

Tesis de Posgrado

Obtención industrial del oxiclورو de cobre y su aplicación como fungicida

Kratz de Murlender, Esther

1960

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Kratz de Murlender, Esther. (1960). Obtención industrial del oxiclورو de cobre y su aplicación como fungicida. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1060_KratzdeMurlender.pdf

Cita tipo Chicago:

Kratz de Murlender, Esther. "Obtención industrial del oxiclورو de cobre y su aplicación como fungicida". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1060_KratzdeMurlender.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

OBTEENCION INDUSTRIAL DEL OXICLORURO DE COBRE Y SU
APLICACION COMO FUNGICIDA

ESTHER KRATZ DE MURLENDER

RESUMEN PRESENTADO PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTORA EN QUIMICA

AÑO 1960

-Res. de Tesis. 1060

INTRODUCCION

Se propone en el presente trabajo encontrar un método para la producción de oxiclорuro de cobre que pueda ser aplicado en escala industrial.

El oxiclорuro de cobre encuentra su principal aplicación en la agricultura, como fungicida en la lucha contra numerosas plagas.

Los diferentes fungicidas agrícolas pueden ser clasificados según su composición en tres grandes grupos:

- 1.-Compuestos metálicos.
- 2.-Compuestos a base de azufre y polisulfuros.
- 3.-Compuestos orgánicos.

Entre los compuestos metálicos los que tienen mejores propiedades fungicidas son los hechos a base de cobre. Entre ellos se encuentran: el sulfato de cobre en diversos preparados siendo el más conocido el caldo bordelés.

El oxiclорuro de cobre presenta ventajas con respecto a los restantes fungicidas cápricos, pues puede ser aplicado directamente por el agricultor sin necesidad de preparaciones anteriores a su uso. Previene y combate numerosas enfermedades criptogámicas en especial en la vid, citrus, hortalizas y flores.

Los compuestos orgánicos son los más modernos; demuestran tener mayor efectividad en algunos casos que los fungicidas de los grupos 1 y 2, y ninguna en otros, por lo que deben esperarse los resultados de mayor trabajo experimental para opinar en forma definitiva sobre su conveniencia.

OXICLORUROS DE COBRE

Con el nombre de oxiclорuro de cobre se conoce un elevado número de compuestos, unos 21, con la fórmula general:



siendo $n = 1, 2, 3, 3\frac{1}{2}, 4, 5\frac{1}{2}, 6$ ó 8

$m = 0, 1, 1\frac{1}{2}, 2, 3, 3\frac{1}{2}, 4, 4\frac{1}{2}, 5, 6, 8, 9, 6$ ó 12

ESTADO NATURAL

Se lo encuentra en las regiones desérticas en diversas formas siendo la de mayor importancia la atacamita, así llamada por haberse encontrado originariamente en la Provincia de Atacama en Chile. Le corresponde la fórmula: $\text{Cl}_2\text{Cu}.3\text{OCu}.4\text{H}_2\text{O}$.

Al mineral de fórmula: $\text{Cl}_2\text{Cu}.3\text{OCu}.3\text{H}_2\text{O}$ se le conoce con el nombre de paraatacamita.

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LABORATORIO

En general se basan en la acción del oxígeno, los óxidos o los hidróxidos de cobre sobre los cloruros de cobre.

MÉTODOS INDUSTRIALES DE OBTENCIÓN

Según las materias primas utilizadas se clasifican en:

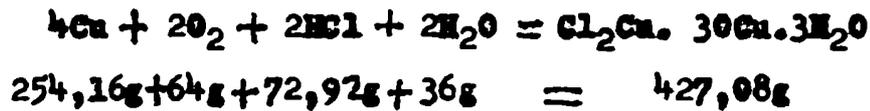
- 1.-Métodos que parten de minerales de cobre
- 2.-Métodos que parten de cobre metálico
- 3.-Métodos que utilizan compuestos de cobre y cobre metálico.
- 4.-Métodos que utilizan compuestos de cobre.

El método utilizado en el presente trabajo pertenece al grupo

EXPERIENCIAS REALIZADAS

Como materias primas se utilizaron cobre metálico y ácido clorhídrico, los cuales tienen la ventaja de no presentar inconvenientes para su aprovisionamiento.

El método de obtención es sencillo y se basa en la siguiente reacción:



$$\text{Relación Cu/HCl} = 3,48$$

El cobre utilizado estaba en forma de virutas.

El ácido clorhídrico era el comercial de 21°Bé, densidad: 1,169 y concentración: 33,53 %.

El aire provenía de un compresor.

El calentamiento se realizaba al baño maría.

Las experiencias se realizaron por triplicado.

Se efectuaron una serie de experiencias en distintos aparatos modificándose las condiciones de reacción.

Se extrajeron las siguientes conclusiones:

- 1.-El rendimiento es máximo cuando se utiliza cobre ya atacado, y en la forma más dividida posible.
- 2.-El cobre debe estar 100% en exceso de la relación estequiométrica con respecto al ácido clorhídrico.
- 3.-La concentración de la solución de ácido clorhídrico debe ser de 5 %.
- 4.-La temperatura media: 65°C.

Con los resultados de laboratorio se montó una planta piloto donde se realizaron experiencias que ratificaron los resultados ya obtenidos, y donde se observó un notable aumento de rendimiento debido a una mejor distribución del aire introducido en el reactor.

E K de Maulander

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

OBTENCION INDUSTRIAL DEL OXICLORURO DE COBRE Y SU
APLICACION COMO FUNGICIDA

ESTHER KRATZ DE MURLENDER

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTORA EN QUIMICA

AÑO 1960

Tesis: 1960

INTERMISSION

INTRODUCCION

Se propone en el presente trabajo encontrar un método para la producción de oxiclорuro de cobre que pueda ser aplicado en escala industrial.

El oxiclорuro de cobre es un compuesto químico al que se le ha atribuido varias fórmulas, siendo la más aceptada $Cl_2Cu.30Cu.3H_2O$ y que encuentra hoy día su principal aplicación como fungicida para combatir numerosas plagas. (1)

La palabra fungicida viene del latín, fungus (hongo) y caedo (matar). En la práctica éste término llegó a significar un concepto más amplio. Un fungicida es un producto químico que puede matar, inhibir o inactivar a hongos; en general se emplea la expresión para denominar a todo compuesto que previene la destrucción de ropa, madera, plantas, animales y humanos susceptibles al ataque de estos microorganismos; la palabra previene es significativa en esta definición. Con muy pequeñas excepciones, los fungicidas actuales son protectores: un trozo de madera o una manzana una vez podridos no son recuperables cualquiera sea el fungicida que se use. Este debe actuar antes de que la infección se produzca o progrese demasiado. Debe ser muy estable, resistir la acción del calor, de la luz solar, de la lluvia y del aire, pero debe poseer al mismo tiempo algún grado de solubilidad para poder ejercer acción tóxica sobre el hongo.

Han sido desarrolladas dos teorías generales sobre la acción fungicida: la teoría oligodinámica y la suicida. La primera de ellas postula que el residuo insoluble de los fungicidas libera lentamente unas pocas moléculas en el agua donde crece el hon-

go; éstas moléculas pasan al interior del microorganismo junto con las bacterias nutrientes y eventualmente se acumulan bastante para envenenarlo. Algunas pruebas experimentales sirven de apoyo a esta teoría.-

La teoría suicida postula que el hongo interviene activamente excretando sustancias que son las que disolverían al producto fungicida o lo convertirían en el compuesto soluble; de acuerdo con esta teoría es el hongo que fabrica su propio veneno.

Muchos hongos constituyen verdaderas plagas. Entre ellos tienen una señalada importancia económica aquellos que castigan a la agricultura y los fungicidas que se usan para combatirlos sirven de base a una extensa industria de fabricación y distribución. Algunos productos como papas, manzanas y citrus, desaparecerían del mercado sin ellos. Por falta de un fungicida satisfactorio a mediados del último siglo no se cosecharon papas durante tres años seguidos en Irlanda y el hambre resultante produjo una gran emigración a EE.UU.-Puede formarse una idea de las cosechas perdidas parcial y completamente en la Argentina, debido a los ataques de estos microorganismos, a través de los siguientes datos: Sobre una producción normal anual de 3.100.000 Tn. de frutas (cítricas, de pepita, carozo y uva) se pierden anualmente más de mñn. 3.500.000.000.-- El 25% debido a la acción de diversas plagas (hongos e insectos). (2)

En la agricultura moderna, los fungicidas no se aplican solamente al follaje para el control de enfermedades, sino también a semillas, al suelo y a los mismos frutos.

Los fungicidas agrícolas se utilizan generalmente

en suspensiones acuosas; también pueden ser aplicados por espolvoreo mezclados con inertes como arcilla, talco, caolín, etc., siendo el espolvoreo más rápido pero menos efectivo que la pulverización. Casi todos los fungicidas son de aplicación externa y preventiva; este concepto ha dominado tanto que la alternativa aplicación interna no ha sido debidamente considerada, aunque el tratamiento interno es una promesa real como lo han demostrado Stoddard y Dimond. (3)

Los diferentes fungicidas agrícolas pueden ser clasificados desde el punto de vista de su composición química en tres grandes grupos: compuestos metálicos, compuestos a base de azufre y polisulfuros y compuestos orgánicos.

I.- COMPUESTOS METÁLICOS

Se han realizado numerosas investigaciones para descubrir cual de los metales poseía mejores propiedades fungicidas. Ninguno ha demostrado hasta ahora ser superior al cobre; este tiene muchas ventajas: siendo tóxico a los hongos es generalmente bien tolerado por las plantas, es razonablemente barato y forma sales que resisten los efectos de la lluvia e intemperie.-

La acción fungicida del cobre fué descubierta a fines del siglo XVIII cuando se utilizó sulfato de cobre para tratar semilla de trigo.

A continuación se hará una descripción y reseña histórica de los distintos fungicidas cúpricos. (4), (5), (6) y (7).

Sulfato de cobre:

($\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sulfato de cobre pentahidratado, también llamado vitriolo azul) es el más importante de los compuestos cúpricos empleados en la agricultura. El producto comercial de 98 a

99% de pureza, contiene aproximadamente 25% de cobre y es muy soluble en agua (31,6 mg. se disuelven en 100 ml. de agua a 0°C y 203,3 mg. a 100°C).

Ya desde antiguo se usaban sus soluciones para el tratamiento de semilla y para la preservación de la madera. El primer informe que se conoce, data de 1761 y pertenece a Schulthess.(8)

En 1861 se lo aplicaba en Inglaterra para combatir el mildew del rosal, pero fué abandonado pues producía quemaduras a la planta.

Gran parte de la producción mundial de sulfato de cobre se destina a fines agrícolas. Antes de la segunda guerra, Europa consumía el 70%, sobre todo Italia y Francia. En años recientes Italia fué sustituyendo el sulfato de cobre por el oxiclouro. En América la principal productora es E.E.UU., que exporta alrededor del tercio de su producción a Latinoamérica. La demanda varía porque depende en gran parte de las condiciones climáticas, porque una estación húmeda favorece el desarrollo de hongos.-

El precio del sulfato de cobre está en relación con el del metal costando 1 Kg. de sulfato lo mismo que medio kilogramo de cobre. Suele especificarse el tamaño de los cristales en grandes, pequeños, granulados, superfino o en polvo. Se almacena generalmente en bolsas de papel o arpillera y en cajones de madera de 50 Kg.-

Las impurezas dependen del método de fabricación e incluyen trazas de Ni, Fe, As, Pb y F; el total de todas las impurezas debe ser del orden de algunas partes por millón. Ensayos, análisis y métodos de control están determinados por IRAM. (9).

El sulfato de cobre se usa en diversas preparaciones siendo la más importante la conocida como "caldo bordelés" (bouillie bordelaise en francés).

El caldo bordelés salvó probablemente más alimentos para la humanidad que cualquier otro plaguicida descubierto antes que el D.D.T.-

Fué preparado por primera vez en 1882 por Millardet profesor de botánica en Francia, aunque ya en 1873, Dreisch descubrió que la cal reduce la fitotoxicidad de las soluciones de sulfato de cobre (10).

En 1878 apareció y se extendió rápidamente por Francia la peronóspora o mildew de la vid - *Plasmopara viticola*.- En 1882 la enfermedad destruyó casi completamente la cosecha de numerosos viñedos. En el otoño de ese año, mientras Millardet estudiaba la manera de controlar el mildew, observó que las viñas del costado del camino retenían el follaje, mientras que en cualquier otro lugar de los viñedos las hojas habían caído prematuramente a causa de la enfermedad. Se enteró de que para evitar el robo se acostumbraba rociar las viñas cercanas a los caminos con una mezcla de sulfato de cobre y cal. Como resultado de esta observación, Millardet con la colaboración de Gayon, profesor de química de Burdeos, preparó una mezcla de la solución de 8 Kg. de sulfato de cobre en 100 litros de agua, con una lechada de cal recientemente preparada con 15 Kgs. de cal en 30 litros de agua.

Esta preparación tenía la consistencia de una pasta espesa y para su aplicación utilizaban escobas que luego de sumergidas en ella se sacudían sobre el follaje; en los años siguientes se prepararon soluciones más diluidas para facilitar la aplicación.

A pesar de que el sulfato de cobre finamente molido se disuelve más fácilmente que los cristales grandes, el consumidor de nuestro país prefiere estos últimos por prestarse menos a ser

adulterados; también se va reemplazando la cal apagada por cal hidratada $(HO)_2Ca$, pues ésta es más fácil de manejar. La mezcla final la hace el mismo consumidor pues el caldo bordelés debe ser usado dentro de las 24 hs. de preparación. Esta se realiza en un recipiente con agitador donde se vierten la solución de sulfato de cobre y la suspensión de cal, formándose así un precipitado blanco-azulado, el que suspendido en las aguas madres constituye el caldo bordelés.

Existen muchas teorías para explicar como se transforma el cobre del caldo bordelés en cobre soluble, sobre las hojas de las plantas (11).

En los primeros trabajos se daba por supuesto que la reacción entre el sulfato de cobre y el hidróxido de calcio consistía simplemente en la precipitación de hidróxido de cobre de acuerdo a:



Pero muchos otros estudios químicos echaron por tierra esta interpretación.(12).-

La mayor dificultad consiste en que se requiere un 25% menos de hidróxido de calcio de lo indicado por las consideraciones estequiométricas, aunque ya en 1894 Fairchild (13), sospechó que la reacción era más compleja por la variedad de colores que presentaba el precipitado y que probablemente se formaban sulfatos básicos, pero no fué hasta la publicación de los trabajos de Pickering en 1907 (14) que se atribuyó la composición del caldo bordelés a sulfatos básicos de cobre. Pickering señaló que el hidróxido cúprico formado por la reacción de potasa cáustica sobre sulfato de cobre hirviente, se deshidrata en poco tiempo y pasa del color azul al negro del óxido cúprico, en cambio el precipitado formado

por la acción del hidróxido de calcio, permanece azul indefinidamente a menos que se descomponga por el lavado con agua. Pickering creyó que se formaban sulfatos básicos de composición definida al combinarse cal y sulfato de cobre en distintas proporciones.

Como resultado de la aplicación de la regla de las fases a este problema, en investigaciones más recientes se supone que los sulfatos básicos no son compuestos definidos pero si parte de un sistema de tres componentes en el cual óxido de cobre, anhídrido sulfúrico y agua varían continuamente entre ciertos límites (15).-

Los sulfatos básicos son azules y los menos básicos, verdes o verde-azulados.

