

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65087

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.VII.1965 (P 109 843)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1972

Kl. 40a, 15/08

MKP C22b 15/08

CZYTELNIA

UKD
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Estanislao Javier Chupungco, Joaquin Aspillera
Quintos, Wiliam Saiz Godinez

Właściciel patentu: Ansor Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób otrzymywania miedzi metalicznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania miedzi metalicznej przez chemiczną przemianę jonów miedzi.

Jest wiele znanych metod ekstrakcji miedzi z rud. Najpowszechniej stosowanym sposobem jest wytopianie rud siarczkowych aż do otrzymania surowej zanieczyszczonej miedzi metalicznej, którą następnie poddaje się rafinacji elektrolitycznej w celu otrzymania czystej miedzi. Ten sposób prowadzenia procesu limitują: wielkogabarytowa aparatura niezbędna do przeprowadzenia etapu wytopiania, wysokie nakłady inwestycyjne, oraz podrażające koszty procesu wielkie ilości energii elektrycznej niezbędne w etapie rafinacji elektrolitycznej.

Znany jest także szereg sposobów mokrej ekstrakcji miedzi z jej rud. W celu ekstrakcji miedzi z rud można np. traktować rudy miedzi takimi ługownikami, jak kwas siarkowy, siarczan żelazowy itp. Otrzymany siarczan miedziowy poddaje się następnie obróbce elektrolitycznej w celu wydzielania miedzi. Ponadto metale odpadowe zawierające miedź można zadawać kwasem azotowym aż do rozpuszczenia miedzi i otrzymania w ten sposób roztworu azotanu miedziowego, który następnie można poddawać dalszej obróbce w celu otrzymania metalicznej miedzi. Jednakże te sposoby wytwarzania metalicznej miedzi, przez elektrolityczną przemianę jonów miedzi, są kosztowne ze względu na znaczne zużycie energii elektrycznej.

2

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie metalicznej miedzi przez przemianę jonów na drodze chemicznej, przy czym nie są potrzebne wysokie nakłady inwestycyjne ani nie muszą być ponoszone wysokie koszty produkcyjne. Sposób według wynalazku wytwarzania miedzi metalicznej z azotanu miedziowego polega na przemianie azotanu miedziowego w miedź metaliczną poprzez wytworzenie amonoazotanu i amonosiarczanu jako produktów przejściowych.

Korzystna postać wykonania sposobu według wynalazku polega na tym, że sporządza się roztwór azotanu miedziowego, traktuje się ten roztwór amoniakiem aż do otrzymania kompleksu amonoazotanu miedziowego $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, kompleks ten traktuje się dwutlenkiem siarki a wytrąconą stałą substancję krystaliczną zadaje się kwasem siarkowym w celu otrzymania miedzi metalicznej.

Odmiana wykonania sposobu według wynalazku polega na tym, że w celu otrzymania miedzi metalicznej i tlenku miedziowego ze stałej substancji krystalicznej, zamiast kwasu siarkowego stosuje się powietrze lub tlen.

Wynalazek jest przykładowo wyjaśniony na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres strumieniowy etapów procesu korzystnej postaci wykonania wynalazku a fig. 2 przedstawia graficzny wykres zależności między efektywnością strącania miedzi z roztworu a wartością pH roztworu podczas dodawania do niego dwutlenku siarki.

W korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku, przedstawionej na fig. 1, jako substrat stosuje się wodny roztwór azotanu miedziowego. Roztwór taki można otrzymać różnymi metodami, np. przez ługowanie rud miedzi, przez prażenie rud siarczkowych miedzi a następnie przez zimne lub gorące ługowanie kwasem azotowym.

Stężenie azotanu miedziowego w roztworze wyjściowym nie jest istotne. Stężenie to może przybierać zarówno wysokie wartości, np. graniczna rozpuszczalność azotanu miedziowego w wodzie lub w wodzie amoniakalnej, jak i bardzo niskie wartości, poniżej 1%. Zaletą sposobu według wynalazku jest też to, że może być on stosowany zarówno do wytwarzania wielkich ilości miedzi ze stężonych roztworów azotanu miedziowego, jak i do usuwania małych ilości lub nawet śladów miedzi z roztworów wodnych, w których miedź stanowi zanieczyszczenie.

