

UFFICIO CENTRALE BREVETTI

22

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

N. 782798

Il presente brevetto viene concesso per l'invenzione oggetto della domanda sotto specificata:

N. DOMANDA	Anno	Cod. Prov.	CAMERA COMMERCIO	N. Registro	N. VERBALE	DATA PRES. DOMANDA						G	T	P	
						C	M	A	H	M	B				
29740	66	A 15	MILANO			9	1	6	1	1	3	0			

11015

TITCLARE PIONTELLI ROBERTO MAZZA BRUNO  
E PELEFERRI PIETRO A MILANO

RAPPR. TE NOTARBARTOLO E GERVAZI  
VIA MORFORTE 45 MILANO

TITULO SOLFAMRATI RAMEOSI LORO METODI DI  
PREPARAZIONE E IMPIEGHI.

Roma, li 4 MAGGIO 1967

IL DIRETTORE

Avvertenze: 1° Il brevetto viene concesso senza preventivo esame della novità dell'invenzione.  
2° La rivendicazione della priorità esplica effetto per le parti dell'invenzione che hanno formato oggetto del deposito estero al quale la rivendicazione stessa si riferisce.

Domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo:

" Solfammati rameosi, loro metodi di preparazione e impieghi "

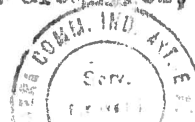
a nome di PIONTELLI Roberto, MAZZA Bruno, PEDRIFERRI Pietro.

La presente invenzione ha per oggetto nuovi composti inorganici rameosi, i procedimenti per la loro preparazione e i loro impieghi principali.

Più precisamente formano oggetto della presente invenzione solfammati rameosi cristallini o in soluzione, i metodi per prepararli per riduzione di solfammati rameosi, per parziale ossidazione di rame metallico o a partire da altri sali rameosi, nonché le applicazioni particolarmente vantaggiose dei nuovi sali rameosi secondo l'invenzione.

Sono ben noti e numerosissimi, svariati ed importanti campi di impiego dei sali rameosi. A esempio titolo di esempio ricordiamo gli impieghi seguenti:

- 1) per la preparazione dei prodotti ad azione biocida: fungicidi, antioritogamici, anti-alghe e molluschi;
- 2) gli impieghi catalitici: nell'ossidazione dei fenoli, nell'idratazione in fase liquida di acetilene, nella alogenazione di composti aromatici, nella preparazione di cloruro di vinile, di tricloruro di boro, di esteri allilici, di acrilonitrile, di idrossi-aldeidi aromatiche, di esteri  $\beta$ -ciclopentencarbossilici, di esteri vari, nell'arilazione ed alogenazione di composti aromatici,



l'Ufficio Rogante  
(Gen. Filippi)

- nella polimerizzazione ed ossidazione di clorine, nella isomerizzazione di diclorobuteni, nei catalizzatori di controllo della velocità di combustione di propellenti;
- 3) per la stabilizzazione di poliammidi;
  - 4) come additivi di coagulazione;
  - 5) nella separazione, a scopo di ricupero o di eliminazione da miscele gassose, di etilene, propilene, acetilene, ossido di carbonio;
  - 6) per la preparazione di materiali fotosensibili o semiconduttori, o circuiti stampati;
  - 7) per il ricupero di iodio, bromo;
  - 8) per la preparazione di materiali per ottica, quali il quarzo fuso ad assorbimento selettivo;
  - 9) quali costituenti di anodi;
  - 10) quali componenti di materiali per saldatura;
  - 11) quali materiali per pile galvaniche ed accumulatori.

Per tutti gli impieghi sopra ricordati, e per molti altri ancora noti al tecnico del ramo, sono stati finora prevalentemente impiegati l'ossido rameoso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e il cloruro rameoso ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ), per motivi di preparazione e di costo. Tuttavia anche questi composti presentano molti inconvenienti che ne rendono difficile l'impiego; principalmente sono notevolmente instabili agli agenti ossidanti, anche alla sola aria atmosferica, e hanno scarsissima solubilità, per cui la preparazione di loro soluzioni che sta

alla base di un gran numero di impieghi, richiede accorgimenti particolari, spesso costosi e che comunque complicano le tecniche applicative.