Muchos investigadores consideran que la fórmula de la reacción final sería: $4 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Sin embargo hay dudas sobre el grado de hidratación. Este compuesto puede ser descripto como trioxisulfato de cobre, o más comúnmente como sulfato tribásico de cobre. Martin retornó a la fórmula original sosteniendo que en el caldo bordelés el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ está estabilizado por el CaSO_4 (12).

Además del caldo bordelés se emplea mucho el de Borgoña (16) y (17). Esta mezcla fué propuesta en 1887 por Mason y consiste en una mezcla de soluciones de sulfato cúprico y de carbonato de sodio (18). Al reunirse los componentes se forma carbonato de cobre, carbonato básico de cobre y sulfato de cobre. De este modo no se obtiene un producto uniforme pues las combinaciones resultantes dependen esencialmente de la cantidad de sosa empleada.-

El sulfato de cobre reacciona con el hidróxido de amonio formando un precipitado flocculento celeste de sulfato básico de cobre. Al añadirse un exceso de hidróxido de amonio el precipitado

se disuelve, formándose una solución azul oscura de sulfato de cobre amoniacal. Esta solución que se denomina azurina, fué propuesta en 1885 por Audouyraud como un sustituto del caldo bordelés (16).

Como dañaba el follaje Patrigeon preparó en 1887 una azurina modificada agregando hidróxido de amonio al caldo de borgoña hasta su disolución.

Otra modificación propuesta por Gastine en 1887 fué la disolución del carbonato básico de cobre comercial en amoníaco. Este producto se conoce como carbonato de cobre amoniacal.

Los compuestos cuproamoniacales como fungicidas son de valor limitado ya que pueden causar quemaduras al follaje; su uso por lo tanto queda circunscripto a los casos en que el cobre soluble suministrado por el caldo bordelés sea insuficiente para combatir la enfermedad.-

Acetatos de cobre:

Estos productos fueron utilizados en Francia ya en 1869 y llegaron a ser los primeros fungicidas básicos de cobre listos para ser aplicados tal como los suministraba la industria. Las pulverizaciones de acetato de cobre fueron bastante empleadas por los viñateros en el sur de Francia, Butler y Smith (19), lo aconsejaron en reemplazo del caldo bordelés cuando el resámo dejado por éste hubiera podido ser objetado; además son más adhesivos y menos fitotóxicos que los compuestos cuproamoniacales y como en el caso de éstos y del caldo bordelés, los acetatos de cobre presentan mayor adhesividad y menor solubilidad en agua cuando más básicos son.-

Polvo bordelés:

Desde principios del siglo se trataron de obtener preparaciones de cobre en polvo que resultaran tan fáciles de aplicar como los bien conocidos polvos de azufre. Una de ellas era obtenida secando el precipitado bordelés y mezclándolo luego con cal (20).

También eran de uso común preparaciones comerciales ya sea en forma de pasta o de polvo combinados con arseniato de plomo o con verde París, pero no resultaban muy eficientes como fungicidas; evidentemente les faltaban las propiedades adhesivas del caldo bordelés.-

Recién con el desarrollo de la producción del polvo bordelés en escala industrial se obtuvieron productos eficaces; estas preparaciones difieren del caldo bordelés seco, en ser simples mezclas de sulfato de cobre parcialmente deshidratado, con cal hidratada.

En 1919 Sanders y Kelsall prepararon por primera vez un polvo bordelés compuesto de sulfato de cobre monohidratado y de cal, 20 partes y 80 partes respectivamente. Desde entonces este producto se popularizó como sustituto del caldo bordelés en papas, tomates, hortalizas y frutas.-

Los polvos deben ser aplicados cuando las plantas todavía están húmedas del rocío, para que tenga lugar la combinación del sulfato de cobre con la cal.-

Compuestos insolubles de cobre:

El mayor inconveniente del caldo bordelés reside en que debe ser preparado en el momento de su aplicación, por lo que la industria trató de desarrollar productos que pudieran ser usados tal como salen de fábrica (21). Tales productos tienen gran acepta-

ción, aunque presentan la desventaja de ser menos adhesivos que el caldo bordelés. La adherencia en este tipo de preparados depende del grado de molienda y su tenor de cobre puede variar de 20 a 80%. Son más caros que el sulfato de cobre pero su uso evita el trabajo involucrado en la preparación del caldo bordelés.-

Sulfato básico de cobre:

Fué estudiado por Holland y colaboradores (22), como un sustituto del caldo bordelés. Contiene alrededor de 53% de cobre.-

Hidróxido de cobre coloidal:

Hooker (23) le atribuya eficacia similar a la del caldo bordelés. Es un precipitado azul pálido, obtenido a partir de una solución de sulfato de cobre y de hidróxido de sodio al 10%; el álcali se agrega en cantidad suficiente para decolorar el líquido, pues si se añade un exceso, se forma un precipitado azul oscuro que cambia al negro del óxido cúprico.-

Carbonato básico de cobre:

Es especialmente útil en el tratamiento de semilla. Es de color verde claro y es relativamente insoluble en agua pura pero soluble en agua que contenga 0,026% de CO_2 y en ácidos. Para uso fungicida debe estar muy finamente molido (al 95% de las partículas debe tener menos de 10 μ de diámetro).

Su aplicación más importante es en el control de caries de trigo y fué propuesto por primera vez por Tubeuf en 1902 (24). La semilla tratada permanecería libre del ataque de

insectos y hasta de ratas pero no es apta para el consumo.-

Una vez sembrada la semilla, se solubiliza cobre en cantidad suficiente para ejercer acción fungicida. La germinación de la semilla, también desempeña un papel importante en este sentido.

Fosfato cúprico:

Sus propiedades fungicidas fueron comprobadas por Galloway en 1893 (25) y por Goldsworthy y Green en 1933 (26), Goldsworthy patentó en 1934 una combinación de fosfato con cal que fue explotada comercialmente durante un tiempo (27).-

Silicato de cobre:

También fue estudiado por Galloway, Goldsworthy y Green, quienes comprobaron su poder fungicida y que no dañaba al manzano. Green patentó en 1935 una combinación con cal (28).-

El silicato de cobre amoniacal es un buen sustituto del caldo bordelés aunque menos adherente. Controla la sarna de la manzana cuando se lo mezcla con cal hidratada.-

Zeolita de cobre:

Es un alumine silicato de cobre complejo, formado por silicato de sodio, fosfato de sodio, aluminato de sodio y sulfato de cobre.

Se supone que la zeolita libera cobre en una reacción similar a la que sucede con las zeolitas (Permutitas) utilizadas como ablandadores en el tratamiento de aguas, en los que la zeolita utilizada es un alumine silicato de sodio hidratado.-

Oxido cuproso:

El producto comercial contiene un 80% de cobre. Su color está relacionado con el tamaño de la partícula que en un buen producto electrolítico va de 0,94 u de diámetro y de color amarillo hasta 2,57 u de diámetro y de color rojo (29).

Una coloración marrón o púrpura indica que está mezclado con OCu que no es tan eficaz. El óxido cúprico no se usa como fungicida aunque encuentra cierta aplicación como ingrediente de algunas pinturas protectoras para fondo de barcos. El óxido cuproso se oscurece por su oxidación gradual a óxido cúprico.-

Morsfall (30), lo utilizó como desinfectante de semillas para combatir el damping-off de los almácigos.-

La actividad del OCu_2 se acrecienta por la tenacidad notable de sus partículas; puede mezclarse con la mayor partes de los insecticidas y fungicidas excepción hecha del polisulfuro de calcio lo cual permite preparar diferentes tipos de productos para pulverizaciones.-

Cianuro cuproso:

Se ha demostrado la acción fungicida del $(CN)_2Cu_2$ pero su uso está restringido porque es algo fitotóxico e inestable en presencia de materia orgánica y de azufre.-

Oxicloruro de cobre:

Este producto cuya preparación industrial constituye el motivo de este trabajo, presenta muchas ventajas con respecto a los otros fungicidas. Estas son:

- 1) Es un fungicida que se aplica en el campo tal como sale de la fábrica y no requiere preparación especial antes de su uso.-

- 2) Previene y combate numerosas enfermedades criptogámicas y su uso en nuestro país está aprobado por la Secretaría de Estado de Agricultura y Ganadería de la Nación, contra las siguientes plagas:

En los citrus: Verrucosis o Sarna (*Sphaceloma fawcetti*), Antracnosis (*Colletotrichum gloeosporioides*), Melanosis (*Phomopsis citri*), Fumagina (*Capnodium citri*).-

Frutales de carozo: Viruela holandesa (*Coryneum carpophilum*), Torque del duraznero (*Taphrina deformans*).-

Vid: Mildew o peronóspora (*Plasmopara viticola*), Antracnosis (*Elsinoe ampelina*).-

Frutilla: Viruela y tizón o manchas de la hoja (*Mycosphaerella fragariae*) y (*Dendrophoma obscurans*).

Pimiento: Viruela (*Cercospora capsici*), Antracnosis.

Tomate: Septoria o viruela (*Septoria lycopersici*).

Apio: Septoria o viruela (*Septoria apii-graveolentis*).

Arveja: Antracnosis (*Ascochyta pisi*), tizón.

Haba: Roya (*Uromyces* sp.)

Poroto: Antracnosis (*Colletotrichum lãndemuthianum*)

Papa: Mildew o tizón tardío (*Phytophthora infestans*).

Flores: Septoria o viruela del crisantemo (*Septoria leucanthemi*)
Septoria o viruela del clavel (*Septoria dianthi*), Septoria o viruela de la violeta (*Cercospora violae*).

- 3) La preparación industrial no presenta mayores complicaciones.-
4) Las materias primas necesarias para su fabricación se encuentran en el mercado nacional en abundancia.-
5) Existe un mercado consumidor en constante expansión, y bien dispuesto a recibir el producto, ya que lo conoce desde hace varios años, pues lo han importado diversas firmas en cantidades consi-

derables.-

También los antecedentes extranjeros parecen indicar que puede intentarse con buenas posibilidades de éxito, la fabricación de este producto. En efecto, ya en 1893 en EE.UU., Galloway (25), menciona el oxiclórico de cobre y es conocido en Francia desde alrededor de 1905 para el control del mildew de la vid.

Antes de la Segunda Guerra Mundial, eran usadas en Italia, alrededor de 5.000 a 8.000 Tn. anuales. En EE.UU. se consumen unas 3.000 Tn. anuales principalmente para la protección de ciertos cultivos que sufren quemaduras por el caldo bordelés.-

En la República Argentina se consumen 300 Tn. anuales con un consumo potencial de 1.500 Tn.-

Compuestos mercuriales:

Le siguen en importancia a los cúpricos. Ya el mercurio en su forma metálica tiene cierta aplicación como desinfectante de semillas. Desde 1705 se conoce el uso del cloruro mercuríco en el tratamiento de la madera y del tizón del trigo. En 1889 se preparó en forma de solución, y luego de remojar las semillas en ella, éstas no sufrían el ataque de hongos al germinar; en 1891 se recomendó su uso en el tratamiento de la semilla de papa para prevenir la sarna (*Streptomyces scabies*) (31).

El cloruro mercurioso por ser mucho menos soluble que el mercuríco puede ser aplicado con más seguridad.-

Tienen gran importancia los compuestos mercuriales orgánicos que fueron usado por primera vez en Alemania en 1912 (1). Riehm, fitopatologista alemán, siguiendo los trabajos

de Ehrlich sobre el arsénico orgánico para el tratamiento de la sífilis, fué quién desarrolló el cloruro de fenil mercurio para el tratamiento de semillas y éste fué seguido por otros compuestos órgano mercuriales.

Dillon Weston y Boer (32), estudiaron el efecto desinfectante en las semillas de los siguientes productos: cloruros de metil y etil mercurio, yoduro de metil y etil mercurio y cloruro y acetato de fenil mercurio; observaron que en las series $X-Hg-R$ donde X es un radical ácido y R un hidrocarburo, el poder fungicida parece decrecer con el crecimiento de la molécula de R.-

Otros compuestos órgano mercuriales mencionados en la literatura son los siguientes: Cianuro de cresil mercurio, fosfato de etil mercurio, fenil mercurio cianamida, acetato de toliil mercurio y oleato de fenil mercurio. En preparaciones comerciales se combina el fenil mercurio cianamida con el óxido de cadmio.

Algunos como el cloruro de etil mercurio y el fosfato de etil mercurio por ser algo volátiles se aplican como fungicidas fumigantes (33). Otros son aplicados en el tratamiento de semillas como polvos o como líquidos.-

La eficacia de los compuestos mercuriales no está en proporción con su contenido en mercurio. Por ser sumamente venenosos, debe evitarse su inhalación y también su contacto con la piel pues poseen efecto vesicante.

Compuestos a base de zinc:

Varios de ellos como el sulfato de zinc, cloruro de zinc y un cloruro cromado de zinc (una mezcla de 81% de cloruro de zinc y 19% de dicromato de sodio), se usan para la preservación

de la madera.-

El óxido de zinc tiene aplicación en el tratamiento de emergencia de la enfermedad de los almácigos (damping-off)(34). También se tratan semillas de vegetales especialmente los de la familia de las coles (35). El óxido de zinc es tan eficaz como los compuestos órgano-mercuriales y como el óxido cúprico y tiene la ventaja de ser más económico.-

Además del cobre y zinc se ha intentado utilizar fungicidas a base de arsénico, cadmio, bismuto, boro, cromo, manganeso, etc. Harry y sus colaboradores han preparado mezclas complejas de cromo y otros metales (36). La química de estos materiales es inusitada, pues parecen ser intermediarios entre compuestos moleculares verdaderos y mezclas mecánicas. Un complejo de cobre, zinc y cromo (hexavalente), se muestra excelente como fungicida de papas, pero hasta ahora no tuvo gran aceptación comercial. Otro complejo, conteniendo la mayoría de los metales que tienen propiedades fungicidas tiene la composición,

$6\text{CdO} \cdot 100\text{CaO} \cdot 25\text{CuO} \cdot 10\text{ZnO} \cdot 25\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{CrO}_3 \cdot 170\text{H}_2\text{O}$;
demuestra ser específico para enfermedades del césped.

II. COMPUESTOS A BASE DE AZUFRE Y POLISULFUROS

Puede considerarse al azufre como el primer fungicida pues su uso se remonta a unos 1000 años A.C.- Todavía se sigue aplicando en gran escala aunque comienza a ser reemplazado por los fungicidas orgánicos. (37), (38) y (39).

