössä. Saatu punertava öljy (50,4 g, sisälsi IR-spektrin mukaan noin 30-50 % sulfonamidia) lisäpuhdistettiin molekyylitislamalla ja sitten pylvskromatografialla piihappogeelillä, jolloin saatiin kaavan



mukaista viskoosista öljyä (8,2 g, sisälsi noin 75 % sulfonamidia).

Esimerkki XXIII

Esimerkki II toistettiin käyttäen 22,1 g (0,154 moolia) 8-aminokinoliinia, 75 ml pyridiiniä ja 50 g (0,154 moolia) n-heksadekaanisulfonyylikloridia. Saatiin 60,7 g kaavan



mukaista 8-(n-heksadekaanisulfonamido)kinoliini.

Esimerkki XXIV

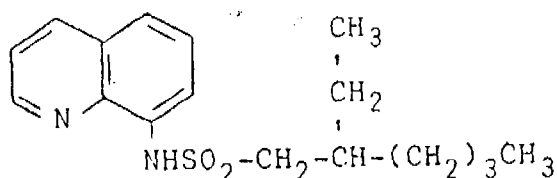
Osa A 2-etyyliheksaani-1-sulfonyylikloridin valmistus

Seosta, jossa oli 57,9 g (0,3 moolia) 2-etyyliheksyyli-1-bromidia, 22,8 g (0,3 moolia) tioureaa ja 75 ml absoluuttista etanolia, sekoitettiin ja keitettiin palautusjähdyttämällä noin 20 tuntia. Seos sai jäähtyä yön yli, etanoli haihdutettiin tyhjössä, jolloin saatiin vahamaista valkeata kiinteätä ainetta. Tämä liuotettiin 250 ml:aan 80°C:eista vettä, ja liuokseen lisättiin 40 %:ista

NaOH-vesiliuosta, kunnes vesiliuokseen ei enää muodostunut samennusta. Öljymäinen tuote erotettiin ja liuotettiin 75 ml:aan etikkahappoa ja 25 ml:aan vettä. Liuos jäähdytettiin 0°C:seen, ja siihen johdettiin Cl₂-kaasua, kunnes hapetusreaktio oli päättynyt (Cl₂-kulutus oli kaikkiaan 80,2 g). Saatu väritön öljy oli 2-etyyliheksaani-1-sulfonyylikloridia.

Osa B 8-(2-etyyliheksaanisulfonamido)kinoliinin valmistus

Esimerkki II toistettiin käyttäen 43,2 g (0,3 moolia) 8-aminokinoliinia, 200 ml pyridiiniä ja tämän esimerkin osassa A valmistettu koko määrä sulfonyylikloridia. Saatiin 40,2 g kaavan



mukaista 8-(2-etyyliheksaanisulfonamido)kinoliinia.

Esimerkki XXV

Osa A Isodekyylibromidin valmistus

196 g (0,72 moolia) PBr₃:a lisättiin hitaasti ja sekoittaen 316 g:aan (2,0 moolia) isodekanolia (tuottaja: Union Carbide, tuote on 10 hiiliatomia sisältävien isomeeristen alkoholien seos), jolloin lämpötila pidettiin 0°C:n alapuolella. PBr₃:n lisäyksen päätyttyä reaktioseos sai lämmitä huoneen lämpötilaan samalla kun sekoitusta jatkettiin. Reaktiolaitteeseen liitettiin kuivausputki ja reaktioseos sai seistä yli yön. Raakatuote tislattiin 60-65°C:ssa (0,45 mm Hg), pestiin 2 kertaa kylmällä H₂SO₄:llä (tiheys 1,84), kaksi kertaa 50 %:isella MeOH-NH₃-seoksella ja kerran suolavedellä ja kuivattiin CaCl₂:lla. Tuote tislattiin uudelleen, jolloin saatiin 244,1 g (seoksen lämpötila 70°C, paine 0,45 mm Hg ja kolonnin lämpötila 48°C) isodekyylibromidia.

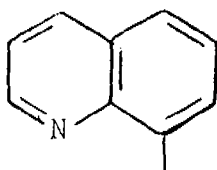
Osa B Isodekaanisulfonyylikloridin valmistus

Seos, jossa oli 110 g (0,5 moolia) tämän esimerkin osassa A valmistettua isodekyylibromidia, 38 g (0,5 moolia) tioureaa ja 250 ml 95 %:ista etanolia, kuumennettiin palautustislauslämpötilaan. Keittä-

mistä palautusjäähdyttään jatkettiin 8 tuntia, sitten reaktioseos jäähdytettiin ja sitä sekoitettiin viikonlopun ajan. Siitä haihdutettiin noin 120 ml etanolia, sitten lisättiin 30 g NaOH:ta 200 ml:ssa vettä. Reaktioseosta keitettiin jälleen palautusjäähdyttään ja sekoittaen (3 tuntia), minkä jälkeen se kaadettiin 300 ml:aan vettä ja uutettiin 200 ml:lla dietyylieetteriä. Eetteriuute kuivatettiin Na_2SO_4 :llä, suodatettiin ja haihdutettiin heikon punertavaksi öljyksi. Tämä öljy liuotettiin 250 ml:aan jäätikkää, liuokseen lisättiin 50 ml vettä, seos jäähdytettiin 0°C :seen ja siihen johdettiin Cl_2 -kaasua. Kloorin johtaminen oli aluksi hyvin hidasta liiallisen lämpiämisen välttämiseksi (lämpötila pidettiin suunnilleen 0°C :ssa). Klooria lisättiin, kunnes kloorin haihtumista ilmakehään oli kestänyt tunnin ajan (Cl_2 -lisäysmäärä oli 137 g). Ylimääräinen Cl_2 poistettiin huuhtomalla N_2 :lla NaHSO_3 -liuokseen. Reaktioseos kaadettiin 500 ml:aan vettä ja uutettiin heksaanilla. Heksaaniuute pestiin 2 kertaa 5 %:isella NaHSO_3 :n vesiliuoksella ja kerran suolaliuoksella, kuivatettiin Na_2SO_4 :llä, suodatettiin ja haihdutettiin tyhjössä, jolloin saatiin 107 g isodekaanisulfonyylikloridia valkeana öljynä.

Osa C 8-(isodekaanisulfonamido)kinoliinin valmistus

Esimerkki II toistettiin käyttäen 43,2 g (0,3 moolia) 8-aminokinoliinia, 200 ml pyridiiniä ja 72 g (0,3 moolia) tämän esimerkin osassa B valmistettua isodekaanisulfonyylikloridia. Saatiin 92,0 g kaavan



NHSO₂-isodekyyli

mukaista 8-(isodekaanisulfonamido)kinoliinia, jonka isodekyyli-ryhmä NMR-spektrin mukaan oli $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})$, jossa C_8H_{17} -ryhmä on haarautunutketjuisten alkyyliryhmien seos.

Esimerkki XXVI

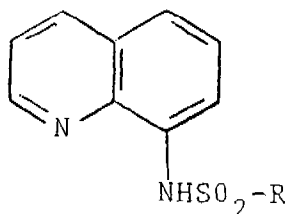
Osa A C_{14} - C_{16} -alkenyylisulfonyylikloridin valmistus

Seos, jossa oli 84,3 g (0,405 moolia) PCl_5 :ä ja 96,7 g (0,324 moolia) natrium- C_{14} - C_{16} -alkenyylisulfonaattia (Bio Terge^R As-90F,

tuottaja: Stephan Chemical Co.), pantiin 500 ml:n kolmikaula pyörökolviin, joka oli varustettu jäähdyttäjällä ja mekaanisella sekoittajalla. Seosta kuumennettiin höyryhauteella sekoittaen 2 tuntia. Aluksi reaktio oli sangen kiivas ja eksoterminen. Lisättiin 50 ml Skelly C:tä, ja seos haihdutettiin höyryhauteella vesipumpputyhjössä. Jäännös haihdutettiin tyhjässä, jolloin saatiin öljy (62,5 g), jota käytettiin tämän esimerkin osassa B.

Osa B 8-(C₁₄-C₁₆-alkenyylisulfonamido)kinoliinin valmistus

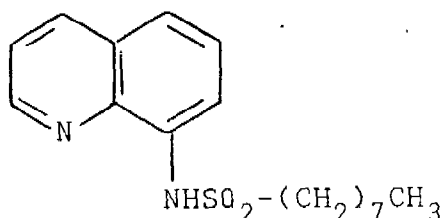
Osassa A valmistettu sulfonyylikloridi lisättiin hitaasti ja sekoittaen 8-aminokinoliinin (30,6 g, 0,212 moolia) liuokseen 100 ml:ssa pyridiiniä 10-20°C:ssa. Reaktioseosta sekoitettiin yön yli huoneen lämpötilassa. Sitten se kuumennettiin 80°C:seen, siihen lisättiin 200 ml vettä ja 30 minuutin kuluttua 25 ml 28 %:ista ammoniakin vesiliuosta. Seos kaadettiin 300 ml:aan vettä ja 500 ml:aan Skelly C:tä. Faasit erotettiin ja orgaaninen faasi pestiin natriumbikarbonaatin metanoliliuoksella ja sitten rikkihapon vesiliuoksella (25 g/l). Happopesu aiheutti emulsion muodostumisen, joka jätettiin viikonvaihteen yli erottumaan. Orgaaninen faasi pestiin natriumbikarbonaatin metanoliliuoksella, kunnes saatiin hyvä faasien erottuminen. Orgaaninen faasi kuivattiin sitten vedettömällä natriumsulfaattilla, suodatettiin, sitä käsiteltiin 5 g:lla noriittia, se suodatettiin ja haihdutettiin, jolloin saatiin öljy. Öljy eluoitiin 100 g piihappogeeliä sisältävästä pylväästä 1 litralla Skelly C:tä. Skelly C haihdutettiin tyhjässä, jolloin saatiin 41,8 g öljyä. Se lisäpuhdistettiin molekyylitisolaamalla. Tislauksen aikana voitiin havaita jonkin verran hajaantumista. Tislaamalla saatiin 10,1 g öljyä, joka IR- ja NMR-spektrien mukaan sisälsi 60-65 % sulfonamidia. Tuotteen aktiivisen osan, sulfonamidokinoliinin kaava on



jossa R on C₁₄-C₁₆-alkenyyliryhmä.

