VOL. 2 AGOSTO DE 1938 N.o 5

ANALES
DE LA
FACULTAD DE QUIMICA
Y
FARMACIA

COMITE DE REDACCION:

DOMINGO GIRIBALDO, MARIA MERCEDES R. R. DE MENAFRA,
SILVIO MOLTEDO, ANTONIO PELUFFO, VICENTE M. RUBINO

REDACTOR EN JEFE:
DOMINGO GIRIBALDO

MONTEVIDEO
Imprenta Artística, de Dornaleche Hermanos
Calle Cerro Largo, 783
1938

Sobre composición y propiedades químicas del « Caldo Bordelés »

Por el Prof. F. I. ALVARIZA

QUÍMICO INDUSTRIAL

El "caldo bordelés" se prepara mezclando con agitación, una solución de sulfato de cobre con una lechada o papilla de cal.

Su empleo como milducida data del año 1880 y el descubrimiento de su acción preservadora fué debido exclusivamente a la casualidad.

"Es de práctica, en muchos países vitícolas, dice L. Ravaz, recubrir con una mezcla de leche de cal y sulfato de cobre los troncos que están al borde del camino, a fin de alejar a los transeuntes. Esta costumbre es practicada sobre todo en la Gironde, donde las viñas parecen apoderarse de los caminos. Y de ahí que la acción preservadora de esta mezcla contra el mildiu apareció de una manera enteramente fortuita con la más grande evidencia. Debió sorprender a muchas personas, pero la idea de utilizarla para la defensa regular de las viñas, pertenece sobre todo a M. Millardet y a su colaborador M. David. — 15 de Marzo de 1883".

Muchos investigadores, tales como Prevots, Istvanffy, Ravaz, Dufourt, Cuboni, Carlucci, Scholesing, Grandall, Cornú, Fonzez - Diacón, Crivelli, Vermorel, Dantony, E. W. Schmydt, Verguin, Pickering, Swingle, Formento, Besta, Trípodi, Berlese, Sostegni, etc., que han estudiado la composición del "caldo bordelés", están de acuerdo en considerar que la resultante de la mezcla de una solución de sulfato de cobre con una papilla o lechada de cal tiene una constitución muy compleja, que es función del procedimiento seguido para efectuar la mezcla.

En realidad el problema no se ha aclarado suficientemente, a pesar de la importancia que tiene desde el punto de vista de la lucha contra las plagas de los vegetales y del interés industrial en elaborar un producto con valor milddiucida máximo.

Millardet y Gayón dicen: "Es poco más o menos exclusivamente una mezcla de (Cu (OH)^2. $CaSO_4$ y $CuSO_4$ o Cu (OH)^2, según que la papilla sea ácida o alcalina". Swingle dice que: "Consiste esencialmente en una solución acuosa saturada de sulfato de cobre e hidrato de calcio, conteniendo en suspensión $CaSO_4$ Cu (OH)^2 y cal hidratada". Formento, Besta y Trípodi mostraron la presencia de sales básicas de cobre y Berlesi y Sostegni que "está formada principalmente por los compuestos siguientes: Cu (OH)^2; $CuSO_4$ (CuO)^2; $CuSO_4$ (CuO)^3; $CaSO_4$; Ca $(OH)_2$ cuando se vierte lechada de cal muy diluída en una solución de sulfato de cobre hasta reacción débilmente alcalina". "La proporción de sulfato básico contenido en esas papillas varía de una manera sensible según su modo de preparación.

Pickerin sostiene "que los productos" de la reacción son más complicados habiendo reconocido la presencia de los siguientes: 4 (CuO) SO_3: 5 (CuO) SO_3; 10 (CuO) SO_3; 10 CuO SO_3; CaO; CuO.2CaO; Cuo.3CaO. La abundancia de unos y otros depende del modo de preparación de la papilla.

Salomoni y Crivelli dicen que se forma un hidrato gelatinoso, azul claro, muy inestable que puede dar el hidrato definido Cu $(OH)_2$ y luego hidratos inferiores de color pardo negro, de preferencia hidratos tetracúpricos: Cu (OH)-O-Cu-O-Cu-O-Cu (OH), el que con sulfato de cobre daría el: $CuSO_4$. 3CuO, $4H_2O$ y agrega: "estas sales básicas forman una mezcla de compuestos no bien definidos ni definibles".

Fonzes - Diacón admiten la presencia de todas las sales básicas enumeradas y de agregaciones moleculares de esas sales con la cal cuando ella está en gran exceso.

Los procedimientos más en uso para la preparación del "caldo bordelés" son los siguientes:

A) Vertiendo la solución de sulfato de cobre sobre la lechada de cal.

B) Vertiendo la lechada de cal sobre la solución de sulfato de cobre.

C) Vertiendo la solución de sulfato de cobre y la lechada de cal al mismo tiempo en un tercer recipiente. (Procedimiento llamado americano).

D) Por cualquiera de los tres primeros métodos, pero

empleando agua de cal en lugar de lechada de cal.

E) Poniendo en digestión el sulfato de cobre cristalizado, encerrado dentro de una bolsita de tela, en la lechada de cal.

En los tres primeros procedimientos las concentraciones de sulfato de cobre y la de lechada de cal son variables de acuerdo a la costumbre o a la idea que el preparador se ha formado del asunto; quiere decir que en la práctica no se ajustan a regla alguna.

Comenzaremos por estudiar el procedimiento con agua de cal.

