



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 237 163 A1

4(51) C 05 F 7/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 05 F / 276 221 7	(22)	13.05.85	(44)	02.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Institut für Pflanzenernährung, 6909 Jena, Naumburger Straße 98, DD
(72)	Krähmer, Reiner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Podlesak, Wolfgang, Prof. Dr. sc. Dipl.-Landw., DD

(54)	Verfahren der Herstellung von Kupfer-Ligninsulfonaten
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren der Herstellung der zur Kupferdüngung benötigten Kupfer-Ligninsulfonate, bei dem die bei der Herstellung von Kupferleiterplatten anfallenden kupferhaltigen, ammoniakalischen Ätzlauge mit Ligninsulfonaten, die bei der Zellstoffgewinnung anfallen, umgesetzt werden. Die Anwendung der Erfindung ermöglicht die Einsparung hochwertiger Kupfersalze, vorwiegend Kupfersulfat.

Patentansprüche:

1. Verfahren der Herstellung der zur Kupferdüngung benötigten Kupfer-Ligninsulfonate, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bei der Herstellung von Kupferleiterplatten anfallenden kupferhaltigen, ammoniakalischen Ätzlaugen mit Ligninsulfonaten, die bei der Zellstoffgewinnung anfallen, umgesetzt werden.
2. Verfahren der Herstellung von Kupfer-Ligninsulfonaten gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kupfer-Ligninsulfonatlösung einen Kupfergehalt von 1 bis 10%, vorzugsweise von 2 bis 5% aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren der Herstellung von Kupfer-Ligninsulfonaten. Kupfer-Ligninsulfonate werden zur Kupferdüngung (Blattapplikation) in der Landwirtschaft sowie im Garten- und Zierpflanzenbau benötigt.

Charakteristik bekannter Lösungen

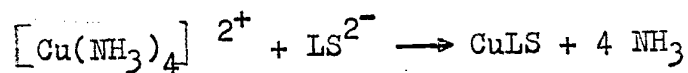
Zur Kupferdüngung (Blattapplikationen) werden international vorrangig Kupferchelate, zum Teil auch Kupfer-Ligninsulfonate, eingesetzt. Die Herstellung der Kupfer-Ligninsulfonate erfolgt durch Umsetzung von reinen Kupfersalzen, vorrangig Kupfersulfat, mit Ligninsulfonaten, die bei der Zellstoffgewinnung als Abprodukt anfallen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe Kupfer-Ligninsulfonate auf der Basis von kupferhaltigen, industriellen Abprodukten hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß Kupfer-Ligninsulfonate eine höhere Komplexstabilität als Kupfer-Tetramminionen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ aufweisen und daß demzufolge beim Zugabe von Ligninsulfonaten zu wäßrigen Lösungen, die Kupfer-Tetramminionen enthalten, eine quantitative Umwandlung der Kupfer-Tetramminionen in Kupfer-Ligninsulfonate erfolgt, vorwiegend gemäß der Reaktionsgleichung:



(LS = Ligninsulfat).

Dadurch ist es möglich, die zur Kupferdüngung benötigten Kupfer-Ligninsulfonate dadurch herzustellen, daß die bei der Herstellung von Kupfer-Leiterplatten als Abprodukt anfallenden kupferhaltigen, ammoniakalischen Ätzlaugen, die einen Kupfergehalt von ca. 5% bis 12% und einen pH-Wert von ca. 9 bis 10 aufweisen — in folgendem als Cu-Ätzlauge bezeichnet — mit den bei der Zellstoffherstellung als Abprodukt anfallenden Ligninsulfonaten umgesetzt werden. Diese Umsetzung erfolgt dabei derart, daß zu der vorgelegten Cu-Ätzlauge unter Rühren solange wäßrige Ligninsulfonatlösung zudosiert wird, bis die durch die Kupfer-Tetramminionen verursachte tiefblaue Färbung verschwindet und nur noch die gelb-braune Farbe der Kupfer-Ligninsulfonatverbindung wahrnehmbar ist. Der Farbumschlag erfolgt scharf und ist visuell gut bestimmbar. Er zeigt an, daß die Umsetzung quantitativ erfolgt ist und die Zugabe von Ligninsulfonatlösung beendet werden kann. Der pH-Wert der so hergestellten Kupfer-Ligninsulfonatlösung ist nahezu der gleiche wie der der Cu-Ätzlauge. Die Kupfer-Ligninsulfonatlösung ist — im Gegensatz zur Cu-Ätzlauge — weitgehend phosphatbeständig. Sie weist eine gute Kupferdüngewirkung auf und ist zur Kupferdüngung geeignet. Folgende Ausführungsbeispiele erläutern und belegen das Wesen der Erfindung:

Ausführungsbeispiel**Ausführungsbeispiel 1**

530 ml Cu-Ätzlauge (Cu-Gehalt = 8,3%; Dichte = 1,4) wurden sukzessive mit Kalzium-Ligninsulfonatlösung, einem Abprodukt der Zellstoffherstellung, versetzt. Nach Zugabe von 117 ml Kalzium-Ligninsulfonatlösung verschwand die Blaufärbung vollständig. Unter Rühren der Lösung wurde mit Wasser auf 1 Liter ergänzt. Die so entstandene gelb-braun gefärbte Kupfer-Ligninsulfonatlösung wies einen Cu-Gehalt von 5,0% auf. Der pH-Wert dieser Lösung war 9,1 und damit der gleiche wie der der Cu-Ätzlauge. Die Zugabe von gesättigter KH_2PO_4 -Lösung zur erhaltenen Lösung bewirkte 24 Stunden nach erfolgter Zugabe keine Ausfällung.

Ausführungsbeispiel 2

In einem Gefäßversuch wurden Weizenpflanzen auf einem Kupfermangelsubstrat angezogen, so daß sie zu Beginn des Schossens stark ausgeprägte Kupfermangelsymptome aufwiesen. Nach Blattapplikation mit Kupfer-Ligninsulfonatlösung (Herstellung: siehe Ausführungsbeispiel 1) verschwanden die Kupfermangelsymptome und die Pflanzen zeigten ein normales Wachstum.