Esimerkki XXVII

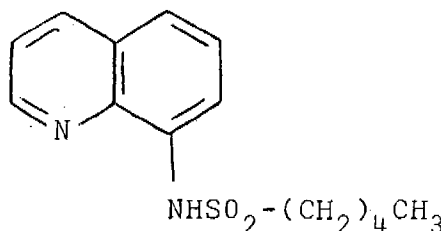
Esimerkki II toistettiin käyttäen 21,6 g (0,15 moolia) 8-aminokinoliinia, 100 ml pyridiiniä ja 31,8 g (0,15 moolia) n-oktaanisulfonyylikloridia). Saatiin 39,2 g kaavan



mukaista 8-(n-oktaanisulfonamido)kinoliinia keltaisena öljynä.

Esimerkki XXVIII

Esimerkki II toistettiin käyttäen 45 g (0,26 moolia raakaa n-pentaanisulfonyylikloridia, 37,4 g (0,26 moolia) 8-aminokinoliinia ja 150 ml pyridiiniä. Saatiin 35,6 g kaavan



mukaista 8-(n-pentaanisulfonamido)kinoliinia.

Seuraavat esimerkit valaisevat sulfonamidokinoliinien keksinnön mukaista käyttöä metallien uutossa niiden vesiliuoksista. Jollei muuta ilmoiteta, niin uutot suoritettiin seuraavassa esitettyjen menetelmien mukaisesti.

Menetelmä 1

Ensin valmistetaan sulfonamidokinoliinin 0,1-m liuosta ilmoitettuun olennaisesti veden kanssa sekoittumattomaan liuottimeen. Käytetään viittä seuraavan koostumuksen omaavaa vesiliuosta:

<u>Metalli</u>	<u>Koostumus</u>
Cu^{++}	0,05-m CuSO_4 (3,2 g/l Cu^{++}), 0,4-m NH_3 ja 0,1-m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Ni^{++}	0,05-m NiSO_4 (2,9 g/l Ni^{++}), 0,4-m NH_3 ja 0,1-m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Zn^{++}	0,05-m ZnSO_4 (3,2 g/l Zn^{++}), 0,4-m NH_3 ja 0,1-m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Co^{++}	0,025-m CoSO_4 (1,5 g/l Co^{++}), 1,7-m NH_3 ja 0,1 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ valmistettuna tarpeen mukaan typpikehässä
Co^{+++}	0,025-m CoSO_4 (1,5 g/l Co^{++}), 1,7-m NH_3 ja 0,1-m $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (hapettuu ilmassa Co^{+++} :ksi)

Orgaanista liuosta ja eri vesiliuoksia ravistetaan suhteessa 1:1 tunnin ajan huoneen lämpötilassa. Sitten orgaanisista faaseista määritetään metallipitoisuus. Jos muodostuu kolmas faasi, niin sekä orgaaninen että vesifaasi kirkastetaan ja analysoidaan.

Menetelmä 2

Tämän menetelmän tarkoituksena on määrätä eri metalli-ionien uuttuminen pH:n funktiona pH-alueella 1-6. Valmistetaan samoin kuin menetelmässä 1 sulfonamidikinoliinin 0,1-m liuos ilmoitettuun olennaisesti veden kanssa sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen. Liuosta ja vesifaasia ravistellaan suhteessa 1:1 tunnin ajan huoneen lämpötilassa. Vesifaasit on valmistettu kahden komponentin (A ja B) yhtä suurista tilavuusmääristä:

Komponentti A - 0,2-m metallisulfaatin vesiliuos

Komponentti B - vesi tai rikkihappo- tai natriumbikarbonaattiliuos, jonka väkevyys on alueella 0,005-0,5-m.

Suoritetaan useita uuttoja eri pH-arvoissa. Ensimmäinen suoritetaan käyttäen vettä komponenttina B. Kun raffinaatin pH on määritetty, niin komponentti B valitaan siten, että raffinaatin pH on alueella noin 1-6 noin 1 pH-yksikön välein. Analysoimalla metalliuutossa käytetyt orgaaniset faasit ja vesifaasin pH saadaan metallin uuttoaste pH:n funktiona kulloinkin tutkitussa systeemissä.

Menetelmä 3

Tämän menetelmän tarkoituksena on määrätä eri metalli-ionien uuttuminen funktiona vesifaasin kokonais-ammoniakkipitoisuudesta. Sulfonamidokinoliinin liuokset orgaanisiin liuottimiin valmistetaan samoin kuin edellisissä menetelmissä, ja niitä ja vesifaasia ravistellaan suhteessa 1:1 tunnin ajan huoneen lämpötilassa. Vesiliuokset on tällöin valmistettu seuraavasti:

<u>Vesiliuos</u>	<u>Metallisulfaatin pitoisuus</u>	<u>NH₃ pitoisuus</u>	<u>(NH₄)₂SO₄ - pitoisuus</u>	<u>Kokonais-NH₃ pitoisuus</u>
1	0.005M	0.60M	0.15M	0.90M (15.3 g./l.)
2	0.005M	1.20M	0.30M	1.80M (30.6 g./l.)
3	0.005M	2.40M	0.60M	3.60M (61.2 g./l.)
4	0.005M	3.60M	0.90M	5.40M (91.8 g./l.)
5	0.005M	4.80M	1.20M	7.20M (122.4 g./l.)
6	0.005M	6.00M	1.50M	9.00M (153.0 g./l.)

Erotetuista orgaanisesta ja vesifaasista analysoidaan metallipitoisuus. Näin voidaan määrätä kohoavan ammoniakkipitoisuuden vaikutus uuttoasteeseen.

Menetelmä 4

Tällä menetelmällä on 3 tarkoitusta: (1) määrätä metallin siirtymisen (stripping) aste happoväkevyydestä riippuvana; (2) määrätä ammoniakin siirtymisen aste uuttoliuokseen; ja (3) määrätä hapon siirtyminen strippausvaiheessa. Orgaaniset liuokset valmistetaan samoin kuin edellisissä menetelmissä, ja vesiliuokset valmistetaan seuraavasti:

A. 0,1- metallisulfaattia, 0,6-m (NH₃ ja 0,15-m (NH₄)₂SO₄

B. 5 liuosta, jotka sisältävät 25, 50, 75, 100 ja 150 g/l H₂SO₄. Ensimmäisenä vaiheena sulfonamidokinoliiniliuos saatetaan kosketuksiin vesiliuoksen A kanssa suhteessa orgaaninen faasi: vesifaasi 1:2, ja liuoksia ravistetaan tunnin ajan huoneen lämpötilassa. Sitten faasit erotetaan ja metallipitoinen orgaaninen faasi saatetaan samalla tavalla toisen kerran kosketuksiin uuden liuoksen A erän kanssa. Saadaan erotetun orgaanisen faasin metallipitoisuus

analysoidaan. Orgaaninen faasi jaetaan 5:een osaan, joista kutakin ravistetaan yhden vesipitoisen B-liuoksen kanssa (orgaaninen faasi: vesifaasi-suhde on 1:1, kosketusaika 1 tunti). Faasit erotetaan, ja orgaanisten faasien metallipitoisuus ja vesifaasin NH_3 määritetään. Stripatut orgaaniset liuottimet pestään sitten vedellä, jolloin suhde orgaaninen faasi: vesi on 1:1 (kosketusaika 1 tunti). Vesipesunesteistä määritetään sitten H_2SO_4 .

Esimerkki A

Ensin valmistettiin esimerkin I B 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliinin 0,1-m liuos aromaattiseen kerosiiniin (Aromatic 150). Sitä käytettiin sitten menetelmä 1:n mukaisesti, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Co^{+3}	0,0170
Cu^{++}	3,06
Ni^{++}	2,75
Zn^{++}	3,87

Sama suoritettiin sitten käyttäen sulfonamidokinoliinin liuosta alifaattisessa kerosiinissa (Kermac 470 B), jolloin saatiin hyvä Co^{++} -uutto (1,35 g/l), mutta Cu^{++} ja Ni^{++} muodostivat sakkoja, ja Zn^{++} aiheutti orgaanisen faasin geeliytymisen. Tätä sulfonamidokinoliinia käytettäessä saadaan siten parhaat tulokset aromaattisemalla liuottimella.

8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliinin liuosta Aromatic 150:ssä käytettiin menetelmän 2 mukaisesti tutkittaessa metallien Cu^{++} , Zn^{++} , Co^{++} , Fe^{+++} ja Ni^{++} pH-isotermeja. Tulokset nähdään seuraavissa taulukoissa A-1-A-5. Kaikissa tapauksissa käytettiin 10 ml sulfonamidokinoliiniliuosta ja 5 ml 0,2-m metallisulfaattiliuosta ja vaihtelevia määriä (ml:oina) vettä ja NaOH- ja/tai H_2SO_4 -liuoksia, kuten taulukoista nähdään.

