

33530

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR OKSİKLORÜRÜN YERLİ
KAYNAKLARDAN SENTEZİ

Zafer ŞERBETÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-1994

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR OKSİKLORÜRÜN YERLİ
KAYNAKLARDAN SENTEZİ

Zafer ŞERBETÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez / / 1994 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği / Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

İMZA

İMZA

İMZA

Danışman

Yrd.Doç.Dr. Cihan ALKAN

III

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR OKSİKLORÜR'ÜN YERLİ KAYNAKLARDAN SENTEZİ

Zafer ŞERBETÇİ

**Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
1994, Sayfa: 35**

Bu çalışmada, tarım alanında kullanılan önemli bir fungusid olan bakır oksiklorürün yerli üretim potansiyeli araştırıldı. Bu amaçla yapılan bakır oksiklorür sentezinde bakır sülfat, kalsiyum karbonat ve sodyum klorür kullanıldı. Elde edilen bakır oksiklorürün (fungusid) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin reaksiyon şartlarına bağlı olarak nasıl değiştiği incelendi.

İthal fungusit olan bakır oksiklorürün X-ışınları spektrumu, laboratuvar şartlarında ürettiğimiz bakır oksiklorürünki ile mukayese edildi. Ayrıca, yerli üretim için optimum reaksiyon şartları tespit edildi.

Anahtar Kelimeler : Bakır Oksiklorür, Fungusid, Zirai İlaç

IV

SUMMARY

Masters Thesis

SYNTHESIS OF COPPER OXYCHLORIDE FROM NATIONAL SOURCES

Zafer ŞERBETÇİ

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

1994, Page: 35

In this work, the national production of copper oxychloride which used in the agricultural area as an important fungicide was investigated. The copper sulphate, calcium carbonate and sodium chloride at laboratory scale. The dependence of chemical and physical properties of the copper oxychloride on production conditions was researched.

X-Ray spectrum of the copper oxychloride which produced in our laboratory compared with that of the copper oxychloride (as a fungicide) imported. The optimum conditions of national production of the copper oxychloride was determined at laboratory scale.

KEY WORDS : Copper Oxychloride, Fungicide, Agricultural Medicine.

TEŞEKKÜR

Konunun planlanmasında ve yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç.Dr. Cihan ALKAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Fikret KARATAŐ, İsmet KAYA ve Kimya Bölüm Teknisyeni Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.



VI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VIII
TABLULARIN LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ZİRAİ İLAÇLARDA ARANAN ÖZELLİKLER	2
2.1. Toz İlaçlar	2
2.1.1. Toz ilaçlarda istenilen özellikler	3
2.1.1.1. Zerre büyüklüğü	3
2.1.1.2. Zerre şekli	4
2.1.1.3. Zerrelerin yoğunluğu, ilacın litre ağırlığı ve sıkıştırılmış ağırlığı	5
2.1.1.4. Zerrelerin sertliği	5
2.1.1.5. Tozunma özelliği	6
2.1.1.6. Akıcılık	6
2.1.1.7. Yapışma kabiliyeti	6
2.1.1.8. Basınca ve ısıya karşı dayanıklılık	7
2.1.1.9. Nem	7
2.2. Islanabilir Toz İlaçlar	8
2.2.1. Islanabilir toz ilaçlarda aranan özellikler	11
2.2.1.1. Zerre büyüklüğü	11
2.2.1.2. Islanma, ıslatma ve yayılma kabiliyeti	11

VII

2.2.1.3. Süspansiyon kabiliyeti	11
2.2.1.4. Yapışma Kabiliyeti	12
3. MANTAR ÖLDÜRÜCÜ İLAÇ OLARAK KULLANILAN BAKIR	
BİLEŞİKLERİ	13
3.1. Bakır Oksit	13
3.2. Bakır Sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	13
3.3. Bakır Oksiklorür ($3 Cu(OH)_2(CuCl_2)$)	13
3.3.1. Bakır oksiklorürün özellikleri	14
3.3.2. Bakır oksiklorürün kullanımı	15
3.3.3. Bakır oksiklorürün elde edilmiş yolları	16
4. X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ	17
4.1. X-Işınlarnın Uygulama Alanları	18
4.1.1. Kristal yapı tayini	18
4.1.2. Faz Diyagramlarının Tayini	19
5. MATERYAL VE METOD	20
5.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	20
5.2. Kullanılan Maddeler	20
5.3. Sentezin Yapılması	20
5.4. Nicel Element Analizleri	21
5.4.1. Cu^{+2} tayini	21
5.4.2. Klorür tayini	22
5.4.3. X-Işını difraktogramlarının alınması	22
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	23
7. EKLER	32
8. KAYNAKLAR	35

VIII

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.2.1. Yüksek yüzey gerilim ve az ıslatma	8
Şekil 2.2.2. Düşük yüzey gerilim ve çok ıslatma	9
Şekil 2.2.3. Küre şeklindeki ilacın bulaşma etkisi	9
Şekil 2.2.4. Oval şeklindeki ilacın bulaşma etkisi	9
Şekil 2.2.3.1. Süspansiyon kabiliyeti (İyi hal)	12
Şekil 2.2.3.2. Süspansiyon kabiliyeti (Kötü hal)	12
Şekil 6.1. İthal bakır oksiklorürün difraktogramı	28
Şekil 6.2. $CuSO_4$, $CaCO_3$, $NaCl$ 'den elde edilen bakır oksiklorürün difraktogramı	29
Şekil 6.3. $CuSO_4$, $Ca(OH)_2$, $NaCl$ 'den elde edilen bakır oksiklorürün difraktogramı	29
Şekil 6.4. $CuSO_4$, $NaOH$, $NaCl$ 'den elde edilen bakır oksiklorürün difraktogramı	30

IX

TABLULARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.3.2.1. Bakır Oksiklorürün Kullanıldığı Bitki Hastalıkları ..	15
Tablo 3.3.2.2. Türkiye'de Ruhsatı Alınan Bakır Oksiklorür For- mülasyonları	16
Tablo 6.1. CuSO_4 , CaCO_3 , NaCl ile Sentezlenen Bakır Oksiklo- rürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri	24
Tablo 6.2. CuSO_4 , NaOH , NaCl ile Sentezlenen Bakır Oksiklo- rürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri	25
Tablo 6.3. CuSO_4 , Ca(OH)_2 , NaCl ile Sentezlenen Bakır Oksiklo- rürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri	26
Tablo 6.4. Yerli Kaynaklarla (CuSO_4 , CaCO_3 , NaCl) Elde Edilen Bakır Oksiklorürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri	27

1. GİRİŞ

Tarım sektörü açısından büyük bir potansiyele sahip olan Türkiye'de son yıllarda tarım ilaçlarının önemi daha çok anlaşılmaya başlanmıştır. Büyük bir bölümü dışarıdan alınan bu kimyasal ilaçların yerli üretimine de yavaş yavaş geçilmektedir.

Fungisit olarak kullanılan bakır oksiklorür, yurt dışından ithal edilip, ülkemizde başka katkı maddeleri ile karıştırılarak değişik formülasyonlarla satılmaktadır.

Devlet Planlama Teşkilatı'nın üniversitelere gönderdiği bir yazıda bakır oksiklorürün ülkemizde üretilmesi için çalışma yapılmasının faydalı olacağı belirtilmiştir. Bu düşünceden hareketle sözkonusu maddenin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

2. ZİRAİ İLAÇLARDA ARANAN ÖZELLİKLER

Bir fungusit formülasyonu, zararlılara daha etkili daha ekonomik fakat insan ve çevre için zararı az olan bir veya birkaç maddenin yardımcı maddelerle yapılan fiziksel bir karışımdır. Bu karışıma ilaç ve preparat da denir.

