

ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНОЙ МЕДЯНКИ ИЗ СРЕДНЕЙ
УКСУСНО-МЕДНОЙ СОЛИ.

З. А. Иофа, С. М. Кобрин и Л. Л. Клячко.

(Из лаборатории физической химии 1 МГУ.)

Введение.

Всем, соприкасающимся с этим делом, известны недостатки экономические, и в особенности заводско-гигиенические, существующих в настоящее время как в СССР, так и в других странах весьма примитивных способов получения основной медянки.

Трестом «Лакокраска» было предложено проф. Е. И. Шпитальскому в лаборатории физической химии 1 МГУ изыскать рациональный способ получения основной медянки.

Хотя основные уксуснокислые соли меди и были описаны давно¹⁾, но физико-химические условия существования этих солей до сих пор не были выяснены. Вследствие этого нами была²⁾ предпринята работа по изучению равновесного существования основных уксуснокислых солей меди одна с другой и с раствором уксусно-медной соли, пользуясь для этого методом правила фаз.

Эта работа нам позволила: 1) индивидуализировать и изучить свойства тех основных уксуснокислых солей меди, которые всегда могут получаться одновременно с медянкой; 2) установить состав и границы состава равновесного раствора, под которым может находиться та или другая основная соль (твердая фаза); 3) найти условия переведения одной основной соли в другую, пользуясь соответствующим изменением состава равновесного раствора.

Таким образом, нами были изучены следующие соли (называемые ниже твердыми фазами и по порядку увеличения их основности):

¹⁾ Proust. Ann de Chimie 32, 37 (1800); Phillips. Journ. d. Ch. u. Phys. 6, 356 (1822); Berzelius. Ann d. Phys. u. Ch. [Pogg] 2, 242 (1924).

²⁾ Под руководством проф. Е. И. Шпитальского.

1 фаза — средняя соль	формула	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2 » основн. несимметр. соль	»	$2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3 » нормальная медянка	»	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
4 » основная соль		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$

3-я фаза медянка, имеющая состав $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, голубого цвета, при рассматривании под микроскопом представляет собою длинные волосоподобные кристаллы и легко может быть отличена от других основных солей, — напр. от 2-й фазы синего цвета под микроскопом имеющей вид удлинённых сравнительно больших призматических кристаллов, а также от 4-й фазы — зеленого цвета, кристаллизующейся в виде тяжелых мелких табличек.

Интересно отметить, что интервал состава равновесного раствора (в смысле изменения его основности), под которым может находиться 3-я фаза, с увеличением температуры уменьшается, и при 45° его едва уже можно проследить. Отсюда вытекает, что в водных равновесных растворах легко получить медянку при комнатных температурах и труднее при повышенных.

После выяснения физико-химических условий существования основных уксуснокислых солей меди и состава равновесного раствора, определяющего ту или другую основную соль, находящуюся с ним в равновесии, исследование способов получения основной медянки из средней соли велось по направлениям:

1) Откачивание части уксусной кислоты из раствора, находящегося над большим количеством средней твердой соли до тех пор, пока состав раствора не превратится в тот равновесный, который определяет существование с ним основной медянки.

2) Отгонка части уксусной кислоты из сухой средней соли под уменьшенным давлением при пропускании воздуха, насыщенного водяными парами, а также без пропускания воздуха.

3) Гидролитическое разложение средней соли водой при разных температурах.

4) Нейтрализация части уксусной кислоты в растворе средней соли помощью какой-либо щелочи.

Лабораторные опыты, произведенные по трем первым направлениям, с полной очевидностью нам показали, что этими путями вполне удастся получить основную медянку хорошего качества и аналитического состава, соответствующего ее формуле. Дальнейшая же проработка этих первых трех методов, с целью выяснения условий для применения их в производстве, временно оставлена.

Последний 4-й метод разработан в деталях и служит предметом настоящего сообщения.

СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕДЯНКИ ИЗ РАСТВОРОВ
СРЕДНЕЙ УКСУСНО-МЕДНОЙ СОЛИ.

Высаживание медянки.

Исходным материалом для получения медянки по этому способу служит насыщенный раствор средней уксусно-медной соли, получаемый растворением окиси меди¹⁾ (или окисленных медных руд)²⁾ в уксусной кислоте.

Прибавлением к этому раствору едкой извести (или едкого барита) в необходимом по расчету количестве высаживается основная медянка. Вся операция высаживания медянки из раствора производится при комнатной температуре (10—25°) в простом сосуде, снабженном лишь мешалкой с лопастями, доходящими почти до краев сосуда. Едкая известь вводится в раствор сразу или по частям, в сухом виде или в виде известкового молока.

Приблизительно после 30 мин. перемешивания гидрат окиси кальция растворяется и одновременно с этим раствор начинает мутнеть и зеленеть. Через 1 час в сосуде появляется осадок зеленовато-синего цвета, который, постепенно кристаллизуясь, переходит в медянку. Через 1,5—2 часа вся масса уже сплошь закристаллизована и имеет вид жидкой кашицы голубого цвета. Выпавшая медянка отфильтровывается и отжимается от раствора и, если нужно, затем высушивается.

Регенерация раствора.

Фильтрат наряду с остатком средней соли теперь содержит уксуснокислый кальций.

Прибавляя к последнему раствор медного купороса в количестве эквивалентном к введенной в раствор едкой извести, осаждают кальций в виде кристаллического гипса. Гипс начинает выпадать через 1 час, главная масса его выпадает через 3—4 часа, практически полно он выпадает через 12 часов.

Вследствие значительного удельного веса (2,32) и кристаллического строения выпадающего гипса, раствор может быть легко слит с осадка без специального фильтрования. Раствор, слитый с осевшего гипса, насыщается средней уксусно-медной солью и становится вновь годным для высаживания из него новой медянки.

¹⁾ О получении средней уксусно-медной соли и ее насыщенного раствора из электролитической окиси меди см. статью Иофа и Клячко стр. 361.

²⁾ В настоящее время авторами разрабатываются условия получения основной медянки из окисленных медных руд и из их обогащенных концентратов.

Схема процесса. Весь процесс непрерывного способа получения медянки может быть представлен в следующем виде:

Операции	Название продуктов ¹⁾	Cu ⁺⁺	CH ₃ COO [']	Ca ⁺⁺	OH [']	SO ₄ ^{''}
Высаживание медянки	1. Рабочий раствор	1	1	—	—	—
	2. Добавляется едкая известь	—	—	0,25	0,25	—
	3. Выпадает основная медянка	0,5	0,25	—	0,15	—
	4. Фильтрат	0,5	0,75	0,25	—	—
Регенерация рабочего раствора	5. Добавлен. медн. купороса	0,25	—	—	—	0,25
	6. Выпадает кристалл. гипс	—	—	0,25	—	0,25
	7. Раствор	0,75	0,75	—	—	—
Насыщение средней солью	8. Добавл. средняя укс.-медн. соль	0,25	0,25	—	—	—
	9. Рабочий раствор	1	1	—	—	—

Приготовление раствора медного купороса.

Медный купорос готовится действием серной кислоты на окись меди (или окисленной медной руды). Для этого в реакционный сосуд помещается окись меди с некоторым количеством воды (или раствора медного купороса). Затем понемногу приливается крепкая серная кислота, при этом вследствие теплоты разведения серной кислоты и теплоты нейтрализации происходит сильное разогревание реакционной смеси. В некоторый момент времени, когда будет добавлено достаточное количество серной кислоты, реакционная смесь из темнубурой быстро переходит в синевато-зеленую, более или менее густую кашичу. Это стадия образования основной сернокислой соли. Дальнейшее осторожное добавление серной кислоты переводит основную соль в среднюю. Момент перехода основной соли в среднюю весьма четко отмечается исчезновением синевато-зеленого осадка и образованием синего прозрачного раствора.

