



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	455.078	

**PATENTE DE INVENCION**

③① PRIORIDADES:		
③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
A 214/76	14.1.1976	AUSTRIA
Prioridad reivindicada mediante escrito de fecha 14.1.1977, depositado en la Oficina de Correos		
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	④⑧ CLASIFICACION INTERNACIONAL	④⑨ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G/A01N	
④④ TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CUPRICO BASICO"		
④⑤ SOLICITANTE (S)		
Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf Aktiengesellschaft		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Braunau am Inn-Ranshofen (Austria)		
④⑥ INVENTOR (ES)		
Ing. Josef Bertha		
④⑦ TITULAR (ES)		
Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf Aktiengesellschaft		
④⑧ REPRESENTANTE		
VICTOR GIL VEGA		

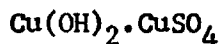
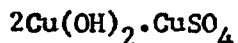
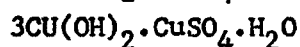
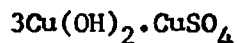
MEMORIA DESCRIPTIVA

El registro de la Patente de Invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico, conforme se describe a continuación.

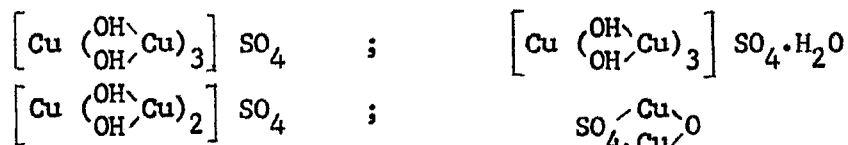
I. Introducción:

Los sulfatos cúpricos básicos son compuestos químicos que se derivan del sulfato de cobre, produciéndose mediante precipitación de sulfato de cobre con bases.

Los más importantes entre ellos son:

Constitución:

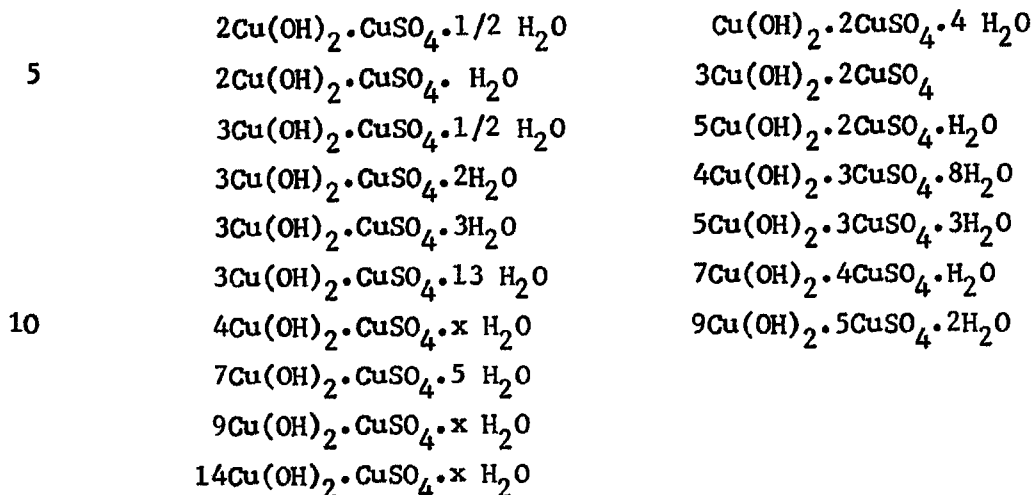
Se trata en estos compuestos de sales de las llamadas hexólicas. Poseen la estructura siguiente:



Estos compuestos de cobre básicos se presentan también como minerales en la naturaleza y, con la excepción del compuesto monobásico, son muy resistentes al agua, prácticamente insolubles en ella. El compuesto  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$  se desintegra en solución acuosa en sulfato de cobre tribásico y respectivamente bibásico, según las condiciones.