ESTUDIO DEL SISTEMA REACCIONANTE:

$CuSO_4$ + agua de cal

El estudio de este sistema se realizó de acuerdo al esquema

ácido ⟶ neutro ⟶ alcalino

y a la técnica siguiente:

En un matraz Erlenmeyer de 250 cc. se vierten 10 cc. de solución al 10 % de sulfato de cobre cristalizado, puro para análisis, se diluye con 10 cc. de agua destilada. Se tapa el matraz con tapón de goma bihoradado, en uno de cuyos agujeros se coloca un tubo con cal sodada y en el otro un tubo de vidrio afinado en un extremo y pasando el tapón un centímetro, la parte afinada hacia adentro del Erlenmeyer. El otro extremo del tubo de vidrio se une a una bureta por medio de un tubo de goma de suficiente largo como para permitir un juego de agitación rotativa del Erlenmeyer. El tubo de goma lleva una perla de vidrio para el manejo de la caída del líquido de la bureta. La boca de la bureta se cierra con un tapón de goma atravesado por un tubo con cal solada.

Es necesario construir un sistema semejante para evitar la carbonatación por el aire. La bureta contiene agua de cal saturada.

La operación se conduce del siguiente modo: Se deja caer el agua de cal sobre la solución de sulfato de cobre por porciones de 5 cc., agitando unos minutos. Se deja en

reposo hasta decantación. Se repiten estas operaciones hasta que desaparezca el color azul de líquido que sobrenada al precipitado. Se toma ahora la reacción del líquido con papel tornasol. Si se ha procedido bien, la reacción es ácida. Se continúa agregando nuevas porciones de 5 cc. de agua de cal hasta reacción neutra del líquido que sobrenada al precipitado. Llegado a este punto no es conveniente agregar agua de cal por espacio de dos horas, pero conviene agitar a menudo el contenido del matraz.

Si la reacción no se conduce en la forma indicada, espaciando las porciones de agua de cal que se agrega, sucede a menudo que se llega a un punto neutro *no estable*, pues al cabo de algún tiempo el líquido da nuevamente reacción ácida. La reacción se produce, pues, muy lentamente.

Este fenómeno es todavía más manifiesto trabajando con lechada en lugar de agua de cal.

Llegado al punto *neutro estable* se continúa la operación espaciando aún más las porciones de agua de cal y agitando como antes se dijo. Se consumen nuevas cantidades de agua de cal sin que se modifique la neutralidad al tornasol. Pero llega un momento en que una nueva porción de agua de cal hace virar al alcalino el papel tornasol. Al cabo de algunos minutos y después de agitar como en los casos anteriores el líquido que sobrenada al precipitado, es otra vez neutro al tornasol.

A medida que se avanza en la operación este retroceso a la neutralidad se hace más lento y al final es necesario esperar por lo menos 24 horas para poder afirmar que se ha llegado al alcalino estable. De aquí para adelante cualquier cantidad de agua de cal agregada hace más manifiesta la alcalinidad de la mezcla.

Gráficamente el proceso de la reacción está representado por la curva adjunta.

INTERPRETACION DE LA CURVA REPRESENTATIVA DEL SISTEMA REACCIONANTE:

$$Cu\ SO_4 + \text{agua de cal}$$

Sobre un sistema de coordenadas rectilíneas se toma el eje de las ordenadas para representar el medio en que se desarrolla la reacción y el eje de las abscisas para tomar sobre él las cantidades de hidrato de calcio gastadas.

El punto (A) donde se cortan ambos ejes representa la

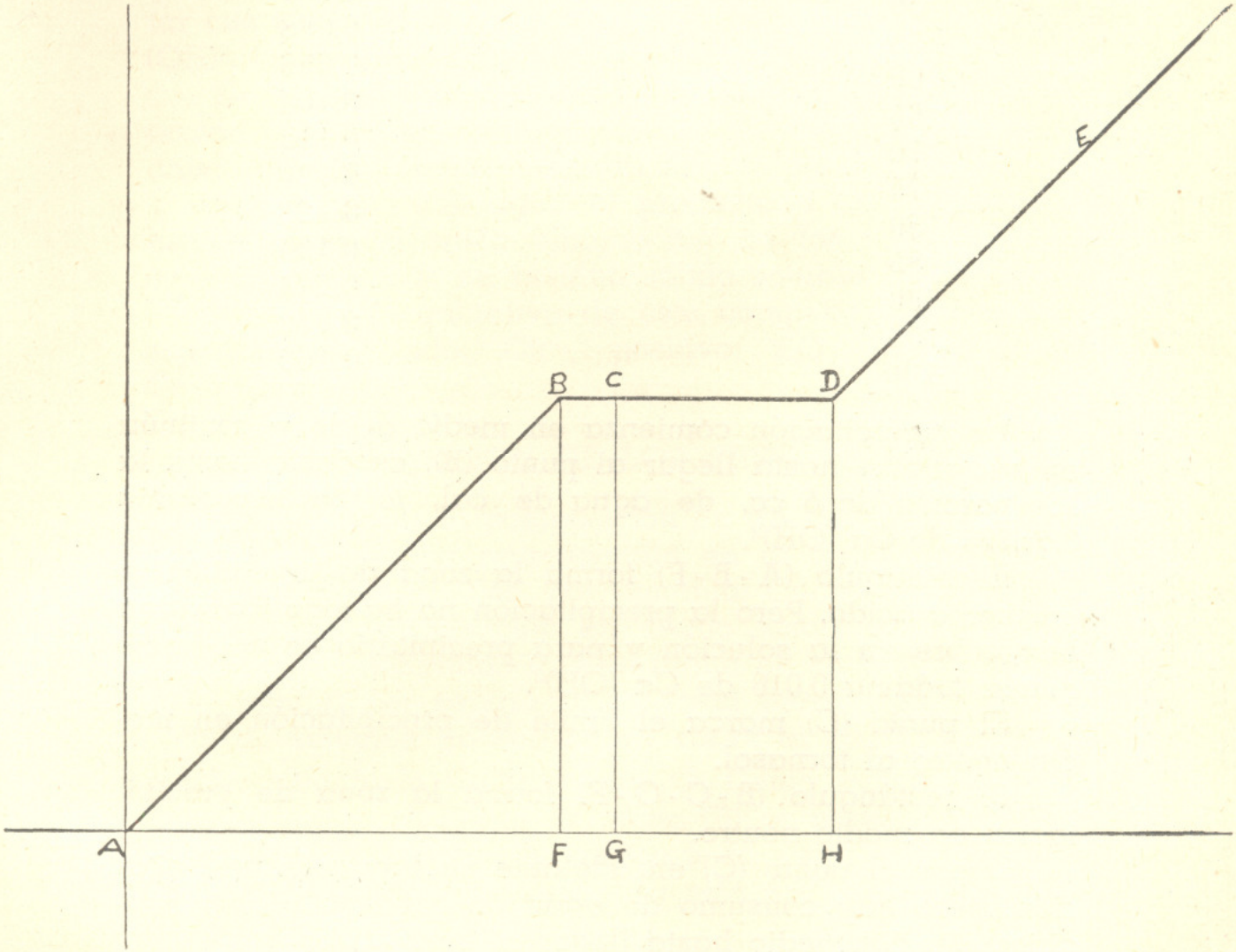
cantidad de sulfato de cobre con que se inicia la reacción.