Aşağıda memleketimizde kullanılan formülasyon şekilleri hakkında bilgi verilmiştir (T.O.K.İ.B. Kayıtları).

2.1. Toz İlaçlar

Çok ince öğütülen ve doğrudan kullanılan fungusitlerdir. İlaç etkisine ve uygulama oranına bağlı olarak genellikle %1-10 arasında etkili madde içerirler. Etkili maddenin dışında kalan kısımlar talk, kaolen, kieselgur gibi dolgu maddeleridir. Bunun yanı sıra seyreltici maddeler de kullanılır.

Etkili madde katı ise dolgu maddeleriyle ya ayrı ayrı öğütülerek sonradan karıştırılır veya etkili madde katı olmasına karşın ayrı öğütme sırasında sıvaşması sözkonusu olursa o takdirde daha önceden belirli bir büyüklüğe kadar kırılmış olan dolgu maddeleriyle birlikte öğütülür. Etkili maddesi sıvı olanlar toz ilaç yapmak için etkili madde oranı yüksek olan bir dolgu maddesine emdirilerek etkili madde oranı yüksek olan bir yanı mamül yapılır ve sonradan diğer dolgu ve seyreltici maddelerle birlikte öğütme karıştırma durumuna getirilir. Bu maddelerin eklenmesiyle istenilen etkili madde oranına kadar ön karışım seyreltilir.

Bazen katı olan etkili maddeler bile ucuz ve çabuk buharlaşan bir

çözücüde çözülür dolgu maddesi üzerine püskürtülür. Çözücü uçunca yine öğütülür veya karıştırılır.

Bir toz ilaç içinde çoğunluk dolgu maddesi olduğu için dolgu maddesinin seçiminde çok dikkatli davranılması gerekir. Özellikle etkili maddesi sıvı olanlardan toz ilaç imalatında en az iki çeşit dolgu maddesi kullanılması gerekir. Çünkü etkili maddenin emdirildiği dolgu maddesi hafif bir maddedir. Yalnız bununla yapılan toz ilaç atıldığında ilaç hafif olduğundan hafif bir rüzgar ile sürüklenmesine neden olur. O takdirde litre ağırlığı yüksek dolgu maddesinin imalatta kullanılması gerekir. Ancak bir toz ilaçta litre ağırlığı birbirinden çok farklı olan dolgu maddeleri kullanılırsa bu takdirde taşıma sırasında sarsıntılardan dolayı ağır dolgu maddeleri ambalajının dibine çöker ve etkili bir ilaçlamanın yapılmasına engel olur. Kısaca toz ilaçların imalatı öyle yapılmalı ki ambalaj içinde bulunan ilaç ile etkili madde yüzdesi ne ise bitki üzerindeki kalıntı da aynı olsun. Toz ilaçların imalatında öğütmeyi kolaylaştıran ve kekleşmeyi önleyen bazı sentetik maddeler de kullanılmaktadır (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1. Toz ilaçlarda istenilen özellikler

2.1.1.1. Zerre büyüklüğü

Toz ilaçların zerreleri ne kadar küçük olursa biyolojik etkinlikleri o kadar artar. Çünkü küçük zerrelerin ağız yoluyla alınması daha kolaydır. Dolayısıyla zerre küçüldükçe mide zehiri olarak etki fazlalaşır. Ayrıca birim ağırlığındaki küçük zerrelerin yüzey sahaları büyüklere göre fazla olduğundan deyme yolu ile etkili ilaçlara da böceğin veya larvanın daha

fazla ilaçla temas ihmali artar ve dolayısıyla böcek daha çok etkilenir ve ölür. Fungisit etki gösteren toz ilaçlarda incelik yaprak düzeyinin bir film tabakası gibi örtülmesi zorunluluğu dolayısıyla daha da önemlidir. Ayrıca zerreler küçüldükçe yapışma özelliği de artar. Ancak zerreler incelidikçe akıcılıkları azalır. Aletin deposuna sıvaşır. Topaklanmaya ve kekleşmeye karşı olan eğilim artar, ilaç zerreleri uzun süre havada askıda kalarak hafif bir rüzgarla sürüklenip gider. Bitkinin üzerini tutan miktar azalır. Bu nedenle ilaçların çok ince olması da arzu edilen bir durum değildir.

Bu bakımdan toz zerreleri öyle olmalıdır ki, ilaçlama sırasında aletin mevcut iç genişliği içinde bulunan bitkilerin birim yüzeyine isabet eden ilaç miktarları her tarafta aynı olsun. Genel olarak toz ilaçlarda zerre büyüklüğü mesh veya mikronla ifade edilir. İlaçların 100 meshlik (150 mikronluk) bir elekten en az % 98'nin, 200 meshlik (74 mikronluk) bir elekten de % 95'nin geçmesi istenir (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1.2. Zerre şekli

Toz ilaçların zerreleri küre, yumurta, iğne vb. şekillerde olabilir. İmalat sırasında bunu sağlamak imkan dışıdır. Zerre şeklinin biyolojik aktiviteye etkisi tümüyle araştırılmamıştır. Amorf (şekilsiz) zerrelerin yapışma kabiliyeti zayıftır (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1.3. Zerrelerin yoğunluğu, ilacın litre ağırlığı ve sıkıştırılmış ağırlığı

Zerre yoğunluğu ilacın zerreleri arasında hiğbir hava boşluğu kalmadığı zamanki yoğunluktur. Tozunma taşınma g¼c¼ne, toz oluşturan maddelerin ayrışmasına ve zerrelerin askıda kalma ¼zellięine etki eder.

Y¼ksek yoğunluktaki zerreler hafiflere g¼re daha ęabuk ę¼ker. Fakat iyi bir toz bulutu meydana getirmez. Yapışması azdır, ağır tozlar yer ęekiminin etkisinde kalırlar.

Litre ağırlığı ilacın bir litresinin ağırlığıdır. Burada zerre yoğunluğundan farklı olarak zerreler arasında hava bulunur. Litre ağırlığı d¼ř¼k ilaçlar hafif r¼zgarla s¼r¼klenip gider. Ağır olanları ise, meydana getirdiği toz bulutu zayıf iç genişliği k¼ę¼k olur, yapışma azalır. Yer ekipmanlarıyla kullanılan ilaçlarda litre ağırlığının 500-700 gr, uğakla uygulamalarda 650-750 gr arasında olması istenir (T.O.K.İ.B.).

2.1.1.4. Zerrelerin sertliği

Toz ilaçların sertliği daha ęok ilaç imalatında kullanılan dolgu ve taşıyıcı maddelerin sertliklerine bağlıdır.

İmalatta mineral maddeler kullanılmaktadır. Her mineralin belirli bir sertlik derecesi vardır.

Sert zerreler ilaçlama aygıtının aşınmasına neden olabilirler. Bu istenmeyen bir ¼zelliktir. Ancak diğer taraftan sert zerreler b¼ceęin kutikula tabakasını aşındırarak b¼cek suyunun buharlaşmasına ve nihayet b¼ceęin ¼lmesine sebep olur (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1.5. Tozunma özelliği

Toz ilaç bir tozlayıcı ile atıldığında homojen toz bulutu meydana getirmektedir. Toz bulutu ne çabuk çökmeli ve ne de uzun süre havada askıda kalmalıdır (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1.6. Akıcılık

Toz ilaçlar aletin veya uçağın deposundan devamlı olarak çıkmalıdır. Sıvılaşma ve diğer uygun olmayan özellikler nedeniyle kesintili atılan bir ilaçla iyi bir ilaçlama yapılmaz.

