ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 3

Тема: Якість вапна та вміст діючої речовини в препаратах на основі вапна й міді

План заняття

1. Якість вапна: якісні проби та старіння матеріалу.
2. Виявлення іонів кальцію (Ca^{2+}) та виключення токсичних домішок.
3. Вміст активного CaO: ацидиметричне титрування.
4. Вміст міді в хлорокисі міді: замісна йодометрія.
5. Мідь і довкілля: екотоксикологічний аналіз та розрахунок навантаження на 1 га.
6. Підсумок і самоконтроль.

1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА: ДЕГРАДАЦІЯ ВАПНА ТА ПЕРСИСТЕНТНІСТЬ МІДІ

Вапно та мідні сполуки — база неорганічних фунгіцидів (бордоська рідина, хлорокис міді). На відміну від органічних пестицидів, які розкладаються ґрунтовою мікробіотою, мідь є важким металом: вона не деградує, а накопичується в кореневмісному шарі, сорбуючись гумусовими колоїдами.



Негашене вапно гаситься водою з виділенням тепла:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Гашене вапно (пушонка) $Ca(OH)_2$ - сильна основа, малорозчинна у воді (насичений розчин - «вапняна вода», pH близько 12).

При зберіганні на повітрі гідроксид кальцію зв'язує вуглекислий газ («старіє»), перетворюючись на неактивну крейду:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

Крейда практично нерозчинна у воді, не створює лужного середовища ($pH \approx 12$) і не здатна нейтралізувати кислотність мідного купоросу в бордоській рідині. Отже «вапно, що довго лежало відкритим» - непридатне.

Негашене вапно у великих обсягах використовується виробниками сухих будівельних сумішей і при будівництві. Вапно додають в будівельний розчин для додання йому пластичності. **Гашене вапно** застосовують у сільській місцевості для дезінфекції санвузлів, погребів, господарських будівель, підвалів. Дачники та фермери застосовують його для побілки садових дерев і боротьби з шкідниками на грунті.

Ознайомитися з відео: https://www.youtube.com/watch?v=erbDQ_-4nbk

2. ЕКСПРЕС-ДІАГНОСТИКА ЯКОСТІ ВАПНА

Методика виконання якісних проб:

Проба А (з 10% HNO_3):

До невеликої кількості вапна додати 10 % азотну кислоту. Бурхливе спінювання свідчить про наявність карбонату:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Відсутність шипіння та виділення бульбашок газу вказує на доброякісне вапно. Активний гідроксид розчиняється без газовиділення:

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Наявність незначного шипіння та виділення невеликої кількості бульбашок газу вказує на те, що вапно частково перейшло в вуглекислий кальцій. Сильне шипіння, що супроводжується викиданням суміші з пробірки вказує на незадовільну якість вапна.

Ознайомитись з відео: https://www.youtube.com/watch?v=kudLhHU8AL8

ЗАВДАННЯ 1. Заповнити таблицю 1:

Що бачимо	Висновок про якість вапна
Шипіння немає, бульбашок газу немає	Якісне CaCO3
Слабке шипіння, кілька бульбашок	Частково вапно перейшло у CaCO3
Сильне шипіння, суміш викидає з пробірки	Незадовільне вапно, бо має в складі переважно крейду

Проба Б (з фенолфталеїном):

До водної витяжки додають 2 - 3 краплини фенолфталеїну (індикатор). **Яскраво-малиновий колір** підтверджує присутність $Ca(OH)_2$ ($pH \approx 12$) – тобто вапно частково чи повністю зберегло свої властивості. **Знебарвлення або ледь рожевий відтінок** вказує на деградацію до крейди (pH слабкого гідролізу карбонату 9–10). Застосування його в інсектицидних і фунгіцидних сумішах небажане.

Зробити висновки в таблиці 1

ЗАВДАННЯ 2: з'ясувати якість кожного зразка. Який із них придатний для бордоської рідини?

Зведена таблиця 2 інтерпретації зразків:

Зразок	**Проба А (10% HNO_3)**	**Проба Б (фенолфталеїн)**	**Висновок**
№ 1	Газ не виділяється	Яскраво-малинове забарвлення	
№ 2	слабке шипіння	Помірний малиновий колір	
№ 3	Бурхливе спінювання, викидає суміш	Забарвлення не змінилось, безбарвний розчин	

№ 4	Бурхливе спінювання	Блідо-рожеве забарвлення	

Зробити висновки в таблиці 2.

3. РЕАКЦІЇ НА ІОН Ca^{2+} ТА ВИКЛЮЧЕННЯ СТОРОННІХ ДОМІШОК

Вихідний розчин: фільтрат зразка в 1% HNO_3 ($Ca(NO_3)_2$).

Підтвердження кальцію:

1. До 5мл фільтрату (розчин вапна в 1 % азотній кислоті) додати розчин вуглекислого амонію. Випадає білий аморфний осад, що через певний час переходить в кристалічний – $CaCO_3$.
   $(NH_4)_2CO_3$: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$ (білий осад, що кристалізується).

2. До нової порції фільтрату (5 мл) додати розчин щавлевокислого амонію. Випадає білий кристалічний осад – CaC_2O_4.
   $(NH_4)_2C_2O_4$: $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow$ (найчутливіша реакція; осад розчинний у сильних кислотах, але нерозчинний в оцтовій кислоті).

Виключення токсичних домішок (Ba^{2+}, Sr^{2+}):

3. До 5 мл фільтрату додати рівну кількість розчину гіпсу.
   Розчин гіпсу (насичений $CaSO_4$): із кальцієм осад відсутній. Утворення білого осаду вказує на наявність Ba^{2+} або Sr^{2+}.
4. До 5 мл фільтрату додати розчин двохромовокислого калію.
   $K_2Cr_2O_7$: хромат кальцію $CaCrO_4$ розчинний (розчин прозорий). Утворення жовтого осаду $BaCrO_4 \downarrow$ підтверджує присутність барію.

ЗАВДАННЯ 3. Заповнити таблицю 3:

Реагент до 5 мл фільтрату	**Що спостерігаємо**	**Що це означає**
$(NH_4)_2CO_3$	білий аморфний осад → згодом кристалічний $CaCO_3$	
$(NH_4)_2C_2O_4$	білий кристалічний осад CaC_2O_4	
розчин гіпсу ($CaSO_4$)	осаду немає	
$K_2Cr_2O_7$	осаду немає	

Пояснити, що означає результат в таблиці 4

ЗАВДАННЯ 4. Аналітична задача «Детектив»: ***який іон у розчині?***

Невідомий фільтрат дав:

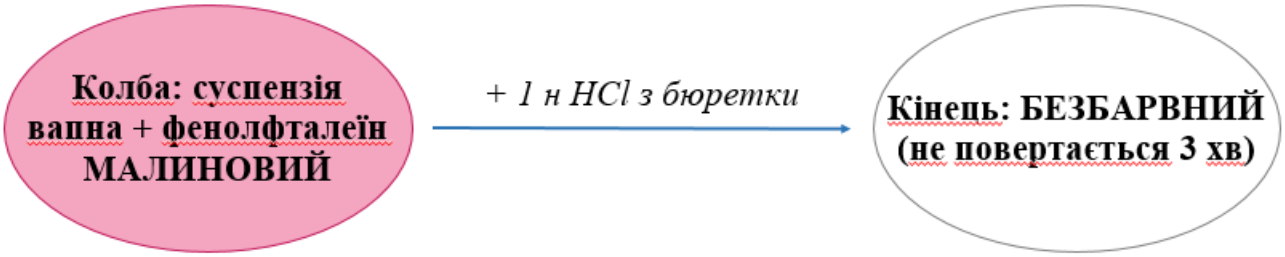
- з $(NH_4)_2CO_3$ - білий осад
- з $(NH_4)_2C_2O_4$ - білий осад
- з розчином гіпсу - білий осад
- з $K_2Cr_2O_7$ - жовтий осад

Відповідь щодо визначення іону у розчині:

Висновок:

4. КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АКТИВНОГО CaO (АЦИДИМЕТРІЯ)

Гашене вапно - основа, її кількість визначаємо нейтралізацією кислоти відомої концентрації. $Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$. Фенолфталеїн у лужному середовищі малиновий; у кінці титрування, коли основа нейтралізована, забарвлення зникає.



Хімізм методу:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

Хід роботи:

1. Наважку $C = 10{,}0$ г переносять у мірну колбу на 500 мл, доводять водою до мітки і ретельно перемішують.
2. Піпеткою швидко відбирають 25 мл суспензії в конічну колбу, додають 1 краплю фенолфталеїну.
3. Титрують 1 н. розчином HCl до зникнення малинового забарвлення.
4. Точка еквівалентності фіксується, якщо розчин не рожевіє протягом 3 хвилин (час на повне розчинення мікрочасток $Ca(OH)_2$ з осаду). Записують витрачений об'єм кислоти A (мл).

Розрахункова формула:

$$X = \left(\frac{A \cdot 20 \cdot 0{,}02804}{C} \right) \cdot 100\%$$

Символ	Значення
X	вміст активного CaO, %
A	об'єм 1 н HCl, що пішов на титрування, мл
20	коефіцієнт розведення: 500 мл ÷ 25 мл
0,02804	маса CaO (г), що відповідає 1 мл 1 н HCl (еквівалент CaO = 28,04)
C	маса наважки гашеного вапна, г (10 г)

ЗАВДАННЯ 5 (задача): розрахуйте в таблиці 4 вміст CaO для обох зразків і порівняйте з теоретичним максимумом:

Зразок	**Наважка С, г**	**Об'єм 1 н HCl А, мл**	Розрахунок формули	X	**Від максимуму 75,7%**	**Висновок**
А	10,0	11,8				
Б	10,0	6,0				

Довідково: Теоретичний вміст CaO у чистому $Ca(OH)_2$ складає 56,08 / 74,09 = 75,7%. Отримання результату > 75,7% свідчить про методичну помилку (більше для гашеного вапна бути не може).

Чистий $Ca(OH)_2$ при наважці 10 г мав би дати А ≈ 13,5 мл 1 н HCl

Ступінь збереження від максимуму (75,7%)

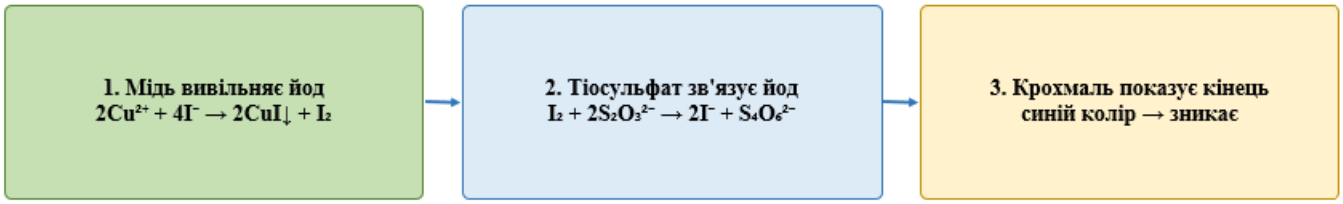
1. **85% від максимуму** (65-75% CaO) - **«Якісне»**: свіже вапно, карбонізація мінімальна (до 15%).
2. **65-84% від максимуму** (50-64% CaO) - **«Частково карбонізоване»**: зберігалося деякий час; придатне за умови пропорційного збільшення маси наважки.
3. **< 65% від максимуму** (< 50% CaO) - **«Сильно карбонізоване / непридатне»**: матеріал деградував, для захисту рослин вибраковується.

Провести розрахунки, заповнити таблицю 4, зробити висновки.

5. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МІДІ В ХЛОРОКИСІ МІДІ (ЙОДОМЕТРІЯ)

Прямо титрувати мідь складно, тому застосовують ЙОДОМЕТРІЮ — непрямий метод.

Хімізм замісного методу:



1) У кислому середовищі Cu^{2+} окиснює йодид:

$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$ (виділяється еквівалентна кількість йоду; осад CuI білий).

2) Йод відтитровуємо тіосульфатом (гіпосульфітом):

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$. Колір розчину поступово світлішає — від бурого до жовтого і солом'яно-жовтого.

3) Крохмаль із йодом дає синє забарвлення; кінець титрування — зникнення синього. Тобто кількість тіосульфату прямо пропорційна кількості міді.

Крохмаль тут працює як специфічний індикатор кінцевої точки титрування для вільного йоду (I_2).

Суть: міддю «виймаємо» еквівалентну кількість йоду, а йод вимірюємо тіосульфатом. Скільки тіосульфату пішло — стільки й міді було в наважці.

Хід роботи:

Крок	Дія	Навіщо
1	0,2 г хлорокису міді + 200 мл 0,1 н H_2SO_4 у колбі 500 мл; додати 1 г KI	H_2SO_4 розчиняє хлорокис міді; KI — джерело йодид-іонів, (відновник), береться в надлишку
2	після розчинення додати 20 мл 40% CH_3COOH	слабокисле середовище (pH ~3–4): при сильнішій кислотності йодид окиснюється киснем повітря, при слабшій — мідь гідролізує.
3	струсити, накрити склом, витримати 10 хв у затемненому місці	йод летючий і світлочутливий; час для повного виділення I_2
4	додати 2–3 мл крохмалю, титрувати 0,1 н $Na_2S_2O_3$ до зникнення синього, залишається білувато-кремова суспензія CuI	індикатор кінця титрування (примітка: крохмаль краще додавати наприкінці, коли розчин став солом'яно-жовтим — якщо вносити його в присутності багато йоду, комплекс повільно віддає йод і кінець титрування «розмитий»)

Розрахункова формула вмісту міді:

$$X = \left(\frac{A \cdot 0{,}006354}{m} \right) \cdot 100\%$$

Символ	Значення
X	вміст міді в препараті, %
A	об'єм 0,1 н розчину $Na_2S_2O_3$ на титрування, мл
m	наважка препарату, г (0,2 г)
0,006354	маса Cu (г), що відповідає 1 мл 0,1 н тіосульфату (63,54 г/екв × 0,0001 екв/мл)

ЗАВДАННЯ 6 (задача): з'ясувати відповідність препарату етикетці

Умова: наважка m = 0,2 г; на титрування пішло A = 15,8 мл 0,1 н $Na_2S_2O_3$. На етикетці препарату: «вміст міді 50%». За іншим препаратом на титрування пішло 12,0 мл

Завдання: обчисліть в таблиці 5 X в обох прикладах; чи відповідають препарати заявленому вмісту? Яка частка препаратів — власне хлорокис міді? *Відомо, що $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ містить 57,1% Cu (254,2 : 445,1).*

Таблиця 5

Розрахунок	**Результат**	**Висновок**

Заповнити таблицю 5, зробити висновки.

6. РОЗРАХУНОК ПОЛЬОВОГО НАВАНТАЖЕННЯ МІДІ

Дати відповіді на питання:

1) Чи може мікрофлора ґрунту «зруйнувати» мідь так, як розкладає органічні пестициди?
2) Що відбувається при систематичному перевищенні норм витрати мідних препаратів?
3) Які причини забруднення з лекції найбільш актуальні для мідних препаратів?

ЗАВДАННЯ 7 (*задача*): *скільки міді вносимо на 1 га

Умови:

1) Обробка саду 1% бордоською рідиною (10 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на 1 л води).
2) Норма витрати рідини: 500 л/га.
3) Сезонна кратність обробок: 4 рази.
4) Вміст Cu у мідному купоросі: 63,55 / 249,68 ≈ 25,45%.

Розрахунок таблиці 6:

Питання	Розрахунок	Результат
Купорос за 1 обробку		
Металева мідь за 1 обробку		
Мідь за 4 обробки (умовно)		

Висновок: заповнити таблицю 6, зробити висновок.

Питання для самоконтролю

1. Чому відкрите зберігання гашеного вапна веде до повної втрати його фунгіцидної придатності?
2. Яким аналітичним ефектом супроводжується взаємодія $CaCO_3$ та $Ca(OH)_2$ з розведеною азотною кислотою?
3. Чому при виявленні іонів Ca^{2+} обов'язковими є контрольні проби з гіпсовою водою та дихроматом калію?
4. З якої причини знебарвлення фенолфталеїну при ацидиметричному титруванні вапна не повинно зникати щонайменше 3 хвилини?
5. Чому розчин крохмалю при йодометричному титруванні додають лише наприкінці процесу (після появи солом'яно-жовтого кольору)?
6. Чому для мідних препаратів так важливо не перевищувати норми витрати?