Además de estos compuestos se conoce además

toda una serie de otros sulfatos de cobre básicos, si bien suelen representar casi siempre mezclas de los compuestos citados más arriba:



El caldo cúprico (caldo bordolés) contiene como componente activo cobre en forma de sulfatos de cobre básicos, por ejemplo,  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en forma de grano finísimo.

Se obtiene mezclando una lechada de cal con una solución de sulfato de cobre (vitriolo) de una determinada concentración, obteniéndose además de los sulfatos básicos también la cantidad de yeso correspondiente a la reacción. El coeficiente de cobre es de alrededor de 35 % de Cu.

Este caldo cuenta entre los parasiticidas más antiguos (a base de cobre) en la fruticultura y viticultura, y todavía hoy en día se emplea en diversas regiones vinicultoras para combatir la "Peronospora".

El caldo bordolés va siendo desplazado actualmente cada vez más por fungicidas cúpricos a base

de oxiclóruo de cobre, que en su aplicación son mucho más sencillos. Los productos vendidos en el comercio en forma de polvos se amasan con un poco de agua, se diluyen con agua hasta la concentración predeterminada, y en un tiempo brevísimo se obtiene un caldo pulverizable, listo para su uso. Debido a ello resultan innecesarias las instalaciones mezcladoras destinadas en las regiones vinicultoras para la preparación del caldo bordolés. Debido a la preparación a escala industrial, es posible además mantener el valor pH de los fungicidas a base de oxiclóruo en la gama neutra, con objeto de que al ser empleados no puedan producirse quemaduras en la planta.

Ahora bien, se ha comprobado que al emplearse fungicidas a base de oxiclóruo de cobre se pueden producir a pesar de ello daños en las hojas y otros fenómenos secundarios desfavorables.

Ahora bien, a la sustancia activa del caldo bordolés, el oxisulfato de cobre, se le atribuye una acción más suave, es decir, con menos fenómenos secundarios desfavorables y al propio tiempo una eficacia total como fungicida.

Por este motivo se ha propuesto el invento producir, además de los ya bien introducidos preparados a base de oxiclóruo de cobre, con 50,0 % de contenido de Cu, también preparados a base de oxisulfato de cobre con 50,0 % de Cu que, debido a su suave acción, puedan ser vendidos en forma de polvos y que, en su aplicación práctica, posean las mismas ventajas que los fungicidas a base de oxiclóruo de cobre.

De un fungicida cúprico, se exigen también buena aptitud de suspensión (dispersabilidad), resistencia a la lluvia (adherencia), grano finísimo e insolubilidad en agua.

5                   En la obtención conforme al invento de sulfato cúprico básico para fines fungicidas debe tenerse especialmente en cuenta que el producto tenga la mayor finura de grano posible (de 0,1 m $\mu$  a 2 m $\mu$  como máximo la cantidad principal) puesto que la eficacia del oxisulfato como fungicida depende del tamaño  
10 de grano de las partículas de oxisulfato.

Diversos sulfatos de cobre básicos ( por ejemplo, el sulfato de cobre monobásico) son inestables y se descomponen con agua. Hay que cuidar por lo  
15 tanto de que sean seleccionados únicamente complejos que químicamente se comporten de manera estable.

Para poder obtener un oxisulfato de cobre con las propiedades indicadas más arriba, ha tenido que desarrollarse primeramente un procedimiento de pre  
20 cipitación. Como base se dispuso para ello de amoníaco concentrado.

Hasta ahora no se podían producir sulfatos de cobre básicos de grano finísimo nada más que precipitando soluciones diluidas de sulfato de cobre con  
25 soluciones (o gas) diluidas de amoníaco. Esto requería instalaciones gigantescas, con lo que no resultaba rentable la producción a escala industrial.

Frente a ésto han sido desarrollados ahora procedimientos de precipitación totalmente distintos  
30 de los de más arriba y que, como productos de partida

emplean soluciones muy concentradas de  $\text{CuSO}_4$  (aproximadamente 75 a 100 g de Cu por litro, o bien hasta el límite de saturación) y soluciones concentradas de amoníaco (0,90 a 0,92) ó gas  $\text{NH}_3$ .