Dolayısıyla ilaçla örtülmeyen bitki kısımları kalır. Yuvarlak zerrelerin akıcılığı fazladır. Fakat yuvarlak zerrelerin tutulması ve yapışması zayıftır. İlaçların yapışma kabiliyetini zayıflatmadan akıcılığını sağlayan maddeler formülasýona imalat sırasında katılır (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1.7. Yapışma kabiliyeti

İlacın bitki yüzeyine yapışması ve bu yapışan ilacın zerrelerinin bitkide uzun süre kalması gerekir. Kalıntı etkisi istenen insektisit ile fungusitleri için yapışmanın sürekliliği istenilen bir özelliktir. İlacın yapışma kabiliyetine ilaçlanmanın şekli hava şartları bitki yüzeyi ve ilacın özellikleri etki eder. Genellikle ince zerreler ile bunlardan ince uzun pul şeklinde olan talk zerrelerin yapışma kabiliyeti iyidir. Ağır ve

yuvarlak olan zerreler başlangıçta bitki yüzeyine tutunsalar bile hafif bir rüzgarla yere düşerler. Bu nedenle bu gibi ilaçlarda yapışmanın sürekliliği fazladır.

Toksikolojik nedenlerle bitki üzerinde bazı ilaçların uzun süre kalması istenmez (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1.8. Basınca ve ısıya karşı dayanıklılık

İlaçlar kullanılmadan önce bayilerde, bayilerin ve firmaların bölge depolarında bulundurulur. İlaçların imalat tarihinden itibaren en az iki yıl fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini korunması istenir. Toz ilaçlar 25 kg ve 30 kg'lık ambalajlar içerisinde piyasaya çıkarılırlar. Özellikle devlet kuruluşları satın almalarında toz ilaçların 25-30 kg'lık torbalar içerisinde olmasını sözleşmeye koyarlar. Bu ilaçlar depolarda istif edildiğinden istifin altında kalan torbalardaki ilaçların basınçtan etkilenmemesi gerekir. Bunda sıcaklığın da rolü vardır.

Dolayısıyla iyi bir ilaçlama yapılmaz. Bu nedenle formülasyonda kullanılan yardımcı maddelerin iyi seçilmesi gerekir (T.O.K.İ.B., 1979).

2.1.1.9. Nem

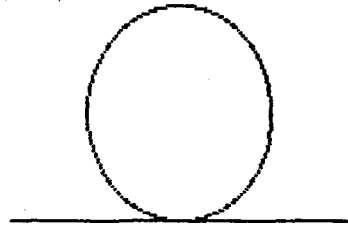
Toz ilaçlarda nem akıcılığı ve yapışmayı etkiler. Fazla nemli ilaçlar alete sıvaşır, iyi bir toz bulutu meydana getirmeyebilir, topaklanma olur. Az nemli ilaçların ambalajının nem geçirmez cinsten olması ve depo nispi neminin belirli bir miktardan fazla olması gerekir (T.O.K.İ.B., 1979).

2.2. Islanabilir Toz İlaçlar

Islanabilir toz ilaçlar, toz ilaçlar görünümündedir. Aralarındaki fark gözle anlaşılır. Bu grup formülasyonlar su ile seyreltilerek uygulanırlar. İçerdikleri etkili madde yüzdesi toz ilaçtan fazladır. Genellikle % 25-30 arasında etkin madde içerirler.

Islanabilir toz ilaçlar su ile seyreltilerek kullanıldığında etkili madde dışında ilaç zerrelerinin suda ıslanmasını zerrelerin birbirinden ayrılmasını zerrelerin su içerisinde çökmeden askıda kalmasını sağlayıcı özellikleri temin eden ıslatıcı, dispers edici, süspansiyon yapıcı maddeler ihtiva ederler.

Etkili madde ile bu maddelerin dışında kalan diğer maddeler ise, taşıyıcı ve seyreltici maddelerdir. Bu maddeler toz ilaçlarda kullanılanlara göre genellikle daha hafif olup, çoğunlukla kiselgur, kaolen ve kil cinsi maddelerdir. Etkili maddeleriyle, dolgu ve taşıyıcı maddeler genellikle hidrofobdur. Su ile seyreltilip bitki yüzeyine püskürtülürse Şekil 2.2.1.'de olduğu gibi damla yüzeye temas eder. Çünkü suyun yüzey gerilimi yüksektir (73 dyn/cm).



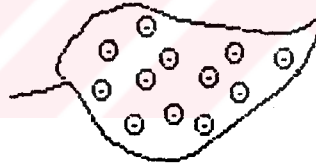
Şekil 2.2.1. Yüksek yüzey gerilim ve az ıslatma

Damla bitkiye küre şeklinde oturur. Halbuki suya ıslatıcı maddeler katılırsa suyun yüzey gerilimi 73 dyn/cm'den birdenbire 35-40 dyn/cm'ye düşer ki bu taktirde damlalar bitki yüzeyine oval şekilde yayılır.



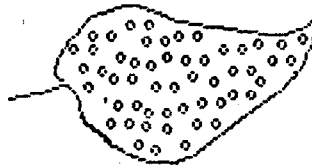
Şekil 2.2.2. Düşük yüzey gerilimi ve çok ıslatma

Şekil 2.2.1.'de olduğu gibi damla yüzeyde toplanırsa su buharlaştığında damlanın içerdiği etkili madde yüzeye damlanın değdiği noktada toplanır ve Şekil 2.2.3.'deki gibi büyük fakat birbirine uzak çökeltiler oluşur.



Şekil 2.2.3. Küre şeklindeki ilacın bulaşma etkisi

Şekil 2.2.2'deki gibi oval şekilde oluşan damlaların suları buharlaştığı zaman küçük fakat daha sıkı çökeltiler oluşur.



Şekil 2.2.4. Oval şeklindeki ilacın bulaşma etkisi

Oval şekildeki damlaların bıraktığı çökeltiler Şekil 2.2.3. ve Şekil 2.2.1.'in kuramsal olarak alanlarının aynı ve üzerindeki depozit miktarlarında ağırlık olarak aynı olduğunu kabul etsek bile biyolojik etkenlik yönünden etkisi Şekil 2.2.4'deki ilaç dağılımının biyolojik etkenliği daha fazla olacaktır.

Tabii ki, karşılaştırma ilaçlarının zerre büyüklüklerinin aynı olduğu kabul edilmiş fakat örneğin, Şekil 2.2.3'de buharlaşırken damladaki ilaç parçacıkları üst üste yığılarak büyümüş ve o şekilde bir birikim meydana getirmiştir. Özellikle funguslara karşı kullanılan ilaçlarda zerrelerin bitki yüzeyini film gibi örtmesi istenir.

Islanabilir toz ilaçlarda zerrelerin toz ilaçlara kıyasla daha ince olması gerekir. Bunu toz ilaçların imalatında kullanılan çekiçli bilyeli değirmenlerde kullanılan sistemle sağlamak zordur. Son 20 yıl içinde hava değirmenleri geliştirilmiştir. Bu değirmende esas, daha önce belirli bir inceliğe kadar öğütülmüş olan etkili ve yardımcı maddeler U şeklindeki kapalı bir sistemin içine konur ve bu sisteme bir kompresörden basınçlı hava verilir. Zerrelerin birbirine çarptırılarak küçülmesi sağlanır.

Değirmenin üzerinde bulunan memeler ayarlanarak ince zerreler yukarı atılır, kaba zerreler tekrar öğütülmek üzere değirmene geri gönderilerek dolaşım sürdürülür.

Etkili maddesi sıvı olanlar ise, ıslanabilir toz ilaç yapma yöntemi toz ilaçlarda olduğu gibidir.

Islanabilir toz ilaçlarda zerreler, aletin deposunda çökmemesi, askıda kalması ve ince olması istenen en önemli konulardır. Bunların sağlanması için stokes yasasından yararlanılır.

