ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 4

Тема: Мідні фунгіциди: якісні реакції та бордоська рідина

План заняття

1. Якісні реакції на мідний купорос та хлорокис міді.
2. Розрахунок біологічної ефективності польового захисту.
3. Технологія бордоської рідини: порядок фазового змішування, стабілізатори та хімізм.
4. Лабораторний контроль якості препарату: вміст міді, показник прилипання (*P*) та стабільність суспензії (*S*).
5. Екотоксикологічний контекст контактної дії та підсумок.

1. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ НА МІДНИЙ КУПОРОС ТА ХЛОРОКИС МІДІ

Хімічна специфіка об'єктів:

1. **Мідний купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$):** кристалогідрат синього кольору, добре розчинний у воді. Аналітичні іони для виявлення: Cu^{2+} та SO_4^{2-}.
2. **Хлорокис міді ($CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$):** порошок зеленувато-блакитного кольору, у воді нерозчинний. Для аналізу переводиться в розчин обробкою розведеною HNO_3 з подальшим фільтруванням:

$$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + 6HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + CuCl_2 + 6H_2O$$

Аналітичні іони для виявлення: Cu^{2+} та Cl^-.

Логіка аналізу: реакції на Cu^{2+} однакові для обох препаратів; відрізняє їх те, який аніон знайдемо - сульфат чи хлорид.

Реакції на катіон Cu^{2+}:

1) **З гідроксидом амонію (NH_4OH):** спочатку утворюється блідо-блакитний осад основної солі, який у надлишку аміаку розчиняється з утворенням інтенсивно-синього комплексного катіона тетрааміндіаквміді:
   $$Cu^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$
2) **З калію гексаціанофератом(II) (жовта кров'яна сіль $K_4[Fe(CN)_6]$):** утворення характерного червоно-бурого осаду міді гексаціаноферату:
   $$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$
   https://www.youtube.com/watch?v=Oli8Gmhq7eE
3) **З розчином лугу (2 н. NaOH):** утворення блакитного осаду гідроксиду міді:
   $$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$
   (Поправка до методички: осад при кип'ятінні не розчиняється, а зневоднюється до оксиду міді(II) чорного кольору):
   $$Cu(OH)_2 \rightarrow (t°)\ CuO\downarrow\ (чорний) + H_2O$$

ЗАВДАННЯ 1. Заповнити таблицю 1:

Реагент до 5 мл розчину	Що спостерігаємо	Продукт
NH_4OH (надлишок)		
жовта кров'яна сіль $K_4[Fe(CN)_6]$		
2н NaOH		

Диференціація аніонів:

1) **На сульфат-іон (SO_4^{2-}):** дія $BaCl_2$ у кислому середовищі дає дрібнокристалічний білий осад $BaSO_4\downarrow$, нерозчинний у мінеральних кислотах.
   https://www.youtube.com/watch?v=OTiv4oZ2Yds
2) **На хлорид-іон (Cl^-):** дія $AgNO_3$ утворює білий сирнистий осад $AgCl\downarrow$, який не розчиняється в HNO_3, але розчиняється в розчині аміаку.

ЗАВДАННЯ 2. Заповнити таблицю 2:

Що виявляємо	**Реагент**	**Що спостерігаємо**
SO_4^{2-} (купорос)	$BaCl_2$	
SO_4^{2-} (купорос)	0,5 н $(CH_3COO)_2Pb$	
Cl^- (хлорокис)	$AgNO_3$	

ЗАВДАННЯ 3. Інтерпретація контрольних зразків (вправа «Невідомий препарат»):

Зразок	NH_4OH (надлишок)	$BaCl_2$	$AgNO_3$	Висновок
X	темно-синій	білий осад	осаду немає	
Y	темно-синій	осаду немає	білий сироподібний осад	
Z	темно-синій	білий осад	білий осад	

2. РОЗРАХУНОК БІОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ПОЛЬОВОГО ЗАХИСТУ

Розрахунок біологічної ефективності обприскування: проводиться за формулою зниження шкодочинності:

$$E = ((K - O) / K) \cdot 100\%$$

де:

K - **середній** показник контрольної ділянки (без обробки);

O - **середній** показник дослідної ділянки (із застосуванням фунгіциду/інсектициду).

Розрахунок за модельними даними (3 повторності):

Показник (яблуня)	**Варіант з пестицидом**	**Контроль**
Гусениці в ловильних поясах	11; 14; 16	46; 52; 55
Пошкоджені плоди	9; 10; 9	58; 60; 62

ЗАВДАННЯ 4. Розв'язок розрахунку біологічної ефективності польового захисту**:**

Показник	**О**	**К**	**Е**
Гусениці			
Пошкоджені плоди			

Агрономічний висновок: вказати чи є біологічна ефективність за забереженням плодів та чисельністю гусениць.