Inoltre la loro preparazione non è effettuabile in condizioni che ne consentano l'immediato impiego, in modo da evitarne almeno parzialmente l'alterazione per azione atmosferica e di altro tipo.

I solfammati rameosi, oggetto della presente invenzione, ovviano ai suddetti svantaggi dei più convenienti composti rameosi fino ad oggi noti, presentando soddisfacente stabilità all'ossidazione sia allo stato cristallino che in soluzione, e potendo essere ottenuti in forma di soluzione, in particolare acquosa, a concentrazioni dell'ordine di vari decimi di grammo-mole per litro, a paragone ad esempio della sostanziale insolubilità dei sali rameosi sopra citati.

Inoltre alcuni metodi di preparazione, anch'essi oggetto del presente trovato, ne consentono la preparazione sotto forma di soluzioni stabili pronte per l'utilizzazione diretta ed anche immediata in molti campi di impiego.

I molti altri vantaggi offerti dai solfammati rameosi appariranno chiaramente dal seguito della descrizione, specie dalla parte in cui verranno brevemente illustrati i più importanti e nuovi campi di applicazione dei solfammati stessi.

I solfammati rameosi oggetto della presente in-

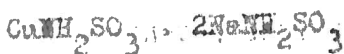
venzione possono esistere, come precedentemente accennato, allo stato solido, cristallino, e alle state di soluzione.

A - I solfammati rameosi cristallini sono rappresentabili con la formula generale di composizione analitica:



in cui M = Na, K, ed n è un numero intero compreso tra 1 e 4. Essi inoltre possono, eventualmente, contenere dell'acqua di cristallizzazione.

Quali esempi di nuove sostanze comprese nella suddetta formula generale, indichiamo:



Questo sostanze sono state identificate mediante analisi ponderale, mediante spettri Röntgen, mediante le reazioni caratteristiche dei singoli cationi e dell'anione solfammitico in esse contenute; esse danno, ad esempio, le reazioni caratteristiche degli ioni rameosi, quali la decomposizione in acqua con formazione di ossidulo di rame, e la riduzione dell'acido nitrico e del nitrato d'argento.

Lo spettro ai raggi X (ottenute con il metodo Debye usando artefatto di rame, filtro di nichel o 8 ore di posa) di due solfammati dell'invenzione, direttamente ottenuti con i procedimenti più oltre indicati e senza purificazione, è rappresentate nelle figure allegate.

la fig. 1 rappresenta lo spettro del  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{SO}_3$

la fig. 2 rappresenta lo spettro del  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{SO}_3$

B - Solfammato rameoso in soluzione. Noi abbiamo sorprendentemente trovato che il solfammato rameoso  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3$  può esistere in soluzione acquosa come tale o complessato con ioni solfamici e con ossidrilioni, purchè si realizzino determinate condizioni idonee, in particolare alta concentrazione in ioni solfamici, ioni rameici e presenza di cationi di metalli, in particolare alcalino-terrosi, ed altre condizioni meglio precisate in seguito.

I procedimenti che sono stati trovati per la preparazione dei nuovi solfammati rameosi sopra descritti, e anch'essi oggetto della presente invenzione, possono essere distinti in due gruppi principali.

Un primo gruppo di procedimenti è basato essenzialmente sulla riduzione di solfammato rameico in soluzione acquosa, preferibilmente associata alla conversione di rame metallico che passa in soluzione. La concentrazione della soluzione di solfammato rameico da trattare, e la temperatura non devono scendere al di sotto di certi limiti, in quanto si è trovato che la formazione del solfammato rameoso è favorita in modo determinante sia da un'alta concentrazione di ioni rameici che da una temperatura relativamente elevata.

Si è anche sorprendentemente trovato che la presen-

za di cationi quali  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e

Ufficiale Regante  
(Gery Agal Marini)

$\text{NH}_4^+$   $\text{Li}^+$ , esercita una forte azione stabilizzante sugli ioni in soluzione del solfamato rameico.