W pierwszym etapie procesu dodaje się amoniak w celu otrzymania kompleksu amonoazotanu miedziowego. Kompleks ten zawiera, jak wiadomo, 4 mole amoniaku na 1 mol miedzi, tak że ilość amoniaku stanowi stechiometryczną czterokrotność ilości miedzi w roztworze wodnym.

Korzystne jest dodawanie amoniaku z niewielkim nadmiarem w granicach 1%, aby zapewnić związanie wszystkich jonów miedziowych w kompleksy amonowe. Dla celów praktycznych stosuje się nadmiar amoniaku w granicach 1 — 10%. Zbyt duży nadmiar amoniaku nie jest pożądany, gdyż w następnym etapie procesu prowadzi do niepożądanych reakcji ubocznych. Natomiast z punktu widzenia tylko strącania miedzi z roztworu, nadmiar amoniaku nie wpływa niekorzystnie na sposób według wynalazku, podczas gdy niedomiar amoniaku wywołuje straty miedzi. Zgodnie z tym, proces prowadzi się utrzymując nadmiar amoniaku, ponieważ ważne jest całkowite strącenie miedzi. Skutkiem natomiast niedomiaru amoniaku w całości sposobu jest to, że w następnych etapach procesu nie strącona miedź jest usuwana w strumieniu produktów ubocznych.

Dokładne ilości amoniaku w roztworze można oznaczyć, oczywiście przez miareczkowanie roztworu. Zbyt duży nadmiar amoniaku można zmniejszyć w ten sposób, że przez roztwór przepuszcza się powietrze albo nadmiar ten koryguje się przez dodanie azotanu miedziowego.

Etap dodawania amoniaku można przeprowadzić łatwo, bez potrzeby stosowania zbiornika ciśnieniowego. Reakcja prowadząca do otrzymania kompleksu jest reakcją egzotermiczną i w temperaturze otoczenia zachodzi tak szybko, że ogrzewanie roztworu nie jest konieczne. Amoniak może być dodawany w postaci gazu lub roztworu wodnego.

Jak przedstawiono na fig. 1, roztwór azotanu miedziowego poddaje się reakcji z amoniakiem aż do otrzymania kompleksu amonoazotanu miedziowego. W tym momencie sposobu celowe jest przeprowadzenie filtrowania lub dekantacji, aby usunąć każdą taką substancję, która może wytrącić się po dodaniu amoniaku.

W następnym etapie sposobu kompleks amonoazotanu miedziowego zadaje się dwutlenkiem siar-

ki, dzięki czemu tworzy się osad. Wytrącona substancja jest krystaliczna i praktycznie zawiera całą miedź, która początkowo stanowiła kompleks miedziowy, przy czym wytrącone kryształy mają strukturę heksagonalną. Substancja krystaliczna zawiera równomolowe ilości miedzi, azotu i siarki. Cała siarka zawarta jest w postaci siarczynu a azot w postaci amoniakalnej. Produkt ten odpowiada empirycznemu wzorowi CuNH_4SO_3 .

Ciecz pozostała po oddzieleniu osadu zawiera azotan i siarczan amonowy. Sole te można ekstrahować z cieczy dowolnymi metodami i wykazują one dostateczną czystość dla zastosowania ich jako nawozów a też można je stosować jako produkt przejściowy, gdy nie jest wymagana absolutna ich czystość. Stosunek molowy azotanu amonowego do siarczynu amonowego zawiera się w granicach 4.

Stąd też zrozumiałe jest to, że w poprzedzającym etapie procesu dodanie amoniaku w znacznym nadmiarze prowadziłoby do powstawania siarczynu amonowego. Skoro tendencja ta mogłaby pogorszyć czystość soli: azotanu i siarczynu amonowego uzyskiwalnych z cieczy, to stosowanie zbyt dużego nadmiaru amoniaku jest wyraźnie niepożądane.