El punto (B) señala el momento en que el líquido se hace neutro, y marca el punto en que la curva deja de ser ascendente para seguir la horizontal hasta el punto (D), a partir del cual vuelve a ser ascendente.

La recta (A - B) de acidez decreciente está bien determinada para el indicador tornasol.

La recta (D - E) es de alcalinidad creciente. En ese medio los productos sólidos sufren transformaciones y debe haber un punto notable en esa recta que aún no he determinado exactamente.

Esta curva se construyó con los resultados de nueve operaciones repetidas, siguiendo la técnica descripta y tomando 5 cc. de solución al 10 % de sulfato de cobre puro



y agua de cal conteniendo 0.gr.0016 por cc. Las porciones de agua de cal vertidas fueron todas de 5 cc. cada una.

GASTOS DE AGUA DE CAL EXPRESADOS EN Ca $(OH)^2$

cc. de agua de cal	gr. de Ca $(OH)^2$
5	0,008
10	0,016
15	0,024
20	0,032
25	0,040
30	0,048
35	0,056
40	0,064
45	0,072
50	0,080
55	0,088
60	0,096
65	0,104
70	0,112
75	0,120
80	0,128
85	0,136
90	0,144
95	0,152
100	0,160

La precipitación comienza en medio ácido y continúa en ese medio hasta llegar al punto (B), es decir, hasta la 16ª porción de 5 cc. de agua de cal, lo que representa 0.gr.128 de Ca $(OH)^2$.

El triángulo (A - B - F) forma la zona de precipitación en medio ácido. Pero la precipitación no ha sido total, aún hay cobre en la solución y para precipitarlo es necesario gastar todavía 0,016 de Ca $(OH)^2$.

El punto (C) marca el límite de precipitación en medio neutro al tornasol.

El rectángulo (B - C - G - F) forma la zona de precipitación en medio neutro.

Desde el punto (C) en adelante no hay más precipitación, pero hay consumo de agua de cal 0,gr.064, sin modificación del medio hasta llegar al punto (D).

El rectángulo (C - D - H - G) marca la zona de transformaciones químicas en medio neutro.

A la derecha de la recta (D - H) existe una zona de transformaciones químicas en medio alcalino.

Teóricamente la formación del $Cu(OH)^2$ a partir de sulfato de cobre e hidrato de calcio se produce de acuerdo con la siguiente ecuación:

$Cu\ SO_4.5\ H_2O + Ca\ (OH)^2 \rightarrow Cu\ (OH)^2 + Ca\ SO_4 + H_2O$, lo que significa que para 249,74 grs. de sulfato de cobre cristalizado y puro se requieren 74,09 grs. de hidrato de calcio puro, de donde se deduce que para 100 grs. de sulfato de cobre puro cristalizado, el gasto de hidrato de calcio será de 29,6 grs.

En la operación anteriormente descripta para llegar al punto (B), es decir, para llegar a la neutralidad al tornasol se ha gastado 0,128 grs. de $Ca\ (OH)^2$ para 0.5 grs. de sulfato de cobre puro y cristalizado, lo que da 25,60 grs. de $Ca\ (OH)^2$ para 100 grs. de sulfato, y para precipitar cuantitativamente el cobre se gastaron 0,144 grs. de $Ca\ (OH)^2$, lo que da 28,8 grs. para 100 de sulfato.

De los cálculos anteriores se desprende que si la reacción se produce de acuerdo al desarrollo de la ecuación anterior debe haberse formado hidrato de cobre.

Si lavamos con agua el precipitado azul celeste que hemos obtenido hasta eliminación de los iones calcio y sulfato, obtenemos un residuo sólido soluble en los ácidos.

El análisis cualitativo de este compuesto sólido da el siguiente resultado: $Cu^{\cdot\cdot}$, positivo; SO_4^{--}, positivo; $Ca^{\cdot\cdot}$, negativo.