Più precisamente la concentrazione di solfamato rameico deve essere compresa tra 0,5 moli/litre e la concentrazione di saturazione, e preferibilmente essere vicina alla concentrazione di saturazione, mentre la temperatura può variare tra quella ambiente e la temperatura di ebollizione della soluzione a pressione atmosferica e superatmosferica, e preferibilmente essere maggiore di 70°C.

Le soluzioni, da utilizzare per la preparazione oggetto della presente invenzione, sono preferibilmente disaerate e sottratte all'incidenza di ossigeno atmosferico, ad esempio mediante uno strato di paraffina fusa, od altra sostanza idonea. Questo allo scopo di non deprimere le rese di reazione e non provocare aumenti eccessivi di pH.

La riduzione del solfamato rameico può essere condotta per via chimica o elettrolitica.

Come accennato, la riduzione per via chimica del solfamato rameico e la conversione di rame metallico in rame disciolto in forma rameica si possono associare, in particolare utilizzando rame metallico quale riducente del solfamato rameico disciolto. A tale scopo si impiega rame del tipo commerciale (99,5%) in forma di piastre, trucioli, od anche suddiviso, e si regola il pH della soluzione di solfamato rameico ad un valore inferiore a quello di inizio

di precipitazione del rame rameico in forma di composto basico e di idrossido, ma non eccessivamente basso, onde evitare un'eccessiva velocità di conversione dall'acido solfammonico in sali di ammonio.

Si è pertanto trovato che il pH stesso deve essere regolato ad un valore (misurato a temperatura ambiente) tra 1,5 e 4, e preferibilmente nell'intervallo tra 2,5 e 3,5.

Si è trovate inoltre che il volume di soluzione trattata deve essere commisurato alla superficie di rame esposta e si deve quindi aggiungere rame in quantità tale da avere, ad esempio nel caso di impiego di piastre, preferibilmente 10 mq di superficie esposta per mc di soluzione.

Si è trovate che altri riducenti utilizzabili per la riduzione del solfammonato rameico nel processo descritto, sono ad esempio l'ipofosfito sodico, il solfammonato ferroso e lo stagno metallico, pur essendo questo procedimento da preferirsi per la preparazione del solfammonato rameico sotto forma di sostanze cristalline come successivamente indicato.

Per la riduzione elettrolitica, si immergono nella soluzione acquosa di solfammonato rameico come sopra definita, due elettrodi preferibilmente almeno uno e entrambi di rame, si porta il pH tra 1 e 4, preferibilmente intorno a 3, e si fa passare corrente continua con densità di corrente sia anodica che catodica inferiore di 1000 A/mq.



Qualora uno solo degli elettrodi sia di rame è preferibile far funzionare l'elettrodo stesso da anodo.

Qualora si faccia uso di anodi insolubili (ad esempio in ghisa al silicio) è preferibile operare in cella a diaframma, per separare la regione anodica dove soltanto, in questo caso, si ha produzione di rame rameoso, da quella anodica, dove potrebbe avervi parziale riossidazione del rame stesso.

Si continua l'elettrolisi fino ad avere la desiderata concentrazione in ioni rameosi, cioè in generale concentrazione da 0,4 moli/litro alla saturazione.

Alternativamente, si può applicare agli elettrodi, preferibilmente entrambi di rame, una corrente alternata ad esempio a frequenza industriale con densità di corrente (efficace) inferiore a  $1000 \text{ A/m}^2$ .

L'altro gruppo di procedimenti trovati per la preparazione dei nuovi solfammati rameosi dell'invenzione, è basato essenzialmente sulla reazione di acido solfamico o suoi sali, su composti rameosi comunque preparati ed in particolare su ossido rameoso.

Anche per questo gruppo di procedimenti si è trovato che è di grande importanza, ai fini di stabilizzare gli ioni di solfamato rameoso in soluzione, la presenza di cationi, quali ad esempio  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , e simili.