Dwutlenek siarki powinien być dodawany w dostatecznej ilości, aby kompleks miedziowy przereagował całkowicie. Nadmiar dwutlenku siarki jest jednak niedopuszczalny, ponieważ stała substancja krystaliczna w kwaśnych roztworach wykazuje skłonność do rozpuszczania się. Reasumując zatem, dodanie dwutlenku siarki w ilości mniejszej niż teoretyczna prowadzi do strat miedzi, gdyż część kompleksu miedziowego pozostaje nie przekształcona, a dodanie dwutlenku siarki w ilości większej również prowadzi do strat miedzi, gdyż część osadu krystalicznego rozpuści się. Zależność tę przedstawia graficznie wykres na fig. 2.

Wykres graficzny na fig. 2 przedstawia zależność efektywności strącania miedzi od wartości pH roztworu w etapie procesu podczas dodawania dwutlenku siarki. Wytwarzanie miedzi bazuje na strącaniu miedzi z roztworu i usuwaniu z niego wytrąconej stałej substancji krystalicznej. Wraz z dodawaniem dwutlenku siarki maleje wartość pH roztworu. Wychodząc na wykresie graficznym od wartości $\text{pH} = 6,5$, otrzymuje się straty miedzi wynoszące 5%. Dodawanie dwutlenku siarki powoduje, że wartość pH oraz straty miedzi maleją a optymalną wartość pH osiąga się w granicach $\text{pH} = 4,4$. W punkcie tym kompleks miedziowy prawie całkowicie zostaje przekształcony w nierozpuszczalną substancję krystaliczną. Dalsze dodawanie dwutlenku siarki powoduje, że wartość pH maleje, przy czym to obniżanie wartości pH, jak przedstawia fig. 2, prowadzi do zwiększenia strat miedzi.

Optymalna wartość pH zależy od ilości nadmiaru amoniaku znajdującego się w roztworze przed dodaniem dwutlenku siarki. Wraz z podwyższeniem nadmiaru amoniaku następuje spadek optymalnej wartości pH. Zmiany te są jednak minimalne, tak że wykres graficzny na fig. 2, który przedstawia omawiane zależności dla 4,5% nadmiaru amoniaku, można uznać za reprezentatywny. Stwierdzono, że określenie optymalnego dodatku

dwutlenku siarki dla każdego nadmiaru amoniaku jest możliwe na drodze wizualnej obserwacji.

Przed dodaniem dwutlenku siarki roztwór jest zabarwiony ciemnoniebiesko dzięki obecności kompleksu miedziowego. Wprowadzanie dwutlenku siarki do roztworu wywołuje zmianę zabarwienia z ciemnoniebieskiego na niebiesko-zielone, jasnoniebiesko-zielone a wreszcie na bezbarwne. Obecne w roztworze zanieczyszczenia mogą wpływać na kolejność szeregu tych zmian zabarwienia. Dalsze dodawanie dwutlenku siarki prowadzi do zabarwienia się na zielono poprzednio bezbarwnego roztworu. Zanikanie zabarwienia roztworu okazało się bardzo dokładną oznaką obecności wystarczających ilości dwutlenku siarki. Punkt optymalny, np. wartość $\text{pH} = 4,4$ na fig. 2 oznacza innymi słowy bezbarwność roztworu.

Aby straty miedzi obniżyć do minimum, wprowadza się do roztworu dwutlenek siarki dotąd, aż roztwór odbarwi się. Wartość pH dla punktu końcowego oznaczającego bezbarwność roztworu zawiera się w granicach 3,5 — 5,5 i jest zależna od nadmiaru amoniaku. Końcowy punkt oznaczający bezbarwność roztworu jest najwyraźniejszy w tych roztworach, które początkowo zawierały co najmniej 1% nadmiar amoniaku, natomiast punkt ten jest trudniejszy do określenia dla roztworów zawierających początkowo poniżej 1% nadmiar amoniaku. Jeżeli początkowo istniał niedomiar amoniaku, to nie osiąga się końcowego punktu bezbarwności, roztwór przy optymalnej wartości pH wykazuje wtedy zielone zabarwienie a osiągalne minimum strat miedzi jest wyższe niż dla przypadku, w którym początkowo występował nadmiar amoniaku.