2.2.1. Islanabilir toz ilaçlarda aranan özellikler

2.2.1.1. Zerre büyüklüğü

Zerreler küçüldükçe ilaçların aletle atımı kolaylaşır. Memeleri tıkamaz ilacın su içinde çökme hızı azalır. Dolayısıyla süspansiyon kabiliyeti iyi olur. İnce zerreler bitki üzerinde homojen dağılır. Özellikle fungus infeksiyonlarına karşı daha iyi etkenlik sağlanır (T.K.O.İ.B., 1979).

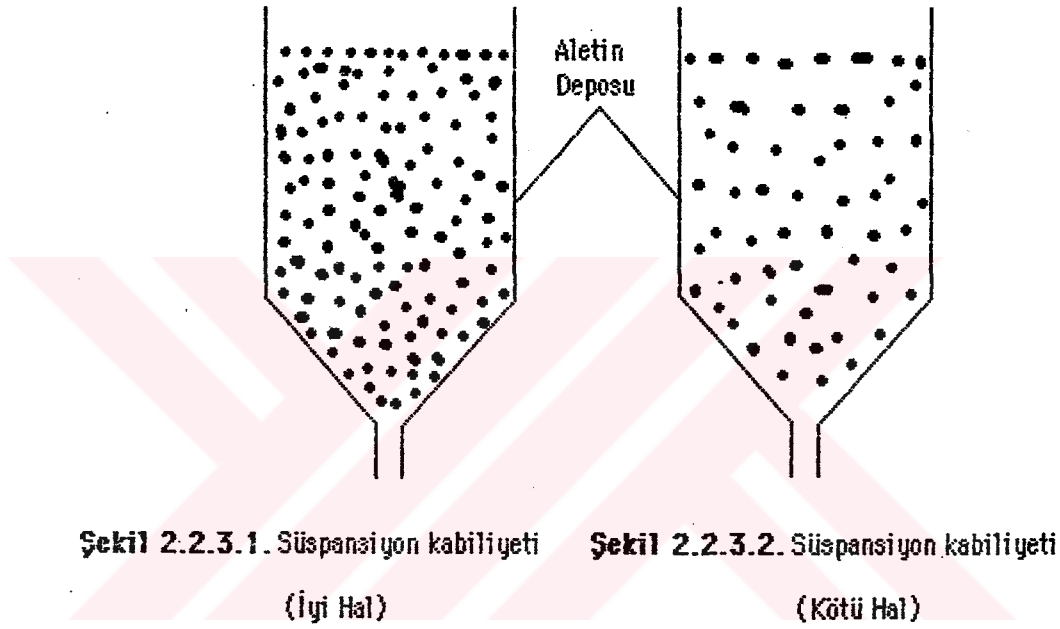
2.2.1.2. Islanma, ıslatma ve yayılma kabiliyeti

İlaç zerreleri önce su ile ıslanmalıdır. İlaç suya katıldığı zaman su üzerinde yüzmemelidir. Bitkiye pulverize veya atomize edildiğinde bitkiyi ıslatmalı ve damla bitki üzerine yayılmalıdır. Damla ne kadar yaygın olursa biyolojik etkinlik de o kadar artar. Çünkü yaygın damla hem yüzeye daha iyi tutunur ve hem de hastalığın önlenmesinde daha etkili olur. (T.K.O.İ.B., 1979).

2.2.1.3. Süspansiyon kabiliyeti

İlacın çökmeden su içinde zerrelerin askıda kalması özelliğidir. Süspansiyon kabiliyeti zayıf olan ilaçlar kullanma sırasında özellikle karıştırma düzeneği olmayan aletler de bile çabuk çökerler. Aletin deposunda ilacın çıkışı alttan olduğu için bunun sonucu olarak önce keşif ilaç atılır. Sonra daha düşük konsantrasyonlu ilaç ve hatta su püskürtülmüş olur.

İlaçlanmayan veya az ilaç isabet eden kısımlarda hastalık veya böcek zararı devam ederken, çok ilaçlanmış kısımlara toksitsiz olaylar meydana gelebilir. Hatta çöken partiküllerde koagülasyon olayı meydana gelir ve aletin memesini tıkayabilir. Şekil 2.2.3.1. iyi ve Şekil 2.2.3.2. kötü süspansiyon kabiliyetine sahip ilaçların depodaki zerre dağılımını göstermektedir (T.K.O.İ.B., 1979).



2.2.1.4. Yapışma Kabiliyeti

Bu özellik ıslanabilir toz ilaçlarda daha çok yağmura karşı koyma olarak düşünülür. Yapışma kabiliyetinin yüksek olması biyolojik etkinliği özellikle ilacın devamlılık etkisini artırır. Ancak bu durum toksik kalıntılı ilaçlarda istenmeyen bir özellik olabilir (T.K.O.İ.B., 1979).

3. MANTAR ÖLDÜRÜCÜ İLAÇ OLARAK KULLANILAN BAKIR BİLEŞİKLERİ

3.1. Bakır (I) Oksit

Formülü Cu_2O 'dir. Molekül ağırlığı 143.1'dir. 1932 yılında tohum koruyucu ve aynı zamanda yeşil aksam hastalıklarına karşı da kullanılmaya başlanılmıştır. Bakır oksit sarıdan kırmızıya kadar değişen şekilsiz tozdur. Suda ve diğer organik çözücülerde pratik olarak çözünmez.

3.2. Bakır Sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$)'ın fungusit özelliği 1907 yılında saptanmıştır. Suda sıfır derecede 316 gr/L çözünür. Bakır sülfat çözeltileri demir ve galvanize edilmiş demire karşı çok korroziftir. Yüksek bir fungusit özelliğe sahiptir. Spor çimlenmesini önler. Bordo bulamacının hazırlanmasında da kullanılır. Balıklara toksiktir. Akut ağızdan LD₅₀ sıçanlara 300 mg/Kg'dır (T.K.O.İ.B., 1979).

3.3. Bakır Oksiklorür ($3 Cu(OH)_2(CuCl_2)$)

Formülü $3 Cu(OH)_2(CuCl_2)$ 'dir. Kimyasal ismi bazik bakır klorür veya bakır oksiklorürdür. Molekül ağırlığı 427.5'dir. Fungisit olarak 1900 yıllarında kullanılmaya başlanmıştır.

Diğer fungusit insektisitlerle karıştırılarak tesir sahası genişletilebilir. Kimyasal madde yeşil toz halindedir. Demir ve diğer

metallere karşı korroziftir. Alkali olmayan birçok ilaçlarla karışır. Genellikle emniyetli bir maddedir. Fakat 5.9 g alındığında mide-bağırsak kanallarında tahrişlere, ağır metal zehirlenmesi su ve elektrolit kaybına sebep olur. 8-12 g alınması ölümle sonuçlanır.

Tozları teneffüs edilmemeli, diğer zararlı ilaçlara uygulanan tedbirlere başvurulmalıdır. Hafif zehirlenmelerde mide temizlenmesi ve kusturma yapılır. Ağır zehirlenmelerde bal tedavisi denen tedavi uygulanır. Toleransı, yaprak, sürgün ve meyveleri yenen sebzelerle, meyve, üzüm ve şerbetçi otunda 15 ppm'dir (T.K.O.İ.B., 1979; Roht, 1957).

3.3.1. Bakır oksiklorürün özellikleri

Genellikle maviye dönen yeşil renkte toz olarak elde edilen bakır oksiklorürün kompozisyonu imalat koşullarına göre değişen fakat genelde $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ formülüne yaklaşan ürün elde edilir. Molekül ağırlığı 427.24, yoğunluğu 20°C'de 420-520 gr/L olan bakır oksiklorür suda çözünmez, pH'ı 4'ten küçük olan asidik çözeltilerde Cu(II) tuzları meydana getirerek çözünür. Amonyum hidroksit çözeltisinde bir kompleks iyon oluşturarak çözünür, etanol ve organik çözücülerde çözünmez. Korrozifliği sebebiyle metal kaplarda muhafaza edilemez (CIPAC Handbook, 1970).