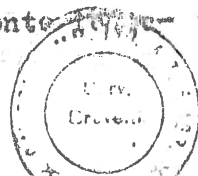
Si è ad esempio trovato che è possibile preparare

soluzioni di solfamato rameoso dei tipi oggetto della presente invenzione, trattando ossido rameoso di fresco preparato con metodi noti, con la quantità stechiometrica di acido solfamico e con una soluzione acquosa concentrata di solfamato di calcio.

Tutti i metodi precedentemente indicati servono a preparare soluzioni contenenti solfamato rameoso semplice o complessato, come indicate al punto B e che, come abbiamo già accennato e come spiegheremo meglio in seguito, possono essere adoperate come tali in un gran numero di campi d'applicazione, con risultati particolarmente vantaggiosi.

Se si vuole invece avere il solfamato rameoso sotto forma solida cristallina, lo si separa dalle sue soluzioni, o lo si prepara direttamente, con una sostanza della formula generale  $CuNH_2SO_3 \cdot nNH_2SO_3$  di cui al punto A precedente.

Secondo uno dei metodi da noi trovati, per la preparazione delle dette sostanze si aggiunge alla soluzione di solfamato rameoso, ottenuta per riduzione di solfamato rameico o ancora alla temperatura di reazione (cioè intorno a  $70-95^\circ C$ ), solfamato sodico o potassico in cristalli o in soluzione, preferibilmente in quantità di 1 mole/litro di soluzione; si raffredda al di sotto di  $40^\circ C$  e preferibilmente a temperatura ambiente nel caso in cui si sia aggiunto solfamato potassico; precipitano rispettivamente



l'Ufficiale Rogante  
(G. Martini)

stanze cristalline  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaNH}_2\text{SO}_3$  e  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{KNH}_2\text{SO}_3$ ,  
che possono risultare più o meno impure per altre sostanze  
eventualmente presenti nella soluzione.

Secondo un altro metodo, le dette sostanze posso-  
no essere precipitate allo stato cristallino, trattando ossi-  
do rameoso di fresco preparato con acido solfamico e so-  
luzioni di solfamato sodico e potassico. Secondo un'alter-  
nativa a questo procedimento è anche possibile operare quasi  
a secco o cioè mescolare ossido rameoso con acido solfamico  
o solfamato sodico e potassico in presenza di umidità e  
riscaldare leggermente la miscela, a temperature dell'ordi-  
ne di  $50^\circ\text{C}$ .

In particolare la sostanza  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaNH}_2\text{SO}_3$   
può essere preparata per riduzione di solfamato rameoso  
in soluzione, in presenza di solfamato sodico, mediante  
agenti riducenti quali stagno metallico, solfamato ferroso,  
ipofosfito sodico.

I sali rameosi, oggetto della presente invenzione,  
possono essere impiegati in tutti i campi di utilizzazione  
dei sali rameosi indicati nella parte introduttiva di que-  
sto testo, con risultati particolarmente vantaggiosi, in  
quanto rendono disponibile il rame rameoso in forma assai  
attiva.

Ma un aspetto specialmente interessante della pre-  
sente invenzione è costituito dal fatto che è stato trovato

che in molti casi si possono impiegare direttamente le soluzioni di solfamato rameoso, cioè senza previa separazione per cristallizzazioni del solfamato stesso. È questo il caso ad esempio della preparazione di composizioni ad azione biologica fungicida, anticrittogamica, algicida, molluschi-cida e simili; le soluzioni di solfamato rameoso possono essere direttamente mescolate con gli altri ingredienti delle composizioni quali: agenti bagnanti, fissatori, componenti di vernici e simili. È anche il caso in cui si utilizzano le soluzioni stesse per separare da miscele gassose particolari componenti a scopo di depurazione e di ricupero.

In linea di massima diremo che è possibile adoperare direttamente le soluzioni di solfamato rameoso preparato secondo i procedimenti della presente invenzione, tutte le volte che sia possibile l'impiego di soluzioni acquose contenenti anche ioni rameici.