Oczywiście ten etap procesu jest egzotermiczny, tak jak etap dodawania amoniaku i może być przeprowadzony w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w temperaturze otoczenia.

W tym momencie procesu stałą substancję krystaliczną uzyskuje się przez dekantację cieczy z nadzwiesiny. Stosowana może być także każda inna metoda prowadząca do wzbogacenia substancji stałej. Pozostała ciecz zawiera azotan i siarczan amonowy, które odzyskuje się jako cenne produkty uboczne.

Nierozpuszczalną substancję krystaliczną można wytwarzać przez dodanie do azotanu miedziowego dwutlenku siarki a następnie amoniaku albo przez równoczesne odpowiednio sterowane dodawanie do azotanu miedziowego tych obu substancji.

W ostatnim etapie procesu krystaliczny osad zadaje się kwasem siarkowym, przy czym powstają cząstki metalicznej miedzi o wysokiej czystości. W wyniku tej reakcji powstaje ponadto siarczan miedziowy, siarczan amonowy i dwutlenek siarki. Z analizy chemicznej cząstek miedzi wynika, jak przedstawiono w podanych niżej przykładach, że osiągnięta jest czystość powyżej 99%.

Kwas siarkowy dodawany w ostatnio wymienionym etapie procesu stosuje się korzystnie w postaci stężonego kwasu, gdyż dzięki temu w późniejszych etapach procesu unika się konieczności usuwania dodatkowo wprowadzonej wody. Stężenie kwasu siarkowego, stosowanego w danym przypadku, nie

jest istotne, i tak można stosować np. kwas siarkowy o stężeniu w granicach 1% wagowego. Również powyżej tej wartości stężenie kwasu siarkowego stosowanego w sposób nie jest ograniczone.

Jeżeli stosuje się kwas o bardzo dużym stężeniu, to należy dodać do roztworu dostateczną ilość wody, aby zabezpieczyć się przed ewentualnym wykrystalizowaniem soli siarczanowych tworzących się podczas reakcji.

Jak wspomniano poprzednio, podczas ostatniego etapu procesu tworzy się dwutlenek siarki. Wywiązywanie się dwutlenku siarki jest dogodną podstawą do określenia momentu czasu, w którym reakcja kończy się. Zgodnie z tym dodawanie kwasu siarkowego przerywa się w chwili, gdy z mieszaniny przestaje wydzielać się dwutlenek siarki.

Dodawanie kwasu siarkowego może być przeprowadzone w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w temperaturze otoczenia reakcja przebiega silnie egzotermicznie.

Cząstki miedzi otrzymuje się przez odsączenie lub przez dekantację cieczy. Przemywa się je następnie wodą w celu usunięcia wszelkich śladów siarczanów. Pozostała ciecz zawiera siarczan miedziowy i siarczan amonowy.

Opisaną wyżej metodę prowadzenia procesu można zmodyfikować, stosując do otrzymania cząstek miedzi tlen zamiast kwasu siarkowego. Wprowadzanie tlenu może następować w ten sposób, że przez zawieszinę nierozpuszczalnej stałej substancji krystalicznej przepuszcza się powietrze, tlen lub inne gazy wzbogacone tlenem. Do zawiesziny można też dodać więcej cieczy w postaci wody w celu ułatwienia przepuszczania gazu przez roztwór.

Stwierdzono, że ogrzewanie reagentów podczas dodawania tlenu przyspiesza reakcję do prędkości pożądanej w praktyce. W tej odmianie sposobu prowadzenia procesu, produkt stanowią cząstki miedzi, cząstki tlenu miedziowego, siarczan amonowy i dwutlenek siarki. Miedź występuje tu niemal równomiernie w postaci metalicznej i tlenkowej.