Taulukko A-1 - Cu^{++}

H_2O	NaOH		H_2SO_4		Uutettu vesifaasi pH	Orgaaninen faasi Cu^{++} g/l
	0.1M	0.5M	0.1M	0.5M		
5.0	0	0	0	0	1.56	2.45
4.5	0.5	0	0	0	1.69	2.53
4.0	1.0	0	0	0	1.63	2.55
3.5	1.5	0	0	0	1.66	2.54
3.0	2.0	0	0	0	1.67	2.58
4.5	0	0	0.5	0	1.54	2.43
0	5.0	0	0	0	1.98	2.88
3.0	0	2.0	0	0	4.40*	3.04
3.0	0	0	2.0	0	1.44	2.25
3.5	0	0	0	1.5	2.24	2.94
3.0	0	0	0	2.0	0.83	1.62
1.0	0	0	0	4.0	0.60	1.02

* Havaittiin lievää saostumista

Taulukko A-2 - Zn^{++}

H_2O	NaOH		H_2SO_4		Uutettu vesifaasi pH	Orgaaninen faasi Zn^{++} g/l
	0.1M	0.5M	0.1M	0.5M		
5	0	0	0	0	3.03	0.116
0	5	0	0	0	4.10	2.04
0	0	0	5	0	1.21	0.00054
4	0	0	1	0	2.23	0.00203
2	0	0	3	0	1.73	0.0004
3	0	0	0	2	1.12	0.00074
4	1	0	0	0	3.59	0.461
2	3	0	0	0	3.96	1.20
3	0	2	0	0	6.18*	3.40

* Havaittiin jonkin verran saostumista

Taulukko A-3 - Co⁺⁺

H ₂ O	NaOH		H ₂ SO ₄		Uutettu vesifaasi pH	Orgaaninen faasi Co ⁺⁺ g/l
	0.1M	0.5M	0.1M	0.5M		
5	0	0	0	0	3.48	0.0028
0	5	0	0	0	5.21	1.46
0	0	0	5	0	1.29	0.0002
3	0	2	0	0	7.25*	2.72
2	3	0	0	0	5.41	0.860
4	1	0	0	0	4.94	0.275
3	0	0	0	2	1.17	0.0002
2	0	0	3	0	1.70	0.0008
4	0	0	1	0	2.18	<0.0002

*Havaittiin jonkin verran saostumista

Taulukko A-4 - Fe⁺⁺⁺

H ₂ O	NaOH		H ₂ SO ₄		Uutettu vesifaasi pH	Orgaaninen faasi Fe ⁺⁺⁺ g/l
	0.1M	0.5M	0.1M	0.5M		
5	0	0	0	0	1.77	0.00017
0	5	0	0	0	2.26*	0.00033
0	0	0	5	0	1.19	0.00011
3	0	2	0	0	2.44*	0.00045
1	0	4	0	0	2.59*	0.00063
3	0	0	0	2	0.90	0.00012

*Muodostui sakka

Taulukko A-5 - Ni⁺⁺

H ₂ O	NaOH 0.1M	H ₂ SO ₄ 0.1M	Uutettu vesifaasi pH	Orgaaninen faasi Ni ⁺⁺ g/l
5.0	0	0	3.51	0.0425
2.0	3.0	0	7.11	0.840
3.0	2.0	0	4.83	0.610
3.5	1.5	0	4.33	0.477

4.5	0.5	0	3.93	0.183
4.75	0.25	0	3.74	0.101
0	0	5.0	1.33	0.0002
3.0	0	2.0	1.67	0.0003
4.0	0	1.0	--	0.0004

Taulukoista A-1-A-5 havaitaan, että Cu^{++} , Co^{++} , Zn^{++} ja Ni^{++} uuttuvat, mutta Fe^{+++} ei olennaisesti uutu lainkaan, mikä osoittaa erittäin hyvää Cu^{++} -selektiivisyyttä esim. Fe^{+++} :n suhteen suhteellisen alhaisilla pH-alueilla.

Myös menetelmän 3 prosessi suoritettiin käyttäen 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliiniliuosta (Aromatic 150). Tulokset nähdään seuraavissa taulukoissa A 6-A-8:

Taulukko A-6 - Cu^{++}

Metallipitoisuus (g/l)

<u>Metallipitoinen org.faaasi</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti</u>
0.317	0.0002
0.314	0.0002
0.310	0.0002
0.316	0.0002
0.322	0.0006
0.302	0.0014

Taulukko A-7 - Ni^{+++}

Metallipitoisuus (g/l)

<u>Metallipitoinen org. faasi</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti</u>
0.299	0.0003
0.299	0.0012
0.305	0.0032
0.278	0.0342
0.202	0.118
0.140	0.184

Taulukko A-8 - Zn⁺⁺
Metallipitoisuus (g/l)

<u>Metallipitoinen</u> <u>org. faasi</u>	<u>Vesipitoinen</u> <u>raffinaatti</u>
0.456	<0.0005
0.445	<0.0005
0.448	0.0029
0.424	0.0150
0.414	0.0346
0.379	0.0710

Myös menetelmän 4 prosessi suoritettiin metalleilla Cu⁺⁺, Ni⁺⁺ ja Zn⁺⁺ käyttäen 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliinin Aromatic-150-liuosta. Tulokset esitetään seuraavissa taulukoissa A 9-A-11.

Taulukko A-9 - Cu⁺⁺

Metallipitoinen org.faaasi vaiheesta 2 - 2,99
g/l Cu⁺⁺

<u>Strip-</u> <u>liuos</u> <u>g/l</u> <u>H₂SO₄</u>	<u>Stripattu</u> <u>org.faaasi</u> <u>g/l</u> <u>Cu⁺⁺</u>	<u>Vesipitoi-</u> <u>nen faasi</u> <u>NH₃-M</u>	<u>Pesty</u> <u>org.faaasi</u> <u>g/l</u> <u>Cu⁺⁺</u>	<u>Pesu-</u> <u>liuos</u> <u>H₂SO₄-N*</u>
25	1.15	0.002	1.15	<0.001
50	0.563	0.003	0.560	"
75	0.267	0.003	0.253	"
100	0.144	0.010	0.143	"
150	~0.05	0.003	0.0580	"

* normaalisuus

Taulukko A-10 - Ni⁺⁺

Metallipitoinen org.faaasi vaiheesta 2 - 2,80 g/l Ni⁺⁺

<u>Strip-</u> <u>liuos</u> <u>g/l</u> <u>H₂SO₄</u>	<u>Stripattu</u> <u>org.faaasi</u> <u>g/l</u> <u>Ni⁺⁺</u>	<u>Vesipitoinen</u> <u>raffinaatti</u> <u>NH₃-M</u>	<u>Pesty org.</u> <u>faasi</u> <u>Ni⁺⁺</u>	<u>Pesu-</u> <u>liuos</u> <u>H₂SO₄-N</u>
25	0.294	0.068	---	<0.001
50	0.050	0.069	0.0875	"

100	0.0012	0.067	0.0016	<0.001
150	0.0005	0.067	0.0006	"

Taulukko A-11 - Zn⁺⁺

Metallipitoinen org.faasi vaiheesta 2 - 3,92 g/l Zn⁺⁺

Strip- liuos g/l H ₂ SO ₄	Stripattu org.faasi g/l Cu ⁺⁺	Vesipitoi- nen faasi NH ₃ -M	Pesty org.faasi g/l Cu ⁺⁺	Pesu- liuos H ₂ SO ₄ -H ⁺ *
25	0.0019	0.020	0.0007	<0.001
50	0.0014	0.021	0.0008	"
75	0.0010	0.020	0.0006	"
100	0.0009	0.020	0.0005	"
150	0.0009	0.018	0.0008	"

Yllä olevat tulokset osoittavat, että metallit saadaan helposti stripattua metallipitoisesta orgaanisesta faasista ja että 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliini sitoo itseensä erittäin vähän rikkihappoa.

Yllä kuvatuissa tämän esimerkin prosesseissa tiettyjen metallikompleksien, varsinkin sinkin, liukoisuus on paras käytettäessä esimerkin I-A tai I-B 8-dodekyylibentseenisulfonamido)kinoliinia esimerkin I-C sulfonamidokinoliinin sijasta. Dodekyyli-ryhmän haarautuneisuus on näissä erilainen, kuten yllä kuvattiin.

Esimerkki B

Valmistettiin ensin esimerkin II 8-(dodekyylimetyylibentseenisulfonamido)kinoliinin 0,1-m liuos Kermac 470B:hen (alifaattinen kerosiini). Tätä liuosta käytettiin sitten menetelmän 1 mukaisesti, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko B-1

<u>Metalli</u>	<u>Org.faasi, g/l metallia</u>
Cu ⁺⁺	3,04
Ni ⁺⁺	---*
Co ⁺⁺	1,46

Co⁺⁺⁺ <0.0005

Zn⁺⁺ 2.99

*Lähtövesiliuos sisälsi 2,69 g/l Ni⁺⁺. Muodostui jonkin verran sakkaa, joten orgaanisen faasin sijasta analysoitiin vesipitoinen raffinaatti. Raffinaatti sisälsi vain 0,0080 g/l Ni⁺⁺. Seuraavissa kokeissa Ni⁺⁺:lla muodostui vain vähän tai ei lainkaan sakkaa.