Naturalmente anche per questi impieghi, come per tutti gli altri elencati all'inizio di questa descrizione, è possibile separare prima le scottanze cristalline sopra elencate e preparato secondo l'invenzione dalle soluzioni di solfamato rameoso e poi utilizzarle come tali o previo passaggio ad ossido rameoso (vedi avanti).

Tra gli impieghi diretti particolarmente vantaggiosi e interessanti delle soluzioni di solfamato rameoso oggetto della presente invenzione, citiamo:

a) la preparazione di alogenuri rameosi per precipitazione

mediante aggiunta di alogenuri alcalini in quantità stechio-

metrica alla soluzione di solfamato rameoso. Questo metodo

di preparazione degli alogenuri rameosi è estremamente sempli-

ce e può essere effettuato dovunque senza richiedere apparec-

chiature speciali;

b) la preparazione di  $\text{Cu}_2\text{O}$  e suoi idrogeli direttamente per

idrolisi delle soluzioni neutre di solfamato rameoso o me-

diante aggiunta in quantità stechiometrica di idrossidi alcalini;

c) la preparazione di polvere di rame in forma molto suddivi-

sa e a granulometria uniforme, mediante trattamento con acidi

forti delle soluzioni di solfamato rameoso in determinate

condizioni di temperatura e concentrazione, trattamento che

da luogo alla separazione di acido solfamico cristallino e ad

una reazione di dismutazione, nella quale si formano, accanto

al rame metallico, ioni rameosi.

Acidi adatti a tale scopo sono l'acido solforico, perclo-

rico, fluoridrico, ma possono essere egualmente bene impiega-

ti l'acido fluorosilicico, fluoroborico, gli acidi solfonici ed

altri ancora.

Questi acidi vengono preferibilmente impiegati in soluzione

in acqua da concentrata, fino a media diluzione. Si fa avve-

nire la reazione preferibilmente a temperatura compresa tra

20 e 70°C. Si è trovato che scegliendo opportunamente la con-

centrazione dell'acido e la temperatura di reazione è possibi-

ta regolando nel modo voluto la velocità del processo di dissoluzione e le caratteristiche strutturali del rame ottenuto.

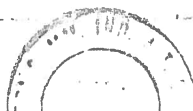
La stessa preparazione può essere anche effettuata per trattamento, nel modo sopra descritto, dei solforati rameosi cristallini descritti al punto A, o a partire dall'ossidulo di rame preparato come sopra indicato.

A titolo semplicemente illustrativo, riportiamo ora qui di seguito alcuni esempi di preparazione dei solforati secondo l'invenzione.

#### Esempio N. 1

Ad una soluzione acquosa di solforato rameico, di concentrazione 2 molare, viene aggiunto del rame metallico di tipo commerciale (99,5%) in forma di trucioli, in modo tale da avere un rapporto superficie di rame / volume di soluzione di circa 10 mq/mc. Si regola il pH a 3 (misurato per via elettrometrica a 25°C) e si riscalda a 90-95°C. Dopo circa tre ore di reazione sotto moderata agitazione, la soluzione raggiunge una concentrazione in ioni rameosi di 0,5 moli/litro. La soluzione viene quindi separata dal rame metallico residuo e addizionata di solforato sodico cristallino in ragione di 1 mole/litro. Per raffreddamento si separa un precipitato cristallino essenzialmente costituito da  $\text{CuH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaHSO}_3$  che viene separato dalle acque madri per decantazione e filtrazione e lavato con acqua acidulata con acido solforico.

#### Esempio N. 2



l'Ufficiale Rogante  
(Germio Martini)

Si ripete la stessa procedura descritta nella prima parte dell'esempio 1. Questa volta però la soluzione contenente 0,5 moli/litro di ioni rameosi, viene addizionata con solfamato potassico cristallino, in ragione di 1 mole/litro e raffreddata a temperatura ambiente. Il precipitato cristallino di  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{KNH}_2\text{SO}_3$  così ottenuto è separato dalla soluzione madre come all'esempio N. 1.