COMPOSICION DE LOS PRECIPITADOS

Para estudiar la composición de los precipitados se ha dividido cada zona representada en el gráfico en un número de partes iguales, por ejemplo: Cuatro para la zona (A - B - F) de precipitación en medio ácido, se separa por filtración el precipitado que se forma en cada una de ellas y se estudia por separado. Se toma para cada operación 5 cc. de solución de sulfato de cobre al 10 %, lo que representa 0gr.5 de $Cu.SO_4.5\ H_2O$. Como indica el eje de las abscisas para llegar al punto (B) es necesario agregar 16 porciones de agua de cal de 5 cc. cada una, de modo que las cuatro operaciones para esta zona se efectúan como sigue:

Primera operación. — A 5 cc. de solución de sulfato de cobre diluído hasta 50 cc., se agrega, agitando, 20 cc. de agua de cal, se deja decantar y filtra. Precipitado Nº 1.

Segunda operación. — A 5 cc. de solución de sulfato de cobre, diluída hasta 50 cc., se agrega, agitando, 40 cc. de agua de cal, deja decantar y filtra. Precipitado Nº 2.

Tercera operación. — A 5 cc. de solución de sulfato de cobre diluído hasta 50 cc., se agrega, agitando, 60 cc. de agua de cal, deja decantar y filtra. Precipitado Nº 3.

Cuarta operación. — A 5 cc. de solución de sulfato de cobre diluído hasta 50 cc., se agrega, agitando, 80 cc. de agua de cal, deja decantar y filtra. Precipitado Nº 4.

El filtrado de todos estos precipitados da reacción de ión cobre, disminuyendo en intensidad del Nº 1 al Nº 4, da reacción de ión calcio, aumentando en intensidad del 1 al 4, y reacción de ión sulfato, disminuyendo en intensidad del 1 al 4.

El color es el mismo en todos ellos: Celeste-azul.

Se lavan los precipitados hasta que no dan reacción de iones Cu, Ca y SO_4. Es conveniente lavar por decantación, a gran agua y agitando, pues el precipitado retiene con facilidad al sulfato de calcio que se forma en la reacción. Yo he usado para este fin un equipo de agitadores mecánicos. Efectuado el lavado se filtran a vacío y secan hasta peso constante en estufa a 105ºC.

Es soluble en los ácidos y en el amoníaco e insoluble en agua.

Separado el cobre por vía electrolítica la reacción da reacción de sulfato, pero no da reacción de calcio. No hay formación de $Cu\ (OH)^2$ como se suponía, pues si se suspende una cantidad de precipitado en agua y se lleva a la ebullición durante varias horas el precipitado se aglomera, pero no sufre descomposición alguna. Contrariamente a lo que sucede con el $Cu\ (OH)^2$ que en las mismas condiciones pasa a óxido-negro-pardo o quizá a anhídrido.

Si se hace una mezcla de sulfato básico de cobre e hidrato de cobre y se somete a la ebullición el precipitado se obscurece rápidamente tomando color gris azulado.

Los cuatro precipitados se comportan de la misma manera. La relación centesimal Cu / SO_4 es igual a 3/1. Esta composición corresponde al sulfato básico de cobre: $Cu\ SO_4 . CuO$.

Se forma pues en toda la zona de precipitación en medio ácido el sulfato básico $Cu\ SO_4 . CuO$ y la reacción se desarrolla de la siguiente manera:

$$Cu\ SO_4 + Ca\ (OH)_2 \rightarrow Cu\ (OH)_2 + Ca\ SO_4$$

y el hidrato de cobre formado reacciona a su vez con el sulfato de cobre dando:

$$Cu\ SO_4 + Cu\ (OH)_2 \Longrightarrow Cu\ SO_4 + H_2O$$

Una comprobación de que las cosas suceden así la da el hecho de que si se pone en maceración Cu $(OH)^2$ (obtenido por Cu SO_4 + NaOH) con solución de sulfato de cobre el hidrato de cobre pasa a sulfato básico de cobre.

Zona (B - C - G - F). — En esta zona de precipitación en medio neutro al tornasol el precipitado que se forma responde a las mismas características y composición que el de la zona anterior. El gasto de agua de cal para llegar al punto (C) es de 90 cc. El liquido que sobrenada no da reacción de ión cobre.

En este punto la precipitación del cobre es cuantitativa.

Zona (C - D - H - G). — Para estudiar esta zona se ha partido también de 5 cc. de solución de sulfato de cobre al 10 % y se conduce la reacción lo mismo que en el caso anterior hasta llegar al punto (C), que es el comienzo de la zona de transformaciones en medio neutro.

Tenemos formado un precipitado cuya composición y característica corresponden al $CuSO_4.CuO$.

El líquido que sobrenada no da reacción de cobre.

Si continuamos agregando agua de cal por pequeñas porciones, agitando y suficientemente espaciadas se observa que el precipitado cambia de color haciéndose más azul y que el líquido que sobrenada continúa neutro al tornasol. Así hasta llegar al punto (D), donde la solución se manifiesta con reacción alcalina al tornasol. A medida que nos vamos acercando a ese punto es necesario espaciar más las agregaciones de agua de cal, pues la reacción se hace con tal lentitud que aun cuando vire el papel tornasol al alcalino vuelve después de unos minutos al neutro. Al final es necesario esperar por lo menos 24 horas para poder afirmar que la reacción no retrograda. Siguiendo el mismo sistema que para la zona (A - B - F) se divide esta zona de transformaciones en medio neutro en cuatro partes.

Primera operación. — A 5 cc. de solución de sulfato de cobre al 10 % diluído con agua hasta 50 cc., se agregan,

agitando, 100 cc. de agua de cal, se deja decantar y filtra. Precipitado Nº 1.

Segunda operación. — A 5 cc. de sulfato de cobre al 10 % diluído con agua hasta 50 cc., se agrega, agitando, 110 cc. de agua de cal, se deja decantar y filtra. Precipitado Nº 2.