Mieszaninę tę zadaje się kwasem siarkowym. Kwas siarkowy nie atakuje miedzi metalicznej lecz reaguje z tlenkiem miedziowym aż do utworzenia rozpuszczającego się w roztworze siarczanu miedziowego, a więc w fazie stałej pozostaje miedź metaliczna. Korzyść z tej zmodyfikowanej metody prowadzenia procesu polega na tym, że w całości sposobu zmniejsza się do połowy zużycie kwasu siarkowego.

Jako alternatywa traktowania kwasem mieszaniny miedzi metalicznej i tlenku miedziowego w celu redukcji tlenku miedziowego do postaci metalicznej nasuwa się możliwość zastosowania pieca redukcyjnego z atmosferą wodoru. Taka metoda obróbki usuwa z ośrodka reakcyjnego także siarkę i wiele innych śladowych zanieczyszczeń anionowych.

Zamiast przepuszczania powietrza lub tlenu przez zawieszinę stałej substancji krystalicznej można też substancję stałą w postaci suchej ogrzewać w obecności powietrza lub tlenu, utrzymując podwyższoną temperaturę. W tym przypadku, tak jak wyżej, tworzą się miedź i tlenek miedziowy, przy czym

jednak z powodu nieobecności wody uwalnia się amoniak i dwutlenek siarki, a tym samym nie otrzymuje się siarczanu amonu i udział tego cennego produktu ubocznego na jednostkę ciężaru miedzi metalicznej odpowiednio się zmniejsza.

Stałą substancję krystaliczną otrzymaną w podany poprzednio sposób, poprzez traktowanie amoniakiem a następnie dwutlenkiem siarki, można ogrzewać w obecności tlenu aż do otrzymania miedzi. Wtedy jednak miedź jest zmieszana z siarczkiem miedziowym — produktem reakcji ubocznej oraz z tlenkiem miedziowym, dlatego też należy mieszaninę miedzi, siarczku miedziowego i tlenku miedziowego poddać działaniu redukującej atmosfery w podwyższonej temperaturze, aby całą tę mieszaninę przekształcić w czystą miedź. Zanim przeprowadzi się tę redukcję, można oczywiście w celu rozpuszczenia tlenku miedziowego zadawać mieszaninę kwasem siarkowym.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. W skali laboratoryjnej otrzymano mokrą sól — amonoazotan miedziowy, którego analiza wykazuje zawartość 22,0% miedzi, 19,78% azotu amoniakalnego i 9,60% azotu azotanowego, co na podstawie wzoru $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ wskazuje na obecność 3% nadmiaru amoniaku w tej soli.

50 g tej mokrej soli rozpuszczono w wodzie. Przez otrzymany roztwór przepuszczano gazowy dwutlenek siarki aż do osiągnięcia wartości $\text{pH} \approx 3,5$.

Podczas przepuszczania dwutlenku siarki tworzy się osad. Roztwór pozostawiono w spoczynku aż osad osiadzie na dnie zbiornika i znad powstałego osadu zlano klarowny roztwór. Osad odsączono a przesącz złączono z poprzednio odlanym klarownym roztworem. Łącznie otrzymano 279 g przezroczystego roztworu, którego analiza wykazuje zawartość 0,130% miedzi, 2,61% azotu amoniakalnego, 1,11% siarki siarczanowej i 0,074% siarki siarczynowej. Analiza chemiczna otrzymanego mokrego płacka filtracyjnego o ciężarze 30,5 g wykazuje zawartość 34,7% miedzi, 8,83% azotu i 16,9% siarki.

Część mokrego płacka filtracyjnego przełożono do zlewki i zadano rozcieńczonym kwasem siarkowym, powodującym rozkład stałej substancji krystalicznej zawartej w płacku filtracyjnym. Rozkładowi towarzyszy wywiązywanie się gazowego dwutlenku siarki i wytrącanie się cząstek metalicznej miedzi. Kwas dodawano w dostatecznej ilości aż do ustania wywiązywania się dwutlenku siarki, następnie zlano ciecz a cząstki miedzi przemywano aż do chwili, gdy w popłuczynach wodnych próba chlorkiem barowym nie wykazywała siarczanów. Cząstki poddano analizie elektrolitycznej w celu oznaczenia całkowitej zawartości miedzi. W wyniku dwóch równoległych prób stwierdzono, że zawartość miedzi w cząstkach wynosi 99,2% oraz 99,3%.