3.3.2. Bakır Oksiklorürün kullanımı

Genel olarak bitkide mantar türü hastalıklara karşı kullanılmaktadır. Genellikle % 9 veya % 50 bakır oksiklorür ihtiva eden ıslanabilir toz şeklinde satılır. Aktif maddeye ek olarak ıslatıcı madde (en çok kaolin) ve yüzey etkinliği artıran madde konur (Hektaş Kataloğu, 1993; Özcan, 1987).

Tablo 3.3.2.1. Bakır Oksiklorürün Kullanıldığı Bitki Hastalıkları

MEYVE	Elma ve armutta kara leke Kayısı ve şeftalide yaprak delen Erik cep hastalığı Şeftalide yaprak kıvrıcıklığı Armut memeli pası
BAĞ	Bağ mildiyösü Antraknoz
SEBZE	Fidelere çökerten Domates bakteriyel leke hastalığı Domates bakteriyel benek hastalığı Domates mildiyösü Erken yaprak yanıklığı Patates mildiyösü Hıyar köşeli yaprak lekesi Fasulye adi yaprak ve hale yanıklığı
ASPIR	Aspir yaprak lekesi
TÜTÜN	Tütün fidelerinde çökerten
YERFISTIĞI	Yaprak leke hastalığı
A. FISTIĞI	Karazenk
TURUNÇGİLLER	Uçkuratan
ZEYTİN	Halkalı leke hastalığı
ŞERBETÇİOTU	Mildiyö

Tablo 3.6.2.2. Türkiye'de Ruhsatlı Alınan Bakır Oksiklorür Formülasyonları

Adı	Etkin Maddesi (%)	Firması	Şekli
Hafif Vitigran	35	Hoechst	İthal
Agro Bakır 50 wp	50	Agro-San	İmal
Cobox	50	Basf-Türk	İthal
Cuprovit (0b21)	50	Bayer	İthal
Hektaş Bakır	50	Hektar	İmal
Cuprokylt	50	Kimyager	İthal
Koruma Tarım wp	50	Koruma	İmal
Mavi Bakır 50	50	Sandoz	İmal
Viridix-Mildiltipi Bakır	50	Mildiltipi	İmal
Vitigran Concentrate	50	Hoechst	İthal

3.3.3. Bakır oksiklorürün elde edilmiş yolları

Sentezde faydalanılan ve literatürde belirtilen en önemli reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir. Yalnız geniş çaplı üretimde hangi metodun kullanıldığı hususunda açıklayıcı bilgiler verilmemiştir (Gunther, 1971; Roht, 1957).

1. $4\text{CuSO}_4 + 2\text{NaCl} + 3\text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2 + 3\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
2. $4\text{CuSO}_4 + 3\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2 + 3\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$
3. $4\text{CuSO}_4 + 2\text{NaCl} + 6\text{NaOH} \longrightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4$

4. X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ

Kimyacılar tarafından X-ışınları iki önemli amaç için kullanılır.

1. Dalga boyu bilinen x-ışını ile difraksiyon açısı tespit edilir ve daha sonra kristallerin çeşitli düzlemlerinin d mesafeleri hesaplanarak yapıları aydınlatılır veya mevcut bilgiler değerlendirilip kristal fazları nicel ve nitel olarak aydınlatılır.

2. d mesafeleri bilinen kristalin difraksiyon açısı ölçülüp, örnekten kristale gelen ışınların dalga boyları hesaplanır ve örnekte bu ışınların kaynağı elementler belirlenir. Her iki yaklaşımda da hazırlanan düzenek θ açılarının belirlenmesi ve difraksiyon şiddetinin ölçülmesini sağlar.

Difraksiyon doğrultusu (2θ) açısı düzlemlere bağlı olarak değişir.

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

Bragg formülünde öngörülen difraksiyon şartı gerçekleştiğinde difraksiyon olayı meydana gelir. Analiz edilecek kristalin θ ve λ değerleri değiştirilerek x-ışını ile tanınması sağlanır. Bu maksatla değişik teknikler kullanılır (Laue Metodu, Döner Kristal Metodu, Toz Metodu) (Cullity, 1977).

4.1. X-ışınlarının Uygulama Alanları

4.1.1. Kristal yapı tayini

Bu metotları daha çok fizikçi ve kristalografi sahasında çalışanlar kullanmakla beraber, bazen kimyacılar da bu konu ile ilgilenmektedirler. Genel olarak kristal yapının karakterize edilmesinde spektrumun bilinmesi şarttır. Örneğin metalin yaptığı alaşım ve faz özelliklerinin açıklanabilmesi için kristal yapısının bilinmesi gerekir. Halen binlerce maddenin kristal yapısı bilindiği halde bilinmeyenlerin sayısı daha fazladır.

Bilinmeyen bir maddenin difraksiyonunu inceleyerek kristal yapısı aydınlatılırken muhtemel olan kristal sistemleri sıra ile difraksiyon desenine uygulanarak, deneme yoluyla sonuca gidilmeye çalışılır. Bu şekilde olmadığı takdirde bir başka sistem uygulanır. Bu işlem basit ve aşağıdaki sıra ile yapılır.

a. Difraksiyon desenlerinin açısız yerlerinden faydalanarak birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ortaya çıkarılır. Toplam yedi sistem olduğuna göre tahmin edilen sisteme göre her yansıma için miktarlar bulunur. Bu işleme desenin indekslenmesi denir.

b. Birim hücrenin şekli, büyüklüğü, maddenin kimyasal bileşimi ölçülen yoğunluğu hesap edilerek birim hücredeki atom sayısı belirlenmeye çalışılır.

c. Birim hücredeki atomların yerleri difraksiyon çizgilerinin relatif hesapları yapılır.

Bütün bunlar için yapılacak ilk iş iyi hazırlanmış örneğin geniş 2 θ aralığında difrakte edilmesidir. Ortaya çıkan her çizginin d mesafeleri ve $\sin\theta$ değerleri hesaplanıp, bunlar hücrenin büyüklük ve şeklini belirlemek için kullanılır (Cullity, 1977).

4.1.2. Faz Diyagramlarının Tayini

Genel olarak alaşımlar birden fazla metalin oluşturduğu tek veya çok fazlıdır. Alaşımın bileşimi denge sıcaklığına önemli ölçüde bağlıdır. Alaşımların özelliklerini etkileyen bir değişiklik faz denge diyagramını etkiler. Diyagram basitçe sıcaklık-bileşim diyagramını gösteren bir grafiktir. Faz diyagramlarının ortaya çıkarılmasında x-ışınları etkili olarak kullanılır (Cullity, 1977).



5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

X-ışını difraktogramlarını almak için PHILIPS PW 1730 marka alet, kurutma işlemi için MEMMENT marka etüv, pH ayarı için HI 8417 HANNA marka alet ve tartım için hassas elektronik CHYO JL 180 marka terazi kullanıldı.

5.2. Kullanılan Maddeler

NaOH, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, KI, Nişasta, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , NaCl, CaCO_3 , AgNO_3 , HNO_3 , HCl, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 maddeleri MERCK olup, bunların yanısıra ayrıca piyasadan sağlanan yerli üretim $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaCl, CaCO_3 kullanıldı.

5.3. Sentezin Yapılması

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 'dan 5 g alınarak 3 g CaCO_3 (eşdeğer miktarda) ile reaksiyona sokuldu. Yaklaşık 3 dakika sonra aynı ortama tekrar 2.5 g NaCl (aşırı) eklenerek reaksiyona devam edildi.

Reaksiyonlar, 25°C , 50°C , 80°C 'de 15, 20, 30, 60 ve 90 dakika gibi zaman aralıklarında çalışılarak pH 5'de yapıldı. Elde edilen tüm ürünler SO_4^{2-} iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkandı ve 110°C 'de iki saat süre ile etüvde kurutuldu. Böylece analize hazırlan maddelerin %Cu, %Cl oranları bulundu ve ayrıca X-ışınları difraksiyon tekniği ile ürünlerin analizi yapıldı.

5.4. Nicel Element Analizleri

5.4.1. Cu^{++} tayini

25 g sodyum tiyosülfat pentahidrat alınarak 1 litreye tamamlanmak suretiyle 0.1 M çözeltisi hazırlandı. 150°C 'de iki saat etüvde kurutulan primer standart potasyum dikromattan bilinen bir miktar alınarak karanlıkta açığa çıkan iyot nişasta indikatörüne karşı aşağıdaki reaksiyona göre tiyosülfat ile titre edildi.

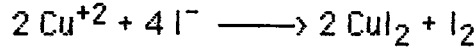


Harcanan miktar aşağıdaki formül kullanılarak tiyosülfatın gerçek normalitesi bulundu.

$$N(\text{S}_2\text{O}_3^{-2}) = \frac{\text{gr}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\text{Meg}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})}$$

Sentezlediğimiz bakır oksiklorürden belirli miktarlar alınıp HNO_3 ile balon jøjede çözülüp saf su ile belli hacimlerde çözeltileri hazırlandı. Bunlardan belirli hacimler alınıp D. Na_2CO_3 çözeltisi ile pH'ı 5-7 arasına getirildi ve üzerine KI eklenerek ağzı kapalı olarak karanlıkta 1-2 dakika bekletildi. Sonra ayarlanan tiyosülfatla nişasta indikatörüne karşı

titrasyon yapılarak aşağıdaki formülden bakır miktarı hesaplandı (Gündüz, 1985).



$$\text{gr}_{\text{Cu}^{+2}} = (N \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{-2}} \cdot \text{meg}_{(\text{Cu}^{+2})})$$

5.4.2. Klorür tayini

Ağız cam kapaklı tartım kabına 8.520 g AgNO_3 konularak 110°C 'de 2 saat etüvde bekletildi. Soğutulan maddeden 8.4960 g tartılarak 500 ml'lik balon jodede 0.1 N çözeltisi hazırlandı ve 250°C 'de 2 saat etüvde kurutulmuş NaCl 'den hazırlanan 0.1 N NaCl çözeltisine karşı ayarlandı.

Daha önce de hazırlanmış olan bakır oksiklorür çözeltisinden belirli bir hacim alınarak klorsuz D. Na_2CO_3 çözeltisi ile pH'ı 6'ya getirildi. % 5'lik K_2CrO_4 indikatöründen 1 ml ilave edilerek titrasyon yapıldı. Aşağıdaki formülden klor miktarı hesaplandı (Gündüz, 1985).

$$\text{gr}_{\text{Cl}^{-}} = (N \times V)_{\text{AgNO}_3} \cdot \text{meg}_{(\text{Cl}^{-})}$$

5.4.3. X-ışını difraktogramlarının alınması

1 g kadar numune alınıp difraksiyon cihazına yerleştirildi ve 2 θ , 16-52 dereceler arasında tarama yapıldı. Cihazda $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ışınları kullanıldı.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bakır oksiklorürün literatürde belirtilen birçok kristal formu vardır. Bu formlar elde edilen ürünlerde değişik oranlarda dağılım gösterirler. Bu kristal formlarından bazıları şunlardır:

	<u>% Cu</u>	<u>% Cl</u>
Bakır klorür hidroksit hidrat ($\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68}(\text{H}_2\text{O})_4$)	44.87	32.08
Bakır klorür hidroksit (Paraatakamit) ($\text{CuCl}_2 \cdot 5 \text{Cu}(\text{OH})_2$)	59.48	16.62
Bakır klorür hidroksit hidrat (Atakamit)	57.36	18.32

Belirtilen kristal formlarında bakır ve klor yüzdeleri farklılıklar göstermektedir. Aynı sonuç sentezlediğimiz üründe de görülmektedir.

Tablo 6.1.-6.4.'de görüldüğü gibi bakır yüzdeleri 57-59.69, klor yüzdeleri ise 15-17.5 arasında değişmektedir. Bu değerlerdeki değişmelerin sebebi, yukarıda belirtilen kristal formlarının elde edilen ürünlerde farklı oranlardaki dağılımları ile açıklanabilir.

Tablo 6.1. CuSO_4 , CaCO_3 , NaCl ile Sentezlenen Bakır Oksiklorürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% Cu^{++}	% Cl^-	% Verim
25	30	Gerçekleşmedi		
	60	57.00	15.600	84.31
	90	56.27	16.320	88.99
50	15	56.00	16.000	65.00
	20	57.00	17.000	70.00
	30	56.89	17.019	87.12
	60	57.00	17.019	90.60
	90	56.27	15.600	88.97
80	15	56.27	15.000	75.00
	20	57.00	16.000	80.00
	30	57.00	16.320	91.80
	60	59.39	15.000	90.60
	90	57.00	15.600	95.55

Tablo 6.2. CuSO_4 , NaOH, NaCl ile Sentezlenen Bakır Oksiklorürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% Cu^{++}	% Cl^-	% Verim
25	30	Gerçekleşmedi		
	60	59.950	16.625	88.900
	90	59.950	17.000	94.330
50	15	56.270	16.000	78.000
	20	57.000	16.625	82.000
	30	57.721	14.873	82.730
	60	59.690	16.650	83.980
	90	59.950	16.650	85.245
80	15	59.000	17.500	80.000
	20	59.000	17.500	80.000
	30	59.690	17.500	82.000
	60	59.690	17.500	83.000
	90	59.690	17.000	83.170

Tablo 6.3. CuSO_4 , Ca(OH)_2 , NaCl ile Sentezlenen Bakır Oksiklorürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri

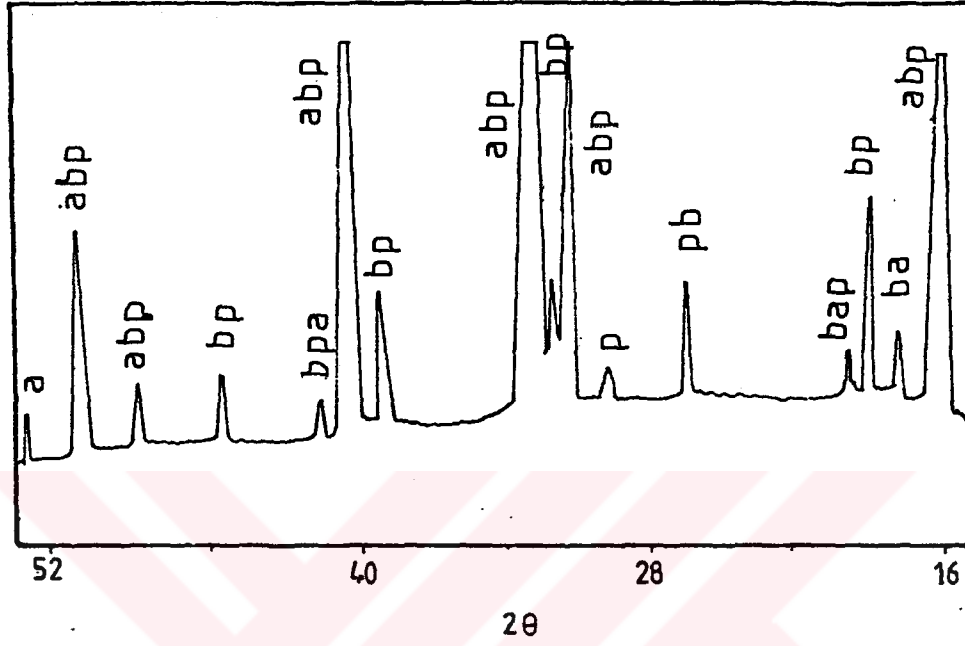
Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% Cu^{++}	% Cl^-	% Verim
25	30	Gerçekleşmedi		
	60	-	-	-
	90	-	-	-
50	15	-	-	-
	20	-	-	-
	30	-	-	-
80	60	55.000	15.470	74.00
	90	56.170	16.000	93.67
	15	Gerçekleşmedi		
	20	-	-	-
	30	-	-	-
	60	55.145	16.320	75.00
	90	57.500	17.019	92.24