Se usa especialmente contra enfermedades de los árboles frutales, manzanos, durazneros y cerezos; también es efectivo

contra el mildew pulverulento que ataca a muchas plantas desde manzanos hasta zinnias.-

El azufre se comercia en tres formas: azufre en polvo, azufre mojable, y polisulfuro de calcio. El azufre en polvo debe contener por lo menos un 95% de partículas que atraviesen una malla 325 (diámetro de partículas 37 μ), pues se comprobó que la acción fungicida del azufre es mayor cuando menor es el tamaño de la partícula en parte por adherirse a la superficie tratada en forma mejor y en parte por ser las partículas más pequeñas más tóxicas (la mayoría de las esporas de los hongos tienen un diámetro de 5 a 15 μ). Agregando al azufre en polvo un pequeño porcentaje de un agente tenso activo se consigue que este se disperse mejor y fluya con mayor rapidez a través de la bomba pulverizadora; el primer azufre mojable que se utilizó fué una mezcla de azufre y caseinato de calcio.-

Los polisulfuros alcalinos o azufres solubles se obtienen por la acción de álcalis sobre el azufre. El más conocido de ellos es el que se obtiene por ebullición de azufre con lechada de cal.- El ingrediente activo es la mezcla de polisulfuros que se forman, y que actúan al descomponerse sobre las hojas, produciendo azufre naciente en partículas finamente divididas y de gran adherencia. La calidad del polisulfuro se basa en su peso específico, correspondiendo al de uso standard 32° Beaumé. Es cáustico y debe ser usado con precaución para no quemar el follaje, pero por otra parte esta propiedad le permite ser usado como un fungicida erradicante; por ejemplo cuando se desea extirpar la sarna del manzano. El polisulfuro es incompatible con muchos insecticidas mientras que el azufre en polvo y el mojable pueden ser usados en combinación con la mayoría de ellos excepto con los aceites y los tiocianatos orgá-

nicos.-

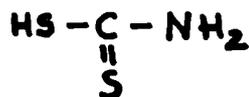
III. COMPUESTOS ORGANICOS

Durante mucho tiempo los únicos fungicidas usados fueron aquellos que contenían azufre, cobre, mercurio y el formaldehído; sin embargo desde hace unos veinte años la industria y los centros de investigación agrícola se interesan por los fungicidas orgánicos pues han demostrado una alta efectividad, además, al poseer menor contenido porcentual de metales en sus moléculas y algunos como el captan no contine ningún átomo de metal, no sustraen a la economía en general materias primas que son insustituibles para otros fines. Sin embargo, el uso de estos productos, está lejos de ser general y se requiere mucho trabajo experimental para opinar en forma definitiva de su conveniencia.

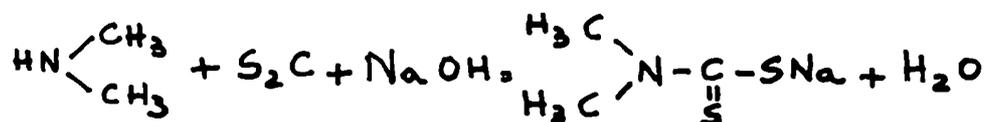
El primer fungicida orgánico fué el aldehído fórmico que se utiliza en el comercio en solución acuosa del 37 al 40% con el nombre de formalina. Se utiliza en el tratamiento de semilla y de suelo. Su volatilidad es una ventaja pues puede procederse a la siembra poco después de haberse fumigado.

Ditiocarbamatos:

Entre los fungicidas orgánicos, los ditiocarbamatos son los más difundidos y de mayor variedad de aplicación, utilizándose en pulverizaciones del follaje y en tratamientos de semillas y suelos. Los más importantes son el tiram, ferbam, ziram, nabam, zineb y maneb. Todos ellos derivan del ácido ditiocarbámico,

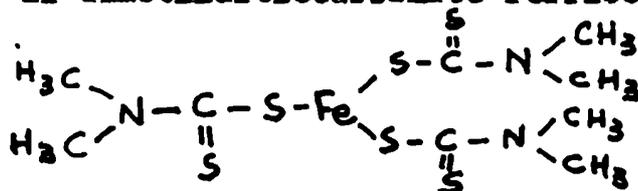


siendo la síntesis básica del grupo la reacción de la amina adecuada con disulfuro de carbono en presencia de álcali



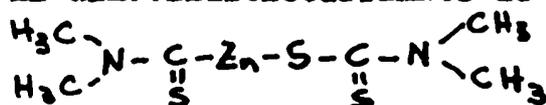
El dimetilditio-carbamato de sodio resultó ser un buen fungicida para follajes, pero no tiene aplicación práctica porque debido a su gran solubilidad es lavado por las lluvias.-

El dimetilditio-carbamato férrico o ferbam



es insoluble en agua pero forma un depósito de color negro con el inconveniente de desmejorar la fruta, pues tiene gran aplicación para la sarna del manzano y del peral, porque del duraznero, podredumbre negra de la vid y moho azul del tabaco; también es efectivo contra el tizón del manzano, para el cual no se conocía anteriormente otro fungicida.

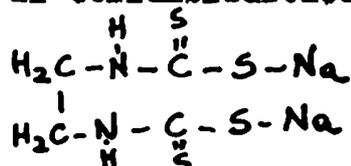
El dimetilditio-carbamato de zinc o ziram



solucionó el inconveniente causado por el color negro del ferbam, con la desventaja de ser más fitotóxico a causa del zinc.

Partiendo de la etilendiamina en vez de la dimetilamina se obtiene otra serie de compuestos; los etilenbisditio-carbamatos.

El etilenbisditio-carbamato de sodio o nabam

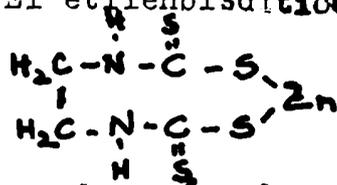


es el más eficiente de este grupo y tiene una propiedad notable, a pesar de ser soluble en agua tiene una curiosa capacidad para adhe-

rirse a la superficie tratada y resistir la lluvia (40).

Alcanzó gran auge comercial a pesar de ser inestable pues se descubrió que agregando sulfato de zinc al tanque pulverizador antes de usarse, el producto se estabilizaba.

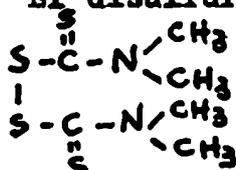
El etilenbisditiocarbamato de zinc o zineb



es en esencia, naban más zinc, elaborado en fábrica. A pesar de tener una estructura química similar a la del ziram, su acción fungicida es mucho más amplia; controla el tizón temprano y tardío en papas, tomates, apio y la viruela de varios vegetales.-

El etilenbisditiocarbamato de manganeso o maneb, tiene un campo de aplicación similar al del zineb.-

El disulfuro de tetrametiltiouram o tiram,



está relacionado con los ditiocarbamatos; es un excelente fungicida de follaje, pero debido a su alto precio se usa raramente para ese fin, en cambio se utiliza para el tratamiento de semillas, cereales y vegetales.-

Una tendencia de los ditiocarbamatos en general y especialmente cuando se presentan como polvos es causar dermatitis, por lo que deben tomarse las precauciones del caso al ser aplicados; además no son compatibles con productos que contengan cobre.-

Compuestos quinónicos:

En este grupo se encuentran el cloranil y la diclona,

El cloranil o tetracloro-p-benzoquinona,

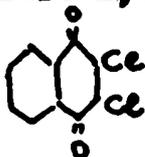


fué presentado por primera vez en 1940 por Cunningham y Sharville (41), como un excelente protector de semillas de legumbres. También se utiliza contra el mal de los almácigos de algunos cultivos como guisantes, habas, soya, maíz, maní y remolacha azucarera.

Este compuesto fué estudiado para comprobar la hipótesis de que existe una relación entre la acción oxidante y fungicida de un producto, lo que también podría ser aplicado al cobre que también puede actuar como oxidante.-

La propiedad oxidante del cloranil hace que su uso no sea satisfactorio en pulverizaciones de follaje presumiblemente porque sufre oxidación fotoquímica a ácido cloranílico que al ser soluble es lavado por la lluvia, por esta causa este compuesto debe utilizarse solamente en tratamientos como el de semilla que puede realizarse en la oscuridad.-

El 2,3 dicloro 1,4 naftoquinona o diclona



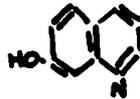
controla una gran variedad de enfermedades, pues parece ser el menos específico de todos los nuevos fungicidas orgánicos. Se usa en frutales, en particular manzanos; también da excelente resultado en el control del tizón de las papas, pero por otra parte puede reducir la cosecha por poseer una marcada fitotoxicidad; parece afectar la fisiología de la planta de modo que el almidón producido en las hojas no circula hacia las raíces para formar los tubérculos; también puede producir manchas en las hojas y frutos del manzano, cosa que puede evitarse en parte añadiendo sulfato de magnesio al

agua de pulverización.-

Otros compuestos orgánicos:

Después del azufre, el nitrógeno parece ser el elemento constituyente más importante de un fungicida orgánico, por supuesto aparte del carbono e hidrógeno, mientras que la cloración parece ser menos importante en fungicidas que en insecticidas.- El nitrógeno se encuentra a menudo en un sistema heterocíclico.

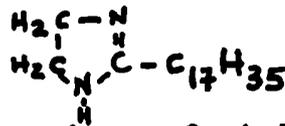
El primer fungicida heterocíclico nitrogenado ha sido la 8-hidroxiquinolina.



La acción fungicida de homólogos y derivados de la quinolina han sido estudiados por Rigler y Greathouse (42). El sulfato 8 quinolinol o saxonol ha sido aplicado como fungicida sistémico para el Dutch elm disease (43).

Las glicoxalidinas o imidasolinas son compuestos heterocíclicos obtenidos por reacción de la etilendiamina con ácidos grasos y fueron estudiados por Wellman y colaboradores en 1946 (44).

El producto más importante de esta serie es el 2-heptadecil glicoxalidina o gliodia



que se aplica especialmente en frutales como manzanos y cerezos.

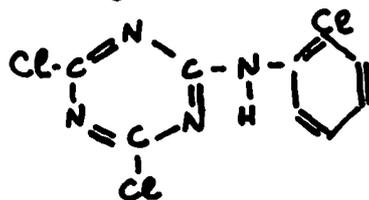
El captan o triclorometilto-4-ciclohexano-1,2-dicarboximida



es uno de los nuevos fungicidas que tiene ya una gran aceptación. Se obtiene por condensación del producto de reacción del anhídrido tetrahidroftálico y amoníaco con percloro metil mercaptan. Este pro-

ducto ha demostrado excelentes propiedades fungicidas para numerosas enfermedades: sarna del manzano, mildew de la vid, tratamiento de semillas de flores y frutos con la ventaja de su baja toxicidad para mamíferos y además es estable químicamente.

Durante mucho tiempo no existía un fungicida realmente efectivo contra el oidium, pues el azufre era efectivo solo parcialmente. Parece que el karatane o 2-metilheptil-4,6-dinitrofenil crotonato, llena esta necesidad por lo menos en parte,



El kenate o 2,4-dicloro-6-(cloroanilina)triazina, es un fungicida para follaje que aún está en etapa experimental, y que presenta el inconveniente de su fitotoxicidad.-

OXICLORURO DE COBRE

ESTADO NATURAL

MÉTODOS DE OBTENCIÓN

I. OXICLORUROS DE COBRE

Como se indicó al comienzo del presente trabajo el oxiclорuro de cobre que se tratará de obtener, es un compuesto químico cuya fórmula más aceptada es $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 30\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bajo este nombre existe un elevado número de compuestos pero probablemente la mayoría son mezclas y la forma de distinguirlos es aplicando la regla de las fases para así determinar cual es estable o metaestable (51), (52), (53), (54) y (55).

A continuación se indican las fórmulas actualmente conocidas bajo la denominación de oxiclорuro de cobre.

- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 0\text{Cu}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (56)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 20\text{Cu}$ (57) y (58)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 20\text{Cu}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,3$) (57)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 30\text{Cu}$ (59)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 30\text{Cu}\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (60)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 30\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 30\text{Cu}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3,3\frac{1}{2},4,4\frac{1}{2}$) (61) y (62).
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 30\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (63)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 30\text{Cu}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (64)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 3\frac{1}{2}0\text{Cu}\cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (65)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 40\text{Cu}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (57)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 40\text{Cu}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (66)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 5\frac{1}{2}0\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 60\text{Cu}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 60\text{Cu}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (64)
- $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 80\text{Cu}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

II. ESTADO NATURAL

Se los encuentra en las regiones desérticas donde se forman como minerales supergénicos en las zonas de oxidación de los depósitos de cobre. (45), (46), (47), (48), (49) y (50).

Se presentan en diversas formas de las cuales la de mayor importancia es la atacamita.

Atacamita: Su nombre proviene del de la provincia de Atacama en Chile, donde fué hallado originariamente en forma de arena. La fórmula que le corresponde es, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 30\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con un contenido en cobre de 57,1%.

Sistema cristalográfico: rómbico y bipiramidal; corrientemente con hábito prismático delgado, con estriaciones verticales. Generalmente en agregados cristalinos, fibroso, granular como arena. Radios axiales, a:b:c=0,6613:1:0,7515.

Propiedades físicas: de exfoliación perfecta, paralelo al segundo pinacoide (010). Dureza: 3-3,5. Peso específico: 3,763 a 4,314. Color: Diversas tonalidades de verde. Raya: verde manzana. Brillo: vítreo; transparente a translúcido. Fractura: concoide. Índices de refracción: mínimo: 1,831; medio: 1,861; máximo: 1,880.

El mineral paraatacamita de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 30\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ forma cristales trigonales de dureza 3, peso específico 3,74 y de índice de refracción 1,864. Contenido en cobre: 59,4%.

Ensayos: Calentado en tubo cerrado desprende agua y da un sublimado gris. Fundido en carbón vegetal con carbonato sódico da glóbulo de cobre. Tiñe de azul la llama. Fácilmente soluble en ácidos; la solución nítrica da con nitrato de plata un precipitado blanco de cloruro de plata.

Yacimientos: En algunas localidades es mena importante de cobre, como en Chile septentrional, Bolivia y Perú y en diversas localidades de Australia (Walleroo). Se encuentra también en Tsuneh, sureste de Africa. En España en las localidades de Matilea (Guipúzcoa), Remolinos (Zaragoza), Linares, Adra en Sierra Linares, Barranco de Pinilla en Andalucía, Lama de Bas (Murcia). Rare como producto de las fumarolas de los volcanes. En Estados Unidos se encuentra aunque en poca cantidad en los distritos cupríferos de Arizona. En la Argentina se encuentra como accesorio de otros minerales en Córdoba y Neuquén.

Uso: Se utilizó como una especie de verde de Brunswick y sirve para obtener azul de Arena; también se lo emplea como una mena menor de cobre.

Malacotrita: $Cl_2Cu.OCu.H_2O$. Tabletillas negras que toman color verde por la acción de la luz. Se encuentra en el Vesubio.

Akita: $Cl_2Cu.20Cu.3H_2O$. De color verde, es un producto de la transformación de la tenerita vesubiana.

Botallackita: $Cl_2Cu.30Cu.6H_2O$. Se encuentra junto con la atacamita y paratacamita en la mina Botallack, St. Just, Cornwall, England. Barthier descubrió que las atacamitas de Colija contiene 21,75 % de agua, lo que correspondería a la fórmula $Cl_2Cu.30Cu.6H_2O$. Esta fórmula ha sido confirmada por los análisis de Field.

Tallinaita: $Cl_2Cu.40Cu.8H_2O$. Forma costras tenues de color azul verdoso. Se encuentra en la mina Botallack.

Cl₂Cu.60Cu.12H₂O. Church (64), descubrió esta sal como producto natural en Cornwall.

Estaita: $Cl_2Cu.80Cu.12H_2O$. No hay seguridad en la fórmula asignada a este mineral.

III. METODOS DE OBTENCION DE LABORATORIO

A través de los distintos métodos de obtención de laboratorio, que se detallarán a continuación, se observa que los oxiclорuros de cobre, también llamados cloruros básicos de cobre, son los productos obtenidos por acción del oxígeno, los óxidos o los hidróxidos de cobre, sobre los cloruros de cobre.