Odlaną ciecz złączono z popłuczynami i również zbadano całkowitą zawartość miedzi. Wyniki świadczą, że 41,5% miedzi zawartej początkowo w szarży amonoazotanu miedziowego przekształcono w cząstki metalicznej miedzi.

Przykład II. Przez gorące ługowanie kwasem azotowym czystej miedzi metalicznej otrzymano roztwór azotanu miedziowego, który traktowano wodą amoniakalną a później zbadano zawartość miedzi, azotu amoniakalnego i azotu azotanowego. W 200 ml tej zadanej amoniakiem cieczy znaleziono 8,49 g Cu, 9,64 g NH_3 i 14,45 g NO_3 , co oznacza, że na 1 mól miedzi przypada 4,24 mola amoniaku, a tym samym amoniak zawarty w cieczy stanowi 60% nadmiaru. Następnie przez roztwór przepuszczano gazowy dwutlenek siarki w mieszaninie z powietrzem aż do osiągnięcia wartości $\text{pH} \approx 3,5$. W tym punkcie roztwór odbarwił się.

Podczas przepuszczania dwutlenku siarki tworzy się osad. Roztwór pozostawiono w spoczynku, później odlano klarowny roztwór, pozostały osad odsączono a przesącz złączono z poprzednio odlanym klarownym roztworem.

Łącznie otrzymano 247,0 g klarownego roztworu zawierającego 0,0349% wagowych miedzi. Skoro ogólna ilość miedzi w szarży amonoazotanu miedziowego wynosi 8,49 g Cu a ilość miedzi pozostałej w roztworze wynosi 0,0862 g Cu, to stopień efektywności strącania miedzi z roztworu wynosi 98,99%. Otrzymany mokry płacek filtracyjny (o ciężarze 26,0 g) przełożono do zlewki i następnie dodano nieco wody w celu otrzymania zawiesiny.

Zawiesinę zadano rozcieńczonym kwasem siarkowym, co spowodowało rozkład stałej substancji i wywiązywanie się gazowego dwutlenku siarki. Wstrząsając zawiesinę dodawano kwas siarkowy aż do ustania wywiązywania się gazu. Przy końcu tej reakcji wytrącają się cząstki metalicznej miedzi. Następnie ciecz odlano, cząstki miedzi wielokrotnie przemywano wodą aż do chwili, gdy w popłuczynach próba chlorkiem barowym nie wykazywała siarczanów, a później całe popłuczyny wodne złączono z poprzednio odlaną cieczą.

Cząstki metalicznej miedzi i ciecz poddano standardowemu oznaczaniu zawartości miedzi. Wyniki świadczą, że 47,2% miedzi zawartej początkowo w szarży amonoazotanu miedziowego przekształcono w cząstki metalicznej miedzi.

Przykład III. Postępowano tak jak w przykładzie II, wyłącznie z filtracją substancji stałej, wytrącającej się podczas dodawania dwutlenku siarki. Z płacka filtracyjnego za pomocą wody wymyto rozpuszczalne siarczany.

Z 30 g płacka filtracyjnego rozcieńczonego wodą otrzymano zawiesinę i ogrzewając przepuszczano przez nią tlen. Podczas przepuszczania tlenu powstaje gazowy dwutlenek siarki, który odprowadzono przez znaną ilość ługu sodowego. Zabarwienie zawiesiny z początkowo jasnożółtego przechodzi w czerwono-brązowe.

Przepuszczanie tlenu utrzymywano aż do ustania wywiązywania się dwutlenku siarki. Okazuje się wtedy, że ta początkowo krystaliczna sól ulega rozkładowi pod działaniem tlenu i ogrzewania. Cząstki substancji stałej w czerwono-brązowym osadzie zawierają metaliczną miedź i tlenek miedziowy.