Tercera operación. — A 5 cc. de sulfato de cobre al 10 % diluído con agua hasta 50 cc., se agrega, agitando, 120 cc. de agua de cal, se decanta y filtra. Precipitado Nº 3.

Cuarta operación. — A 5 cc. de sulfato de cobre al 10 % diluído con agua hasta 50 cc., se agrega, agitando, 130 cc. de agua de cal, se decanta y filtra. Precipitado Nº 4.

El filtrado de todos estos precipitados no da reacción de ión cobre, pero da reacción de ión sulfato y de ión calcio.

El color de todos ellos es azul.

Se lava hasta eliminación de Ca^{++} y SO_4^{--} siguiendo el mismo procedimiento que anteriormente. Una vez lavado se filtra a vacío y se seca a estufa a 105ºC. Es soluble en los ácidos y en el amoníaco, insoluble en el agua.

Separado el cobre por vía electrolítica la solucion da reacción de ión sulfato, pero no da reacción de ión calcio. Los cuatro precipitados se comportan de la misma manera.

La relación centesimal Cu/SO_4 es de 2,6/1. Es pues un sulfato básico superior al formado en la zona de precipitación en medio ácido y de acuerdo con la relación centesimal cobre/sulfato corresponde al $Cu\,SO_4 . 3\,CuO$ y se produce de acuerdo a la reacción siguiente: $2\,Cu\,SO_4 . CuO + Ca\,(OH)^2 \rightarrow Cu\,SO_4 . 3\,CuO + Ca\,SO_4 + H_2O$ que el consumo de agua de cal confirma.

Zona (D - E - I - H). — Esta zona de transformaciones en medio alcalino es quizás la más interesante. Los precipitados que se forman a medida que la alcalinidad aumenta van tomando coloraciones determinadas. El precipitado correspondiente al límite (D - H) es de color azul claro y va pasando al azul, azul fuerte, azul gris y cuando la concentración de $Ca\,(OH)^2$ se hace muy grande, por ejemplo, cuando se trabaja con lechada de cal en lugar de agua de cal, el precipitado llega al color violeta.

Para estudiar estos precipitados se siguió el mismo procedimiento que para los casos anteriores; se dividió la zona en varias partes. Cada 20 cc. de agua de cal que se agregan al llegar a esa zona se separa el precipitado total. Es decir, para la primera operación se emplearon, como en los casos anteriores, 5 cc. de sulfato de cobre al 10 % diluídos con agua hasta 50 cc. y se agregaron por porciones y agitando 150 cc. de agua de cal.

Para la segunda operación 170 cc. de agua de cal para la misma cantidad de solución al 10 % de sulfato de cobre. Se separan los precipitados por filtración a vacío, el filtrado da reacción alcalina a la fenolftaleína y tornasol. Da reacción positiva de ión-sulfato de ión calcio. Se lavan los precipitados con agua, siguiendo el mismo procedimiento que para los casos anteriores hasta eliminación de SO_4 — — y $Ca^{\cdot\cdot}$.

En esta operación de lavado y para todos los precipitados de esta zona se observa un fenómeno muy interesante: A medida que las concentraciones de los iones Ca y SO_4 disminuye, el color de los precipitados se hace más obscuro. En los primeros términos de la serie antes de la eliminación total de esos iones el precipitado toma color gris verdoso para pasar en los términos superiores al pardo y después al negro.

Cuando el precipitado no se somete a lavado, especialmente en los primeros términos, es decir, cuando el exceso de Ca $(OH)^2$ es poco elevado, no se observa alteración alguna, En los términos superiores hay alteración y tanto más rápida cuanto mayor es el exceso de hidrato de calcio, y siempre que el precipitado se encuentra húmedo o en el seno del agua. Cuando está seco no experimenta cambio alguno.

Sometidos a la ebullición en medio acuoso todos los precipitados correspondientes a esta zona cambian de color obscureciéndose. Los primeros términos pasan al azul gris, los más avanzados llegan al marrón y al negro.

La distinta coloración de los precipitados sometidos a la temperatura de ebullición demuestran que su composición es así mismo distinta.

Estudiando la solubilidad de los precipitados que se forman en la "papilla bordelés" a lo largo de toda la curva de referencia, encontré que todos ellos son solubles en amoníaco concentrado, con formación del complejo amono azul, pero que diluyendo la solución amoniacal hasta llegar al 2 % en volumen, los compuestos formados en un medio ácido y en medio neutro son completamente solubles mientras que los formados en medio alcalino lo son

sólo parcialmente, y que cuanto más alcalino es el medio de la reacción mayor proporción de insolubles se forma.

Así mismo el CuO, que es soluble en amoníaco concentrado es insoluble en solución amoniacal al 2 % en volumen.

De aquí se deduce un método de separación de los sulfatos básicos de cobre, que puede arrojar mucha luz sobre la composición de la "papilla bordelés".

Hemos visto que los compuestos formados, en este sistema reaccionante, en las zonas ácida o neutra, no sufren alteración alguna al someterlos a la ebullición ni por la acción del lavado con agua para eliminar el $Ca\ SO_4$ formado en la reacción y que por el contrario los compuestos formados en la zona alcalina sufren una modificación pasando a compuestos de color gris, marrón o negro.