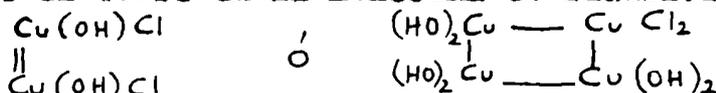
Rousseau (56), obtuvo cristales hexagonales verde amarillentos de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot \text{OCu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, calentando el hidrato $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mezclade con fragmentos de mármol en tubo cerrado, a $150-250^\circ\text{C}$, durante 48 horas. Este bajo la acción del agua fría se convierte en atacamita.

Kane (57), obtuvo por precipitación incompleta de una solución acuosa de cloruro cúprico con potasa un depósito azul-verdoso que se volvió negro por secado y que correspondió a la sal $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{OCu}$. Fija fácilmente tres moléculas de agua dando un hidrato de color verde brillante y de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{OCu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que se seca al vacío a 38° se transforma en el oxiclорuro bihadratado de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{OCu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y cuando se lo mantiene durante cierto tiempo a 138°C se convierte en un polvo pardo-chocolate, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot \text{OCu} \cdot \text{H}_2\text{O}$. A 260° se deshidrata completamente dando el compuesto anhidro.

La sal $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{OCu}$ se obtiene calentando suavemente los correspondientes hidratos; éstos son numerados conociéndose ocho:

$\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{OCu} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ donde $n = 1\frac{1}{2}, 2, 3, 3\frac{1}{2}, 4, 4\frac{1}{2}, 5$ y 6 . Entre ellos se encuentra la atacamita natural con una composición que varía entre tres y seis moléculas de agua, aunque generalmente se lo considera como $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{OCu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y para distinguirla de la sal $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{OCu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Smith (67) propone llamar a esta última paraatacamita.

También existen diversas opiniones con respecto a la estructura molecular; así Werner (68) considera a la sal $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{OCu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como un complejo de fórmula: $\text{Cl}_2 \left[\text{Cu}(\text{HO} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH})_3 \right]$. Ludwig (69) supone que el cobre en la molécula es cuadrivalente,



lo que explicaría la formación de agua por calentamiento, mientras que Dupont y Jansen (70) al comprobar que 2/3 del agua de la molécula se pierden al calentar a 200° , suponen que está constituida así: $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mailhe (71) lo considera un cloruro tetra-cúprico.

Puede ser obtenida ya sea al estado amorfo o microcristalino o bien cristalizado.

Rousseau (56) calentó una dilución de $\text{Cl}_2\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$ a $180-200^\circ$ durante tres días; en presencia de mármol obtuvo cristales pequeños y en presencia de giesbertita (carbonato de magnesio natural) que se ataca más lentamente, obtuvo tabletas hexagonales, verdosas, fusibles al rojo sombra y que se deshidratan a 250° . La atacamita artificial forma cristales hexagonales a diferencia del natural que son ortorrómbicos.

Dupont y Jansen (70) prepararon la sal $\text{Cl}_2^{\text{Cu}} \cdot 3\text{OCu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, haciendo hervir una solución diluida de cloruro cúprico; también por calentamiento de una mezcla de óxido cúprico y solución de cloruro cúprico en tubo cerrado a 225° obtuvieron la misma sal.

Sabatier (73), hizo reaccionar el hidrato de color marrón, $4\text{OCu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, con una solución de cloruro cúprico ya sea en caliente o en frío. Se produce una sal amorfa verde pálido difícil de lavar,

de igual composición que la atacamita natural, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 30\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Lo mismo obtuvo más rápidamente tratando el cloruro cúprico con hidróxido cúprico y más lentamente con óxido cúprico anhidro.

L. Sabbatani, por ebullición de una solución acuosa de cloruro de cobre amoniacal obtuvo un precipitado anarfo de oxiclорuro de cobre, de color azul-verdoso.

Lang (74) obtuvo el oxiclорuro por descomposición con agua hirviente de complejos piridínicos de cloruro cúprico, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Mailhe (71) lo obtuvo, haciendo reaccionar solución de cloruro cúprico en frío con carbonato de níquel o con hidróxido de níquel y en caliente con óxido de níquel. También haciendo reaccionar el cloruro cúprico con óxido mercurico recientemente precipitado, obtuvo oxiclорuro de cobre anarfo, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 30\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Krant (63), por calentamiento de una mezcla de óxido cúprico y ácido clorhídrico obtuvo un oxiclорuro de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 30\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Friedel (75) calentó una mezcla de óxido cuproso con solución de cloruro férrico en un tubo cerrado durante 18 horas y a 250°C . Luego de enfriar el tubo aparecieron cristales verdes de atacamita artificial.

Frost lo preparó por exposición al aire de cloruro cuproso húmedo y eliminando simultáneamente por lavado al cloruro cúprico formado. También por digestión de cloruro cúprico con hidróxido cúprico o con un hidróxido alcalino.

M. Gröger hizo pasar aire através de una solución de cloruro cuproso en cloruro cúprico, libre de ácido clorhídrico.

Brum (69), saturó una solución caliente de cloruro, ya sea de potasio, de sodio o de amonio, con cloruro cúprico y por enfriamiento obtuvo oxiclорuro cristalino, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Burgois (70), trató solución de cloruro cúprico con urea en tubo cerrado a 130° y obtuvo atacamita microcristalina.

W.Crum obtuvo oxiclорuro por ebullición de una solución de nitrato o de sulfato cúprico con una pequeña cantidad de hipoclorito de calcio o de sodio.

Debray (71) obtuvo por calentamiento de una solución concentrada de cloruro de sodio con nitrato básico de cobre insoluble, durante varios días y a 200° un polvo cristalino verde. El nitrato parece ser la única sal de cobre que da la reacción pues ni el sulfato, ni el fosfato, ni el carbonato básico, producen oxiclорuro.

También calentando a 100°C sulfato de cobre amoniacal con solución concentrada de cloruro de sodio obtuvo oxiclорuro, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Casselmann, Field y Baubigny obtuvieron una sal de fórmula incierta entre 3 ó 3,5 moléculas de agua, tratando cloruro cúprico hirviendo con diversos acetatos solubles (K, Na, NH₄, Ba, Ca, Mg, Mn, Ni, Co, Zn y Cd). Inversamente las soluciones de cloruros de estos metales calentados con acetato de cobre, dan un precipitado de oxiclорuro.

J.A.Hadvall y G.Booberg, obtuvieron la sal $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por la acción del óxido cúprico sobre una mezcla de cloruros alcalinos a 1000°C .

Berthelot (58) y (72), sintetizó la sal $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, exponiendo hojas de cobre humedecidas con ácido clorhídrico o con cloruro de amonio, a la acción del aire. En reemplazo del ácido clorhídrico puede usarse cloruro de sodio y ácido sulfúrico.

Las hojas de cobre también pueden ser depositadas en una masa de sulfuro cúprico, cloruro de sodio y agua.

Berthelot (73), estudió también los calores de formación:



Tättschaff (62), por reacción del óxido cúprico con cloruro de amonio, obtuvo un producto de color verde mansana y de composición $\text{Cl}_2\text{Cu}.30\text{Cu}.4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Reindel (65), obtuvo por precipitación incompleta con amoníaco de una solución hirviente de sulfato cúprico y cloruro de sodio, un precipitado azul-verdoso que se deshidrata a 250° volviéndose negro; el hidrato es de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu}.30\text{Cu}.3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Reemplazando el amoníaco por potasa se obtiene: $\text{Cl}_2\text{Cu}.3\frac{1}{2} \text{Cu}.4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Kane (57), descompuso el cloruro de cobre amoniacal con agua formándose un polvo azul-verdoso, $\text{Cl}_2\text{Cu}.40\text{Cu}.6\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ que por calentamiento pierde agua y se transforma en un polvo marrón.

Hermann obtuvo la sal $\text{Cl}_2\text{Cu}.60\text{Cu}.9\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, haciendo hervir el cloruro de cobre amoniacal con agua hasta que no haya evaporación de cloruro de amonio. Es un polvo verde que por secado ennegrece y es ligeramente soluble en acético.

IV. METODOS INDUSTRIALES DE OBTENCION

Se clasificarán de acuerdo a las materias primas utilizadas en : métodos que parten de minerales de cobre; métodos que parten de cobre metálico; métodos que utilizan compuestos de cobre y cobre metálico y métodos que utilizan compuestos de cobre.

Métodos que parten de minerales de cobre

a)-Materiales conteniendo cobre, se someten a la acción de una solución de cloruro de calcio, para extraer el cobre que luego precipita como trioxiacloruro, por el agregado de carbonato de calcio, que también regenera cloruro de calcio que puede volver a usarse. (76).

b)-Se calcinan minerales de cobre en condiciones cloradoras y luego se hacen extracciones con agua. El extracto acuoso se trata con anhídrido sulfuroso y se obtiene un precipitado de cloruro cuproso; El cloruro cuproso se suspende en agua, se le agrega hidróxido de calcio y se hace pasar aire a través de la mezcla. Así se obtiene un precipitado de oxiacloruros útiles para combatir enfermedades criptogámicas. (77).

c)-Por extracción, cloración y testación de piritas que contienen cobre, se obtiene una solución compuesta de cobre y de otros metales pesados, como Fe, Pb, As, Ag, Co, Ni, etc. Se trata esta solución con un exceso de cement-cobre, lo que provoca la precipitación del cobre como cloruro cuproso. La mezcla de cloruro cuproso, cement-cobre e impurezas se separa y se suspende en una solución de un cloruro preferentemente cloruro de sodio. Se precipitan las impurezas tratando con un sulfato de metal alcalino si se halla presente Pb; Co y Ni se separan por agregado de hidróxido cáprico; El Fe y el As se convierten en productos de oxidación insolubles por tratamiento con aire. Luego se separa el residuo sólido que estaría compuesto de Cement-cobre, sulfato de plomo y compuestos de oxidación de las restantes impurezas, de la solución que contiene el cloruro cuproso.

Esta se trata con aire o algún gas que contenga oxígeno hasta que todo el cloruro precipita como oxiclорuro.(78), (79) y (80).

Métodos que parten de cobre natúal.

a)-La industria tintorera produce oxiclорuro de cobre como un compuesto secundario para posteriormente obtener el colorante llamado azul de Bremen. Se obtiene el oxiclорuro por la acción conjunta de cobre, ácido sulfúrico, cloruro de sodio, agua y aire atmosférico y transforma el oxiclорuro verde en el colorante azul, por la acción de la lejía de sosa. El procedimiento es el siguiente: el cobre utilizado bajo la forma de recortes de chapa se corta en trozos de igual tamaño y luego se le rocía durante algunas horas con lejía diluida; se enjuaga con agua caliente y se trata con sulfúrico o con clorhídrico diluidos y se introduce en tambores giratorios durante 10 a 12 horas hasta conseguir una superficie brillante.

225 partes de recortes limpiados de esta manera son incorporados inmediatamente a una mezcla de 222 partes de sulfúrico y 225 partes de sal común, y se amasa con agua en un molino a bolas hasta que se forme una pasta espesa. Luego se lleva la pasta a cajas de oxidación, que consisten en cajas planas de madera de encina que no deben contener ninguna parte de hierro, y se extiende en capas de 2 a 3 cms.de altura; cada dos o tres días se remueve a fondo una vez, con palas de cobre o de madera, debiendo poner cuidado especial en esta operación para que no escape cloruro cuproso a la oxidación. El ácido sulfúrico más el cloruro de sodio y el cobre producen cloruro cúprico y éste al actuar con el cobre en exceso produce cloruro cuproso,

que con el oxígeno del aire y agua producirá el oxiclóruro. Conviene que las cajas de oxidación se encuentren en un sótano a temperatura moderada y constante. El proceso queda finalizado en unos tres meses al comprobarse en el líquido sobrenadante la ausencia de ión cáprico. Luego se pasa a un decantador donde el oxiclóruro queda en suspensión mientras el metal se deposita en el fondo; la suspensión se filtra por un tamiz fino para retener partículas de cobre que son más gruesas; partículas finamente divididas de metal se separan con ácido clorhídrico; a 30 kg. de pasta regularmente espesa se agregan de 0,5- a 1 kg. de ácido clorhídrico de 21°Bé y al cabo de 3 a 4 días se transforma todo el cobre en cloruro básico. Se lava la masa con agua una a dos veces y se filtra; si se deja la pasta en el filtro durante una a dos semanas puede tenerse la seguridad de que no queda en ella ningún indicio de cobre. Puede determinarse si esta última operación es o no necesaria, por medio de un análisis exacto. (51), (52), (55), (81), y (82).

b)-Se obtiene oxiclóruro libre de otras sales de cobre haciendo pasar oxígeno e aire a través de un lecho de cobre metálico en granallas e en virutas, en presencia de ácido clorhídrico acuoso en concentración del 5-20% en peso. Los reactantes son mantenidos a 60-70°C por medio de vapor vivo. El líquido sobrenadante es retirado y el producto de suspensión y que se encuentra finamente dividido se separa por filtración o por centrifugación.

El proceso puede efectuarse por cargas o hacerse continuo. Conviene que el cobre se encuentre en gran exceso para así proveer de gran superficie de ataque. Se introduce ácido clorhídrico adicional en solución acuosa o como gas.

Se han realizado una serie de experiencias utilizando como torres de reacción, tubos de Pyrex de unos tres metros de largo por 20 cms. de diámetro, cargados con 16 Kgs. de solución conteniendo 5, 7,5 y 10% de ácido clorhídrico respectivamente, en presencia de 100% de exceso de cobre metálico y a una temperatura de 60-70°C; la reacción fué completada en 7-8 hs. como se comprobó por el análisis del ácido contenido en la solución,

Se supone que la reacción es la siguiente:



confirmada por el análisis del producto que dió un contenido de 59,2% de cobre y de 16,4 % de cloro contra el valor teórico de 59,6 % de cobre y de 16,6 % de cloro. (83).

c)-Un método electrolítico utiliza ánodos de cobre y cátodos de hierro y como electrolito una solución neutral o ligeramente alcalina de cloruro de sodio en proporción de 18-24 %. La densidad de corriente debe estar entre 5-12 amp./dm² pues a menos de 5 5 amp./dm² se produce óxido cuproso únicamente.

Así se obtiene cloruro cuproso que se convierte en oxiclорuro permitiendo la entrada de aire en el compartimiento anódico e utilizando ánodos auxiliares de grafito, magnetita u otros materiales inertes, debiéndose agregar en este caso sulfato de sodio en concentración de hasta 80 %. El electrolito circula a razón de 0,2-0,5 l/amp.h. del compartimiento catódico al anódico y de allí a un filtro. (83).

Las reacciones químicas producidas durante la electrólisis son fundamentalmente: $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{ClCu} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $2\text{CuOH} + 2\text{ClCu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}.$

Métodos que utilizan compuestos de cobre y cobre metálico

a)-Existen varios métodos patentados que se basan en la obtención del oxiclорuro de cobre, a partir de solución de cloruro cúprico y de cobre metálico y que se diferencian en los detalles de fabricación.

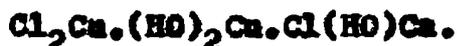
Así, en (87), (88) y (89) se hace reaccionar cobre con cloruro cúprico para formar cloruro cuproso y éste se disuelve en cloruro de sodio o en cloruro de calcio y luego se introduce aire para formar el oxiclорuro; si se desea transformar todo el cobre en oxiclорuro se debe añadir un carbonato alcalino térreo.

En las patentes (90) y (91) se hace reaccionar el cobre y el cloruro cúprico en suspensión acuosa, en presencia de cloruros alcalinos o alcalinos térreos y luego se introduce oxígeno o un gas que lo contenga a presión y temperatura elevada.