5 Los productos precipitados así obtenidos satisfacen todas las exigencias citadas más arriba, por lo que son muy bien apropiados para su empleo como fungicida en la vinicultura y la fruticultura.

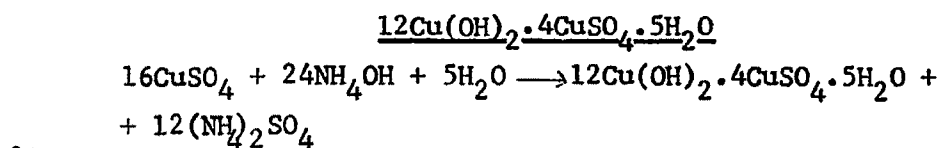
10 Los filtrados de los precipitados de oxisulfato de cobre tienen una alta concentración de sulfato de amonio, con lo que hacen posible una regeneración más barata de estas lejías de desecho. El sulfato de amonio puede ser empleado como fertilizante en la agricultura.

15 En lugar de soluciones acuosas de amoníacos se puede tomar también gas  $\text{NH}_3$  como reactivo para la precipitación.

## II. Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico.

20 1). Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico mediante precipitación directa de soluciones concentradas de  $\text{CuSO}_4$  (85 a 100 g de Cu por litro) con amoníaco concentrado (0,90 a 0,92) o gas  $\text{NH}_3$ .

25 Característica: Precipitación directa del sulfato cúprico tribásico



30

Principio: Soluciones de  $\text{CuSO}_4$  previamente purificadas mediante precipitación con amoníaco (la recristalización no basta como método de purificación) son hechas precipitar a  $20 - 30^\circ \text{C}$  (con preferencia a temperaturas bajas para obtener productos de grano más fino), agitando para ello de manera intensa y mediante adición rápida de amoníaco concentrado, de tal modo que jamás sea sobrepasado el valor pH de aproximadamente  $6,0 - 6,5$ . Se obtiene así un precipitado de color azul claro, y después de filtrar y lavar, una torta de color azul claro, que se convierte en verde claro al secarse observando determinadas prescripciones de secado.

Descripción del procedimiento:

Precipitado: Los ensayos han demostrado que para el éxito de este método de precipitación son decisivas las soluciones de  $\text{CuSO}_4$  que, imprescindiblemente, han de estar purificadas previamente. No basta recristalizar. Los mejores resultados se han obtenido con un precipitado con aproximadamente 1 % de amoníaco (con relación a la cantidad de amoníaco precisa para la precipitación). Este precipitado se dejó reposar durante la noche, se filtró, y la solución de  $\text{CuSO}_4$  clara y purificada se condujo al recipiente de precipitación principal.

Impurezas metálicas impiden la pretendida coloración azul clara del precipitado y de la torta. Se forman productos cristalinos bastos de color azul verdoso o verde azulado, que son inservibles. Es importante que la solución sea clara antes de la preci-

pitación, y que también esté exenta de núcleos de cristalización (por ejemplo, cristales de  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), que al igual que la temperatura, tienen una influencia muy grande en la estructura cristalina del producto precipitado.

5

La temperatura de precipitación debe oscilar entre  $20^\circ$  y  $30^\circ$  C. Ascende durante la precipitación (exotérmica) de manera muy fuerte y, al final de la precipitación, es aproximadamente de  $8^\circ$  a  $10^\circ$  C más alta que al comienzo de la misma. La adición de la cantidad equivalente de amoníaco, agitando intensamente, debe efectuarse de manera muy rápida (la cantidad principal en el transcurso de unos 3 a 5 minutos).