После охлаждения избыточное количество медного купороса выкристаллизовывается и после декантации от случайных загрязнений насыщенный раствор медного купороса готов. Он содержит при $t = 15-25^\circ$ от 16,2 до 17,4 г CuSO₄ (безводн.) в 100 г воды.

Влияние ионов Ca⁺⁺ и ионов SO₄^{''}.

Необходимо отметить, что в рабочем растворе уже после первой регенерации неизбежно будет находиться гипс в количестве соответствующем его растворимости (около 0,2%).

¹⁾ Цифры в таблице показывают эквиваленты.

При исследовании вопроса о влиянии ионов кальция и отдельно ионов SO_4^{2-} было выяснено, что даже весьма значительное специально прибавленное или оставленное при регенерации количество ионов кальция в рабочем растворе в виде уксуснокислого кальция не оказывает влияния на образование медянки. Наоборот, ионы SO_4^{2-} , прибавленные в сколько-либо значительном избытке к рабочему раствору в виде медного купороса, уже заметно оказывают ухудшающее влияние сначала на скорость кристаллизации, а затем на чистоту и характер кристаллов медянки. В виду этого необходимо: гарантировать минимальное содержание ионов SO_4^{2-} в рабочем растворе, что легко осуществить, если в рабочем растворе постоянно держать некоторое количество уксуснокислого кальция (напр. 10—20% от экв. меди). Тогда ионов SO_4^{2-} в рабочем растворе может находиться лишь в количестве соответствующем растворимости гипса в этих условиях (менее 0,2%), каковое количество почти не оказывает никакого влияния на высаживание медянки.

Условия высаживания основной медянки.

Рабочий раствор после регенерации может содержать $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от 0,66 до 0,8 экв. в 1 л (6,6 до 8%), CaSO_4 около 0,029 экв. в 1 л (0,2%), $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ от 0 до 0,03 экв. (до 0,25%).

При высаживании медянки из рабочего раствора теоретическим количеством едкой извести, указанным в таблице, утилизируются 50% меди из раствора, как это подтверждается следующими данными.

Концентрация меди в растворе.

До высаживания	После высаживания медянки
0,59 экв.	0,296 экв.
0,80 »	0,41 »
0,75 »	0,39 »

Чем больше прибавляется извести, тем большее количество выпадает медянки, причем последняя хорошего качества и должного аналитического состава вплоть до прибавления 0,35 экв. извести.

Прибавление $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Концентрация меди в растворе		Выход в %
	до высаж.	после высаж.	
0,25 экв.	0,75	0,39	48
0,3 »	0,82	0,39	52,5
0,35 »	0,606	0,27	72

Необходимо отметить, что при прибавлении к рабочему раствору теоретического количества извести (0,25 экв.) высаживается чистая и хорошо образованная медянка, давая при этом раствор по составу равно-

весный с осадком. Поэтому длительное нахождение осадка под этим раствором не приводит к его изменению — загрязнению другими более основными уксусно-медными солями. При прибавлении едкого кальция в количестве более, чем необходимо по теории (до 0,35 экв.), высаживается, как выше отмечено, также чистая и хорошо образованная 3-я фаза, но раствор над ней, естественно, будет более основен, чем это необходимо для равновесного сосуществования с ним 3-й фазы. Поэтому в этом последнем случае при перемешивании реакционной смеси более 2—3 часов хорошо образованная и чистая медянка загрязняется более основной 4-й фазой, приобретая зеленоватый оттенок.

То же получается, если оставить раствор над медянкой без перемешивания несколько часов (12 часов).

Исходя из этого, в случае прибавления едкой извести более 0,25 экв. по отношению к эквивалентам меди, необходимо избегать чрезмерно долгого перемешивания реакционной смеси, а выпавшую медянку необходимо отфильтровывать от раствора в тот же день.

Нормально образованная медянка высаживается в виде тонких длинных игольчатых или волосоподобных кристаллов, собранных часто в крупные пучки ярко-голубого цвета. Такая медянка хорошо отфильтровывается от раствора и имеет аналитический состав, соответствующий формуле: $\text{Cu}(\text{Cu}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Примеси в медянке.

Постоянными примесями в медянке по этому способу являются серно-кислый и уксуснокислый кальций. Количество этих веществ в медянке немного больше (вследствие абсорпции), чем их заключается в рабочем растворе, оставшемся в медянке после отфильтровывания и отжатия.

Если считать концентрацию уксуснокислого кальция в рабочем растворе = 0,4% и 0,2% по отношению к сернокислому кальцию, а влажность медянки считать 50%, то в сухой медянке будет заключаться 0,4% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 0,2% CaSO_4 . Анализ медянки дает то же примерно количество этих примесей.

Другие примеси в незначительном количестве могут быть введены с окисью меди, серной кислотой и известью.

Побочный продукт — гипс.

Если раствор после освобождения его от медянки основен, а основность его, как выше отмечено, будет тем больше, чем больше было прибавлено едкой извести, то при регенерации нейтральным раствором медного купороса выделяются одновременно с гипсом и основные сернокислые соли меди. Гипс при этом зеленоватого цвета благодаря примеси указанных медных солей, которых будет тем больше, чем более основен

был раствор. Если же растворы близки к среднему состоянию, то гипс выпадает совершенно белым, также совершенно белый гипс выпадает, если его высаживать даже из основного раствора слегка кислым раствором медного купороса.

Объемный и весовой расчет процесса.

Расчет на 1 м³ рабочего раствора. В 1 м³ может содержаться приблизительно 76 кг средней соли; прибавление к нему 7—8 кг едкой извести осаждает около 45 кг медянки. При добавлении к фильтрату медного купороса в количестве примерно 17 кг высаживается кристаллический гипс в количестве около 17 кг. После добавления к освобожденному от гипса раствору 38 кг средней уксусно-медной соли — вновь получается первоначальный рабочий раствор с содержанием в 1 м³ примерно 76 кг средней соли.

ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНОЙ МЕДЯНКИ ЧЕРЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНУЮ 4-ю ФАЗУ.

Представляет интерес также второй вариант этого способа, когда сначала прибавлением к рабочему раствору примерно 0,7 экв. Ca(OH)₂ высаживается более основная, по сравнению с медянкой, 4-я фаза, аналитического состава Cu(CH₃COO)₂Cu(OH)₂. Эта соль выпадает из раствора через 2—3 часа в виде хорошо образованных сравнительно тяжелых мелких кристаллов зеленого цвета, которые хорошо отфильтровываются от раствора. 4-я фаза почти не растворяется в воде и весьма мало гидролизуется, и из рабочего раствора в виде этой соли можно высадить всю медь полностью.

Ниже показаны все операции получения медянки по этому варианту

Операции	Название продуктов	Cu''	CH ₃ COO'	C''	OH'	SO ₄ ''
Высаживание 4-й фазы	1. Рабочий раствор Cu(As) ₂ ¹⁾	1	1	—	—	—
	2. Добавляется известь	—	—	0,67	0,67	—
	3. Выпадает 4-ая фаза	1	0,32	—	0,67	—
	4. Фильтрат	—	0,67	0,67	—	—
Регенерация рабочего раствора	5. Добавляется CuSO ₄	0,67	—	—	—	0,67
	6. Выпадает гипс	—	—	0,67	—	0,67
	7. Раствор	0,67	0,67	—	—	—
Насыщение его средней солью	8. Добавляется Cu(As) ₂	0,33	0,33	—	0,67	—
	9. Раб. раствор	1	1	—	—	—
Переведение 4 фазы в медянку	10. 4-ая фаза	1	0,33	—	0,67	—
	11. Добавляется Cu(As) ₂	0,34	0,34	—	—	—
	12. Медянка	1,34	0,67	—	0,67	—

¹⁾ As = CH₃COO.

1-я операция высаживания 4-й фазы.

- 1 строка — к рабочему раствору, содержащему 1 экв. средней уксусно-медной соли в каком-либо объеме.
2 » — добавляется 0,67 экв. извести (можно до 0,8 экв.).
3 » — выпадает 4 фаза.
4 » — фильтрат содержит 0,67 экв. уксусно-кисл. кальция.

2-я операция — регенерация рабочего раствора.

- 5 строка — добавляется 0,67 экв. медного купороса в виде насыщенного раствора.
6 » — выпадает кристаллический гипс в колич. 0,67 экв.
7 » — освобожденный от гипса раствор содержит 0,67 экв. средней уксусно-медной соли.

3-я операция — насыщение раб. раствора средней солью.

- 8 строка — добавляется 0,33 экв. средней соли.
9 » — получ. первоначальный рабочий раствор, содержащий 1 экв. средней соли в том же объеме.

4-я операция — превращение 4 фазы в медянку.

- 10, 11 и 12 строки таблицы показывают превращение 4 фазы в медянку путем взаимодействия с 0,34 экв. средней соли.

Эта последняя операция производится посредством перемешивания 4 фазы с небольшим избытком рабочего раствора. При этом уже через час заметно изменение зеленого цвета реакционной смеси в голубой и одновременно заметно изменение формы кристаллов. Через 2 часа обычно полностью происходит превращение 4-й фазы в 3-ю, т.-е. в основную медянку. Остается полученную медянку отфильтровать и отжать от раствора, а последний присовокупить к рабочему раствору в период насыщений его средней солью после регенерации.

Каждый из этих вариантов имеет свои преимущества, которые могут быть полностью учтены лишь при исследовании каждого из них в производстве.

Вышеуказанная одна лишняя операция как будто необходимая по второму варианту (отфильтровывание 4-й фазы и последующее переведение ее в медянку) может быть устранена следующим образом. После высаживания 4-й фазы смесь оставляется стоять некоторое время для декантации раствора от осадка. Отстоявшийся раствор частично сливается, а к оставшемуся раствору с осадком 4 фазы добавляется раствор средней соли или, еще проще, можно в ту же реакционную смесь после высаживания 4 фазы добавить необходимое количество раствора средней соли и продолжать перемешивание до превращения 4 фазы в основную медянку.

Во всех случаях по второму варианту продолжительность процесса минимум на 3 часа больше, чем по первому.

В заводской практике способ получения медянки через 4-ю фазу представляет интерес также в тех случаях, когда необходимо исправить

плохого качества медянку (с примесью более основных солей), полученную при прибавлении избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и долгом стоянии с основным неравновесным раствором. В этих случаях к реакционной смеси добавляется еще извести с расчетом общего количества ее до 0,8 экв. по отношению к экв. Cu . Перемешивают все до образования 4-й фазы, а затем продолжают, как описано выше.

Заключение ¹⁾.

Разработанный нами способ непрерывного получения медянки по одному из описанных вариантов отличается от существующих тем, что:

1. Один и тот же раствор неограниченное число раз обращается в производстве, выбрасывая в каждом цикле несложных операций основную медянку и побочный продукт гипс, поглощая при этом среднюю уксусно-медную соль, окись кальция и медный купорос.

2. Все операции протекают в растворах, благодаря чему устраняется особая вредность производства (отсутствие медной пыли и паров уксусной кислоты).

3. Возможностью применять для производства растворы средней уксусно-медной соли, получаемые растворением окиси меди или окисленных медных руд в уксусной кислоте (частью для медного купороса в серной кислоте).

4. Простотой и малым объемом аппаратуры.

5. Малой продолжительностью всех операций процесса в совокупность (6—7 часов вместо 10—12 суток по существующему в настоящее время способу).

¹⁾ Результаты настоящей работы были доложены автором в НТСе лакокрасочной промышленности 23 октября 1929 г.