En lo que respecta al lavado con agua, los precipitados formados en la zona alcalina retienen fuertemente una parte del sulfato de calcio formado. La mayor proporción la abandonan en las primeras aguas de lavado, pero cuando el precipitado comienza a cambiar de color, obscureciéndose, la cantidad de $Ca\ SO_4$, que pasa al agua de lavado es muy pequeña, con lo cual la operación se hace interminable. Para aumentar la eficacia del lavado he seguido la técnica siguiente: En un equipo mecánico de seis agitadores con recipientes de vidrio de 400 cc. de capacidad se coloca en cada vaso tres gramos de producto seco y 350 de agua destilada. Se agita durante cinco horas, deja depositar y filtra por decantación. El filtrado se evapora hasta 10 cc. y se investiga $Ca^{\cdot\cdot}$, SO_4^{--} y $Cu^{\cdot\cdot}$. Se repitieron estas operaciones hasta eliminación de $Ca^{\cdot\cdot}$ y SO_4^{--}. Los primeros términos de la zona alcalina requieren de seis a diez lavados, lo que significa 2.100 a 3.500 cc. de agua para tres gramos de producto. Los términos superiores requieren hasta 20 y más lavados, lo que representa 7.000 cc. y más de agua por cada 3 grs. de producto.

Si tenemos en cuenta que el $Ca\ SO_4$ tiene una solubilidad en agua de 2gr. 1 por litro, es fácil deducir que, por lo menos, los iones $Ca^{\cdot\cdot}$ y SO_4^{--} que aparecen en la solución desde el momento en que el precipitado comienza a cambiar de color no están bajo la forma de $Ca\ SO_4$. La retención del $Ca\ SO_4$ no podría explicarse por oclusión o adsorción, ya que el lavado se hace a gran agua y agitación intensa. Quizá podría explicarse por la presencia de compuestos complejos. Robustece esta creencia el hecho de que resulte tanto más costosa esa separa-

ción cuanto más nos acercamos a los términos superiores de la zona.

Es un punto que tiene gran interés y sobre el cual estoy insistiendo. Puedo adelantar que el último término de la descomposición de los productos superiores es el óxido de cobre negro, insoluble en amoníaco al 2 % en volumen.

Hay que hacer notar que los compuestos de cobre formados, sulfatos básicos, complejos, etc., son tan insolubles en agua que en el estudio del lavado que ha comprendido más de 250 operaciones nunca pudo encontrarse ni por vía química ni por vía electrolítica, cobre disuelto, a pesar de que las aguas de lavaje eran concentradas de 350 cc. a 10 cc.

Con respecto a la solubilidad en el amoníaco al 2 % se observa que en la serie ascendente de esta zona y después de sometidos al lavado los distintos precipitados, la parte soluble disminuye a medida que aumenta la proporción de Ca $(OH)^2$ agregado a lo que es lo mismo, a medida que nos acercamos a los términos superiores.

El tratamiento con amoníaco al 2 % da una solución azul y un residuo insoluble de color negro. Separado por filtración, el residuo, y solubilizado por un ácido da reacción positiva de cobre con ferrocianuro de potasio y separado el cobre por vía electrolítica no da reacción de sulfato ni de calcio.

La solución amoniacal llevada a la ebullición precipita óxido de cobre negro. La solución incolora contiene los iones sulfato y calcio.

De aquí se deduce que aún después de la eliminación del Ca SO_4, soluble el producto resultante contiene calcio y sulfato además de cobre, lo que parece indicar que se trata de un complejo o de una mezcla de varios compuestos.

Estos productos no tienen en realidad interés industrial para nuestro caso.

PROCEDIMIENTO (A)

Vertiendo la solución de sulfato de cobre sobre la lechada de cal.

En este caso la reacción se desarrolla de acuerdo al esquema siguiente:

alcalino ⟶ neutro ⟶ ácido,

quiere decir que al principio las reacciones se desarrollan

en un medio alcalino muy fuerte, gran exceso de Ca $(OH)^2$.

La lechada de cal debe ser preparada de la siguiente forma: Se toma una cantidad determinada de óxido de calcio puro, se coloca en un mortero de porcelana lustrado y se agrega unas gotas de agua, procurando que el proceso de "apagado" de la cal sea lento, y continúa agregando agua gota a gota hasta que se observe que la reacción exotérmica ha terminado. Se maneja ahora la mano del mortero de modo de obtener una papilla lo más fina posible. Esta papilla una vez diluída en agua y agitada no debe separar grumos por decantación.

Para el estudio del sistema reaccionante: Lechada de cal + Cu SO_4 se prepara una papilla de cal conteniendo 0,2 % de CaO y se coloca en un Erlenmeyer cerrado por un tapón de goma bihoradado, en uno de cuyos agujeros se coloca un tubo con cal sodada y en el otro un tubo de vidrio afinado en un extremo y pasando el tapón un centímetro, la parte afinada hacia adentro del Erlenmeyer. El otro extremo del tubo de vidrio se une a una bureta por medio de un tubo de goma de suficiente largo como para permitir un juego de agitación rotativa del Erlenmeyer. El tubo de goma lleva una perla de vidrio para el manejo de la salida del líquido de la bureta.

La bureta se carga con solución de sulfato de cobre purísimo, al 5 % (calculado sobre sulfato cristalizado con $(5\ H_2O)$.

Se deja caer la solución de Cu SO_4 poco a poco manteniendo en agitación el Erlenmeyer. El precipitado que se forma es de color azul fuerte y su composición responde a la de los sulfatos básicos de cobre:

$$Ca\ (OH)^2 + Cu\ SO_4 \longrightarrow Cu\ SO_4.$$
$$3\ CuO \ldots Cu\ SO_4.\ 9\ CuO,$$

o a agrupaciones moleculares de Pickerin:

$$10\ (CuO).\ SO_3.\ CaO;\ CuO.\ 2\ CaO;\ CuO.\ 3\ CaO;\ldots.$$

Todos estos precipitados experimentan las transformaciones ya descriptas al someterlos al lavado con agua.