Esimerkin II sulfonamidokinoliinin liuosta alifaattisessa kerosiinissa (Kermac 470B) käytettiin myös menetelmän 2 prosessissa pH-isotermien määrittämiseksi metalleille Cu⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Zn⁺⁺ ja Fe⁺⁺⁺. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa B-2 (faasimäärät ym. ovat muuten samat kuin yllä olevassa esimerkissä A, paitsi että tässä metallipitoisen liuoksen kanssa sekoitetuksi saman tilavuuden omaavaksi vesifaasiksi on ilmoitettu H₂O tai molariteetin suhteen määriteltä NaOH tai H₂SO₄):

Taulukko B-2 - Cu⁺⁺

Metalli	pH:n säätö- liuos	Uutettu vesifaasi pH	Org.faa- sin metallipitoi- suus g/l.
Cu ⁺⁺	0.5M H ₂ SO ₄	0.66	0.565
"	0.1M H ₂ SO ₄	1.17	1.98
"	0.05M	1.22	1.98
"	H ₂ O	1.38	2.30
"	0.005M NaOH	1.41	2.34
"	0.05M NaOH	1.68	2.46
"	0.1M NaOH	1.77	2.65
Ni ⁺⁺	0.5M H ₂ SO ₄	0.60	<0.0005
"	0.1M H ₂ SO ₄	1.59	<0.0005
"	0.05M H ₂ SO ₄	1.68	<0.0005
"	H ₂ O	3.92	0.0057
"	0.005M NaOH	4.77	0.0785
"	0.05M NaOH	6.76*	0.397

Co ⁺⁺	0.5M H ₂ SO ₄	0.59	<0.0005
"	0.1M H ₂ SO ₄	1.59	<0.0005
"	0.05M H ₂ SO ₄	1.67	<0.0005
"	H ₂ O	3.38	<0.0005
"	0.005M NaOH	4.73	0.0510
"	0.05M NaOH	5.54	0.635
"	0.1M NaOH	7.00*	1.00
Zn ⁺⁺	0.5M H ₂ SO ₄	0.6	<0.0005
"	0.1M H ₂ SO ₄	1.57	<0.0005
"	0.05M H ₂ SO ₄	1.67	<0.0005
"	H ₂ O	3.36	0.0501
"	0.005M NaOH	3.54	0.113
"	0.05M NaOH	4.03	0.780
"	0.1M NaOH	4.34	1.52
Fe ⁺⁺⁺ (pH-arvoissa 0,59-2,00+- Fe ⁺⁺⁺ :a uutui alle 0,005 g/l)			

*Tässä pH:ssa havaittiin sakka, mikä osoittaa metalli-
oksidin saostumista.

Samalla tavalla liuottamalla 8-(dekyylimetyylibentseenisulfon-
amido)kinoliinia Aromatic 150:een ja käyttämällä sitä menetelmän
2 prosessissa uutettiin kadmium seuraavasti:

Taulukko B-3 - Cd⁺⁺

pH:n sää- töliuos	Uutettu vesifaasi pH	Cd ⁺⁺ Org.faa- sin pitoisuus g/l
0.5M H ₂ SO ₄	0.82	0.00015
0.1M H ₂ SO ₄	1.76	0.00028
H ₂ O	4.10	0.00240
0.05M NaOH	5.52	1.21
0.1M NaOH	5.89*	1.53

*Kts. taulukon B-2 aläviite B-2

Menetelmän 3 prosessissa käytettiin 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)kinoliinia liuotettuna alifaattiseen kerosiiniin (Kermac 470B). Tulokset nähdään alla olevassa taulukossa B-4:

Taulukko B-4

<u>Metalli</u>	<u>Orgaanisen faasin metallipitoisuus g/l</u>
Cu ⁺⁺	0.315
"	0.315
"	0.306
"	0.316
"	0.318
"	0.319
Ni ⁺⁺	0.296
"	---
"	0.300
"	0.309
"	0.283
"	0.230
Zn ⁺⁺	0.343
"	0.346
"	0.334
"	0.308
"	0.259
"	0.211

Menetelmän 4 prosessi suoritettiin käyttäen sulfonamidokino-liinin liuosta alifaattisessa kerosiinissa, jolloin saatiin seuraavien taulukkojen esittämät tulokset (taulukkoihin on koottu vain stripattua orgaanista faasia, raffinaatin NH₃:a ja pesuveden pH:ta koskevat tiedot):

Taulukko B-5

Metallipitoinen org.faasi vaiheesta 2.- 3,04 g/l Cu^{++}

Strip-liuos g/l H_2SO_4	Stripattu org.faasi g/l Cu^{++}	Vesipitoinen raffinaatti $\text{NH}_3\text{-M}$	Pesuliuos pH
25	0.895	0.0043	7.7
50	0.311	0.0052	7.4
75	0.124	0.0026	7.2
100	0.075	0.0030	7.1
150	0.008	0.0060	6.6

Taulukko B-6 - Ni^{++}

Strip-liuos g/l H_2SO_4	Stripattu org.faasi g/l Ni^{++}	Vesipitoinen raffinaatti $\text{NH}_3\text{-M}$	Pesuliuos pH
25	<0.0005	0.036	7.4
50	"	0.0037	7.5
75	"	0.033	7.3
100	"	0.0037	7.1
150	"	0.030	8.1

* Orgaanista Ni^{++} -pitoista lähtöliuosta ei analysoitu, Ni^{++} -pitoisuus on arvioitu.

Taulukko B-7 - Zn^{++} Metallipitoinen org.faasi vaiheesta 2 - 2,99 g/l Zn^{++}

Strip-liuos g/l H_2SO_4	Stripattu org. faasi g/l Zn^{++}	Vesipitoinen raffinaatti $\text{NH}_3\text{-M}$	Pesuliuos pH
25	<0.0005	0.011	7.6
50	"	0.014	6.8
75	"	0.012	7.3
100	"	0.014	7.3
150	"	0.012	7.3

Sulfonamidokinoliinien alhaisen rikkihappositomisen lisäto-
teamiseksi 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)kinoliinin 0,1-m
liuos Kermac 470B:ssä saatettiin kosketuksiin (1 tunti, orgaaninen
faasi: vesifaasi-suhde 2:1) H_2SO_4 strippausliuosten kanssa. Tämän
jälkeen suoritettiin vesipesu ja pesuliuoksen pH-määrittäminen. Saatiin
seuraavat tulokset:

Taulukko B-8

<u>Vesipitoinen H_2SO_4 g/l</u>	<u>Pesuveden pH</u>
100	5,38
150	5,83
200	4,90
250	4,42

Vielä eräässä menetelmässä orgaanisen faasin Cu^{++} :n
uuden ja Cu^{++} -strippauksen määrittämiseksi esimerkin II 8-(dekyyli-
metyylibentseenisulfonamido)kinoliinin 4 %:inen (paino/tilav.)
liuos Kermac 470B:ssä saatettiin kosketuksiin suhteessa 1:1 vesi-
pitoisen 4,0 g/l Cu^{++} (CuSO_4 :nä) ja 4,0 g/l Fe^{+++} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:na)
sisältävän liuoksen kanssa, jonka pH oli säädetty 1,9:ään. Määräajoin
otettiin näytteitä analysoitavaksi. Samoin Cu^{++} -pitoinen orgaaninen
faasi saatettiin kosketuksiin vesipitoisen strippausliuoksen kanssa,
joka alunperin sisälsi 28 g/l Cu^{++} (CuSO_4 :nä) ja 148 g/l H_2SO_4
(orgaaninen faasi: vesifaasi-suhde on 1:1) ja näytteitä otettiin
jälleen määräajoin. Utto ja strippaus suoritettiin sekoitusastias-
sa, jonka sisämitat olivat 5,6 x 5,6 x 10 cm ja sekoitus suoritet-
tiin 3,1 cm:n potkurilla, jonka pyörimisnopeus oli 2000 kierrosta/
min. Näissä olosuhteissa sekä utto että strippaus olivat 95 %:ises-
ti tasapainossa 45 sekunnissa. Tulokset nähdään seuraavassa taulu-
kossa B-9:

Taulukko B-9

Aika	Org. faasin metalli- pitoisuus uutettaessa		Org. faasin metallipitoisuus stripattaessa
	g/l Cu^{++}	g/l Fe^{+++}	g/l Cu^{++}
0	0.04	<0.0005 ⁽¹⁾	2.47
15	1.49	"	0.76
30 "	1.71	"	0.34
45 "	1.80	"	0.18
60 "	1.87	"	0.11
90 "	1.89	"	0.06
2 min.	1.90	"	0.05
3 "	1.90	"	0.05
4 "	1.90	"	0.05

(1) Fe^{+++} :n havaittavuusraja

Cu^{++} saadaan helposti talteen elektrolyysin avulla vesipitoisesta strippausliuoksesta jopa yli 99 %:n puhtausasteisena.

Esimerkki C

Cu^{++} ja Zn^{++} -uutot suoritettiin olennaisesti menetelmän 1 prosessin mukaisesti käyttäen esimerkin III 8-(dekyylietyylibentseenisulfonamido)kinoliinia 5-, 10- ja 15 %:isina (paino/tilav.) liuoksina alifaattisessa kerosiinissa (kermac 470B). Nämä liuokset saatettiin kosketuksiin metallien vesipitoisten kanssa 2 kertaa, 15-20 minuutin ajan kummallakin kerralla maksimaalisen uuton aikaansaamiseksi. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa C:

Taulukko C

Metalli	Reagenssin väkevyys	Org. faasin metalli- pitoisuus, g/l
Cu^{++}	5	2.83
"	10	5.41
"	15	8.25
Zn^{++}	5	2.82
"	10	5.90
"	15	8,30

15 %:inen sinkkipitoinen orgaaninen faasi pestiin kerran orgaaninen faasi: vesifaasi-suhteella 1:1 15 minuutin ajan 1-m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -liuoksella. Vesipesunesteen pH muuttui 5,7:stä 8,1:een ja sen Zn-pitoisuus oli 0,193 g/l. Orgaaninen faasi saatettiin sitten kosketuksiin rikkihappoliuoksen (100 g H_2SO_4 /l) kanssa sinkin strippaamiseksi. Stripatun orgaanisen faasin Zn^{++} -pitoisuus oli 0,0005 g/l, ja vesipitoisen strip-liuoksen NH_3 -pitoisuus oli 0,0026-m.

