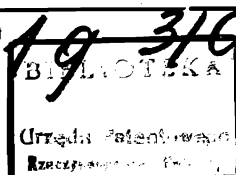


Warszawa, dnia 20 czerwca 1952 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34866

Kl. 12 n, 5

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik 12 m, 3/06
(Praga, Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania drobno rozdzielonego tlenochlorku miedzi

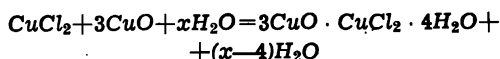
Udzielono z mocą od dnia 20 grudnia 1948 r.

Pierwszeństwo: 31 grudnia 1947 r. (Czechosłowacja)

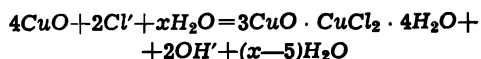
Tlenochlorek miedzi, stosowany do wytwarzania środków do ochrony roślin, starano się otrzymywać w stanie możliwie subtelnie rozdzielonym tak, aby wielkość cząstek była mniejsza od jednego mikrona. Ciecze do opryskiwania, otrzymane przy użyciu takiego tlenochlorku, stanowią trwałe zawiesiny, których stopień aktywności utrzymuje się trwale na jednakowym wysokim poziomie.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania drobno rozdzielonego tlenochlorku są skomplikowane i przebieg reakcji jest powolny. Środki do ochrony roślin, zawierające tlenochlorek, muszą być wolne od elektrolitów, zwłaszcza od rozpuszczalnych soli miedzi, gdyż elektrolity te mogą szkodliwie wpływać na traktowane rośliny a także obniżać trwałość cieczy do opryskiwania. Z tego też względu jest rzeczą konieczną przy wytwarzaniu tlenochlorku możliwie dokładne usuwanie ługu macierzystego zawartego w osadzie i zawierającego elektrolity. Sączenie i przemycanie takiego drobnego osadu tlenochlorku jest jednak żmudne i długotrwałe.

W celu uniknięcia tych trudności usuwano ze strąconego tlenochlorku ług macierzysty, zawierający chlorek miedzi, w ten sposób, że do tlenochlorku na filtrze dodawano w stosunku stechiometrycznym przemycanego wodorotlenku lub tlenku miedzi i przeprowadzano chlorek miedzi w tlenochlorek w myśl równania:



Istota sposobu według wynalazku wytwarzania tlenochlorku miedzi, nadającego się zwłaszcza do wytwarzania środków do ochrony roślin, polega na reakcji tlenku miedzi, najkorzystniej świeżo strąconego i przemycanego, z obliczoną ilością roztworu, zawierającego jony chloru, w temperaturze zwykłej lub nieco podwyższonej, przy czym na 4 gramoatomy Cu stosuje się 2 gramoatomy Cl. W wyniku reakcji tej tworzy się tlenochlorek miedzi zgodnie z równaniem:

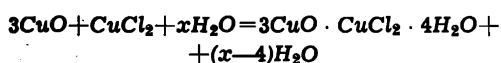


Należy przy tym zważać, aby jony OH' przeprowadzone zostały jednocześnie w postać nie zdysocjowaną, np. w wodę lub nierozpuszczalne wodorotlenki metali. Jako roztwory, zawierające jony chloru, można stosować kwas solny, chlorek miedzi lub chlorki innych metali od dwu- do czterwartościowych, np. ZnCl_2 , FeCl_2 , TiCl_4 , które tworzą nierozpuszczalne wodorotlenki i ewentualnie zwiększają właściwości grzybobójcze tlenochloru miedzi.

W ten sposób tworzy się subtelnie rozdrobniony, wolny od elektrolitów tlenochlorek i odpadają trudności, związane z sączeniem i przemysywaniem. Otrzymany tlenochlorek daje trwałe zawiesiny. Opryskiwanie cieczą, zawierającą w zawiesinie taki tlenochlorek, jest nadzwyczaj skuteczne i oszczędne, a powłoka na liściach trwała, dobrze przylegająca i odporna na wpływy atmosferyczne.

Stosowany tlenek miedzi otrzymuje się albo przez prażenie metalicznej miedzi przy dostępie powietrza albo przez strącanie z roztworu soli miedzi lub z zawiesiny tlenochloru miedzi przy pomocy wodorotlenku wapnia lub sodu. Tak otrzymany tlenek miedzi daje się łatwo saczyć i przemysywać. Strącanie z zawiesiny tlenochloru przy pomocy wodorotlenku sodu jest korzystniejsze, aniżeli strącanie z roztworu soli miedzi, gdyż na tę samą ilość CuO zużywa się tylko jedną czwartą ilości NaOH . Tlenochlorek otrzymuje się w znany sposób z miedzi i chloru przez wdmuchiwanie powietrza w podwyższonych temperaturach, w których reakcja przebiega znacznie szybciej niż na zimno, chociaż tlenochlorek otrzymuje się w grubszej postaci.

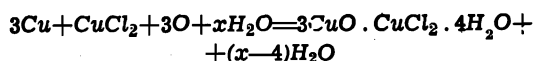
Przy wytwarzaniu produktu końcowego w myśl reakcji:



otrzymuje się tym drobniejszy tlenochlorek im szybciej i dokładniej się miesza i im niższa jest temperatura. Mieszanie obu składników najlepiej jest przeprowadzać w gniotowniku, można jednak również stosować i inne urządzenia mieszające. Składniki miesza się w stanie możliwie stężonym. W przypadku składników opornie reagujących, np. chloru cynku, chloru manganu lub chloru magnezu, należy mieszanie przeprowadzać w wyższych temperaturach, podczas gdy przy użyciu kwasu solnego lub chloru miedzi wystarcza temperatura zwykła. Tlenek miedzi, otrzymany przez prażenie miedzi na powietrzu, jest mniej podatny do reakcji, to też przy jego przeróbce z roztworami HCl lub CuCl_2 należy stosować temperaturę podwyższoną.