10

La rápida adición del amoníaco tiene por objeto evitar la formación de sulfatos de cobre básicos, ricos en  $\text{CuSO}_4$ , en el medio de  $\text{CuSO}_4$ /sulfato de  $\text{NH}_4$ , y respectivamente desdoblar, mediante una gran oferta de iones OH, los sulfatos de Cu básicos inestables, ricos en  $\text{CuSO}_4$ . La afluencia de amoníaco tiene que ser gobernada de tal modo, que si bien se puede producir una formación local de sulfato de tetramina, el valor pH de la precipitación total no ascienda jamás a por encima de 6,5. Mediante agitación intensiva y eventual introducción de aire, se favorece este propósito. Ahora bien, los sulfatos de cobre básicos, ricos en  $\text{CuSO}_4$ , que en la precipitación rápida se han formado a pesar de todo en forma de copos, son muy inestables, y se descomponen muy fácilmente después de poco tiempo de agitación, disociando  $\text{CuSO}_4$  (el precipitado se hace más ácido) y aumentando al mismo tiempo la viscosidad del precipita-

20

25

30

do. Agregando más amoníaco, se puede hacer precipitar de nuevo parte del  $\text{Cu}^{++}$  que ha quedado libre con ello.

El precipitado de color azul claro así obtenido apenas se deposita a lo largo de la noche, y muestra claramente una estructura cristalina fina.

El filtrado de dicho precipitado contiene aproximadamente 1 a 3 g de Cu por litro.

Mediante suspensión de la torta de color azul claro en alcohol, aspiración y secado a unos  $50^{\circ}\text{C}$ , se obtiene un polvo de color azul claro con índices de cobre de aproximadamente 53,30 a 53,60 %, y con un contenido de  $\text{SO}_4$  de aproximadamente 20,20 %.

Esto viene a corresponder a una composición:

12Cu(OH) <sub>2</sub> ·4CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	.... 53,53 % de Cu
<hr/>	.... 20,23 % de SO <sub>4</sub> .

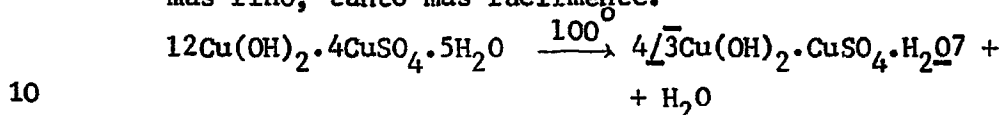
Este nuevo compuesto de oxisulfato de cobre es una mezcla de  $3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en la proporción de 3 : 1. Este producto tiene una buena dispersabilidad, pero en cambio mala adherencia, por lo que no es aprovechable como fungicida cúprico.

Ahora bien, si la torta húmeda de color azul claro se seca en una estufa a  $110^{\circ}\text{C}$ , de tal modo que la torta sea bañada el mayor tiempo posible con vapor caliente, se produce la transformación en un producto de color verde claro que, debido a sus favorables propiedades químicas y físicas y a su estructura cristalina fina, es muy apropiado para su utilización como fungicida cúprico en la fitosanidad.

Análisis: 55% - 56% de Cu, casi siempre 55,30% - 55,50% de Cu; 20,80% - 21,10% de  $\text{SO}_4$ .

Teoría de la transformación de la forma de color azul claro en la forma de color verde claro del sulfato cúprico básico:

- 5 1. Los sulfatos cúpricos básicos de color azul claro secados al aire, resultan muy difíciles de ser llevados, mediante secado a 100° C, a la forma verde clara. Depende ello de la finura del grano. Mientras más fino, tanto más fácilmente.



Azul claro

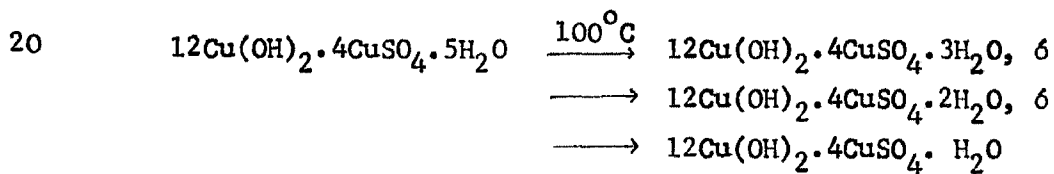
Verde claro

Grano basto

Grano fino

2. La torta húmeda, lo más gruesa posible, se seca asimismo a 110° C (véase más arriba).

15 Al igual que en 1), también aquí la cesión de agua de cristalización es la causa de la transformación del sulfato de cobre básico de color azul claro en un producto de color verde claro, al mismo tiempo que se eleva el contenido de Cu de 53,50% a 55,5%.