Vastaavalla 8-(dokyylietyyllibentseenisulfonamido)kinoliini-liuokselle, jonka sulfonamidokinoliini oli valmistettu alkyloimalla 05- $^{\circ}\text{C}$:ssa (ks. taulukko I) saatiin Cu^{++} -kompleksi, joka aiheutti alifaattista kerosiinia (Kermac 470B) käytettäessä geelilytymisen, mutta liukeni helposti Aromatic 150-kerosiiniin.

Esimerkki D

Esimerkki C toistettiin käyttäen esimerkin IV sulfonamidokinoliinia. Saadut Cu^{++} -kompleksit aiheuttivat kerosiiniliuoksen geelilytymisen. Zn^{++} -komplekseilla saatiin sameita orgaanisia faaseja, joiden Zn^{++} -pitoisuuksiksi saatiin kuitenkin 5- ja 10 %:isilla (paino/tilav.) liuoksilla vastaavasti 3,40 ja 7,05 g/l. Reagenssi ja sen Cu^{++} -kompleksi olivat liukoisia Aromatic 150:een ja menetelmän 1 prosessilla saatiin erotettu orgaaninen faasi, joka sisälsi 3,06 g/l Cu^{++} eikä lainkaan sakkaa.

Esimerkki E

Esimerkki C toistettiin käyttäen esimerkin V 8-(oktyylimetyyllibentseenisulfonamido)kinoliinia. 15 %:isena (paino/tilav.) liuoksena Aromatic 150:ssä reagenssin maksimipitoisuus oli 9,80 g/l Cu^{++} ja 10,3 g/l Zn^{++} . Käytettäessä Kermac 479:tä muodostui uuton aikana kuulia, jotka osoittivat metallikompleksien osittaista liukenemattomuutta.

Esimerkki F

Menetelmän 1 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin VI 8-(nonyylimetyyllibentseenisulfonamido)kinoliinia Aromatic 150:ssä. Saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko F-1

<u>Metalli</u>	<u>Orgaanisen faasin metallipitoisuus, g/l*</u>
Cu ⁺⁺	2,08
Ni ⁺⁺	1,86
Co ⁺⁺	1,76
Co ⁺⁺⁺	0,00325
Zn ⁺⁺	2,09

*Esiintyi jonkin verran emulgoitumisongelmia, minkä vuoksi näytteet lingottiin ennen orgaanisten faasien analyysiä.

Esimerkki G

10 %:isella (paino/tilav.) esimerkin VII 8-(dekyyli-isopropylibentseenisulfonamido)kinoliinin liuoksella alifaattisessa kerosiinissa (Kermac 470B) uutettiin esimerkin C mukaisesti maksimi Cu⁺⁺-määrä. Orgaanisen faasin analyysi osoitti 6,25 g/l Cu⁺⁺. Myös menetelmän 2 prosessi suoritettiin käyttäen sulfonamidokinoliinin 0,1-m liuosta alifaattisessa kerosiinissa. Sen kanssa sekoitettiin 0,2-m CuSO₄ vesiliuos ja pH säädettiin seuraavan taulukon mukaisesti:

<u>pH:n säätöliuos</u>	<u>Taulukko G-1</u>	
	<u>Vesipitoinen raffinaatti</u>	<u>Org.faaasin Cu⁺⁺- pitoisuus, g/l</u>
	<u>pH</u>	
0,5M H ₂ SO ₄	0,47	0,411
0,1M H ₂ SO ₄	1,02	1,48
0,05M NaOH	1,61	2,27

Esimerkki H

Menetelmän 1 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin VIII 8-(dimetylibentseenisulfonamido)kinoliinia liotettuna Aromatic 150:een. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa H-1:

Taulukko H-1

Metalli	Org.faaasin metallipitoisuus, g/l
Cu ⁺⁺	2,90 ⁽¹⁾
Ni ⁺⁺	2,47
Co ⁺⁺	0,0090
Co ⁺⁺	1,74
Zn ⁺⁺	3,31

(1) Kun 5,0 %:inen (paino/tilav.) sulfonamidokinoliinin liuos Aromatic 150:ssä saatettiin kosketuksiin 2 kertaa Cu⁺⁺-vesiliuoksen kanssa, orgaanisen faasin analyysi osoitti 3,62 g/l Cu⁺⁺, ja jonkin verran saostumista esiintyi. Saostumista esiintyi myös käytettäessä Aromatic 150:n sijasta Kermac 470B:tä. Kun menetelmän 1 prosessissa käytettiin liuottimena bentseeniä ja liuos saatettiin kosketuksiin Cu⁺⁺-liuoksen kanssa vain kerran, erotettu orgaaninen faasi sisälsi 2,99 g/l Cu⁺⁺ eikä lainkaan sakkaa.

Menetelmän 2 prosessi suoritettiin myös käyttäen Aromatic 150-liuosta 0,2-m CuSO₄:n vesiliuokselle, johon oli sekoitettu pH:n säätöliuoksia seuraavan taulukon H-2 mukaisesti:

Taulukko H-2

pH:n säätöliuos	Vesipitoinen raffinaatti, pH	Org.faaasin Cu ⁺⁺ -pitoisuus, g/l
0,5M H ₂ SO ₄	0,49	0,148
0,1M H ₂ SO ₄	1,08	0,930
0,05M NaOH	1,71	1,99

Esimerkki J

Menetelmän 1 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin IX 8-(sek.-amyylibentseenisulfonamido)kinoliinin 0,1-m liuosta bentseenissä ja Cu⁺⁺-pitoista vesiliuosta. Saatu orgaaninen faasi sisälsi 3,58 g/l Cu⁺⁺. Toistettaessa menetelmä 1 vastaavalla esimerkin IX sulfonamidokinoliinin liuoksella Aromatic 150:ssä, Cu⁺⁺:n ja myös Ni⁺⁺:n kanssa muodostui sakka (suodatettujen orgaanisten faasien analyysit osoittivat vastaavasti 1,01 g/l Cu⁺⁺ ja 0,396 g/l Ni⁺⁺) ja sinkin kanssa muodostui emulsio (orgaanisen faasin analyysi: 0,367 g/l Zn⁺⁺). Co⁺⁺ ei muodostanut sakkaa, ja orgaanisen faasin analyysi osoitti 1,70 g/l Co⁺⁺.

Vertailuksi esimerkkien H ja J kanssa tehtiin yritys uuttaa Cu⁺⁺ menetelmän 1 mukaisesti 8-(2,5-dimetyylibentseenisulfonamido)kinoliinin 0,1-m bentseeniliuoksella. 1 tunnin kosketusajan jälkeen

näytepullon seinämiin oli tarttunut rakeinen sakka, ja faasien erottuminen oli hidasta. Vesifaasi pipetoitiin pois, ja orgaaninen faasi saatettiin uudelleen kosketuksiin uuden Cu^{++} -vesiliuoksen kanssa. Yli yön seisotuksen jälkeen suurin osa muodostuneesta Cu^{++} -kompleksista oli laskeutunut. Kun Aromatic 150:n sijasta käytettiin bentseeniä, 8-(2,5-dimetyyllibentseenisulfonamido)kinoliini liukeni kuumentamalla ja pysyi jäähtymisen jälkeen aluksi liuenneena, mutta alkoi kiteytyä seisotettaessa yli yön. Ennen kiteytymistä koetettiin liuokseen uuttaa maksimimäärä Cu^{++} :ta (2 kosketusta menetelmän 1 Cu^{++} -vesiliuoksen kanssa). Muodostui sakka, joka suodatettiin, ja orgaanisen faasin analyysi osoitti vain 0,0610 g/l Cu^{++} . Vastaavalla tavalla yritettiin 8-(4-metyyllibentseenisulfonamido)kinoliini liuottaa 0,1-m väkevyisenä Aromatic 150:een. Yhdiste ei täysin liuennut kuumennuksesta ja ravistelusta huolimatta. Ylimäärä suodatettiin, ja saatua liuosta, jonka väkevyys oli tuntematon (alle 0,1-m), käytettiin menetelmän 1 prosessissa. Kaikissa tapauksissa Cu^{++} :n, Ni^{++} :n, Co^{++} :n ja Zn^{++} :n kanssa muodostui emulsioita ja sakkoja. Orgaaniset faasit sisälsivät linkoamisen jälkeen analysoituina 0,0985 g/l Cu^{++} , 0,0215 g/l Ni^{++} , 0,130 g/l Co^{++} ja 0,025 g/l Zn^{++} . Yritettäessä liuottaa 8-(4-metyyllibentseenisulfonamido)kinoliini bentseeniin 0,1-m liuokseksi oli käytettävä kuumennusta, ja liuoksen jäähtyttyä yön yli siitä kiteytyi jonkin verran. Saatu orgaaninen liuos saatettiin kosketuksiin menetelmän 1 mukaisesti Cu^{++} -pitoisen liuoksen kanssa. Erotetussa orgaanisessa faasisa oli ainoastaan 0,22 g/l Cu^{++} .

Esimerkki K

Menetelmän 1 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin X 8-(dinonyyliinaftaleenisulfonamido)kinoliinia 0,1-m liuoksena Kermac 470B:ssä. Saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko K-1

<u>Metalli</u>	<u>Orf.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu^{++}	2,19
Ni^{++}	1,91
Co^{++}	1,35
Co^{++}	0,0710
Zn^{++}	2,20

Myös menetelmän 2 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin X reagenssin 0,15-m liuosta alifaattisessa kerosiinissa (Kermac 470B), jolloin 0,2-m CuSO_4 -vesiliuos sekoitettiin pH-säätöliuosten kanssa seuraavan taulukon K-2 osoittavalla tavalla:

<u>Taulukko K-2</u>		
<u>pH:n säätöliuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti, pH</u>	<u>Org.faaasin Cu^{++}- pitoisuus, g/l</u>
0,5M H_2SO_4	0,6	1,19
0,25M H_2SO_4	0,7	1,32
0,1M H_2SO_4	1,1	1,70
H_2O	1,3	2,40
0,05M NaOH	1,4	2,62

Esimerkki L

Menetelmän 1 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin XI 8-(heptyylibentseenisulfonamido)kinoliinia 0,1-m liuoksena bentseenissä ja Cu^{++} -pitoista vesiliuosta. Saadun orgaanisen faasin analyysi osoitti 3,28 g/l Cu^{++} ja jonkin verran saostumaa, mikä mahdollisesti johtui epäpuhtauksista. Toistettaessa tämä esimerkin XI sulfonamidokinoliinin 0,1-m liuoksella Aromatic 150:ssä (kaksi kertaa kosketuksissa Cu^{++} -pitoisen vesiliuoksen kanssa) orgaanisesta faasista erottui jonkin verran rakeista sakkaa yön yli seisotettaessa, ja orgaanisen faasin analyysi osoitti 1,66 g/l Cu^{++} .

Esimerkki M

Menetelmä 1 suoritettiin käyttäen esimerkin XII 8-(pentadekyylibentseenisulfonamido)kinoliinia Aromatic 150-liuoksessa. Saatiin seuraavat tulokset:

<u>Taulukko M-1</u>	
<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu^{++}	3,26
Ni^{++}	2,83
Co^{++}	1,84
Co^{+++}	0,0053
Zn^{++}	3,25

Muissa menetelmän 1 mukaan suoritetuissa kokeissa Cu^{++} -vesiliuoksel-la muodostui sakka käytettäessä esimerkin XII reagenssia 5 %:isena (paino/tilavuus) Kermac 470B-liuoksena. Kuitenkin käytettäessä Kermac 470B:n ja Aromatic 150:n 10 %:isia (paino/tilav.) liuoksia joko tilavuussuhteessa 50:50 tai 75:25, ei muodostunut sakkoja, ja orgaaninen ja vesifaasi erottuivat selvästi uutto-kosketusvaiheessa.

Kuten edellisissä esimerkeissä suoritettiin tämän jälkeen menetelmän 2 prosessi käyttäen 8-(pentadekyylibentseenisulfonamido)-kinoliinin 0,1-m liuosta Aromatic 150:ssä. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa:

<u>Taulukko M-2</u>		
<u>pH:n säätö- liuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti, pH</u>	<u>Org.faaasin Cu^{++}- pitoisuus, g/l</u>
0,5M H_2SO_4	0,50	0,745
0,1M H_2SO_4	0,99	2,03
0,5M NaOH	1,49	2,75

Esimerkki N

Esimerkin XIII 8-(n-heksadekyylibentseenisulfonamido)kinoliini liuotettiin bentseeniin 0,1-m liuokseksi, joka saatettiin kosketuksiin menetelmän 1 prosessin mukaisesti Cu^{++} -pitoisen liuoksen kanssa. Erotettu orgaaninen faasi sisälsi 2,10 g/l Cu^{++} , ja uuton aikana tapahtui jonkin verran saostumista (lievästä kohtuulliseen).

Esimerkki O

Esimerkin XIV 8-(heksadekyylibentseenisulfonamido)kinoliini liuotettiin 15 %:seksi (paino/tilav.) liuokseksi Aromatic 150:een, ja liuos saatettiin kosketuksiin menetelmän 1 mukaisesti Cu^{++} - ja Zn^{++} -vesiliuosten kanssa. Saaduissa orgaanisissa faaseissa oli 10,3 g/l Cu^{++} ja 8,8 g/l Zn^{++} .

Esimerkki P

Toistettiin menetelmän 1 prosessi käyttäen esimerkin XV 8-(tri-isopropyylibentseenisulfonamido)kinoliinia Aromatic 150-liuoksessa. Saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko P-1

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus,</u> <u>g/l</u>
Cu ⁺⁺	2,91
Ni ⁺⁺	2,50
Co ⁺⁺	1,66
Co ⁺⁺⁺	0,0005
Zn ⁺⁺	1,28*

* Havaittiin jonkin verran saostumista.

Esimerkki Q

Valmistettiin esimerkin XVI 8-(dodekyylibentseenisulfonamido)-2-metyylikinoliinin 5 %:inen (paino/tilav.) Aromatic 150-liuos, ja liuosta käytettiin menetelmän 1 mukaisessa prosessissa Cu⁺⁺- ja Zn⁺⁺-vesiliuoksille. Saadussa Cu⁺⁺-kompleksin liuoksessa oli 3,03 g/l Cu⁺⁺, ja se oli irisoivan sinivihreä väriltään (lievä saostuma poistettiin suodattamalla). Sinkkiuuton aikana muodostui pallomainen sakka, joka liukeni lisättäessä vastaava tilavuus bentseeniä. Reagenssi itse ei liuennut Kermac 470B:hen.

Esimerkki R

Menetelmän 1 prosessi toistettiin käyttäen esimerkin XVII 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-2-metyylikinoliinin liuosta sekä Kermac 470B:ssä että Aromatic 150:ssä. Saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko R-1

<u>Liuotin ja metalli</u> <u>Kermac 470B</u>	<u>Orga.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu ⁺⁺	2,88
Ni ⁺⁺	0,273
Co ⁺⁺	0,477
Co ⁺⁺⁺	<0,0005
Zn ⁺⁺	0,518
<u>Aromatic 150</u>	
Cu ⁺⁺	2,21
Ni ⁺⁺	1,69
Co ⁺⁺⁺	0,0005
Zn ⁺⁺	2,32

Tämän jälkeen suoritettiin menetelmän 2 prosessi edellisten esimerkkien mukaisella 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-2-metyylikinoliinin Aromatic-150-liuoksella:

Taulukko R-2

<u>pH:n säätöliuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti pH</u>	<u>Org.faaasin Cu⁺⁺-pitoisuus, g/l</u>
0,5M H ₂ SO ₄	0,63	0,0005
0,2M H ₂ SO ₄	1,33	0,0019
0,1M H ₂ SO ₄	1,65	0,0068
H ₂ O	2,54	0,226
0,05M NaOH	2,89	0,930
0,1M NaOH	3,37	1,52

Menetelmä 4 suoritettiin Aromatic 150-liuoksella, jolloin saatiin seuraavat tulokset (raffinaatin NH₃-pitoisuutta ei määritetty):

Taulukko R-3

Metallipitoinen org.faaasi vaiheesta 2 - 3,14 g/l Cu⁺⁺

<u>Strip-liuos g/l H₂SO₄</u>	<u>Stripattu org.faaasi, g/l Cu⁺⁺</u>	<u>Pesuliuoksen pH</u>
100	1,08	3,84
150	1,45	5,45
200	1,20	3,99
250	0,378	3,84

Menetelmän 3 prosessi suoritettiin 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-2-metyylikinoliinin Aromatic 150-liuoksella Cu⁺⁺- ja Zn⁺⁺-liuoksille. Tulokset nähdään seuraavassa taulukossa:

Taulukko R-4

Metalli Org.faaasin metallipitoisuus, g/l

Cu ⁺⁺	0,315
"	0,300
"	0,149
"	0,0416
Cu ⁺⁺	0,0114
"	0,0045
Zn ⁺⁺	0,351
"	0,342
"	0,322
"	0,218
"	0,115
"	0,0535

Esimerkki S

Esimerkin XVIII 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamidi)-6-metyylikinoliini liuotettiin 0,1-m liuokseksi Aromatic 150:een, ja liuosta käytettiin menetelmien 1-4 mukaisiin prosesseihin, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko S-1 - Menetelmä 1

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu ⁺⁺	3,08
Ni ⁺⁺	2,63
Co ⁺⁺	1,80
Co ⁺⁺⁺	0,0007
Zn ⁺⁺	2,98

Taulukko S-2 - Menetelmä 2

<u>pH:n säätöliuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti, pH</u>	<u>Org.faaasin Cu⁺⁺-pitoisuus, g/l</u>
0,5M H ₂ SO ₄	0,61	0,232
0,2M H ₂ SO ₄	1,20	1,05
0,1M H ₂ SO ₄	1,40	1,28
H ₂ O	1,59	1,89
0,05M NaOH	1,74	2,29
0,1M NaOH	1,93	2,54

Taulukko S-3 - Menetelmä 3

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu ⁺⁺	0,320
"	0,316
"	0,329
"	0,319
"	0,336
"	0,325
Zn ⁺⁺	0,355
"	0,349
"	0,339
"	0,348
"	0,248
"	0,240

Taulukko S-4 - Menetelmä 4

Metallipitoinen org.faasi vaiheesta 2 - 3,16 g/l Zn⁺⁺

Strip-liuos, g/l H ₂ SO ₄	Stripattu org.faasi g/l Zn ⁺⁺	Vesipitoinen raffinaatti NH ₃ -M
25	0,0051	0,018
50	0,0035	0,020
75	0,0030	0,020
100	0,0005	0,022
150	0,0020	0,021

Esimerkki T

Kuten esimerkissä S, valmistettiin esimerkin XIX mukaisen 8-(dekyylimetylibentseenisulfonamido)-6-metoksikinoliinin 0,1-m liuos Aromatic 150:een, ja liuosta käytettiin menetelmien 1, 2 ja 4 mukaisiin prosesseihin. Saadut tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa:

Taulukko T-1 - Menetelmä 1

Metalli	Org.faasin metallipitoisuus, g/l
Cu ⁺⁺	3,30
Ni ⁺⁺	2,32
Co ⁺⁺	1,42
Co ⁺⁺⁺	0,0019
Zn ⁺⁺	3,14

Taulukko T-2 - Menetelmä 2

pH:n säätöliuos	Vesipitoinen raffinaatti, pH	Org.faasin Cu ⁺⁺ - pitoisuus, g/l
0,5M H ₂ SO ₄	0,54	0,220
0,2M H ₂ SO ₄	1,01	0,765
0,1M H ₂ SO ₄	1,25	1,05
H ₂ O	1,59	1,36
0,005M NaOH	1,60	1,57

Taulukko T-3 - Menetelmä 4Metallipitoinen org.faasi vaiheesta 2 - 3,24 g/l Cu⁺⁺

<u>Strip-liuos</u> <u>g/l H₂SO₄</u>	<u>Stripattu org.faasi, g/l Cu⁺⁺</u>
--	---

100	1,05
150	0,358
250	0,0395*

* Stripattu orgaaninen faasi pestiin vedellä, veden pH oli ennen pesua 5,7 ja pesun jälkeen 4,6.