Jako roztwory chlorków metali od dwu- do czterwartościowych, można oprócz wymienionych stosować też np. AlCl_3 , NiCl_2 i SnCl_2 .

Przykład. Odpadki metalicznej miedzi rozpuszcza się w roztworze CuCl_2 przepuszczając przez ten roztwór powietrze w postaci drobnych pęcherzyków. Reakcja przebiega według równania:



Reakcję przeprowadza się w wieżach z drzewa lub materiału ceramicznego. Wskutek wydzielającego się ciepła reakcji wzrasta temperatura i równocześnie zwiększa się prędkość reakcji. Temperaturę można też zaraz na początku podwyższyć przez wprowadzenie bezpośredniej pary. Gdy reakcja już dość daleko przebiegnie, to znaczy gdy zawartość miedzi w zawiesinie wyniesie 150—200 kg/m^3 , spuszcza się mętną ciecz do osadnika, w którym osiada tlenochlorek, a wyklarowany roztwór chloru miedzi odciąga się i odprowadza z powrotem do procesu. Około $\frac{1}{4}$ utworzonego tlenochloru trzeba rozpuścić w kwasie solnym, w celu zregenerowania roztworu chloru miedzi potrzebnego do reakcji.

Resztę, około $\frac{3}{4}$ zawiesiny tlenochloru, stężonej przez sedymentację płucze się w osadniku, rozcieńcza wodą do zawartości miedzi 150—200 kg/m^3 i ogrzewa parą bezpośrednią do temperatury 60—80°C, po czym przy pomocy 20—30%-owego NaOH strąca się czarno-brunatny CuO . Wodorotlenku sodu dodaje się aż do reakcji zasadowej na fenoloftaleinę. Reakcja przebiega momentalnie, utworzony CuO szybko osiada i ług macierzysty można po krótkim czasie odciągnąć. Osad CuO uwalnia się od ługu macierzystego w prasach filtrowych lub wirówkach i przemysywa aż do całkowitego usunięcia chlorków. Otrzymany osad CuO zawiera wówczas 36—40% Cu .

Przemianę CuO przy pomocy HCl lub wymienionych roztworów chlorków najlepiej uskutecznić w gniotowniku. Roztworu chloru, odpowiednio do analizy obu składników, dodaje się w obliczonej ilości. Mieszalnik lub gniotownik musi być wykonany z materiału nie ulegającego nadżeraniu, a mieszaninę reakcyjną należy szybko przerabiać aż do całkowitej jednorodności.

Odważoną ilość osadu CuO rozrabia się najpierw dobrze w gniotowniku, po czym dodaje się w jednej porcji obliczoną ilość roztworu chloru. Reakcja rozpoczyna się natychmiast z wydzielaniem ciepła i kończy się po 5—10 minutach, przy czym barwa mieszaniny reakcyjnej prze-

chodzi z czarnobrunatnej w jasno zieloną. Jeśli obu składników mieszaniny reakcyjnej użyje się we właściwym stosunku stechiometrycznym, wówczas wytworzony tlenochlorek nie zawiera ani nadmiaru tlenu, ani chlorków i jest wolny od elektrolitów. Jest rzeczą wskazaną stosowanie bardzo niewielkiego nadmiaru CuO , aby być całkiem pewnym, że produkt nie zawiera wolnych chlorków.

Przy użyciu kwasu solnego stosuje się go w postaci technicznie stężonej o zawartości HCl 10—13 moli/litr. Utrzymując podane stężenie i temperaturę 20—35°C otrzymuje się subtelnie rozdrobniony i jednorodny tlenochlorek, który w zawiesinie jest bardzo trwały i wykazuje właściwości silnie grzybobójcze.

Tak otrzymany produkt można mieszać z innymi substancjami w celu wytworzenia środków do ochrony roślin. Jako substancji dodatkowych do tlenochlorku dodaje się w tym celu odpowiednich wypełniaczy, np. talku, bentonitu, kaolinu, koloidów ochronnych, zwłaszcza ługów posiarczynowych, zagęszczonych do 60° Bé, i wreszcie środków zwilżających, np. pirofosforanu amonu. Wszystkie te składniki miesza się starannie w mieszalniku specjalnie odpornym na korozję, po czym mieszaninę suszy się w temperaturze około 80°C i miele.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania drobno rozdzielonego, tlenochlorku miedzi, wolnego od elektrolitów

i nadającego się zwłaszcza do wytwarzania środków do ochrony roślin, znamieny tym, że tlenek miedzi, najkorzystniej świeżo strącony i przemity, miesza się w mieszalniku, w zwykłej lub umiarkowanej podwyższonej temperaturze, z obliczoną ilością roztworu, zawierającego jony chloru, stosując na 4 gramatomy Cu dwa gramatomy Cl , przez co powstaje tlenochlorek miedzi o składzie



2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako roztwór zawierający jony chloru, stosuje się kwas solny.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako roztwór, zawierający jony chloru, stosuje się chlorek miedzi.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako roztwór, zawierający jony chloru, stosuje się chlorki metali od dwu- do czterowartościowych, które tworzą nierozpuszczalne wodorotlenki i ewentualnie zwiększają właściwości grzybobójcze tlenochlorku miedzi, np. FeCl_3 lub ZnCl_2 .
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się tlenek miedzi w takim nadmiarze, iż produkt końcowy nie zawiera wolnych elektrolitów.

Spolek pro chemickou a hutní výroby,
národní podnik

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych