

ПОЛУЧЕНИЕ СРЕДНЕЙ УКСУСНОКИСЛОЙ МЕДИ ¹⁾.

З. А. Иофа и Л. Л. Клячко-Гурвич.

Из лаборатории физической химии 1 МГУ.²⁾

Получение ацетата меди в гетерогенной среде.

Средняя уксуснокислая медь или ярь-медянка является необходимым материалом для получения синих и зеленых медных красок и в частности парижской зелени. Громадное значение этой соли в деле борьбы с вредителями в садоводстве заставляет искать более дешевые и скорые методы получения среднего ацетата меди. В настоящее время для получения среднего ацетата пользуются растворением окиси меди, основной медянки или углекислой меди в уксусной кислоте, упариванием растворов до определенной плотности и выкристаллизовыванием уксуснокислой меди. Необходимость выпаривания больших количеств воды и продолжительность этого процесса делают этот метод неэкономным.

Нами была сделана попытка получить кристаллическую соль, действием уксусной кислоты на окись меди ³⁾ и непосредственным получением ацетата в гетерогенной среде, чтобы избежать процесса упаривания и кристаллизации. Для этого окись меди обрабатывалась уксусной кислотой различной концентрации и при различных температурах. Черная паста окиси меди, облитая в реакционном сосуде уксусной кислотой, по мере перемешивания превращалась в зеленовато-синюю твердую уксуснокислую соль, частью переходя в раствор. Во время первой части реакции сосуд с содержимым разогревался до 50—60°³⁾, но скоро охлаждался из-за малых размеров сосуда. Пробы твердой соли брались через определенные промежутки времени и анализировались на содержание в них непроре-

¹⁾ Настоящая работа была выполнена под руководством профессора Е. И. Шпитальского.

²⁾ Окись меди получалась нами электролитическим путем по методу, разработанному нами в лаб. физ. химии 1 МГУ.

³⁾ Нагревание происходит из-за нейтрализации окиси уксусной кислотой; теплота нейтрализации по Томсену равна 13 200 cal на 1 моль CuO.

агировавшей окиси меди и полученного среднего ацетата. Медь определялась по методу Брунса ¹⁾, уксусная кислота по методу Фрезениуса ²⁾.

Графа 5 табл. 1 вычислялась так:

$$\frac{\text{содержание 100\% уксусной кислоты}}{\text{вода в уксусной кисл.} + \text{вода в окиси меди}}$$

Данные табл. 1 показывают:

1. Главная масса окиси меди (около 96%) растворяется в уксусной кислоте и переходит в средний ацетат меди в первые 2—3 часа.

2. Избыток уксусной кислоты ускоряет этот процесс. Сравнивая опыт 5 с опытами 6, 2 и 1, мы видим это влияние.

3. Концентрация уксусной кислоты в реакционной смеси в пределах от 20 до 80% не оказывает заметного влияния на скорость первой части реакции. Остающаяся окись меди (3—4%) после превращения главной массы в ацетат реагирует медленно.

4. Как температура, так и избыток уксусной кислоты влияет на ускорение дальнейшего превращения окиси меди в уксусно-медную соль, но в очень слабой мере ³⁾.

5. Серия опытов №№ 7—11, в которых паста предварительно растиралась в порошок, дала меньший процент, не вошедший в реакцию CuO .

Эти факты говорят за то, что здесь имеет место обволакивание частичек окиси кристаллами средней соли и прекращение их дальнейшего растворения. Только долгое стояние реакционной смеси или растирание кристаллов могло бы довести реакцию растворения окиси до конца. Процент не прореагировавшей окиси меди зависит также от предварительной обработки окиси меди. Чем дольше окись меди обрабатывается щелочью, тем больше уплотняются частички окиси и тем меньше их реакционная способность. Это можно заметить, сравнивая опыты №№ 12—15 с первыми двумя сериями.

Подводя итог результатам наших опытов по получению средней уксуснокислой соли меди в гетерогенной среде, мы можем сказать, что этот метод является весьма выгодным и удобным для получения продукта с примесью окиси в 0,3—0,6%. При затрате малой тепловой энергии и в сравнительно короткий срок можно окись перевести в кристаллическую среднюю соль ацетата с выходами, близкими к 100%. Кислый раствор средней соли может быть нейтрализован новой порцией окиси, после чего он может служить для промывки кристаллов от приставшей к ним уксусной

¹⁾ Bruhns. Zts. f. analyt. Ch. 68, 128; 59, 337 (1920).