Tablo 6.4. Yerli Kaynaklarla (CuSO_4 , CaCO_3 , NaCl) Elde Edilen Bakır Oksiklorürün Sıcaklık ve Zamana Karşı Cu, Cl ve Verim Değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Zaman (dk)	% Cu^{++}	% Cl^{-}	% Verim
25	30	-	-	-
	60	57.5	16.00	87.80
	90	58.0	15.70	86.50
50	15	56.0	16.00	60.00
	20	57.0	17.00	68.00
	30	55.8	16.80	88.90
60	60	58.3	18.52	85.60
	90	57.4	16.40	87.80
	15	56.0	17.00	70.00
	20	58.0	17.00	80.00
	30	56.5	16.62	89.33
	60	57.9	17.00	90.00
	90	55.8	16.62	91.67

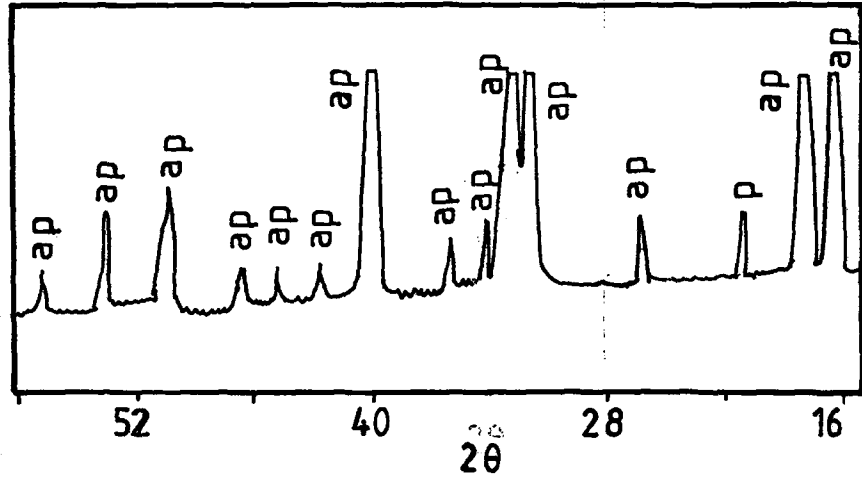
Bakır ve klor yüzeldelerindeki bu farklılıklar elde ettiğimiz ürünlerin içerisinde söz konusu kristal fazlarının bir dağılımın bulunduğunu ortaya çıkarmaktadır.

Hatta ithal edilip ülkemiz piyasasında tüketilen bakır oksiklorürün difraktogramında da aynen bizim elde ettiğimiz maddelerde olduğu gibi üç tür kristal yapıya rastlanmaktadır. Şekil 6.1.-6.4.'de bu maddelere ait difraktogramlar görülmektedir ve Ek 1, 2, 3'de bu kristallere ait ASTM kartları verilmiştir.



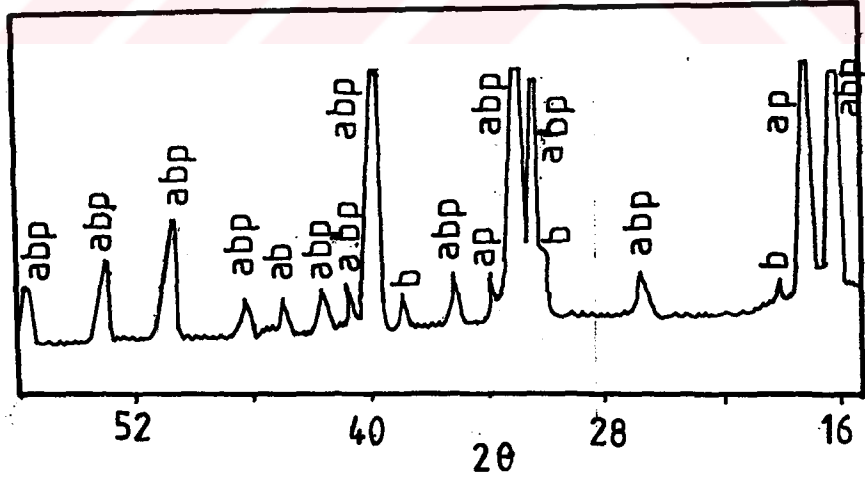
a : Atakamit b : Bakır Klorür Hidroksit Hidrat, c: Paraatakamit

Şekil 6.1. İthal bakır oksiklorürün difraktogramı



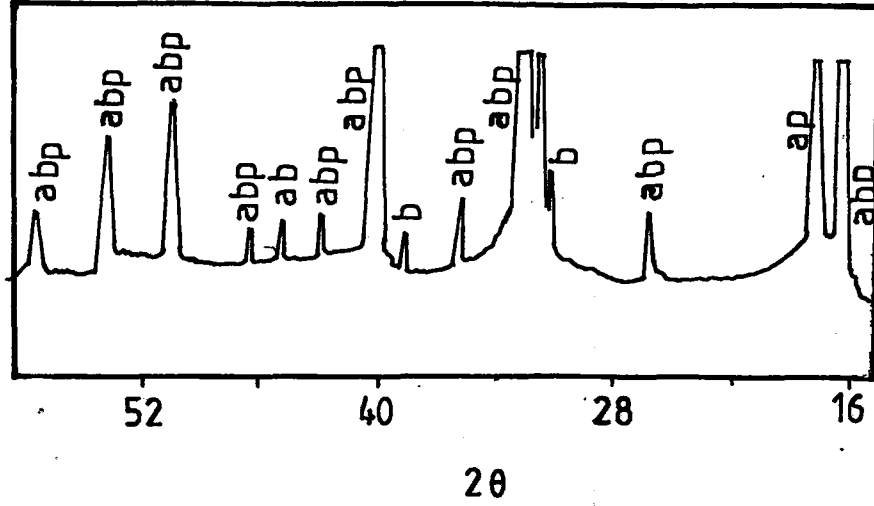
a : Atakamit b : Bakır Klorür Hidroksit Hidrat, c: Paraatakamit

Şekil 6.2. CuSO_4 , CaCO_3 , NaCl 'den elde edilen bakır oksiklorürün difraktogramı



a : Atakamit b : Bakır Klorür Hidroksit Hidrat, c: Paraatakamit

Şekil 6.3. CuSO_4 , Ca(OH)_2 , NaCl 'den elde edilen bakır oksiklorürün difraktogramı



a : Atakamit b : Bakır Klorür Hidroksit Hidrat, c: Paraatakamit

Şekil 6.4. CuSO_4 , NaOH, NaCl'den elde edilen bakır oksiklorürün difraktogramı

Ürünlerde, paraatakamit (p) atakamit (a) ve bakır klorür hidroksit hidrat (b) oranlarının değiştiği difraktogramlarda görülmektedir.