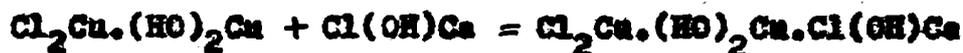
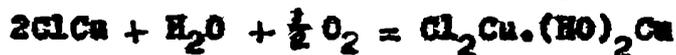
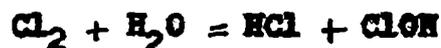
En la patente (92), se utiliza el cobre en forma de limaduras y se proporciona el oxígeno necesario para la oxidación en forma de clorato de sodio.

El método de la patente (93), obtiene oxiclорuro tratando cobre, oxígeno y solución de cloruro cúprico mientras se introduce cloro en cantidad tal que el contenido de cloruro cúprico permanezca casi constante; el análisis con rayos X ha demostrado que el oxiclорuro obtenido por la corrosión del cobre en solución de cloruros corresponde al mineral atacamita.(94).

b)-Se obtiene un oxiclорuro doble de cobre y calcio, sumamente efectivo como fungicida, disolviendo cobre metálico en una solución de cloruro cúprico que contenga la cantidad estequiométrica de hidróxido de calcio de acuerdo con la fórmula:



Cuando se hace pasar una corriente de aire y cloro por la solución se producen las siguientes reacciones:



El producto final insoluble, es separado por filtración. La solución agotada puede ser regenerada del siguiente modo: se divide en dos porciones, la primera es filtrada para obtener el oxiclورو y la segunda se trata con ácido clorhídrico y se obtiene cloruro cáprico y cloruro de calcio. El cloruro cáprico se hace recircular y el cloruro de calcio se desecha. (95).

c)-Sobre una vasija de cloruro de sodio y cobre finamente divididos se hace actuar anhídrido sulfuroso y oxígeno y en presencia de pequeñas cantidades de ácido cuproso, ácido cáprico o de oxiclورو de cobre. El producto de esta reacción es sometido luego a oxidación e hidratación. Los compuestos solubles se separan por lavado. El producto obtenido corresponde a la fórmula:



Métodos que utilizan compuestos de cobre

a)-En un método patentado en Francia (97), se obtiene oxiclورو como subproducto de la fabricación del sulfato de cobre, atacando en medio neutro o básico a materiales que contengan cobre con los líquidos madres provenientes de la cristalización del sulfato de cobre; Se forma un barro que por posterior oxidación da una mezcla de oxicloruros y sulfatos básicos de cobre útiles para ser utilizados como fungicidas.

b)-Añadiendo cal apagada finamente molida a una solución de cloruro cúprico y agitando continuamente la mezcla hasta que se convierta en una pasta espesa, se obtiene una mezcla de oxiclорuro de cobre y de cloruro de calcio; éste último aumenta la propiedad adhesiva del producto haciendo que quede fuertemente adherido a las viñas. La reacción es:



c)-Un compuesto de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 30\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se obtiene haciendo reaccionar cloruro cúprico con carbonatos alcalinos térreos en presencia de agua y a una temperatura de 40-50°C. (99).

d)-Se satura óxido o hidróxido de cobre en presencia de agua, con cloro; luego se introduce aire u oxígeno y se añaden cal o carbonato de calcio o carbonato de sodio para precipitar el oxiclорuro de cobre. (100).

e)-Tratando hidróxido de cobre con soluciones saturadas frías de cloruro de amonio se obtiene oxiclорuro de cobre. (101).

Si a la solución de cloruro de amonio se le añade un cloruro de metal alcalino se obtiene un cloruro básico doble de cobre y del metal. (102).

f)-Tratando cloruro cúprico con óxido cúprico o con hidróxido cúprico se obtiene oxiclорuro que se separa por filtración. (103).

En otras patentes, (104), (105) y (106), utilizando las mismas materias primas pero realizando modificaciones en la técnica se obtiene un oxiclорuro en dispersión coloidal, para ello se trata óxido cúprico en un estado especial con cloruro cúprico a 0-10°C y luego se estabiliza la dispersión con lignosulfito, con metil celulosa, con gelatina, con cola o con lechada de carbonato de calcio precipitado.

Así a 1.220 cc. de HONa 10 N en 4.500 cc de agua a 6-11°C, se le agregan agitando y en 45 min. 2.590 g. de una solución de cloruro cúprico con 14,5 % de contenido en cobre; luego de ser agitado durante 30 min. en un baño de hielo se lleva a una temperatura de 85°C en 25 min. y se mantiene a esa temperatura durante otros 25 min. y luego durante 5 min. a 89°C. Así se obtiene un precipitado fino de óxido cúprico que se filtra, se lava una vez con agua, se agita durante 20 min. con 7 litros de agua, se vuelve a filtrar y a lavar con agua. El óxido cúprico húmedo se agrega agitando y manteniendo la temperatura entre 2 y 7°C a 860 g. de cloruro cúprico de 14,5 % de contenido en cobre y disuelto en 728 g. de agua. Luego de 2 horas de enfriamiento se interrumpe éste y se continúa agitando durante 18 horas a temperatura ambiente.

Se logra la estabilización mezclando debajo de 10°C dos partes de oxiclорuro cúprico con media parte de lignosulfito al 47% ó 100 partes de oxiclорuro con 100 partes de metil celulosa al 5 %, o tratando una suspensión de oxiclорuro de 2g/l, con lechada de carbonato de calcio precipitado. Con estos tratamientos el 80 a 90 % del oxiclорuro permanece en suspensión hasta 48 horas.

g)-Se disuelve cloruro cuproso en una solución de un cloruro metálico y un sulfato metálico; la solución final se trata con oxígeno o algún otro gas que lo contenga a una temperatura superior a los 60°C, por ejemplo a 75°C; se obtiene oxiclорuro de fórmula $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot (\text{HO})_2\text{Cu}$ y en un estado granuloso que resulta fácil de filtrar. El cloruro y sulfato usados para disolver el cloruro cuproso deben ser preferentemente sales de metales distintos. Así por ejemplo, la

solución puede contener ClNa y SO_4Zn ó ClNa y SO_4K_2 ó $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.
La concentración del cloruro de sodio puede ser de 150 a 200 g/l
y la del sulfato de 2-5 g/l calculados como azufre. (107) y (108).

- - - - -

EXPERIENCIAS REALIZADAS

EXPERIENCIAS REALIZADAS

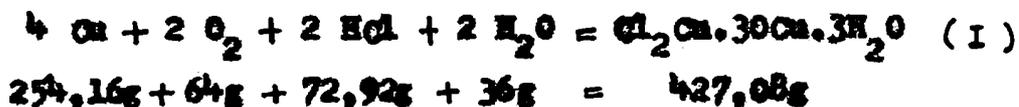
Entre los métodos citados se ha elegido el que utiliza como materias primas cobre metálico y ácido clorhídrico, por las siguientes razones: no existen mayores dificultades para conseguirlos, porque aunque el cobre actualmente es un producto de importación, en este método puede utilizarse cobre de desecho, y además el país posee gran cantidad de yacimientos de minerales de cobre, algunos de ellos con excelentes perspectivas para su explotación. Su producción en toneladas desde 1953 a 1956 inclusive, fué de 21.328. Las principales zonas de producción se encuentran en las provincias de Mendoza, Catamarca, La Rioja, Salta y Neuquén. (109) y (110).

El ácido clorhídrico se fabrica en el país y no existen dificultades para su aprovisionamiento.

El método de obtención es relativamente sencillo y es factible de ser realizado con aparatos de fabricación nacional.

Ensayos previos:

Los cálculos se basaron en la siguiente ecuación:



$$\text{Relación Cu/HCl} = 3,48$$

Los reactantes utilizados eran:

cobre puro en forma de virutas

ácido clorhídrico comercial de 21,0%, correspondiente a

d = 1,1694 y a 33,53 % de HCl. (111).

aire proveniente de un compresor,

todas las experiencias fueron realizadas por triplicado.

Esquema del aparato utilizado:

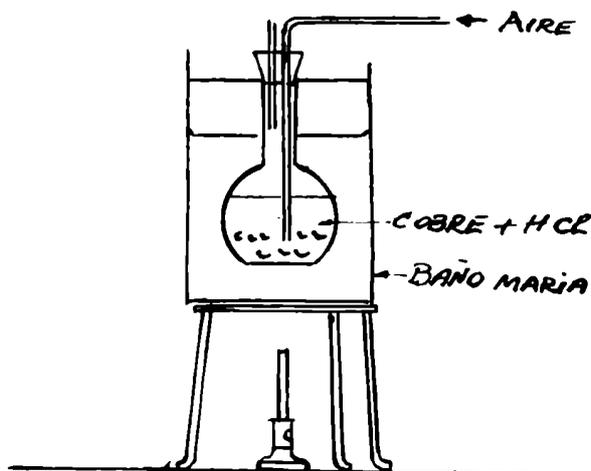


FIG. 1

Serie N° 1:

Cobre empleado: 34,8 g (calculados de acuerdo a (I) con un 100 % de exceso con respecto al HCl).

HCl total empleado: 100 ml al 5 %.

Temperatura: alrededor de 6°C.

Tiempo de funcionamiento: 4 hs.

Resultados: Se observó ataque de las virutas de cobre, y aparición de cristales blancos de cloruro cuproso y verdes de oxiclорuro.

Se determinó el contenido de cobre del oxiclорuro, previa disolución de éste en ácido nítrico, por iodometría y el contenido en cloro tratando el oxiclорuro con carbonato de sodio y posterior argentometría.

Análisis del oxiclорuro de cobre:

Cobre: 59,32 %. (112), (113) y (114).

Cloro: 16,40 %. (115), (116) y (117).

Humedad: 0,06 %. (118).

Según este análisis el compuesto responde a la fórmula



serie N°2:

Cobre: 34,8 g.

HCl: 100 ml al 10 %.

Temperatura: 65°C.

Tiempo de funcionamiento: 4 hs.

Resultado: se observó mayor ataque del cobre; oscurecimiento de la solución que toma color pardo debido al aumento de cloruro cuproso disuelto en cloruro cúprico. Al diluirse la solución precipitó gran cantidad de cloruro cuproso que por oxidación al aire se transformó en oxiclорuro.

Análisis del oxiclорuro de cobre:

Cobre: 59,29 %.

Cloro: 16,40 %.

serie N°3:

Se realizó una modificación en el aparato, al agregársale un refrigerante a reflujе a fin de evitar la evaporación. Las demás condiciones se mantuvieron iguales a las de la serie N°1, es decir:

Cobre: 34,8 g.

HCl: 100 ml al 5 %.

Temperatura: 65°C.

Tiempo: 4 horas.

Resultados: se obtuvo mayor cantidad de cloruro, al cual se separó filtrando a través de un filtro Büchner al vacío siendo necesario utilizar papel de filtro doble debido a la firmeza del precipitado. Antes de pesarlo se secciona estufa a 80°C.

Peso del oxiclорuro obtenido: 9,4 g.

Análisis del oxiclорuro de cobre:

Cobre: 59,39 %.

Cloro: 16,40 %.

Humedad: 0,06 %.

Serie N°4

Cobre: 34,8 g.

HCl: 100 ml al 10 %.

Temperatura: 65°C.

Tiempo: 4 hs.

Resultado:

Peso del oxiclорuro obtenida: 9,8 g.

Análisis del oxiclорuro de cobre:

Cobre: 59,38%.

Cloro: 16,39 %.

Humedad: 0,06 %.

Serie N°5:

Cobre: 34,8 g.

HCl: 100 ml al 15 %.

Temperatura a 65°C.

Tiempo: 4 hs.

Resultado: se obtiene precipitado blanco de cloruro cuproso que aumenta considerablemente al diluir la solución y que se vuelve rápidamente verde en contacto con el aire.

Serie N°6:

Cobre: 34,8 g.

HCl: 100 ml al 20%.

Temperatura: 65°C.

Tiempo: 4 hs.

Resultado: similar al de la serie N°5.

Serie N°7:

Cobre: 34,8 g.

HCl: 100 ml al 25 %.

Temperatura 65°C.

Tiempo: 4 hs.

Resultado: el cobre se disuelve dando una solución de color pardo oscuro debido a la alta concentración de cloruro cúprico y sin presencia de precipitado de cloruro cuproso. Por dilución se aclara y pasa a verde con abundante precipitación de cloruro cuproso.

Serie N° 8:

Cobre: 34,8 g.

HCl: 100 ml al 30 %.

Temperatura: 65°C.

Tiempo: 4 hs.

Resultado: semejante al de la experiencia N°7.

Serie N°9:

Cobre: 34,8 g. En lugar de limaduras se utilizaron tornaduras.

HCl: 100 ml al 5 %.

Temperatura: 65°C.

Tiempo: 4 hs.

Resultado:

Peso del oxiclورو obtenido: 1 g.

Análisis del oxiclورو de cobre:

Cobre: 59,39 %.

Cloro: 16,41 %.

Humedad: 0,05 %.

Serie N°10:

Cobre: 34,8 g. En tornaduras.

HCl: 100 ml al 10 %.

Temperatura: 65°C.

Tiempo: 4 hs.

Resultado:

Peso del oxiclورو obtenido: 1 g.

Análisis del oxiclорuro de cobre:

Cobre: 59,39 %.

Cloro: 16,40 %.

Humedad: 0,06 %.

Observaciones: el peso de oxiclорuro obtenido en las experiencias es aproximado pues siempre queda oxiclорuro adherido a las virutas y a las tornaduras de cobre, que no puede ser separado por lavado.

El resultado de los análisis no es siempre el mismo y la causa de ello es probablemente debida a errores en la determinación y no a causa de variación en la composición del producto.

CONCLUSIONES:

Con el método propuesto puede ser obtenido oxiclорuro de cobre.

De acuerdo con los resultados analíticos, el producto obtenido responde a la fórmula: $Cl_2Cu.30Cu.3H_2O$.

Parece que los mejores rendimientos se obtienen utilizando ácido clorhídrico en concentración del 5-10 % y cobre en la forma más finamente dividida posible, es decir, en este caso en forma de virutas.

- - - - -

Con el objeto de aproximarse a las condiciones del trabajo industrial se ha diseñado un aparato (ver esquema adjunto ^{fig.2}) que estaba compuesto por un reactor de vidrio Pyrex en el que se introducía cobre; una bomba de aire comprimido y dos recipientes que contenían la solución ácida.

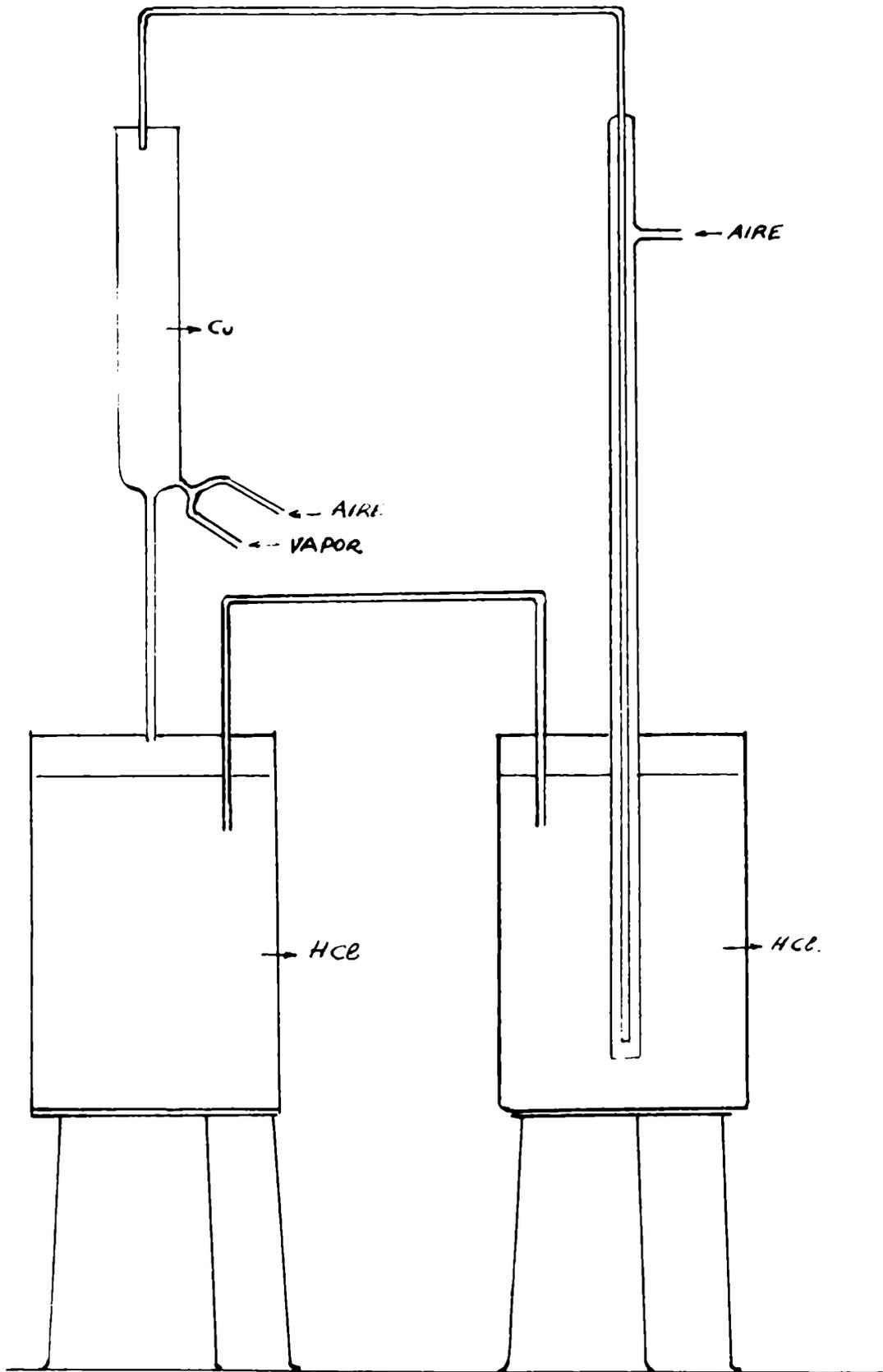
La entrada de la solución electrolítica se efectuaba por la parte superior del reactor descargándose por una prolongación de la parte inferior del mismo, juntamente con el producto formado. Por el extremo lateral inferior se introducía el aire necesario para efectuar la reacción conjuntamente con vapor, a fin de mantener la temperatura constante.

Se mantenía la circulación del ácido mediante un dispositivo que en esencia era una bomba de aire comprimido (air lift)(119). El aire se introducía por la camisa exterior del tubo que conducía el ácido y al llegar a la toma de éste se producía una mezcla de aire y ácido más liviana que el líquido y que por lo tanto ascendía por el tubo.

Tanto el reactor como la bomba de aire estaban sumergidas en dos recipientes que se comunicaban entre sí por medio de un tubo en U, que mantenía el nivel de los líquidos al mismo tiempo que su concentración.

Como durante la experiencia la presión de aire no permanecía constante era necesario variar la relación entre la altura sumergida (distancia desde el nivel del líquido hasta el lugar de entrada de aire), y la altura libre (distancia desde el nivel del líquido hasta el punto de descarga), lo que se conseguía levantando o sumergiendo más el dispositivo.

FIGURA N° 2



Experiencia N^o 11:

Peso del cobre empleado: 2,000 g. Se utilizó cobre en virutas obtenido en el comercio como desecho de industria. Como estaba engrasado se procedió a lavarlo con alcohol etílico y éter.

Peso del HCl: 2,500 g. al 5 %.

Temperatura media dentro del reactor: 65°C.

Tiempo de trabajo: 4 hs.

Resultado:

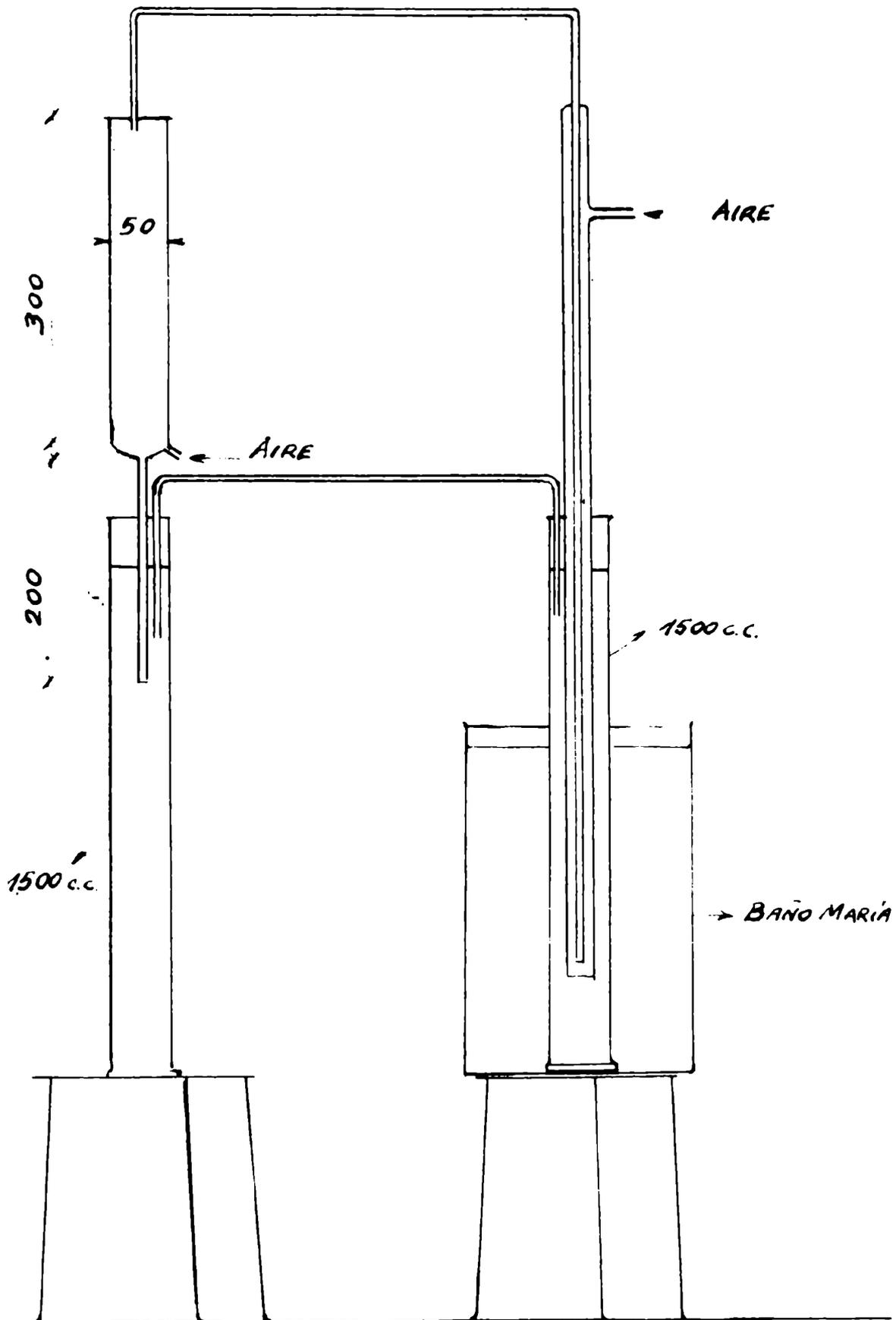
Peso del oxaluro obtenido: 121 g.

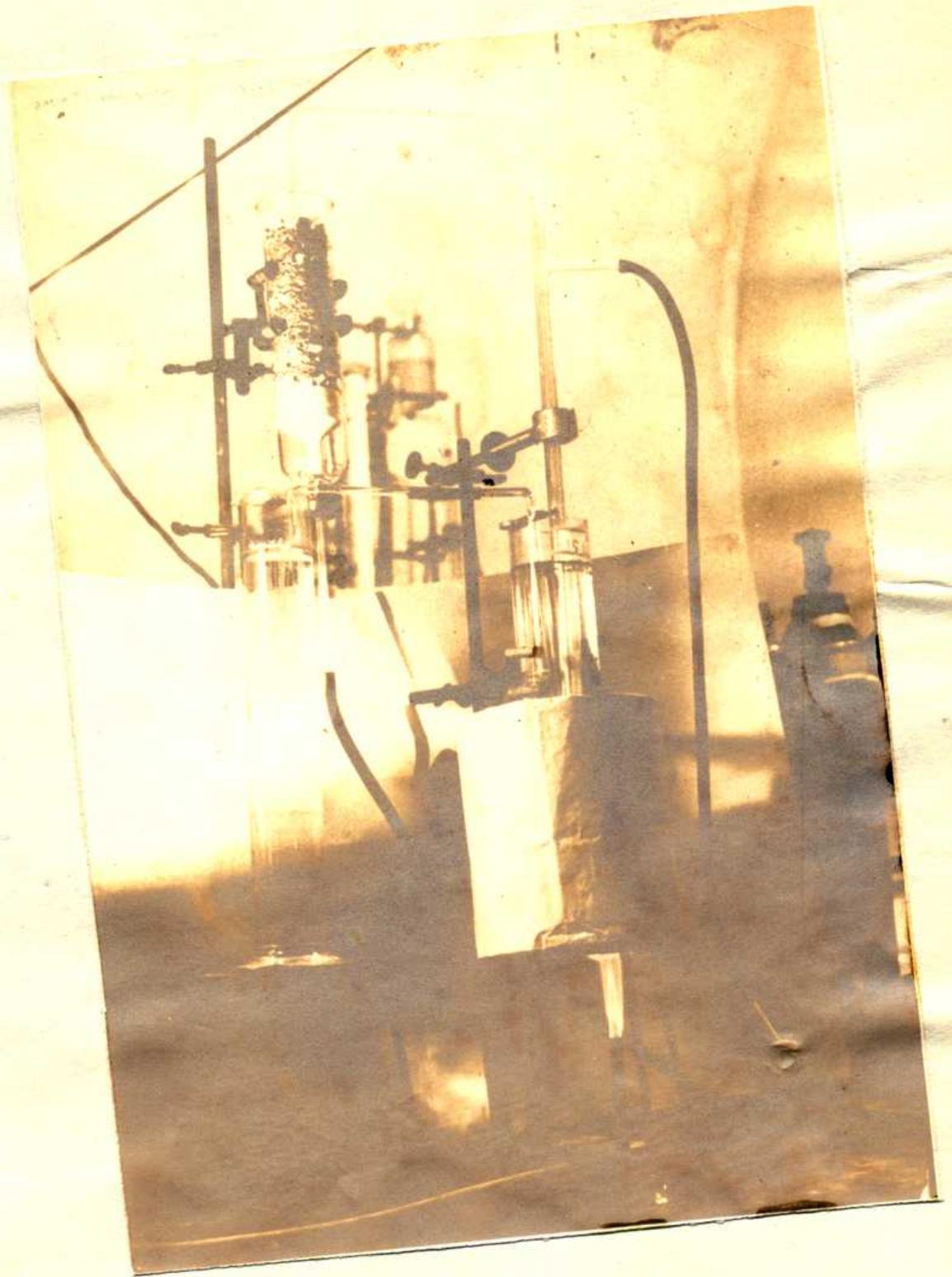
Tuvo que desecharse el dispositivo de calentamiento, pues al condensarse el vapor de agua dentro de los frascos provocaba la dilatación de la solución ácida y finalmente desbordamiento de los líquidos.

Se solucionó el problema del calentamiento realizándosele por baño maría.

El esquema del aparato definitivo es el siguiente: FIGURA 3

FIGURA N°3





Se realizaron una serie de experiencias manteniéndose constante el tiempo de reacción y la temperatura, variándose la concentración del ácido clorhídrico entre 5 y 10 % y la relación de cobre a ácido clorhídrico.

Los métodos de análisis utilizados fueron los ya mencionados en la página 42. (112), (113), (114), (115), (116) y (117).

Experiencia E12

Peso de cobre empleado: 250 g.

HCl inicial: 2,500 ml al 5 %. Corresponde a 125 g. de HCl, y a 121,25 g de cloro.

Relación Cu/HCl : 2/1.

HCl agregado para mantener la concentración de la solución: 250 ml al 5 %. (La concentración de HCl se mantuvo constante realizándose análisis cada hora).(120).

Tiempo de reacción: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultado:

Peso del oxiclорuro obtenido: 70 g.

Contenido en cobre del oxiclорuro: 59,39 % correspondiente a 41,57 g de Cu en los 70 g. de oxiclорuro.

Contenido en cloro del oxiclорuro: 16,40 % correspondiente a 11,48 g de cloro en los 70 g. de oxiclорuro.

Contenido en cobre del líquido residual: 82,3 g.

Cobre sobrante: 127 g.

Cobre total: $41,57 + 82,3 + 127 = 250,87$ g.

Retención en malla 325: vestigios. (Imago de ser secado a 70°C y molido en mortero).

Experiencia N°13:

Cobre: 250 g.

HCl inicial: 2.500 ml al 7 %. Corresponde a 175 g de HCl y a 169,75g de cloro.

Relación Cu/HCl: 1,1/1.

HCl agregado: 110 ml al 7 %.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura: 65°C.

Resultado:

Oxicloruro obtenido: 43 g.

Contenido en cobre: 59,42 % correspondiente a 25,55 g de cobre en el oxicloruro.

Contenido en cloro: 16,40 % correspondiente a 7,05 g de cloro en el oxicloruro.

Contenido en cobre del líquido residual: 95,4 g.

Cobre sobrante: 129,5 g.

Cobre total: $25,55 + 95,4 + 129,5 = 250,45$ g.

Retención en malla: 325: vestigios.

Experiencia N°14:

Cobre: 250 g.

HCl inicial: 2.500 ml al 10 %. Corresponde a 250 g de HCl y a 242,5 g de cloro.

Relación: Cu/HCl/:1/1.

Clorhídrico agregado: 36 ml al 10%.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultado:

Oxícloruro obtenido: 21 g.

Contenido en cobre: 59,40 % correspondiente a 12,47 g de cobre del oxícloruro.

Contenido en cloro: 16,41 correspondiente a 3,45 g de cloro en el oxícloruro.

Contenido en cobre del líquido residual: 98,2 g.

Cobre sobrante: 139,2 g.

Cobre total: $12,47 + 98,2 + 139,2 = 249,87$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Experiencia N°15:

Cobre: 435 g.

HCl inicial: 2.500 ml al 5 %. Corresponde a 125 g de HCl y a 121,25g de cloro.

Relación: Cu/HCl : 3,48/1. Estequiométrica. (ver página 41).

HCl agregado: 125 ml de HCl concentrado.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultado:

Oxícloruro obtenido: 301 g.

Contenido en cobre: 59,40 % correspondiente a 178,79 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,40 % correspondiente a 49,36 g de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 89 g.

Cobre sobrante: 165,2 g.

Cobre total: $178,79 + 89 + 165,2 = 432,99$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Experiencia N°16:

Cobre: 609 g.

HCl inicial: 2,500 ml al 7 %. Corresponde a 175 g de HCl y a 169,75 g de cloro.

Relación Cu/HCl: 3,48/1.

HCl agregado: 380 ml al 7 %.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultados:

Oxicloruro obtenido: 156 g.

Contenido en cobre: 59,41 % correspondiente a 92,68 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,42 % correspondiente a 25,62 g. de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 91,7 g.

Cobre sobrante: 425,2 g.

Cobre total: $92,68 + 91,7 + 425,2 = 609,58$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Experiencia N°17:

Cobre: 870 g.

HCl inicial: 2,500 ml al 16%. Corresponde a 250 g de HCl y a 242,5 g de cloro.

Relación Cu/ClH: 3,48/1.

HCl agregado: 156,5 ml al 10 %.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultado:

Oxícloruro obtenido: 93 g.

Contenido en cobre: 59,41 % correspondiente a 55,25 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,40 % correspondiente a 15,25 g de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 101,2 g.

Cobre sobrante: 713,9 g.

Cobre total: $55,25 + 101,2 + 713,9 = 870,35$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Experiencia N°18:

Cobre: 870 g.

HCl inicial: 2.500 ml al 5 %. Corresponde a 125 g de HCl y a 121,25 g de cloro.

Relación Cu/HCl : 100 % de la estequiométrica.

HCl agregado: 178 ml de HCl concentrado.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura: 65°C.

Resultado:

Oxícloruro obtenido: 420 g.

Contenido en cobre: 59,40 % correspondiente a 249,48 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,40 % correspondiente a 68,88 g de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 85,3 g.

Cobre sobrante: 491 g.

Cobre total: $249,48 + 85,3 + 491 = 870,78$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Experiencia N°19:

Cobre: 1.218 g.

HCl: 2.500 ml al 7 % correspondientes a 175 g de HCl y a 169,7 g de cloro.

Relación: Cu/HCl: 100 % de la estequiométrica.

HCl agregado: 194,6 ml de HCl concentrado.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultado:

Oxícloruro obtenido: 390 g.

Contenido en cobre: 99,40 % correspondiente a 231,66 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,41 % correspondiente a 64 g de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 94,2 g.

Cobre sobrante: 893 g.

Cobre total: $231,66 + 94,2 + 893 = 1218,86$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Experiencia N°20:

Cobre: 1740 g.

HCl inicial: 2.500 ml al 10 % correspondiente a 250 g de HCl y a 242,5 g de cloro.

Relación Cu/Cl₂: 100 % de la estequiométrica.

HCl agregado: 145 ml de HCl concentrado.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultado:

Gricalorure obtenido: 289 g.

Contenido en cobre: 59,36 % correspondiente a 171,61 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,41 % correspondiente a 47,42 g de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 99,6 g.

Cobre sobrante: 1469 g.

Cobre total: $171,61 + 99,6 + 1469 = 1740,21$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Observación: Analizando los resultados de las experiencias N°12 a N°20 se observó que la concentración óptima de HCl es de 5 % y la relación Cu/HCl: 100 % de la estequiométrica.

Experiencia N°21:

Cobre: 1740 g.

HCl inicial: 2500 ml al 5 % correspondiente a 125 g de HCl y a 121,25 g de cloro.

Relación Cu/HCl: 200 % de la estequiométrica.

HCl agregado: 209 ml de HCl concentrado.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultados:

Oxialorure obtenido: 425 g.

Contenido en cobre: 59,40 % correspondiente a 252,45 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,39 % correspondiente a 69,66 g. de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 86,7 g.

Cobre sobrante: 1401 g.

Cobre total: $252,45 + 86,7 + 1401 = 1740,15$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Observación: esta experiencia permitió comprobar que el aumento de la relación Cu/HCl en un 100 % no produce diferencia en el residuo.

Experiencia N° 22:

Cobre: 870 g. Se usó cobre sobrante de la experiencia anterior.

HCl inicial: 2500 ml al 5 % correspondiente a 125 g de HCl y a 121,25 g de cloro.

Relación Cu/Cl: 100 % de la estequiometría.

HCl agregado: 393,6 ml de HCl concentrado.

Tiempo: 8 hs.

Temperatura media: 65°C.

Resultado:

Oxialorure obtenido: 789 g.

Contenido en cobre: 59,40 % correspondiente a 468,66 g de cobre.

Contenido en cloro: 16,40 % correspondiente a 129,39 g de cloro.

Contenido en cobre del líquido residual: 89,4 g.

Cobre sobrante: 312 g.

Cobre total: $468,66 + 89,4 + 312 = 870,06$ g.

Retención en malla 325: vestigios.

Observaciones: De la última serie de experiencias realizadas se extrajeron las siguientes conclusiones:

El rendimiento es máximo cuando se utiliza cobre ya atacado.

El cobre debe estar 100 % en exceso de la relación estequiométrica con respecto al ácido clorhídrico.

La concentración de la solución de HCl debe ser de 5 %.

La temperatura media: 65°C.

El rendimiento resultó menor que el esperado pues el aparato utilizado en las experiencias de laboratorio presentaba el inconveniente de no permitir una buena distribución del aire y por lo tanto contacto más íntimo con el cobre.

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE APLICACION

Con las condiciones fijadas en el laboratorio se realizaron experiencias en planta piloto, en instalaciones facilitadas por la firma IPA, Insecticidas, Fertilizantes y Afines S.A.L.

Como reactor (ver esquema adjunto),^{Fig 4} se utilizó un tambor cilíndrico de 30 cm. de diámetro por 80 cm. de altura, con fondo cóncavo, totalmente ebordado para evitar el ataque del ácido.

El calentamiento se realizaba mediante una serpentina de acero al vanadio (121), resistente al ácido clorhídrico diluido y caliente, alimentada por vapor vivo proveniente de una caldera y con retorno a la misma.

El aire se introducía por la parte inferior del reactor, mediante un tubo acodado del mismo material de la serpentina, que en su tramo sumergido constaba de orificios que difundían el aire, que era enviado a presión por medio de un compresor de 180 libras y de

un caudal de $10 \text{ p}^3/\text{min}$.

El consumo de HCl se controlaba analizando las muestras obtenidas por medio de un grifo lateral. Se mantenía la concentración adecuada de la solución por el agregado de ácido clorhídrico, proveniente de un botellón calibrado de 10 litros de capacidad, que se colocó elevado.

Experiencia N°1:

De acuerdo con los resultados de laboratorio (experiencias N°18 y N°22), se cargó al reactor con 10 Kgs. de cobre de desecho, 3,7 lt. de ácido clorhídrico comercial y 25 litros de agua, a fin de mantener las siguientes relaciones: $\text{Cu}/\text{HCl} : 10/1,45 = 6,96$ y concentración de la solución 5 %.

Cálculos realizados:

$$3,7 \text{ lit.} \cdot 1,1694 \text{ kg/lit} = 4,33 \text{ kg de ácido clorhídrico comercial.}$$

$$4,33 \text{ kg} \times 0,3353 \text{ kg/kg} = 1,45 \text{ kg de ácido clorhídrico puro.}$$

$$1,45/0,05 = 29 \text{ kg de solución al 5 \%}$$

$$29 - 4,33 = 24,67 \text{ kg de agua.}$$

OPERACIONES:

Se comenzó enviando vapor por la serpentina, midiéndose la temperatura de la solución con un termómetro. Mientras se alcanzaba la temperatura deseada, se iban extrayendo muestras por medio del grifo a fin de ajustar la concentración de la solución al 5 %, concentración que se mantuvo constante durante todo el proceso, por el agregado de un total de 2,5 litros de ácido clorhídrico comercial. Cuando la temperatura alcanzó los 65°C se comenzó el envío de aire a través del difusor, manteniéndose constante la temp

ratura mediante la regulación del vapor que circulaba por la serpentina. El aire producía la suficiente turbulencia para mantener las condiciones de reacción.

A medida que se iba produciendo oxiclaururo, éste descendía a la parte inferior del reactor y se lo extraía al terminar la reacción a través de una válvula ebonitada.

Posteriormente se decantaba, filtraba y seaba, antes de ser pesado.

Resultado:

Después de 8 horas de trabajo la cantidad de oxiclaururo de cobre obtenida fué de 5,7 kg.

Contenido de cobre en el oxiclaururo: 59,4% %, correspondiente a 3,4 kg de Cu en los 5,7 kg de oxiclaururo obtenido.

Contenido de cobre en la solución: 1 kg.

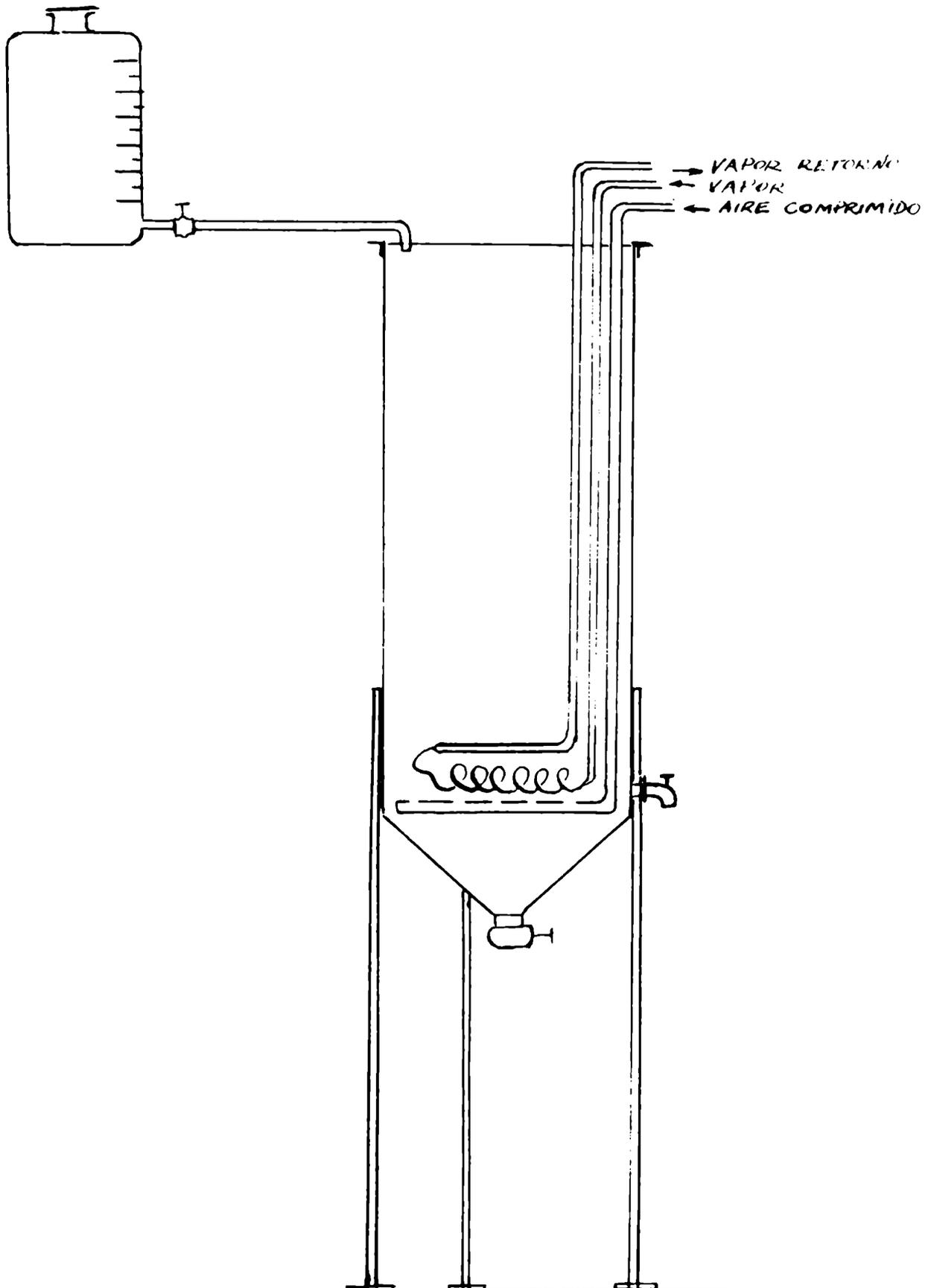
Experiencia N°2:

Se agregaron 3,4 kg de cobre sin atacar que con el que ya se encontraba en el reactor completaba los 10 kgs.

Manteniendo las condiciones de la experiencia anterior, (fué necesario agregar 3,4 lit de ácido clorhídrico comercial a fin de mantener la concentración al 5 %), se obtuvo 7,7 kg de oxiclaururo, resultado que se justifica comparando las experiencias N°18 y N°22 de laboratorio, pues el aumento en la cantidad de oxiclaururo obtenido de 5,7 kg a 7,7 kg fué debido a que el cobre sobrante de la reacción anterior, estaba ya atacado.

- - - - -

FIGURA N° 4



CONCLUSIONS

CONCLUSIONES:

1)-A través de las distintas experiencias de laboratorio se ha buscado fijar las variables más convenientes para el proceso descrito que resultaran ser las siguientes:

- a) Cobre de desecho ya atacado.
- b) Acido clorhídrico al 5 %.
- c) Relación Cu/HCl: 100 % en exceso a la estequiométrica.
- d) Temperatura: 65°C.
- e) Tiempo: 8 hs.

2)- Se construyó la planta piloto descrita, donde se mantuvieron las condiciones anteriores y se observó un notable aumento de rendimiento debido a una mayor relación entre la distribución de aire introducida al reactor y la superficie atacada de cobre.

3)- Con los datos obtenidos en las experiencias de la planta piloto, la firma IFA, Insecticidas, Fertilizantes y Afines ha instalado una planta industrial con una producción de 1000 kg. diarias de oxiclорuro de cobre y con rendimientos acordes con los resultados del presente trabajo.

- - - - -

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Encyclopedia of Chemical Technology; edited by Raymond E.Kirk and Donald F.Gthner.1949.Val.4,pag.470 y sig.
- 2.-Date obtenido en el Ministerio de Agricultura de la Nación.
- 3.-E.M.Stoddard and A.E.Diamond. The Chemotherapy of Plant Diseases. The Botanical Review.1949.15:345-376.
- 4.-Fritz Ullmann. Enciclopedia de Quimica Industrial. 1931.3:82.
- 5.-Harold H.Shepard. The Chemistry and Action of Insecticides.1951. Pag.72 y sig.
- 6.-Donald E.H.Frear. Tratado de Quimica Agrícola.1956.2:617-627.
- 7.-S.E.A.McCallan.What should the dealer know about Fungicides? Agricultural Chemicals. March,1959. Pag.38 y sig.
- 8.-H.M.Woolman y H.B.Hyaphrey. Summary of literature on bunt, or stinking smut of wheat. United States Department of Agriculture.1924. Department Bulletin Nº1210.
- 9.-IRAM, Instituto Argentino de Racionalización de Materiales. Fungicidas inorgánicos. Sulfato de cobre. Norma 12.451, 1957.
- 10.-J.G.Horsfall. Fungicides and their action.1945.U.S.A.
- 11.-G.S.Grandall. Bordeaux Mixture. Illinois Agricultural Experiment Station.1909. Bulletin 135: 281-296.
- 12.-Hubert Martin. The Scientific Principles of Plant Protection. With special reference to chemical control.2ªEd.London 1936.
- 13.-D.G.Fagrechild. Bordeaux mixture, as a fungicide.U.S.Dept.Agr. Division of Vegetable Pathology.1894. Bull.6.
- 14.-Spencer U.Pickering. The chemistry of bordeaux mixture. Journal of the Chemical Society.1907.91:1988-2001.