Klarowną ciecz zlano, cząstki substancji stałej przemyto wodą a popłuczyny złączono z poprzednio odlaną cieczą. Przez miareczkowanie ługu sodowego jodem oznaczono ilość wywiązanego dwutlenku

siarki równą 6,70 g. Mieszanina cieczy i popłuczyn zawiera 0,110 g miedzi, 2,08 g azotu i 2,27 g ogólnej siarki, przy czym siarka siarczynowa stanowi ilości śladowe.

Cząstki substancji stałej zadano następnie rozcieńczonym kwasem siarkowym w potrzebnym nadmiarze w celu rozpuszczenia tlenku miedziowego. Cząstki miedzi metalicznej pozostają nieatautowane. Faza ciekała z powodu tej reakcji zabarwia się na niebiesko.

Zabarwioną na niebiesko ciecz i cząstki metalicznej miedzi następnie rozdzielono przez dekantację. Cząstki metalicznej miedzi przemywano wodą a popłuczyny złączono z odlaną niebiesko zabarwioną cieczą.

Standartowe badania laboratoryjne wykazują, że otrzymano 4,75 g miedzi w postaci metalu i 5,03 g miedzi w roztworze w postaci niebiesko zabarwionej cieczy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że sporządza się roztwór azotanu miedziowego, przy czym co najmniej część azotanu miedziowego zawartego w roztworze przekształca się w $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, następnie tak otrzymany $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ traktuje się dwutlenkiem siarki w celu wytworzenia stałej substancji krystalicznej i tę stałą substancję krystaliczną zadaje się kwasem siarkowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że amoniak stosuje się w nadmiarze w stosunku do stechiometrycznych ilości amoniaku niezbędnych do otrzymania $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nadmiar amoniaku utrzymuje się w granicach od około 1 — 10%.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że roztwór traktuje się dwutlenkiem siarki aż do odbarwienia roztworu.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że roztwór traktuje się dwutlenkiem siarki aż do osiągnięcia w roztworze wartości pH w granicach 3,5 — 5,5.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu wytworzenia stałej substancji krystalicznej, azotan miedziowy traktuje się jednocześnie amoniakiem i dwutlenkiem siarki.

7. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że sporządza się, zawierający co najmniej 10% wagowy azotanu miedziowego, wodny roztwór azotanu miedziowego, roztwór ten traktuje się amoniakiem w celu wytworzenia $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, utrzymując przy tym nadmiar amoniaku, w granicach od około 1 — 10% w stosunku do stechiometrycznych ilości amoniaku niezbędnych do otrzymania $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, następnie roztwór traktuje się dostateczną ilością dwutlenku siarki aż do odbarwienia, a powstałą po traktowaniu dwutlenkiem siarki stałą substancję krystaliczną zadaje się kwasem siarkowym.

8. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że sporządza się wodny roztwór azotanu miedziowego, co najmniej część azotanu miedziowego zawartego w roztworze przekształca się w $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, tak otrzymany $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ traktuje się dwutlenkiem siarki w celu wytworzenia stałej substancji krystalicznej i stosując ogrzewanie, stałą substancję krystaliczną traktuje się tlenem.

9. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że sporządza się wodny roztwór azotanu miedziowego, traktując roztwór amoniakiem oraz utrzymując przy tym nadmiar amoniaku, w stosunku do stechiometrycznych ilości amoniaku niezbędnych do otrzymania $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, wytwarza się $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, następnie roztwór zawierający $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ traktuje się dwutlenkiem siarki w celu wytworzenia stałej substancji krystalicznej, stosując ogrzewanie stałą substancję krystaliczną traktuje się tlenem i w ten sposób wytwarza się miedź metaliczną oraz tlenek miedziowy, a zadając kwasem miedź metaliczną i tlenek miedziowy rozpuszcza się tlenek miedziowy.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że nadmiar amoniaku utrzymuje się w granicach od około 1 — 10%.

11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że roztwór traktuje się dwutlenkiem siarki aż do odbarwienia roztworu.

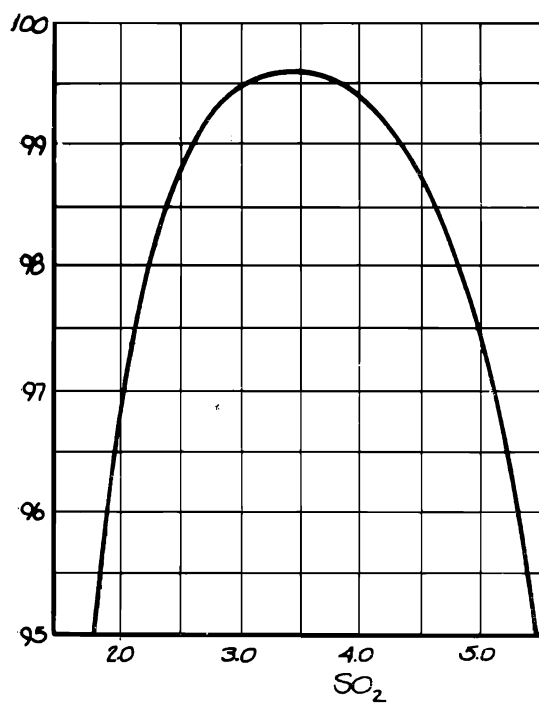
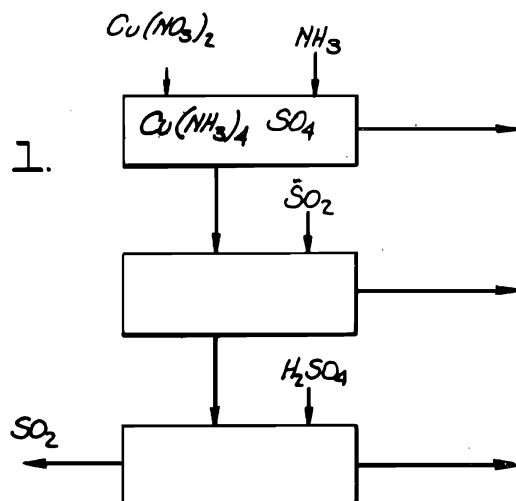
12. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że roztwór traktuje się dwutlenkiem siarki aż do osiągnięcia w roztworze wartości pH w granicach 3,5 — 5,5.

13. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że sporządza się wodny roztwór azotanu miedziowego, zawierający co najmniej 10% wagowy azotanu miedziowego, roztwór traktuje się amoniakiem w celu wytworzenia $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, utrzymując przy tym nadmiar amoniaku, w granicach od około 1 — 10% w stosunku do stechiometrycznych ilości amoniaku niezbędnych do otrzymania $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, następnie roztwór traktuje się dostateczną ilością dwutlenku siarki aż do odbarwienia, wytrąconą po traktowaniu dwutlenkiem siarki stałą substancję krystaliczną traktuje się tlenem stosując ogrzewanie a przy tym powstałe miedź metaliczną i tlenek miedziowy zadaje się kwasem.

14. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że substancję stałą o empirycznym wzorze $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{SO}_3$ zadaje się kwasem siarkowym.

15. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że substancję stałą o empirycznym wzorze $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{SO}_3$ traktuje się tlenem stosując ogrzewanie a wytrąconą przy tym miedź metaliczną i tlenek miedziowy zadaje się kwasem aż do rozpuszczenia tego tlenku.

16. Sposób otrzymywania miedzi metalicznej, **znamienny tym**, że substancję stałą o empirycznym wzorze $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{SO}_3$ rozkłada się przez ogrzewanie w obecności tlenu w podwyższonej temperaturze a mieszaninę zawierającą wytrąconą miedź, tlenek miedziowy i siarczek miedziowy poddaje się w podwyższonej temperaturze działaniu atmosfery redukującej.



Typo Łódź, zam. 91/72 — 220 egz.

Cena zł 10,—