



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 235 244 A5

4(51) C 01 G 3/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 G / 276 590 2
(31) P3419089.9

(22) 22.05.85
(32) 23.05.84

(44) 30.04.86
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) Ploß, Hartmut, Dr.; Lehne, Jürgen, DE
(73) Norddeutsche Affinerie AG, 2000 Hamburg 36, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid durch Umsetzen von Kupferoxichlorid in wäßriger Suspension mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid in Gegenwart von Stabilisierungsmitteln sowie Abtrennen und Auswaschen des Reaktionsproduktes. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dem eine verbesserte Stabilität des Kupferhydroxids erzielt und eine Schwarzfärbung durch Kupferoxid vermieden wird. Erfindungsgemäß werden als Stabilisierungsmittel anorganische Siliciumverbindungen in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, auf festes Kupfer-II-hydroxid bezogen, zugesetzt, die Hydroxylgruppen (SiOH) im Molekül enthalten oder in wäßrigem Medium bilden. Zweckmäßig werden feinteilige feste oder wasserlösliche bzw. kolloidal gelöste Kieselsäuren eingesetzt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid durch Umsetzen von Kupferoxichlorid in wäßriger Suspension mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid in Gegenwart von Stabilisierungsmitteln, Abtrennen und Auswaschen des Reaktionsproduktes, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Stabilisierungsmittel anorganische Siliciumverbindungen in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, auf festes Kupfer-II-hydroxid bezogen, zugesetzt werden, die Hydroxylgruppen (SiOH) im Molekül enthalten oder in wäßrigem Medium bilden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß feinteilige feste oder wasserlösliche bzw. kolloidal gelöste Kieselsäuren eingesetzt werden.
3. Verfahren nach den Punkten 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß Orthokieselsäure, Metokieselsäure oder Polyokieselsäuren eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß feinteilige, durch pyrogene Zersetzung von Siliciumtetrachlorid hergestellte Kieselsäure eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß feinteiliges Siliciumdioxid einer Korngröße von 10 bis 80 m μ eingesetzt wird.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß Alkalisilikate eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die anorganischen Siliciumverbindungen in einer Menge von 2 bis 5 Gew.-%, auf festes Kupfer-II-hydroxid bezogen, zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid durch Umsetzen von Kupferoxichlorid in wäßriger Suspension mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid in Gegenwart von Stabilisierungsmitteln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei dem aus DE-OS 3 145 995 bekannten Verfahren zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid aus Kupferoxichlorid setzt man zum Erhalt stabiler, lagerfähiger Produkte vor der Umsetzung des in wäßriger Phase suspendierten Kupferoxichlorids mit Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid Phosphationen zu, wäscht die bei der Umsetzung erhaltene Kupfer-II-hydroxid-Ausfällung und stabilisiert das erneut suspendierte Kupfer-II-hydroxid mit saurem Phosphat unter Einstellung eines pH-Wertes von 7,5 bis 9. Dieses Verfahren benötigt mehrere Verfahrensschritte, die notwendigerweise größeren Arbeits- und Apparatenaufwand erfordern. Es ist daher auch bekannt, Kupfer-II-hydroxid ohne nachträgliche Einstellung des pH-Wertes herzustellen (Chem. Abstr. Vol. 99, 1983, S. 128, 160 785g). Dieses Verfahren hat aber den entscheidenden Nachteil, daß sich das hergestellte Kupfer-II-hydroxid bei längerem Stehen bzw. sofort beim Trocknen mindestens teilweise in schwarzes Kupfer-II-oxid umwandelt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid aus Kupferoxichlorid bereitzustellen, das wenig arbeits- und geräteaufwendig und somit einfach in der Durchführung ist und zu einem stabilen, lagerfähigen Kupfer-II-hydroxid führt.

Zur Lösung dieser Aufgabe geht die Erfindung aus von einem Verfahren zur Herstellung von Kupfer-II-hydroxid durch Umsetzen von Kupferoxichlorid in wäßriger Suspension mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid in Gegenwart von Stabilisierungsmitteln, Abtrennen und Auswaschen des Produkts. Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren der genannten Art in der Weise ausgestaltet, daß als Stabilisierungsmittel anorganische Siliciumverbindungen in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, auf festes Kupfer-II-hydroxid bezogen, zugesetzt werden, die Hydroxylgruppen (SiOH, Silanolgruppen) im Molekül enthalten oder diese im wäßrigen Medium bilden.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz dieser Stoffe wird in einfacher Weise eine Stabilisierung des ausgefällten Kupferhydroxids bewirkt und eine auch nur teilweise Umwandlung des Kupferhydroxids in schwarzes Kupfer-II-oxid sowohl bei langer Lagerung als Suspension als auch bei Gewinnung des trockenen Präparats Kupfer-II-hydroxid vermieden.

Gemäß der Erfindung sind feinteilige feste oder in wäßrigem Medium gelöste bzw. kolloidal gelöste Kieselsäuren geeignete Stabilisierungsmittel. Soweit es sich um wasserunlösliche Zusatzstoffe handelt, werden diese der wäßrigen Suspension eines frisch hergestellten Kupferoxichlorids unmittelbar zugesetzt. Das heißt, die Stabilisierungsmittel werden in die im Reaktionsbehälter befindliche Kupferoxichlorid-Suspension vor der Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid eingebracht.