²⁾ Fresenius. Zts. f. analyt. Ch. 47, 599 (1908).

³⁾ Возможно, что при высоких температурах происходит распад $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и вновь образуется CuO .

ТАБЛИЦА 1.

№ опытов	Содерж. меди во взятой пасте		Взят. укс. кислота			Объем реакц. смеси в л на 1 г Cu	Температура	Время взбалтывания мешалкой + стояние	% невошед. в реакц. Cu в получ. тврд. пром.
	в г	в %	абсол. кол. в г	концентр. CH_3COOH в 0,9 н. ч. к опыту	отн. эквив. CH_3COOH Cu				
1	0,756	36,9	9,056	74,84	6/1	17,2	17	10 м. + 2 ч. ст.	2,36
2	0,771	"	5,766	70,56	4/1	11,7	"	15 м. + 12 ч. ст.	0,883
5	9,963	"	18,81	20,51	1/1	10,4	"	3 ч. + 12 ч. ст.	3,50
6	9,963	"	37,62	43,53	2/1	9,24	"	" " "	2,34
7 ¹⁾	12,65	55,0	23,90	26,06	1/1	7,9	80	2 ч. + $\frac{3}{2}$ ч. ст.	2,51
8	12,65	"	47,78	38,85	2/1	10,3	"	" " "	0,499
9	6,32	"	23,90	21,01	2/1	18,2	"	$2\frac{1}{2}$ ч. + 14 ч. ст.	1,226
10	12,65	"	"	35,82	1/1	5,9	17	$2\frac{1}{2}$ ч. + $1\frac{1}{2}$ ч. ст.	2,431
11	10,74	"	20,29	28,29	1/1	7,4	"	$2\frac{1}{2}$ ч. + $\frac{1}{2}$ ч. ст.	2,479
12 ²⁾	37,23	30,8	84,35	38,54	1,2/1	6,6	17	$1\frac{1}{2}$ ч.	4,15
							"	7 ч. + 12 ч. ст.	3,47
							60	4 ч. + 20 ч. ст.	2,10
							80	$3\frac{1}{2}$ ч.	1,25
13	26,18	26,18	79,07	38,18	1,6/1	9,16	17	4 ч.	2,27
							"	$10\frac{1}{2}$ ч. + 13 ч. ст.	1,78
							80	3 ч. + 144 ч. ст.	0,405
							"	3 ч.	0,339
14	25,97	70,2	98,04	40,0	2/1	10	17	$7\frac{1}{2}$ ч.	3,57
							"	$8\frac{1}{2}$ ч.	2,51
							60	22 ч. + 14 ч. ст.	0,986
							80	$17\frac{1}{2}$ ч. + 10 ч. ст.	0,625
15	45,55	38,15	171,98	40	2/1	10	30	$2\frac{1}{2}$ ч.	2,414
							19	3 ч. + 13 ч. ст.	1,605
							80	3 ч.	1,176
							85	$4\frac{1}{2}$ ч.	0,609

¹⁾ В опытах 7—11 сухая паста предварительно растиралась в порошок.

²⁾ В опытах №№ 12, 13 и 15 окись меди предварительно обрабатывалась щелочью.

кислоты, а затем утилизироваться для разбавления уксусной кислоты при следующем растворении окиси. Однако, вряд ли годен этот метод для получения ацетата меди вполне чистого от примеси окиси. Нет гарантии в том, что некоторое количество окиси, пусть малое, не останется в кристаллах и не загрязнит продукт.

Для получения чистой соли продукт, получаемый по вышеуказанному способу, необходимо перекристаллизовать. При этом возможно воспользоваться значительной разницей растворимости среднего ацетата меди в воде при разных температурах.

Изучением растворимости среднего ацетата меди при разных температурах и различной концентрации уксусной кислоты в растворе было установлено, как показывает табл. 2, что растворимость растет прямо пропорционально температуре (графа 5), с повышением температуры

ТАБЛИЦА 2.

Темпер. бани *	Cu в 1 г раствора 2-эква. $\times 10^3$	CH ₃ COOH в 1 г раствора 2-эква. $\times 10^3$	Избыток CH ₃ COOH 2-эква. $\times 10^3$	% содерж. Cu(CH ₃ COO) ₂ по меди
20 $\pm$ 0,3	0,7481	0,7558	0,0077	6,796
80 $\pm$ 0,5	1,3636	1,535	0,171	12,392
После прибавления 30 мл уксусной кислоты (20%)				
20 $\pm$ 0,3	0,605	0,991	0,386	5,548
80 $\pm$ 0,5	0,9567	1,4205	0,464	8,595
После вторичного прибавления 20 мл уксусн. кислоты (20%)				
20 $\pm$ 0,3	0,572	1,522	0,948	5,317
80 $\pm$ 0,5	0,882	1,897	1,015	8,055

увеличивается кислотность (графа 4) и что последнее явление наблюдается сильнее в том случае, когда первоначальная кислотность мала. Увеличение кислотности раствора при нагревании возможно объяснить гидролизом средней уксусно-медной соли и выпадением в осадок основной соли.

Влияние CuO на растворимость уксусно-медной соли видно из табл. 3.

ТАБЛИЦА 3.

Сред. соль + CuO нагревалась при 80°	Темпер. °	Содерж. меди в 1 г раствора 2-эква. $\times 10$
1 час	{ 80 16	1,30 0,97
2,5 »	{ 80 20	1,34 1,44
4 »	{ 80 20	1,44 1,14

Сравнивая эти данные с данными табл. 2, где среднее содержание Cu в 1 г насыщенного раствора при $80^\circ = 1,36 \times 10^{-2}$ г-экв.

и при $20^\circ = 0,75 \times 10^{-2}$ г-экв.

мы можем заметить, что при высоких температурах растворимость не изменяется от присутствия CuO , но нагретый в присутствии CuO , а затем охлажденный раствор содержит больше $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, чем в растворе чистого $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Объяснить это явление гидролизом $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ совершенно невозможно, так как в растворе должно было бы стать больше уксусной кислоты, а она уменьшила бы растворимость средней соли. Действительно, прибавив к раствору опыта № 2 уксусную кислоту, мы подогрели раствор до 60° , а затем охладили обратно до 16° . После 12-час. стояния в растворе осталось Cu $0,65 \times 10^{-2}$ г-экв; $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,591 \text{ г-экв.} \times 10^{-2}$, что близко подходит к данным опыта табл. 2.

Заключение.

Пользуясь данными опытов, описанных выше, а не помещенных в настоящей статье (скорость выпадения кристаллов, их форма, выход при каждой операции кристаллизации и пр.), мы выработали метод наиболее выгодного получения кристаллической средней уксусно-медной соли, в основном заключающийся в следующем:

1. Окись меди обливается избытком уксусной концентрированной кислоты и перемешивается 1—2 часа. При этом с выделением значительного количества тепла окись меди переходит в среднюю уксусно-медную соль (с примесью 1—2% окиси меди).

2. Раствор, содержащий значительный избыток уксусной кислоты, сливается в отдельный сосуд; он постепенно расходуется на подкисление раствора при дальнейшей кристаллизации соли.

3. К осадку приливается раствор от предыдущей кристаллизации и нагревается при перемешивании до 80° . Таким образом полученный насыщенный раствор отфильтровывается и горячим вливается в кристаллизатор. Туда же добавляется некоторое количество кислого раствора п. 2-го.

4. После охлаждения до 20° в кристаллизаторах из раствора выпадает 40—45% средней уксусно-медной соли. Помешивание раствора в кристаллизаторах дает мелкие и однородные кристаллы.

5. Холодный раствор снова при нагревании насыщается солью, полученной согласно пп. 1 и 3 и, таким образом, представляется возможность без упаривания растворов получать очищенную уксусно-медную соль.

Описанный метод проверен нами на заводе № 1 Треста «Лакокраска» (1928 г.) и оказался вполне пригодным.

Поступило в Редакцию 31 января 1930 г.