Esimerkki U

Menetelmän 1 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin XX 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-5-nitrokinoliinia 0,1-m liuoksena Aromatic 150:ssä ja myös bentseenissä. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa U-1:

Taulukko U-1

<u>Liuotin ja metalli</u>	<u>Org.faasin metallipitoisuus, g/l</u>
---------------------------	---

Aromatic 150

Cu ⁺⁺	2,58
Zn ⁺⁺	2,56

Bentseeni

Cu ⁺⁺	2,73
Zn ⁺⁺	2,72

Menetelmän 2 prosessi suoritettiin samoin Aromatic 150-liuoksella. Saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko U-2

<u>pH:n säätöliuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti, pH</u>	<u>Org.faasin Cu⁺⁺-pitoisuus, g/l</u>
0,5M H ₂ SO ₄	0,60	0,147
0,2M H ₂ SO ₄	1,13	0,391
0,1M H ₂ SO ₄	1,39	0,530
H ₂ O	1,83	0,945
0,05M NaOH	1,82	1,05

Kun Aromatic 150-liuokseen uutettiin maksimimäärä Cu⁺⁺:ta (2,80 g/l) ja stripattiin, saatiin H₂SO₄-vesiliuoksella (250 g/l) stripattu orgaaninen faasi, jonka Cu⁺⁺-pitoisuus oli 0,0550 g/l, ja H₂SO₄-pitoisuus oli 0,523 g/l.

Esimerkki W

Esimerkin XXI 8-(dekyylimetyylibentseenisulfonamido)-5,7-dikloorikinoliinin 0,1-m liuoksella Aromatic 150:ssä suoritettiin menetelmien 1 ja 2 prosessit. Saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko W-1 - Menetelmä 1

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu^{++}	2,62
Ni^{++}	2,19
Zn^{++}	2,15

Taulukko W-2 - Menetelmä 2

<u>pH:n säätöliuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti pH</u>	<u>Org.faaasin Cu^{++}- pitoisuus, g/l</u>
0,5M H_2SO_4	0,54	<0,0005
0,2M H_2SO_4	1,10	0,0067
0,1M H_2SO_4	1,49	0,0204
H_2O	2,37	0,253
0,05M NaOH	2,50	0,316

Esimerkin XXI reagenssilla suoritettulla uutolla käyttäen menetelmän 1 Cu^{++} -vesiliuosta 2,74 g/l Cu^{++} -pitoisuus reagenssiliuokseen. Taulukosta W-2 ilmenee, että tämä reagenssi uuttaa Cu^{++} :n korkeamassa pH:ssa kuin uusi esimerkin II yhdiste, jossa ei ole kloorisubstituentteja.

Esimerkki Y

Esimerkki W toistettiin käyttäen esimerkin XXII 8-(dodekyylimetaanisulfonamido)kinoliinia. Saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko Y-1 - Menetelmä 1

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu^{++}	2,61
Ni^{++}	2,10
Zn^{++}	2,60

Taulukko Y-2 - Menetelmä 2

<u>pH:n säätöliuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti, pH</u>	<u>Org.faasin Cu⁺⁺- pitoisuus</u>
0,5M H ₂ SO ₄	0,57	0,130
0,1M H ₂ SO	1,31	1,15
0,05M H ₂ SO ₄	1,36	1,24
H ₂ O	1,55	1,59
0,05M NaOH	1,83	1,95
0,1M NaOH	2,13	2,21

Esimerkin XXII yhdiste liuotettuna 0,1-m liuokseksi Kermac 470B:hen ja saatettuna kosketuksiin menetelmän 1 mukaisesti Cu⁺⁺-vesiliuoksen kanssa sai aikaan meripihkanvärisen emulsion, joka seisotettaessa geeliytyi.

Esimerkki Z

Menetelmän 1 prosessi suoritettiin käyttäen esimerkin XXIII 8-(n-heksadekaanisulfonamido)kinoliinin 0,1-m Aromatic 150-liuosta. Tulokset nähdään taulukossa Z-1:

Taulukko Z-1

<u>Metalli</u>	<u>Org.faasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu ⁺⁺	3,07
Ni ⁺⁺	2,65
Co ⁺⁺	1,76*
Zn ⁺⁺	-- **

* Jonkin verran sakkaa

** Saostui, joten orgaanista faasia ei analysoitu

Kun menetelmän 1 prosessi toistettiin Cu⁺⁺-pitoisella vesiliuoksella ja käyttäen 8-(n-heksadekaanisulfonamido)kinoliinin 0,1-m bentseeniliuosta, oli erotetussa orgaanisessa faasissa 1,59 g/l.

Esimerkki AA

Esimerkin XXIV 8-(2-etyyliheksaanisulfonamido)kinoliinin 0,1-m Aromatic 150-liuoksella suoritettiin menetelmien 1, 2 ja 4 prosessit. Tulokset ovat seuraavissa taulukoissa:

Taulukko AA-1 - Menetelmä 1

Metalli	Org.faaasin metallipitoisuus g/l
Cu^{++}	2,85
Ni^{++}	2,42
Zn^{++}	2,80

Taulukko AA-2 - Menetelmä 2

<u>pH:n säätö- liuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti pH</u>	<u>Org.faaasin Cu^{++}- pitoisuus, g/l</u>
0,5M H_2SO_4	0,74	0,164
0,2M H_2SO_4	1,16	0,930
0,1M H_2SO_4	1,32	1,27
H_2O	1,55	1,72
0,05M NaOH	1,75	2,00

Taulukko AA-3 - Menetelmä 4

Metallipitoinen org.faaasi* vaiheesta 2 - noin 2,80 g/l Cu^{++}		
<u>Strip-liuos g/l H_2SO_4</u>	<u>Stripattu org.liuos g/l Cu^{++}</u>	<u>Pesuliuos pH</u>
100	0,100	5,36
150	0,0025	5,36
200	0,0025	3,93
250	--	4,8

* Metallipitoisen orgaanisen faasin Cu^{++} -pitoisuutta ei analysoitu, se on siten arvioitu

Esimerkki BB

Esimerkin XXVII 8-(n-oktaanisulfonamido)kinoliinin 0,1-n Aromatic 150-liuos saatettiin 2 kertaa kosketuksiin 1 tunti kummallakin kerralla orgaaninen faasi: vesifaasi-suhteella 1:1 menetelmän 1 Cu^{++} -vesiliuoksen kanssa. Maksimimäärän metallia sisältävässä orgaanisessa faasissa oli 2,20 g/l Cu^{++} . Saostumista ei havaittu.

Esimerkki CC

Menetelmän 1 prosessissa käytettiin esimerkin XXVIII 8-(n-pentatasulfonamido)kinoliinin 0,1-m bentseeniliuosta ja Cu^{++} -pitoista vesiliuosta. Erotettu orgaaninen faasi sisälsi 3,44 g/l Cu^{++} . Kuitenkin yritettäessä uuttaa 8-(n-pentyylisulfonamido)kinoliinin 0,1-m Aromatic 150-liuokseen maksimimäärä Cu^{++} :ta samoin kuin esimerkissä BB, liuoksesta saostui kohtalainen sakka, joka suodatettiin. Suodatetun orgaaninen faasin Cu^{++} -pitoisuus oli 0,860 g/l.