Azul claro (Torta húmeda)

Verde claro

Grano basto

Grano fino.

25 Ejemplo:

Precipitación rápida: 805 l de una solución de  $\text{CuSO}_4$  (85,15 g de Cu por litro); densidad = 1,215.

30 Temperatura: 20° C al comienzo de la precipitación;  
32° C al final de la precipitación.

Consumo de  $\text{NH}_3$ : aproximadamente 65 a 70 kg de  $\text{NH}_3$  (en forma de solución acuosa)

Tiempo de precipitación: Cantidad principal: 5 a 6 minutos.

5 Tiempo total: aproximadamente 15 minutos.

pH al final de la precipitación: aproximadamente 6,5

Al cabo de 30 minutos de agitar: pH = 5,5.

Puesta en práctica:

10 La solución de  $\text{CuSO}_4$  fué hecha precipitar al calor con aproximadamente 1 % de la cantidad total de amoníaco necesaria para la precipitación, se dejó en -  
 15 friar mediante un reposo prolongado (preferentemente durante toda la noche), después se filtró y se aciduló ligeramente con ácido sulfúrico. Agitando intensamente (eventualmente introduciendo también aire) se precipitó entonces esta solución purificada de  $\text{CuSO}_4$ , con contenido de sulfato de amonio, rápidamente con ayuda de una solución de amoníaco concentrada ( $s = 0,92$ ).

20 Color del precipitado: Azul celeste.

Fórmula del oxisulfato precipitado:  $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

25 La torta de filtración de color azul claro obtenida en la filtración siguiente fué secada como en 2), transformándose con ello en el oxisulfato de cobre color verde claro mencionado más arriba, de una gran finura de grano.

30 Los filtrados, de alta concentración de sulfato amónico, tienen que concentrarse mediante evaporación, con objeto de obtener sulfato amónico para

la industria de los fertilizantes.

2). Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico.

(Modificación del procedimiento 1))

5 Caracterizado por: Transformación del precipitado de color azul claro del procedimiento 1.), mediante reposo de varias horas (unas 20 a 48 horas) del precipitado (agitando a temperatura ambiente o también a temperatura elevada, por ejemplo, de 30° C) en un precipitado de coloración verde clara, bajo absorción de  $\text{CuSO}_4$ . Se produce con ello un oxisulfato de cobre de grano finísimo.

Descripción:

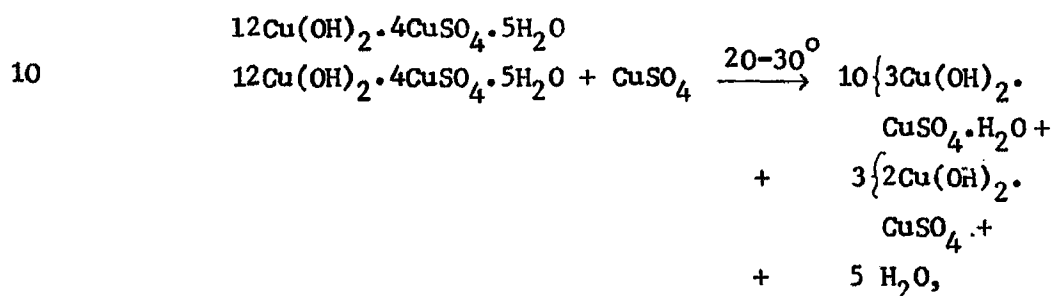
15 El precipitado cristalino fino de color azul claro obtenido en el procedimiento 1.) se deja reposar durante un tiempo prolongado (por ejemplo, 20 a 40 horas), agitándose a aproximadamente 30° C (mientras más alta la temperatura, tanto antes se produce la transformación). Con ello, y bajo absorción de  $\text{CuSO}_4$  de la parte líquida de la precipitación, tiene lugar la transformación de oxisulfato de color azul claro en un producto de color verde claro. La transformación tiene lugar espesándose el precipitado y formando un producto de grano extremadamente fino. La finura de grano es equivalente a los mejores productos a base de oxiclорuro (de cobre). El procedimiento posee además la gran ventaja de que el rendimiento de cobre puede llevarse a un grado máximo (99,7%), puesto que debido a la absorción de  $\text{CuSO}_4$  por el sulfato cúprico de cobre básico, ya no

existe nada más que un mínimo de  $\text{Cu}^{++}$  (aproximadamente 0,20 g de Cu por litro, si la precipitación precedente pone la mira en ello).

Análisis del oxisulfato cúprico así obtenido:

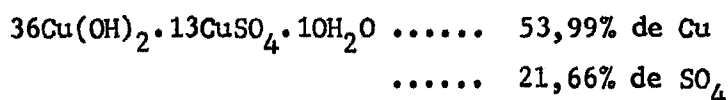
5            54,10% de Cu; 54,02% de Cu  
              21,81% de  $\text{SO}_4$ ; 21,79% de  $\text{SO}_4$ .  
              Un producto muy estable, de grano finísimo.

Teoría de la transformación:



15            es decir, una mezcla de sulfato cúprico tribásico y dibásico.

Fórmula aditiva:



20            Color: Verde claro.

3). Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico.

(Modificación del procedimiento 1.)

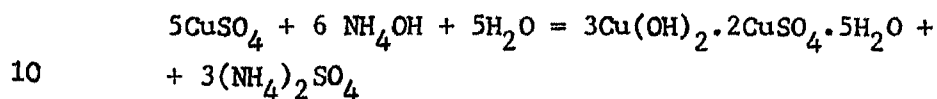
25            Caracterizado porque: se filtra el precipitado de color azul claro del procedimiento 1.), y la torta de color azul claro obtenida se amasa con agua caliente hasta obtenerse una suspensión viscosa.

30            Al cabo de varios días tiene lugar la transformación en un sulfato de cobre básico de color verde claro, que es aprovechable.



concentradas de  $\text{CuSO}_4$  (aproximadamente 85 a 100 g de Cu por litro) con amoníaco concentrado (s = 0,90 a 0,92) ó gas  $\text{NH}_3$ .

5 Caracterizante: Precipitación de sulfatos cúpricos básicos, ricos en  $\text{CuSO}_4$ , del tipo  $\underline{3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ , y transformación del mismo en un sulfato cúprico tribásico.



Descripción:

Purificación de la solución de  $\text{CuSO}_4$ , haciéndola precipitar con amoníaco, lo mismo que en el procedimiento 1.).

15 Precipitación lenta de la solución de  $\text{CuSO}_4$  purificada previamente, clara y con contenido de sulfato de amonio, con amoníaco concentrado y a una temperatura inferior a  $20^\circ \text{C}$  (preferentemente de entre  $10$  y  $15^\circ \text{C}$ ).

20 El amoníaco se agrega lentamente, agitando intensamente. Se obtiene un sulfato cúprico básico de color verde claro y grano fino, de la composición de más arriba, que es muy inestable y que puede ser transformado muy fácilmente en un sulfato cúprico tribásico estable, que es aprovechable.

25 La precipitación se lleva a cabo de modo que jamás sea sobrepasado un valor pH de 6,0. El producto precipitado, rico en  $\text{CuSO}_4$ , es relativamente bien estable en el medio de precipitación (sulfato amónico +  $\text{CuSO}_4$ ).