Im Falle der Zugabe wasserlöslicher oder kolloidal gelöster Stabilisierungsmittel ist es zweckmäßig, die Stoffe unmittelbar nach dem Wasch- und Filtrationsprozeß einer separat anzusetzenden Suspension des Kupfer-II-hydroxids hinzuzufügen.

Als wasserunlösliche anorganische Siliciumverbindungen, die Hydroxylgruppen im Molekül enthalten oder solche im wäßrigen Milieu bilden, eignen sich pyrogene Kieselsäuren, beispielsweise durch thermische Zersetzung von Siliciumtetrachlorid in der Knallgasflamme erzeugte Kieselsäuren. Derartige pyrogene Kieselsäuren haben im allgemeinen einen Teilchendurchmesser von 10 bis 20 m μ und verbessern auch gleichzeitig die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes, beispielsweise die Schwebefähigkeit oder Benetzbarkeit des Kupferhydroxids. In ähnlicher Weise kann auch feinteiliges Siliciumdioxid verwendet werden. Eine Korngröße von 10 bis 80 m μ eines entsprechend aufbereiteten Siliciumdioxids wird auch hier bevorzugt.

Die festen Kieselsäuren lagern in wäßrigem Milieu über Wasserstoffbrückenbildung leicht Wassermoleküle an, so daß es zur Ausbildung eines hohen Anteils von SiOH-Gruppen kommt. Zur Herstellung eines stabilisierten Kupferhydroxids eignen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ferner die wasserlöslichen bzw. die kolloidal gelösten Kieselsäuren, wie Orthokieselsäure, Metokieselsäure oder Polyokieselsäuren. Beispielsweise eignen sich Kieselsole oder Kieselgele, die aus Wasserglaslösungen durch Zusatz verdünnter Säuren hergestellt worden sind. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung kann aber auch Alkalisilikat in Lösung eingesetzt werden, beispielsweise eine Wasserglaslösung.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die anorganischen Siliciumverbindungen zweckmäßig in einer Menge von 1 bis 10 %, bezogen auf festes Kupfer-II-hydroxid, eingesetzt. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird für die Herstellung eines stabilisierten Kupfer-II-hydroxids das Stabilisierungsmittel in einer Menge von 2 bis 5 %, jeweils auf festes Kupfer-II-hydroxid bezogen, eingesetzt.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Auswahl der stabilisierend wirkenden Substanz so getroffen wird, daß gleichzeitig wichtige physikalische Eigenschaften des Endproduktes, z. B. Schwebefähigkeit, Benetzung, wie sie für die verschiedensten Anwendungen, speziell als Pflanzenschutzmittel, benötigt werden, verbessert werden. In dieser Hinsicht eignen sich insbesondere pyrogen hergestellte Kieselsäuren.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin darauf zu achten bzw. sicherzustellen, daß die Suspension des hergestellten stabilisierten Kupfer-II-hydroxids einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9 aufweist. Dies wird durch Waschprozesse oder Zugabe von Phosphorsäure in einfacher Weise erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist Vorteile auf.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallende Waschwasser enthält praktisch keine Stoffe, die zu einer Abwasserbelastung führen. Die Mutterlauge und ein Teil des anfallenden Waschwassers kann im Kreislauf erneut zur Suspendierung des Ausgangsproduktes Kupferoxichlorid verwendet werden. In diesem Fall muß aber die Laugenkonzentration von ursprünglich 2 bis 5 g/l auf 4 bis 10 g/l erhöht werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene stabilisierte Kupfer-II-hydroxid enthält 45 bis 61 Gew.-% Kupfer, besitzt eine Teilchengröße von 0,1 bis 5 µm und verändert sich in seiner physikalischen und chemischen Zusammensetzung selbst innerhalb mehrerer Jahre nicht.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Kupfer-II-hydroxid ist insbesondere zur Herstellung anderer Kupferverbindungen, für die Weiterverarbeitung zu Kupferfarben und zur Formulierung von Pflanzenschutzpräparaten geeignet.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

116 Liter einer frisch hergestellten Kupferoxichlorid-Suspension mit einem Feststoffgehalt von 860 g/l wurden mit 3 kg feindisperser pyrogener Kieselsäure in 600 Liter Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurden unter Einhaltung einer Reaktionstemperatur von max. 25 °C 36 kg Ätznatron, das zuvor in 150 Liter Wasser gelöst worden war, schnell zugemischt. Nach wenigen Minuten war die Reaktion abgeschlossen, was an der intensiven Blaufärbung des entstandenen Kupfer-II-hydroxids zu erkennen ist.

Anschließend erfolgte eine Auswaschung des erhaltenen Kupfer-II-hydroxids auf einem Drehfilter mit Wasser, wobei der pH-Wert auf 7,5 bis 9 gesenkt wurde.

Das erhaltene Produkt konnte als Suspension oder zu Pulver getrocknet weiterverarbeitet werden. Eine Kupfer-II-oxid-Bildung und damit eine Schwarzfärbung trat weder bei der Lagerung des flüssigen Produktes noch bei der Trocknung des Produktes auf.

Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, jedoch wurde anstelle von Wasser als Suspensionsmedium für das Ausgangsprodukt Kupferoxichlorid die mit Natronlauge angereicherte Mutterlauge und ein Teil des Waschwassers verwendet. Das in diesem Wasser vorhandene Natriumchlorid hatte nur insofern einen Einfluß, als die Laugenkonzentration gegenüber Beispiel 1 von 4 g/l auf 7 g/l erhöht werden mußte.