#### Esempio N. 3

In una cella di elettrolisi ad anodi e catodi di rame metallico, viene introdotta una soluzione acquosa 2 molare di solfamato rameico. Si regola il pH intorno a 3 con aggiunta di carbonato basico rameico, si porta la temperatura a  $75^\circ\text{C}$  e si elettrolizza con corrente continua di densità sia anodica che catodica dell'ordine di 300 A/mq. Si ferma l'elettrolisi quando si raggiunge una concentrazione di ioni rameosi di circa 0,5 moli/litro. Dalla soluzione estratta dall'elettrolizzatore, dopo aggiunta di 1 mole/litro di solfamato potassico cristallino e raffreddamento a temperatura ambiente, precipita la sostanza cristallina  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{KNH}_2\text{SO}_3$  che viene separata dalla soluzione madre come agli esempi precedenti.

#### Esempio N. 4

Si ripete la stessa procedura descritta nell'esempio precedente, con la sola variante che si fa circolare nella cella elettrolitica corrente alternata a frequenza industriale dell'ordine di 50 periodi/secondo con densità di corrente

(in valore efficace) dell'ordine di 500 A/mq. Si ferma la reazione quando la concentrazione di ioni rameosi ha raggiunto 0,5 moli/litro. La soluzione acquosa viene estratta dall'elettrolizzatore e addizionata di 1 mole/litro di solfammato potassico cristallino. Raffreddando a temperatura ambiente precipita la sostanza cristallina  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{NH}_2\text{SO}_3$  che viene separata come agli esempi precedenti.

Esempio N. 5

Si ripete la stessa procedura descritta nella prima parte dell'esempio 3 o 4. La soluzione acquosa viene quindi estratta dall'elettrolizzatore e addizionata di 1 mole/litro di solfammato sodico cristallino. Precipita la sostanza cristallina  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaNH}_2\text{SO}_3$  che viene separata come agli esempi precedenti.

Esempio N. 6

A temperatura ambiente ad una soluzione contenente 1 mole/litro di solfammato rameico e 2 moli/litro di solfammato sodico viene addizionato ipofosfito sodico in ragione di 1 mole per litro di soluzione. Precipita la sostanza cristallina  $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaNH}_2\text{SO}_3$ .

Esempio N. 7

Ad una soluzione contenente 1 mole/litro di solfammato rameico e 2 moli/litro di solfammato sodico, viene addizionato solfammato ferrico in ragione di 1 mole per litro di soluzione. Dopo moderato riscaldamento, si ha precipitazione della



... sostanza cristallina  $CuNH_2SO_3 \cdot 2NaNH_2SO_3$ ...

Esempio N. 8

Si ripete la stessa procedura descritta nella prima parte degli esempi 1, 2, 3, 4, 5, operando in presenza di cationi quali  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ , ecc. Si ottiene una soluzione contenente solfamato rameoso in concentrazione fino a 0,7 moli/litro e oltre.

Esempio N. 9

Per neutralizzazione di  $Cu_2O$  con acido solfamico in una soluzione di solfamato di calcio, si ottiene una soluzione contenente solfamato rameoso in ragione di alcuni decimi di mole/litro per mole/litro di  $Ca^{2+}$ .

Esempio N. 10

Porfirizzando una miscela leggermente umida di solfamato sodico, acido solfamico e  $Cu_2O$  (nel rapporto in moli 4:2:1) si ottiene un impasto contenente la sostanza cristallina  $CuNH_2SO_3 \cdot 2NaNH_2SO_3$ .

RIVENDICAZIONI

1 - Solfamato rameoso in soluzione acquosa.

2 - Solfamato rameoso sotto forma di sostanze cristalline di formula generale  $CuNH_2SO_3 \cdot M NH_2SO_3$  dove M indica Na o K ed n è numero intero compreso tra 1 e 4.

3 - Procedimento per la preparazione di solfamati rameosi in soluzione acquosa, caratterizzato dal fatto che comprende la riduzione di solfamato rameico in soluzione a concentrazio-

ni comprese tra 0,5 moli/litro e la saturazione, a temperatura compresa tra quella ambiente e la temperatura di ebollizione della soluzione, preferibilmente tra 70 e 95°C, a pH tra 1 e 4, preferibilmente intorno a 3, e preferibilmente in presenza di uno o più cationi stabilizzanti per il solfamato rameoso, scelti nel gruppo comprendente  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ .

4 - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la riduzione del solfamato rameico viene realizzata mediante aggiunta di rame metallico in trucioli o in polvere o in pezzi.

5 - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la riduzione del solfamato rameico viene realizzata mediante riducenti scelti nel gruppo comprendente ipofosfito sodico, solfamato ferroso e stagno metallico.

6 - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la riduzione del solfamato rameico viene realizzata mediante elettrolisi con corrente continua, con elettrodi dei quali almeno l'anodo è di rame.

7 - Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la riduzione del solfamato rameico viene realizzata mediante elettrolisi con corrente alternata di frequenza industriale, con elettrodi preferibilmente di rame.

8 - Procedimento per la preparazione di solfamato rameoso in soluzione acquosa, caratterizzato dal fatto che su un compo-

sto rameoso si fa reagire una soluzione acquosa di acido solfamido o di un solfamato di Ca, Mg, Ba, Sr,  $NH_4$ , Li, Fe(II) o Pb.

9- Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il composto rameoso è ossidulo di rame.

10 - Procedimento per la preparazione di solfamato rameoso sotto forma di sostanze cristalline secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che alla soluzione di solfamato rameoso ottenuta secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 3 a 7, viene aggiunto un solfamato di Na o K, preferibilmente in quantità di 1 mole/litro di soluzione, e la soluzione stessa viene raffreddata.

11 - Procedimento per la preparazione di solfamato rameoso sotto forma di sostanze cristalline secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si tratta un sale rameoso con acido solfamido e una soluzione concentrata di solfamato di Na o K.

12 - Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che il sale rameoso è ossidulo di rame.

13 - Procedimento per la preparazione di solfamato rameoso sotto forma di sostanze cristalline secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che ossidulo di rame, acido solfamido e solfamato di Mg o K vengono mescolati in rapporti stechiometrici in presenza solo di umidità e riscaldati leggermente.

14 - Procedimento per la preparazione di solfamato rameoso sotto forma di sostanze cristalline secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il solfamato rameico in soluzione viene ridotto in presenza di solfamato di Na. o K mediante un agente riducente scelto nel gruppo comprendente stagno metallico, solfamato ferroso, ipofosfito sodico.

15 - Impiego di solfamato rameoso in soluzione acquosa per la preparazione di rame metallico in forma molto suddivisa e a granulometria uniforme, mediante trattamento con acidi forti delle soluzioni stesse, in determinate condizioni di temperatura e concentrazione.

16 - Impiego di solfamato rameoso in soluzione acquosa per la preparazione di  $\text{Cu}_2\text{O}$  o suoi idrogeli mediante idrolisi o aggiunta di idrossidi alcalini in quantità stechiometrica alle soluzioni stesse.

17 - Impiego di solfamato rameoso in soluzione acquosa per la preparazione di alogenuri rameosi, mediante aggiunta di alogenuri alcalini in quantità stechiometrica alle soluzioni stesse.

18 - Solfamato rameoso in soluzione acquosa quando preparato con uno qualsiasi dei procedimenti di cui alle rivendicazioni da 3 a 9.

19 - Solfamato rameoso sotto forma di sostanze cristalline secondo la rivendicazione 2, quando preparato con uno qualsiasi dei procedimenti di cui alle rivendicazioni da 10 a 14.

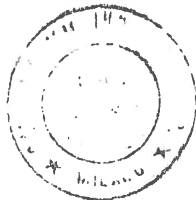
Milano, nove novembre 1966

per PIGNATELLI Roberto, Mazza Bruno.

PIZZI Pietro

il Mandatario

NOTARBARTOLO & GERVASI  
STUDIO BREVETTI E MARCHI  
Corso Monforte, 45 - MILANO



l'Ufficiale Rogante  
(Gervasio Martini)