La formación de hidrato de cobre, si se produce, queda enmascarada por el color azul fuerte, pero su formación es posible porque si se opera sin agitación, allí donde cae la solución de sulfato de cobre se observa un núcleo central de color verde y a su alrededor una zona azul

fuerte. Esta zona azul avanza, reaccionando, hacia el centro hasta transformar todo el precipitado en azul:

$$Cu\ (OH)^2 + Cu\ SO_4 \rightarrow Cu\ SO_4 .\ CuO.$$

Ya hemos visto que en medio ácido, exceso de Cu SO_4 predomina esta reacción. Si continuamos agregando sulfato de cobre el líquido que sobrenada al precipitado se hace neutro al tornasol y a la fenolftaleína y el precipitado continúa de color azul fuerte. El líquido que sobrenada contiene $Ca^{\cdot\cdot}$; SO_4 — — pero no da reacción de $Cu^{\cdot\cdot}$ con ferrocianuro de potasio, pero si desde el momento que el líquido se hace neutro al tornasol se continúa agregando el sulfato de cobre por porciones pequeñas y espaciadas se comprueba que, a pesar de ello, el líquido continúa neutro y el color del precipitado aclara su tono azul.

Yo he trabajado para este caso en la siguiente forma:

Sobre una cantidad (a) de lechada de cal en agitación dejo caer por porciones una solución (b) de sulfato de cobre colocada en una bureta. Después de cada agregado de sulfato de cobre agito todavía unos minutos y filtro una pequeña parte, en el filtrado tomo la reacción con fenolftaleína y papeles tornasol. Repito estas operaciones hasta que el filtrado deja de dar rosado a la fenolftaleína y los papeles tornasol no viran. En este momento suspendo toda agregación de sulfato de cobre y continúo la agitación de la mezcla todavía por media hora. Al cabo de este tiempo suele manifestarse una "retrogradación" apareciendo nuevamente la solución, líquido que sobrenada, con reacción alcalina.

Si se ha producido la retrogradación se agregan nuevas porciones de sulfato de cobre hasta llegar al "neutro permanente". Desde este momento, si continuamos agregando sulfato por pequeñas porciones, por ejemplo, por gotas, se observa otro fenómeno interesante: El líquido que sobrenada al precipitado continúa neutro. Para observar esto hay que realizar un trabajo cuidadoso y largo, agregar algunas gotas de sulfato, agitar unos minutos, filtrar una parte y tomar la reacción. Estas operaciones hay que repetirlas muchas veces. En algunos casos estos experimentos han llevado 40 y más horas efectivas de trabajo, tomándose entonces las precauciones debidas correspondientes a las substancias que se trabajan.

Llega un momento en que el líquido comienza a manifestarse ácido al tornasol. Desde este momento, nuevas porciones de sulfato de cobre agregadas hacen el líquido más intensamente ácido. El color del precipitado es ahora

celeste-verde claro. Parecería que la reacción se desarrolla así al pasar del alcalina al ácido (suponiendo la existencia de los sulfatos básicos de Fonzez-Diacon y los compuestos de Pickerin):

$$Cu\ SO_4 . 3\ CuO \ldots Cu\ SO_4 . 9\ CuO + 10\ (CuO)\ SO_3\ CaO + CuO . 2\ CaO + CuO . 3\ CaO + CuSO_4 \longrightarrow CuSO_4 . CuO.$$

Se separa por filtración a vacío, lava con agua destilada hasta eliminación de Ca $^{\cdot}$ y SO_4 ——. Se seca en estufa a 105°C. hasta peso constante. Reducido a polvo es de color azul claro, insoluble en agua, soluble en los ácidos, amoníaco y solución amoniacal al 2 %.

Es interesante hacer notar que estas mismas transformaciones se observan cuando se ponen en digestión los productos de descomposición del lavado de los precipitados formados en medio alcalino.

PROCEDIMIENTO (B)

Vertiendo la lechada de cal sobre la solución de sulfato de cobre.

El esquema de la reacción para este caso es el siguiente:

ácido ⟶ neutro ⟶ alcalino

En este procedimiento el trabajo de laboratorio se hace un tanto dificultoso por el hecho de tener que agregar una lechada de cal sobre la solución de sulfato. Si se desea observar el proceso con el mismo cuidado que en el procedimiento anterior se tropieza con la dificultad de que la lechada es una suspensión difícil de mantener y, por tanto, no puede asegurarse una rigurosa igualdad de concentración para cada porción de lechada que se agrega. Otra causa de error es la carbonatación de esa lechada por el CO_2 del aire. El precipitado que se forma es verde claro.

Si continuamos agregando lechada de cal la acidez disminuye y se llega a un momento en que el líquido que sobrenada al precipitado es de reacción neutra.

El precipitado toma color azul celeste.

$$(Cu\ SO_4 . CuO).$$

Si seguimos agregando lechada de cal por pequeñas porciones, décimas de cc. y suficientemente espaciadas, observamos que la neutralidad continúa aunque el color

del precipitado se hace más azul. Esas cantidades de cal se gastan en la formación de compuestos básicos superiores o agregaciones moleculares.

De todas maneras este hecho se manifiesta como un desplazamiento hacia la derecha.

Si seguimos agregando lechada de cal en cantidad apreciable, por ejemplo, 1 o 2 cc., la mezcla se hace alcalina y esta alcalinidad permanece por un tiempo determinado, volviendo después el líquido que sobrenada a la neutralidad. Esta retrogradación tiene también su límite, fuera del cual se establece la alcalinidad permanente. Pero no podemos decir que la acción reaccionante ha terminado, pues el precipitado continúa modificando su color llegando en algunos casos hasta el violeta, mezcla de sulfatos básicos y óxidos básicos.