30

Este precipitado se diluye entonces con agua caliente hasta al menos el doble de su volumen. Se produce inmediatamente la transformación en un sulfato cúprico tribásico de color azul claro, bajo disociación de  $\text{CuSO}_4$ . Al igual que en el procedimiento 1.) se produce por lo tanto también aquí, por precipitación directa, la formación de un sulfato cúprico básico de color azul claro, de la fórmula  $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Se filtra el precipitado, y se lava bien la torta. Esta torta se sigue tratando lo mismo que en el procedimiento 1.). Asimismo se pueden llevar a cabo también aquí las "transformaciones" de los procedimientos de precipitación 2.) y 3.).

Los sulfatos cúpricos básicos de color verde claro así obtenidos son bien aplicables para la obtención de fungicidas cúpricos, debido a su gran estabilidad en agua, extrema finura de grano, buena suspensibilidad y adherencia.

Ejemplo de precipitación:

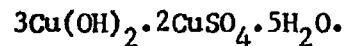
1 litro de solución de  $\text{CuSO}_4$  (100 g de Cu por litro) fué hecho precipitar al calor con 1 a 2 ml de amoníaco concentrado. Después de enfriar y filtrar, se terminó de precipitar esta solución purificada de  $\text{CuSO}_4$  a  $11^\circ \text{C}$  en el transcurso de unos 30 minutos (precipitación lenta). No son admisibles elevaciones locales del valor pH durante la precipitación. Debe agitarse intensamente.

Consumo: 144 ml de amoníaco concentrado.

Temperatura al final de la precipitación:

$12^\circ \text{C}$ .

Fórmula del producto precipitado:



La transformación de este sulfato cúprico bá  
sico inestable se lleva a cabo tal como ha sido des  
crito más arriba.

5

5). Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico  
básico.

(Modificación del procedimiento 4.)

Caracterizante: Desdoblamiento del sulfato cúprico  
básico rico en  $\text{CuSO}_4$  precipitado en  
el procedimiento 4.), de la fórmula  
 $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , mediante sus-  
pensión en agua caliente, y trans-  
formación en el sulfato cúprico bá-  
sico de color azul  $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot$   
 $5\text{H}_2\text{O}$ .

10

15

Descripción:

El precipitado de color verde claro del pro-  
cedimiento 4.) se filtra, y la torta se lava con  
tan solo un poco de agua de lavado fría. La torta  
de color verde claro, que sigue todavía sin descom-  
ponerse, se suspende entonces en agua caliente, y  
se mantiene durante bastante tiempo agitándola.

20

25

Bajo disociación de  $\text{CuSO}_4$ , se forma así la  
forma de color azul pálido del sulfato cúprico bási-  
co, de la fórmula  $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Se filtra entonces esta suspensión, y en ca-  
so necesario, se repite de nuevo el proceso de sus-  
pensión de más arriba.

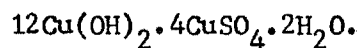
30

Filtrado: Solución pura de  $\text{CuSO}_4$ .

Torta: Ya al ser secada al aire se transforma en un producto de color verde claro, con los siguientes valores analíticos:

5 53,75% de Cu; 20,37% de  $\text{SO}_4$ . Esto corresponde a una composición de:  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
Al secarse en una estufa ( $100^\circ \text{C}$ ) se produce un producto de color verde claro, con los valores analíticos siguientes:

10 55,19% de Cu; 20,97% de  $\text{SO}_4$ .  
Esto corresponde a una composición de:



Los dos productos tienen gran suspensibilidad y adherencia.

15 Los términos en que se ha redactado esta memoria, deben tomarse en sentido amplio, no limitativo.

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención, a favor de VEREINIGTE METALLWERKE RANSHOFEN-BERN-DORF AKTIENGESELLSCHAFT, con domicilio en Braunau am Inn-Ranshofen (Austria), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico, en especial en forma de agente fungicida pulverizable, caracterizado porque una solución concentrada de sulfato de cobre, de por lo menos 50 a 100 g de Cu/l, purificada y con contenido de sulfato amónico, se precipita con amoníaco concentrado o gas de  $\text{NH}_3$ , de tal modo que jamás sea sobrepasado el valor pH de 6,0 - 6,5, obteniéndose un sulfato cúprico básico de color azul claro cuya composición es  $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (= 4 moléculas de  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 1 molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

2ª.- Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico de acuerdo con la reivindicación 1ª caracterizado porque la solución de sulfato de cobre empleada tiene que ser purificada antes de la precipitación, para lo cual se precipita con amoníaco concentrado (aproximadamente 1% - 2% de la cantidad de amoníaco precisa para la precipitación principal), se deja reposar durante bastante tiempo (con preferencia durante toda la noche), y se filtra.