Esimerkki DD

Myös esimerkin XXV 8-(isodekaanisulfonamido)kinoliinilla (0,1-m liuos Aromatic 150:ssa) suoritettiin menetelmien 1-4 prosessit:

Taulukko DD-1 - Menetelmä 1

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus, g/l</u>
Cu ⁺⁺	2,80
Ni ⁺⁺	2,50
Co ⁺⁺	1,80
Co ⁺⁺⁺	0,0006
Zn ⁺⁺	2,70

Taulukko DD-2 - Menetelmä 2

<u>pH:n säätö- liuos</u>	<u>Vesipitoinen raffinaatti, pH</u>	<u>Org.faaasin Cu⁺⁺- pitoisuus</u>
0,5M H ₂ SO ₄	0,49	0,206
0,2M H ₂ SO ₄	1,06	1,14
0,1M H ₂ SO ₄	1,23	1,50
H ₂ O	1,61	2,25
0,05M NaOH	1,62	2,13
0,1M NaOH	1,87	2,39

Taulukko DD-3 - Menetelmä 3

<u>Metalli</u>	<u>Org.faaasin metallipitoisuus</u>
Cu ⁺⁺	0,306
"	0,312
"	0,318
"	0,316
"	0,317
"	0,314
Zn ⁺⁺	0,356
"	0,356
"	0,340
"	0,275
"	0,230
"	0,171

Taulukko DD-4 - Menetelmä 4Metallipitoinen org.faasi vaiheesta 2 - 2,87 g/l Cu⁺⁺

<u>Strip-liuos</u> <u>g/l H₂SO₄</u>	<u>Stripattu org.faasi</u> <u>g/l Cu⁺⁺</u>	<u>Pesuliuos, pH</u>
75	0,0148	3,33
100	0,0083	3,39
150	0,0029	5,85
200	0,0271	4,52

Metallipitoinen org.faasi vaiheesta 2 - 2,95 g/l Zn⁺⁺

<u>Strip-liuos</u> <u>g/l H₂SO₄</u>	<u>Stripattu org.faasi</u> <u>g/l Zn⁺⁺</u>	<u>Vesipitoinen</u> <u>raffinaatti,</u> <u>NH₃-M</u>
25	0,0012	0,018
50	<0,0005	0,020
75	<0,0005	0,019
100	<0,0005	0,020
150	<0,0005	0,020

Esimerkki EE

Esimerkin XXVI 8-(C₁₄-C₁₆-alkenyylisulfonamido)kinoliinin 8 %:inen (paino/tilav.) liuos Kermac 470B:ssä saatettiin kosketuksiin Cu⁺⁺-liuoksen kanssa menetelmän 1 prosessin mukaisesti. Saatu orgaaninen faasi sisälsi 3,66 g/l Cu⁺⁺.

Esimerkki FF

Valmistettiin 0,05-m Ag⁺-liuos liuottamalla 0,84 g AgNO₃ ja 13,2 g (NH₄)₂SO₄ 20 ml:aan 2,0-m NH₄OH:ta ja laimentamalla 100 ml:ksi vedellä. Esimerkin II 8-(dekyylimetyyllibentseenisulfonamido)kinoliinin 0,1-m liuos Aromatic 150:ssä saatettiin kosketuksiin suhteessa 1:1 Ag⁺-liuoksen kanssa ravistellen tunnin ajan. Faasien erottamisen jälkeen orgaaninen faasi sisälsi 2,96 g/l Ag⁺. Metallipitoisen orgaanisen faasin annoksia saatettiin sitten kosketuksiin ravistellen tunnin ajan Ag⁺:n strippaamiseksi niistä yhtä suurien erilaisten vesiliuosmäärien kanssa. Tulokset ovat seuraavat:

Taulukko FF-1

<u>Vesipitoinen strip-liuos</u>	<u>Stripattu org.faasi g/l Ag⁺</u>
150 g/l H ₂ SO ₄	<0,01
1,0M HNO ₃	<0,01
1,0M HCl	0,04

Esimerkki GG

Esimerkki FF toistettiin muuten paitsi käyttämällä lähtöliuoksena liuosta, joka oli yritetty valmistaa liuottamalla 1,71 g Hg(NO₃)₂ 100 ml:aan vettä. Lähes kaikki Hg (NO₃)₂ liukeni, liukenematon osa suodatettiin, jolloin saatiin lähes p,05-m Hg⁺⁺-liuos (pH 2,02). Erotetussa metallipitoisessa orgaanisessa faasissa oli 10,5 g/l Hg⁺⁺. Kun liuos stripattiin yhtä suurella tilavuudella 1,0-m HCl, sisälsi orgaaninen liuos 0,93 g/l.

Esimerkki HH

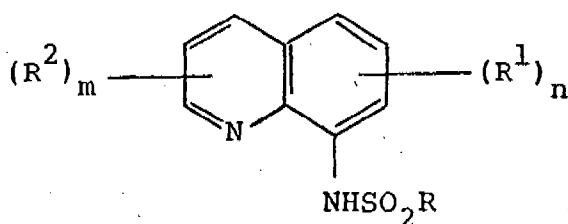
Esimerkin II 8-(dekyylimetyyli-bentseenisulfonamido)kinoliinin 5,5 %:inen (paino/tilav.) liuos Kermac 470B:ssä saatettiin kosketuksiin sekoittaen orgaaninen faasi: vesifaasi-suhteessa 1:4 vesiliuoksen kanssa, joka sisälsi 2,5 g/l Pb⁺⁺ (valmistettu Pb(NO₃)₂:sta veteen) (pH säädettiin uuton aikana 7,1:een). Kosketusaika oli 2,0 minuuttia. Erotettu orgaaninen faasi sisälsi 9,56 g/l Pb⁺⁺. Metallipitoinen orgaaninen faasi stripattiin HNO₃-vesiliuoksella (150 g/l) orgaaninen faasi: vesifaasi-suhteessa 6:1, jolloin saatiin täysin stripattu orgaaninen faasi. Vesipitoisessa liuoksessa oli jonkin verran Pb(NO₃)₂-sakkaa.

Yllä olevissa esimerkeissä on esitetty metallien talteenotto erilaisista lähtöliuoksista. On selvää, ettei tällaisten lähtöliuosten metallipitoisuus ole kriittinen, vaan voi vaihdella laajoissa rajoissa, jolloin tarpeellista on vain, että prosessilla saadaan uutetuksi ainakin osa liuoksen metalleista. Kunkin uutettavan metallin metallipitoisuus on edullisesti 0,1-80 g/l.

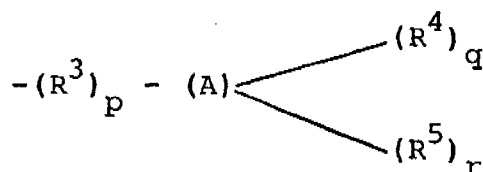
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä metallien Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} , Ag^+ ja/tai Pb^{++} uuttamiseksi niiden vesiliuoksista, t u n n e t t u siitä, että

a) nämä vesiliuokset saatetaan kosketuksiin orgaanisen faasin kanssa, joka sisältää kaavan



mukaista 8-sulfonamidokinoliinia, jossa kaavassa R on vähintään 5 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä tai kaavan



mukainen ryhmä, jossa R^3 on 1 - noin 20 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä, p on 0 tai 1, A on mono- tai polysyklinen ryhmä, jonka rengas tai renkaat ovat 5- tai 6-jäsenisiä, q on kokonaisluku, r on 0, 1 tai 2, R^4 on alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä, ja $(R^4)_q$ sisältää vähintään 5 hiiliatomia, sillä edellytyksellä, että q:n ollessa 2 ainakin yksi R^4 -ryhmä sisältää vähintään 5 hiiliatomia, ja q:n ollessa 3 ainakin yksi R^4 -ryhmä sisältää vähintään 3 hiiliatomia, ja R^5 on $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ tai $-\text{OR}^6$, jossa R^6 on 1 - noin 20 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä; n ja m ovat samoja tai erilaisia ja ovat 0, 1, 2 tai 3; ja R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja merkitsevät hydrokarbyyli- tai hydrokarbyylioksi-ryhmää, joka sisältää 1 - noin 20 hiiliatomia, Cl - tai Br -atomia tai NO_2 -ryhmää, liuoksena olennaisesti veden kanssa sekoittumattomassa orgaanisessa liuottimessa, jolloin ainakin osa metalleista uuttuu orgaaniseen faasiin,

b) uutettuja metalleja 8-sulfonamidokinoliinin kanssa komplekseina sisältävä orgaaninen faasi erotetaan vesifaasista ja

c) sen jälkeen ainakin osa orgaanisen faasin sisältämistä metalleista erotetaan siitä saattamalla orgaaninen faasi kosketuksiin vesipitoisen erotusväliaineen kanssa, jolloin sekä 8-sulfonamidokinoliinin että uuttoprosessissa sen ja metallin muodostaman kompleksin liukoisuus veden kanssa sekoittumattomaan liuottimeen on vähintään 2 paino-%.

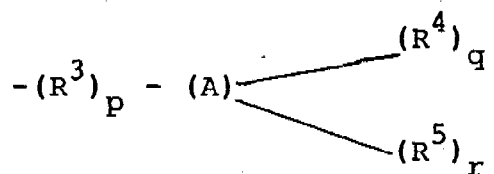
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että olennaisesti veden kanssa sekoittumaton orgaaninen liuotin on sellainen alifaattinen tai aromaattinen hiilivety tai näiden seos, jonka leimahduspiste mitattuna ASTM-menetelmällä D-56 (suljetun kupin menetelmä) on vähintään 66°C.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että sulfonamidokinoliinia on läsnä olennaisesti veden kanssa sekoittumattomassa orgaanisessa liuottimessa 2-50 paino-%.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että uutettava metalli on Cu^{++} .

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että R on 8-20 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että R on kaavan



mukainen ryhmä, jossa R^3 , R^4 , R^5 , A, p, q ja r merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltyä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että p on 0.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että A:lla merkitty rengas tai renkaat ovat 6-jäsenisiä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että A on fenyyli- radikaali, q on kokonaisluku 1-5, ja $q + r$ on korkeintaan 5.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että q on 2.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yksi R^4 -radikaaleista sisältää vähintään 8 hiiliatomia.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään 8 hiiliatomia sisältävä R^4 -radikaali on haarautunut ketjuinen.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haarautunut ketjuinen R^4 -radikaali on lineaarinen alkylaattiryhmä.

14. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen R^4 -radikaaleista on dekyyliradikaali ja toinen R^4 -radikaaleista on metyyliiradikaali.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 8-sulfonamidokinoliini on 8-(dekyylimetyylibentseeni-sulfonamido)kinoliini.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

P 3337 555 (260-270)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:



Allekirjoitus