- 15.-O.A.Nelson. Effect of alkalinity on basic cupric sulfates. The Journal of Physical Chemistry. 1928. 32:1185-1190.
- 16.-Fritz Ullmann. Enciclopedia de Quimica Industrial. 1933. 10:207-208
- 17.-Harald H. Shepard. The Chemistry and Action of Insecticides. 1951.
- 18.-O. Butler. Burgundy Mixture. University of New Hampshire Experiment Station. 1933. Technical Bulletin 56.
- 19.-O. Butler and T. O. Smith. On the use of the acetates of copper as fungicides. Phytopathology. 1922. 12:279-289.
- 20.-H. E. Waite. Fungicides and their use in preventing diseases of fruits. U. S. Dept. Agr. 1906. Farmers Bulletin 243.
- 21.-John W. Roberts. Recent developments in fungicides: spray material. The Botanical Review. 1936. 2:586-600.
- 22.-E. B. Holland, C. O. Dunbar, G. K. Gilligan and W. L. Doran. The preparation and effectiveness of basic copper sulfate as a fungicide. Massachusetts Agricultural Experiment Station. 1929. Bulletin 274:124-149.
- 23.-Henry D. Hocker. Colloidal copper hydroxide as a fungicide. Industrial and Engineering Chemistry. 1923. 15:1177-1178.
- 24.-William W. Mackie and Fred H. Briggs. Fungicidal dusts for the control of bunt. California Agricultural Experiment Station. 1923. Bulletin 364: 532-572.
- 25.-B. T. Galloway. Report of the chief of the Division of Vegetable Pathology. Report of the Secretary of Agriculture. 1893. 245-246.
- 26.-H. C. Goldsworthy and E. L. Green. Some promising fungicides. Phytopathology. 1933. 23:561-562.
- 27.-H. C. Goldsworthy. U. S. Patent 1.957. 171, 1934. Chemical Abstracts. 1934. 28:3830.

- 28.-E.L.Green.U.S.Patent 2,004,789.1935.Chemical Abstracts,
1935.29:5216.
- 29.-John W.Hayberger and James G.Horsfall.Relation of particle size
and color to fungicidal and protective value of cuprous oxides.
Phytopathology. 1939,29:303-321.
- 30.-J.G.Horsfall. Red oxide of copper as a dust fungicide for comba-
ting damping-off by seed treatment. New York State Agricultural
Experiment Station Geneva. 1932.Bulletin 615.
- 31.-H.L.Bailey. Potato scab and possibilities of prevention. Experi-
ment Station for North Dakota. 1931. Bulletin 4:3-14.
- 32.-W.A.R.Dillon Weston and J.R.Beech.Seed disinfection. I.An outline
of an investigation on disinfectant dusts containing mercury.
The Journal of Agricultural Science. 1935.25:628-649.
- 33.-S.G.Lohman. Vapor action of certain fungicidal materials
prepared for dusting cotton seed. Phytopathology.1943.33:431-448
- 34.-James G.Horsfall. Zinc oxide as a seed and soil treatment for
damping-off. New York State Agricultural Experiment Station,
Geneva. 1934. Bull. 650.
- 35.-J.G.Horsfall. Combating damping-off. N.Y.(Geneva).Agr.Exp.Sta.
1938.Bull.683.
- 36.-J.B.Harry, R.H.Welshman, F.R.Whaley, H.W.Thurston and W.A.Chandler
Contributions from Boyce Thompson Institute. 1948.15:195-210.
Development of copper zinc-chromite complexes as potato
fungicides.
- 37.-Harold H.Shepard. The Chemistry and Action of Insecticides.
1951. Pág.252 y sig.

- 38.-R.E.Kirk and F.O.Ethmer. Encyclopedia of Chemical Technology. First Supplement Volumen. 1957. Pág.645.
- 39.-S.E.A.McCallan. What Should the dealer know about fungicides. Agricultural Chemicals. April 1959. Pág.41-42.
- 40.-Albert E.Diamond, John W.Henberger and James G.Hersfall. A water soluble protectant fungicide with tenacity. Phytopathology. 1943.33:1095-1097.
- 41.-H.S.Cunningham and E.G.Sharville. Organic seed protectants for lima beans Phytopathology. 1940.30:4.
- 42.-Neil E.Rigler and Glenn A.Speathouse. Fungicidal potency of quinoline homologs and derivatives against *Phytophthora omnivora*. Industrial and Engineering Chemistry.1941.33:693-694.
- 43.-A.E.Diamond, G.H.Plumb, E.M.Stoddard and J.G.Hersfall. An evaluation of Chemotherapy and vector control by insecticides for combating dutch elm disease. Connecticut Agricultural Experiment Station. New Haven.1949.Bulletin 531:1-69.
- 44.-R.H.Wellman and S.E.A.McCallan. Glyoxalidins derivatives as foliage fungicides. Contribs.Boyce Thompson Inst. 1946.14:151-160.
- 45.-H.Moissan. Traité de Chimie Minérale. 1906.5:60-62.
- 46.-F.Klockmann y P.Randehr. Tratado de Mineralogía.1947.Pág.400-401.
- 47.-Dana - Barilhat. Manual de Mineralogía. 1956. Pág.260.
- 48.-F.Rutley. Elementos de Mineralogía. 1952. Pág.204-205.
- 49.-Fernández Aguilar. Tablas sinópticas de minerales.1945.Pág.91.
- 50.-James D.Dana and Edward S.Dana. The System of Mineralogy. 1951.2:174-77 y 572-573.
- 51.-Kuspratt. Gran Enciclopedia de Química Industrial.1930.10:330-331
- 52.-L.Amelin. Hand-book of Chemistry. 1851.5:397 y 440-441.
- 53.-H.Frey. Encyclopedie Chimique. 1885.3:44-46 y 124-127.

- 54.-J.M.Moller. A. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. 1923.3:178-179.
- 55.-Paul Pascal. Traité de Chimie Minérale. 1933.8:390-391.
- 56.-O. Roussou. Sur un nouveau mode de formation des oxychlorures métalliques cristallisés. Recherches sur les oxychlorures de cuivre. Comptes Rendus. 1890.110:1261-1264.
- 57.-Robert Kane. Recherches sur la nature et la constitution des composés d'ammoniaque. Des composés ammoniacaux de cuivre et de zinc, et des chlorures et sulfates basiques de ces métaux. Annales de Chimie et de Physique. 1839.72 (3):277-283.
- 58.-J.H.Gladstone. On the calour of chloride of copper in different states of hydration. The Journal of the Chemical Society of London. 1856.8:211-218.
- 59.-M. Bertholot. Recherches sur les sels basiques et sur l'atacamite. Annales de Chimie et de Physique. 1881.23 (5):566.
- 60.-E. Baubigny. Détermination des équivalents du cuivre et du zinc, à l'aide de leurs sulfates. Comptes Rendus. 1883.97:906.
- 61.-F. Field. The Journal of the Chemical Society of London. 1855.7:19.
- 62.-J. Tuettschew. De l'action de l'oxyde de cuivre sur les sels ammoniacaux. Bulletin de la Société Chimique de Paris. 1870.(1) 13:505.
- 63.-K. Kraut. Glycoall und derivative. Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1891.265:297.
- 64.-A.H. Church. Notes on a Cornish Mineral of the Atacamite Group. The Journal of the Chemical Society of London. 1865.7:212-214.
- 65.-F. Reindal. Sur quelques sels basiques de cuivre. Bulletin de la Société Chimique de Paris. 1867.8.(2):36-37.

- 66.-A.H.Church. On some Hydrated Cupric Oxochlorides from Cornwall.
The Journal of the Chemical Society of London. 1865.3:7-83.
- 67.-G.F.Herbert Smith. Über Paratacamit, ein neues Kupferoxychlorid.
Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. 1907.43:28-35.
- 68.-A.Werner. Über mehrkernige Metallammoniate. Berichte der deutsch
Chemischen Gesellschaft. 1907.40:444.
- 69.-H.Lindving. Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1873.169:74-79.
- 70.-J.Dupont et H.Jansen. Sur l'oxybromure de cuivre analogue à
l'atacamite. Bulletin de la Société Chimique de Paris.
1893.(3) 9:193-195.
- 71.-A.Mailhe. Action d'un oxyde ou d'un hydrate métallique sur les
solutions des sels des autres métaux. Sels basiques. Annales de
Chimie et de Physique. 1902(7).27:365 y 394.
Action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses des
sels métalliques. Comptes Rendus. 1901.132:1273-1275.
- 72.-G.Rousseau et G.Tite. Action de l'eau sur les sels basiques de
cuivre. Comptes Rendus. 1891.113:191-193.
- 73.-Paul Sabatier. Sur divers sels basiques de cuivre et sur l'hydrog
te cuivrique brun. Comptes Rendus. 1897.125:101-103.
- 74.-Wilhelm Lang. Einwirkung von Pyridin auf Metallsalze. Berichte
der deutschen Chemischen Gesellschaft. 1888.2:1581.
- 75.-G.Friedel. Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et
de cuivre et sur la reproduction de l'atacamite. Comptes Rendus.
1873.77:211-214.
- 76.-G.S.Bradley. Canada, 228.789; Feb. 20. 1923. Chemical Abstracts.
1923.17:1695.

- 77.-Montecatini. Soc.generale per l'industria mineraria ed agricola.
Ger.648.140. Julio 23, 1937. C.A.1937.31:7026.
- 78.-Ernst Kuss, Kurt Horalak and Oskar Kwart. N.S.2.162.091;
June 13, 1939. Chemical Abstracts, 1939.33:7703.
- 79.-Ernst Kuss and Oskar Kwart. Ger.694.779; Julio 11, 1940.
C.A.1941,35:5264.
- 80.-Duisburger Kupferhütte and I.G.Farbenindustrie. Ger.662.211,
July 8, 1938. C.A.1938.32:7225.
- 81.-A.Thorpe. Enciclopedia de Química Industrial. 1921.2:569.
- 82.-F.Ullmann. Enciclopedia de Química Industrial. 1934.12:510-511.
- 83.-John H.Schloen y Kurt Ekler. Can.512.693, May 10, 1955.
C.A.1955. Aug.25:11.250.
- 84.-V.de Mora y G.E.Sessa. Producción electrolítica de SO_2 y de
 Cl_2 . Cu.30Cu.4H₂O. Química e industria. 1948.C.A.1948.42:8680.
- 85.-Sirco,A.-G.Swiss 256.414, Feb.16, 1949.C.A.1949.43:6096.
- 86.-Martin V.Schulthess.N.S.2.552.753.C.A. July 23,1951.45:6098.
- 87.-Pierre J.F.Souviron. Fr.713.618, Mar.21,1931.C.A.1932.26:1722.
- 88.-Alexander Wacker. Ges. für Elektrochem. Ind. Ges., (Franz K.
Schwabel, inventor). Ger.538.238, June 24,1926.C.A.1932.26:1703.
- 89.-A.Wacker,Ges.für Elektrochem. Ind. Ges., F.Bauffer and F.J.
Schwabel. Brit.321.260, Aug.28,1928.C.A.1930.24:2539.
- 90.-I.G.Farbenind.A.-G.Fr.773.851.Nov.27,1934.C.A.1935.29:2317.
- 91.-I.G.Farbenind.A.-G.Brit.439.188. Dic.2,1935.C.A.1936.30:3178.
- 92.-Soc.pour l'ind.Chim.a Bale. Swiss 188.316, May 18,1937.
C.A.1937.31:6834.
- 93.-N.V.Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie. Dutch 62.977.
April 15,1949. C.A.1949-July 10, 5161.

- 94.-H.P. Ryckby and R.C. Ghirnsida. J.Soc.Chem.Ind.53:33.1934. The formation of basic copper chloride and its identity with steag mite. C.A.1934.28:2653.
- 95.-Fontanals Hermanes, Gonis y Cia. Span.211.983, Jan.5,1954. C.A.1955. April 25. 5761.
- 96.-Compagnie du phospho-guano (Henry Høyvetter, inventor). Pd.819.860, Oct.28, 1938.C.A.1938.32:3104.
- 97.-Marcel Sgrairon. Fr.747.948. June 16,1933.C.A.1933.27:5156.
- 98.-Soc.Elettrochimica Del Gaffaro. Ger.271.174, Sept.10,1912. Swiss,62.748. Sept.9,1912.C.A.1914.8:2215.
- 99.-Soc.Elettrica ed Elettrochimica del Gaffaro. Fr.655.157.June 2, 1926.C.A.1929.23:4011.
- 100.-Chincin Gyógyszer és Vezélytelen Termékek Gyára K.T.(Kereszty és Wolf). Hung.113.662.Jan.15,1936.C.A.30:3175.
- 101.-E.Montignie. Bull. Soc. Chim. (5).3,1388-9,1936.C.A.1936.30:7427.
- 102.-Pierre F.J.Souvireu. Fr.766.291.1934,June 25.C.A.1934.28:7439.
- 103.-Paul Kubelka. Ger.738.301. July 8,1943.C.A.1944.38:4105.
- 104.-Soc.pour l'ind.Chim.a Bale.Brit.584.307. Jan.13,1947. C.A.1947.41:3268.
- 105.-CIBA Ltd.Swiss 243.271.Dec.16,1946.C.A.1950. Feb.25:1658.
- 106.-CIBA ltd.Swiss 253.421.Nov.1,1948.C.A.1949,Nov.25:9355.
- 107.-I.G.Farbenind.A.-G.and Duisburger Kupferhütte.Fr.822.048. Dec.18.1937.C.A.1938.32:3561.
- 108.-I.G.Farbenind.A.-G.and Duisburger Kupferhütte.Brit.480.697. Feb.25.1938.C.A.1938.32:6015.
- 109.-Victorio Angelalli. Recursos minerales de la República Argentina. I.Yacimientos Metalíferos. Instituto Nacional de Investiga-

- ción de las Ciencias Naturales. 1950. Pág.252-327.
- 110.-Estadística Minera de la República Argentina. Años: 1953, 1954, 1955 y 1956. 1953, Pág.12. Ministerio de Comercio e Industria de la Nación. Dirección Nacional de Geología y Minería.
- 111.-Charles D.Hodgman. Handbook of Chemistry and Physics. 1944, Pág.1515.
- 112.-I.M.Kalcheff y E.N.Sandell. Tratado de Química Analítica Cuantitativa. 1943. Pág.737 y sig.
- 113.-Wilfred W.Scott. Standard Methods of Chemical Analysis. I.Pág. 368-369.1944.
- 114.-Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. Pág.63.1945.
- 115.-I.M.Kalcheff y Sandell. Tratado de Química Analítica Cuantitativa. 1943. Pág.679 y sig.
- 116.-Scott.I.1944. Pág.271-273 y 264.
- 117.-F.F.Freadwell y W.T.Hall. Analytical Chemistry.II.1935.Pag.302.
- 118.-Scott.1939. Pág.1338. Tomo II.
- 119.-John H.Perry. Chemical Engineers Handbook. 1953. Pág.1338.
- 120.-Scott.II.1939. Pág.2203.
- 121.-John H.Perry. Chemical Engineers Handbook. 1953. Vanadium Stainless U.Nº389. Pág.1534.

- - - - -

V. J. Murawski

EK de Murawski