Si los precipitados en medio alcalino fuerte son filtrados a vacío inmediatamente después de formados y secados en corriente de aire en un aparato de Bell, la reacción no continúa, pudiéndose obtener así un producto seco cuyas constantes y características demuestran que el producto se ha estabilizado. Esta estabilización tiene su explicación en el hecho de que el exceso de cal se neutraliza por el CO_2 del aire con formación de carbonato de calcio y, por tanto, eliminando la cal bajo la forma de un compuesto insoluble que ya no actúa sobre los sulfatos básicos anteriormente citados.

PROCEDIMIENTO (C)

> *Vertiendo la solución de sulfato de cobre y la lechada de cal al mismo tiempo en un tercer recipiente. (Proc. americano).*

El esquema de la reacción es el siguiente:

ácido ⟿ neutro ⟽ alcalino

Del estudio de los procedimientos (A) y (B) se deduce que las reacciones que se desarrollan son muy complejas y los compuestos que se forman dependen de las relaciones de las concentraciones de las masas reaccionantes en cada momento.

Por otra parte, la velocidad de reacción a la temperatura del laboratorio de las reacciones que conducen a los compuestos básicos superiores es muy pequeña (se requiere de 48 a 72 horas para completar la reacción), dependiendo de la relación de concentración de las masas.

Debido a esa pequeña velocidad es que aparecen los

desplazamientos o retrogradaciones de que he hablado más arriba.

Es por esto que las personas que acostumbran a preparar y trabajar con "caldo bordelés" alcalino sostienen que no debe emplearse después de 24 horas de preparado para conseguir el máximo de eficacia. El precipitado de sulfatos básicos al principio azul claro pasa paulatinamente al azul obscuro, azul-gris, azul violáceo y hasta puede llegar al violeta mezcla de óxidos básicos de cobre con sulfatos básicos.

El procedimiento americano, debido a Galloway (1896), al efectuar la mezcla de la solución de sulfato de cobre y lechada de cal simultáneamente ha buscado, seguramente, evitar los inconvenientes anotados realizando la operación en las condiciones ideales teóricamente. Pero si bien es cierto que al hacer la mezcla simultánea se evita que los compuestos formados se encuentren en presencia de las substancias reaccionantes primitivas en exceso, no se evitan las reacciones secundarias si las masas reaccionantes no entran en contacto en proporciones perfectamente definidas en todo momento y además si no se consigue el medio de que la reacción que ha de dar el compuesto que se busca termine completamente y antes del tiempo que requiere la reacción secundaria posible.

De no ser así estaríamos en las mismas condiciones de los procedimientos anteriores y por consiguiente serían posibles todas las reacciones secundarias de que hemos hablado. Poco importa que sulfato y lechada se mezclen al mismo tiempo si las concentraciones de las masas reaccionantes no guardan en todo momento la relación debida y si una vez efectuada la reacción deseada no existe el medio de detener los desplazamientos ya nombrados. Pero la equivalencia de la solución de sulfato y la lechada de cal en todo momento es un problema de no fácil solución.

En la práctica corriente se recomienda preparar los dos líquidos por separado y dejarlos caer, agitando, en un tercer recipiente. He realizado muchas veces este procedimiento y puedo afirmar que de ese modo no hay en ningún momento equivalencia en las masas reaccionantes, observándose durante todo el proceso variaciones en el tono y hasta en el color del precipitado que se forma Pero la reacción continúa aún y después de muchas horas, si se revuelve la masa del precipitado, se comprueba que no es uniforme en lo que respecta a su color. En muchos ensayos he comprobado también que si al terminar la mezcla la reacción era neutra, aparecía después de algunas ho-

ras, ácida o alcalina, o a la inversa. La reacción continúa pues hasta llegar a un punto determinado.

El problema tiene, sin embargo, una perfecta solución, todo consiste en que el procedimiento empleado para efectuar la reacción, así como el necesario para realizar las operaciones de separación de sólido y líquido y el necesario para efectuar el secado de los productos obtenidos, sean realizados en un espacio de tiempo inferior al que requiere la transformación del compuesto que se busca en el inmediato superior, es decir, que el proceso de elaboración total debe ser hecho en un tiempo inferior al de la velocidad de reacción respectiva.

Bibliografía

1—**Ravaz.** — Le Mildiou. Traité Général de Viticulture. III Partie. T. III.
2—**E. Crivelli.** — L'Industria Chimico-Metalurgica del Solfato di Rame.
3—Anales de la Sociedad Española de Física y Química. Tomo XV. Año XV. 917.
4—Comptes Rendus. Tomo 160. Pág. 528. 1915.
5—**J. Verguin.** — Les Produits Chimiques et la Defense des Cultures. "La Revue de Chimie Industrielle". Feb. 1936. N.o 530.
6—**Pascal.** — Traité de Chimie Minerale.
7—Congreso Internacional del Mildiou. Lyon. Francia, 1914.
8—Chimie & Industrie. Vol. 35. N.o 1. 1936. Pág. 329.
9—**Ullmann.** — Enciclopedia de Química Industrial.
10—**Muspratt.** — Gran Enciclopedia de Química Industrial.
11—**Molinari.** — Química General Aplicada.
12—**Baud.** — Chimie Industrielle. Pág. 486.
13—**Koninck.** — Traité de Chimic Analytique Minerale.
14—**Curtman.** — Análisis Químico Cualitativo.
15—**Treadwell.** — Tratado de Química Analítica.
16—**Zas.** — Análisis Químico Mineral.
17—**Mazza.** — Tratado de Química Analítica aplicada a la Química Agrícola.