3ª.- Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el sulfato cúprico básico de color azul claro precipitado se filtra y se la-

va, secándose la torta, obteniéndose bajo desdoblamiento de  $H_2O$  productos de grano fino, de color verde claro, cu ya composición es:  $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \cdot H_2O$  ó  $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \cdot 3/4 H_2O$  ó  $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ , según las condiciones de secado.

5

4ª.- Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el precipitado de color azul claro se transforma mediante reposo de varias horas, absorbiendo  $CuSO_4$  de las aguas madres, en un producto de grano fino y de color verde claro, que está compuesto por una mezcla de sulfato de cobre dibásico y sulfato de cobre tribásico, por ejemplo,  $36Cu(OH)_2 \cdot 13CuSO_4 \cdot 10H_2O$  (= 10 moléculas de  $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \cdot H_2O$  + 3 moléculas de  $2Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$ ).

10

15

5ª.- Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el precipitado de color azul claro se filtra, la torta de color azul claro obtenida se agita hasta obtener una suspensión viscosa, y se mezcla con vestigios de iones de  $Cu^{++}$ , con lo que al cabo de bastante tiempo tiene lugar la transformación en un producto de grano fino y color verde claro, espesándose la suspensión y produciéndose al mismo tiempo, bajo disociación de  $H_2O$ , una mezcla de los tres productos  $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \cdot H_2O$ ,  $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \cdot 1/2 H_2O$  y  $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$ .

20

25

6ª.- Procedimiento para la obtención de sulfato cúprico básico de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la precipitación tiene lu

30

gar de manera especialmente lenta, obteniéndose en cali  
dad de producto intermedio un sulfato cúprico básico ri  
co en  $\text{CuSO}_4$ , de color verde claro y del tipo  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot$   
 $2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

5                   7a.- Procedimiento para la obtención de sul-  
 fato cúprico básico, de acuerdo con la reivindicación  
 6a, caracterizado porque se diluye el precipitado, de  
 modo que se puede producir la transformación en el sul-  
 fato cúprico básico de color verde claro  $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot$   
 10  $4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bajo disociación de  $\text{CuSO}_4$ , que se sigue  
 tratando conforme a las reivindicaciones 3a, 4a y 5a.

8a.- Procedimiento para la obtención de sul-  
 fato cúprico básico de acuerdo con las reivindicaciones  
 6a y 7a, caracterizado porque el sulfato cúprico básico  
 15 del tipo  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , rico en  $\text{CuSO}_4$  y de co-  
 lor verde claro, se filtra y la torta se amasa con agua  
 para obtener una suspensión, con lo que al cabo de al-  
 gún tiempo se obtiene también aquí la forma de color  
 azul claro del sulfato cúprico tribásico  $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot$   
 20  $4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , bajo disociación de  $\text{CuSO}_4$ , que puede se  
 guir siendo tratada conforme a las reivindicaciones 3a,  
 4a y 5a.

9a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUL-  
 FATO CUPRICO BASICO".

25                   Tal y como se deja descrito en la memoria  
 precedente, que consta de veintidos hojas foliadas y me

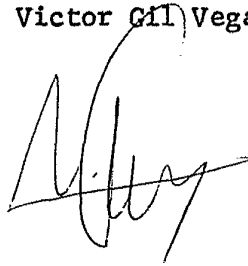
canografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 15 de Enero de 1977

P.A. de VEREINIGTE METALLWERKE RANSHOFEN-BERNDORF

AKTIENGESELLSCHAFT

Victor Gil Vega



5