Ülkemizde tüketilmek üzere ithal edilen bakır oksiklorürde ağırlıklı olarak paraatakamit ve bakır klorür hidroksit hidrat bulunmasına karşılık, bizim elde ettiğimiz ürünlerin çoğunda paraatakamit ile atakamitin daha fazla olduğu görülmektedir. Dağılımların değişebilir olması bakır oksiklorürün zirai ilaç olarak kalitesinde herhangi bir eksikliği göstermez. Önemli olan bakır yüzdesinin mümkün olduğunca yüksek (% 57-59), ayrıca su ile dayanıklı süspansiyon yapabilmesidir.

Bu özelliği üç yapı da taşımakta olup, elde ettiğimiz söz konusu maddenin bu özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Benzer özellikler yerli kaynak olarak CaCO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ve NaCl kullanılarak sentezlenen bakır oksiklorürde de bulunmaktadır.

Tablo 6.1.-6.4'e bakıldığında oda sıcaklığında ilk 30 dakikaya kadarki

süreler içerisinde yapılan deneylerde başarı sağlanamamıştır. Bu sentezlerde elde edilen ürünlerin renkleri bakır oksiklorür rengine benzememektedir ve bakır yüzdesi % 65 değerinin üzerinde bulunmuştur. Bu da yapıya klorun yeterli olarak girmediğini daha çok bakır hidroksit ve bakır oksit yapısı şeklinde kaldığını göstermektedir. Ayrıca çok ince bakır oksiklorür kristalleri elde edilememiş olup, madde daha çok jel görünümündedir.

Genel olarak düşük sıcaklık ve sürelerde reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği, süre ve sıcaklık arttıkça dönüşümün daha çok olduğu ve verimlerde de belirli bir iyileşmenin bulunduğu tablolardaki sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Reaksiyonlarda baz kaynağı olarak CaCO_3 ve NaOH 'in rahatlıkla kullanılabilmesi fakat Ca(OH)_2 'in kullanımının riskli olacağı yapılan deneylerde gözlenmiştir. Çünkü Ca(OH)_2 süspansiyonundaki Ca(OH)_2 tanecikleri bakır oksiklorür ile kaplanmakta ve reaksiyon esnasında dağılmamaktadır. Daha sonra bu taneciklerin çevresinde önce mavi sonra siyahlaşan Cu(OH)_2 - CuO bölgeleri oluşmaktadır. Böylece önceden meydana gelmiş olan bakır oksiklorür, Cu(OH)_2 ve CuO 'e dönüşmekte ve istenilen ürün elde edilememektedir. Benzer olay reaksiyon ortamındaki CaCO_3 süspansiyonunda da beklenebilir, fakat reaksiyon esnasında CO_2 'in çıkışı topaklanmayı önleyip yeni reaksiyon yüzeyleri oluşturduğundan CaCO_3 tam olarak reaksiyona girebilmektedir.

Yerli maddelerin kullanılması sonucu elde edilen bakır oksiklorürün analiz sonuçları ve verim değerleri diğer sentezlerdeki değerlere benzer çıkmıştır (Tablo 6.4.).

Sonuç olarak bakır oksiklorür, yerli kaynaklardan elde edilebilir ve baz kaynağı olarak ucuz, ülkemizde bolca bulunabilen CaCO_3 rahatlıkla kullanılabilir.

7. EKLER

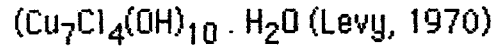
EK 1. Bakır Klorür Hidroksit Hidratın ASTM Kartı($\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$)
(Levy and Goreaud, 1969).

d A	l / l ₁	d A	l / l ₁
5.50	100	2.129	5
5.44	100	2.051	10
5.04	5	2.032	10
4.69	25	1.967	5
4.54	5	1.910	10
3.42	15	1.896	10
3.22	5	1.828	5
3.02	5	1.820	25
2.895	40	1.810	20
2.842	5	1.760	5
2.780	100	1.718	5
2.759	100	1.707	40
2.744	100	1.666	5
2.718	40	1.629	5
2.647	5	1.608	5
2.520	5	1.557	5
2.346	20	1.519	5
2.271	75	1.505	15
2.252	30	1.491	10
2.203	5	1.487	5

EK 2. Bakır Klorür Hidroksit Hidrat (Paraatakamit)'ın ASTM Kartı ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$) (Larson and Tripp, 1972)

d A	l / l ₁	hk1	d A	l / l ₁	hk1
5.48	100	011	2.141	11	230
5.03	70	110	2.130	25	132
4.56	4	020	2.043	17	231
4.05	12	111	2.029	5	222
3.43	1	002	1.964	12	510
3.22	7	121	1.829	11	033
3.04	5	030	1.824	35	203
3.01	6	200	1.817	25	232
2.836	50	112	1.812	9	142
2.779	50	031	1.788	10	213
2.759	55	201	1.777	2	321
2.742	25	022	1.758	10	241
2.711	20	130	1.747	13	150
2.641	14	211	1.717	20	004
2.525	14	131	1.706	10	312
2.515	40	220	1.963	1	223
2.278	70	040	1.677	6	330
2.265	45	202	1.623	3	114
2.220	1	013	1.606	55	024
2.198	17	212	1.563	13	233

EK 3. Bakır Klorür Hidroksit Hidrat (Atakamit)'in ASTM Kartı



d A	I / I ₁	hk1	d A	I / I ₁	hk1
5.49	100	110	1.608	5	242
5.04	30	011	1.558	5	341,052+
4.54	5	020	1.490	5	313
3.44	5	200	1.478	5	104,412
3.21	5	121	1.371	10	422,252
3.02	5	002	1.386	10	204,260+
2.842	50	211	1.371	10	440,214
2.773	90	102,130	1.357	5	333
2.745	55	220	1.320	5	224,153
2.647	5	112	1.274	5	170
2.520	5	131,022	1.253	5	502,530+
2.272	90	202,040			
2.206	5	212			
2.128	5	231			
1.967	5	0.13			
1.908	5	240			
1.825	20	302,330			
1.758	5	150,142			
1.719	15	400			
1.630	5	133,411			

B. KAYNAKLAR

CIPAC Handbook, 1970. 1, 226.

CULLITY, B.D., 1977. **Elements of X-Ray Diffraction**, 82-369, Indiana.

GUNTHER, F.A., 1971. **Chemistry of Pesticides**, 442-443, New York.

GÜNDÜZ, T., 1985. **Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı**, 135-162,
Ankara.

Hektaş Koruma İlaçlar Kataloğu, 1993. İstanbul.

LARSON and TRIPP, 1972. Diffraction Pattern Card, **U.S. Geol. Surv.**,
8003, 119-120.

ÖZCAN, E., 1987. Metalik Bakır'dan Bakır Oksiklorür Üretiminin
Araştırılması, **Fen Bilimleri Dergisi**, 4, 107-115, İstanbul.

ROTH, H., 1957. The Preparation and Composition of the Cupric Basic
Chloride, **Acad. Rep. Populare**, No: 1/2, 47-57, Romanya.

Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçları Rehberi ve Tarım Köy İşleri Bakanlığı
Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü Tescil Ruhsat Sertifikasyon
Daire Başkanlığı Kayıtları

Zirai İlaçlar, Özellikleri, Türkiye'de Bitki Koruma İlaçları Endüstrisi
Sorunları ve Düşünülen Çözüm Yolları, 1979. **Tarım Köy İşleri
Bakanlığı Yayını**, 5-248, Ankara.

WALTER-LEVY, 1970. Diffraction Pattern Card, **Bull. Soc. Chim.**, 2789,
Fransa.

WALTER-LEVY and GOREAUD, 1969. Diffraction Pattern Card, **Bull. Soc.
Chim.**, 2623, Fransa.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