3. ТЕХНОЛОГІЯ БОРДОСЬКОЇ РІДИНИ: ПОРЯДОК ФАЗОВОГО ЗМІШУВАННЯ, СТАБІЛІЗАТОРИ ТА ХІМІЗМ

Бордоська рідина - це суспензія основного сульфату міді, яку готують із розчину мідного купоросу та вапняного молока. Правильна суспензія має частинки 3–5 мкм, блакитний колір, нейтральну чи слаболужну реакцію. Це нестабільна полідисперсна колоїдно-суспензійна система основного сульфату міді зі змінним складом:

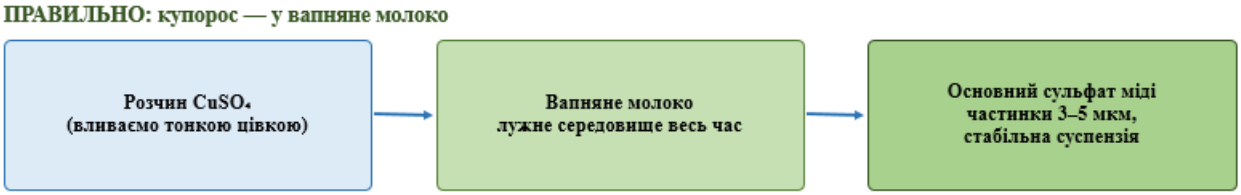
$$4CuSO_4 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2\downarrow + 3CaSO_4$$

Без стабілізатора частинки злипаються й швидко осідають - такий розчин непридатний. Цукор, патока, крохмальний клейстер (*стабілізатори)* адсорбуються на частинках, створюють захисну оболонку й не дають їм укрупнюватись (принцип захисту колоїдів). Для обприскування зазвичай беруть 1%-ву бордоську рідину.

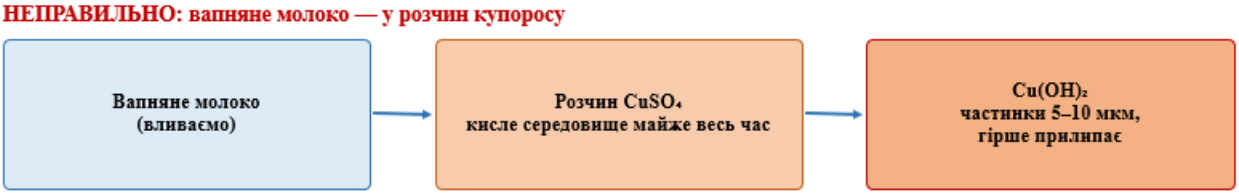
Технологічне правило змішування (Порядок фаз):

Правильний спосіб: Розчин мідного купоросу тонкою цівкою повільно вливають у вапняне молоко при безперервному енергійному перемішуванні.

Хімічний результат: Реакція весь час відбувається в лужному надлишку $Ca(OH)_2$. Утворюються дрібні колоїдні драглисті частинки розміром 3–5 мкм, що формують стабільну гідрофільну суспензію з високою адгезією до листка.



Неправильний спосіб: Вапняне молоко вливають у купорос. *Хімічний результат:* Процес стартує в надлишку кислого $CuSO_4$, що веде до утворення грубодисперсного гідроксиду міді $Cu(OH)_2$ з розміром частинок 5–10 мкм. Суспензія миттєво коагулює, швидко розшаровується та змивається першим дощем.



Стехіометричний парадокс рецептури (1 г купоросу + 1 г вапна):

За рівнянням реакції мольне співвідношення $CuSO_4 : Ca(OH)_2 = 4 : 3$. На 1 г купоросу теоретично потрібно лише 0,17 г чистого CaO.

Рецепт бере вапно у ваговій пропорції 1 : 1 (надлишок у ≈ 6 разів). Це компенсує неминучу карбонізацію вапна при зберіганні та забезпечує гарантовано лужний бар'єр проти появи вільних іонів Cu^{2+}, що викликають некротичні опіки рослинних тканин.

Роль стабілізатора:

Введення сахарози (цукор, меляса 1 г/л) виступає захисним гідрофільним колоїдом. Цукор

адсорбується на міцелах основного сульфату, запобігаючи перекристалізації та агрегації частинок.

Контроль кислотності робочої рідини:

Лакмусовий індикатор: синій папірець не повинен змінювати колір на червоний (оптимальне середовище: нейтральне або слаболужне).

Проба на залізному лезі/цвяху: на знежиреній сталі не повинно виділятися контактної міді: $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu\downarrow$Поява червоного металічного нальоту свідчить про наявність кислого непрореагованого $CuSO_4$ (загроза опіку). Суміш нейтралізують додаванням свіжого вапняного молока.

ЗАВДАННЯ 5. З'ясувати помилки готування купоросу

Ситуація	Спостереження	Причина і що робит
1	залізний цвях у суспензії вкрився червонувато-коричневим нальотом	кисла реакція, надлишок $CuSO_4$ (вільні Cu^{2+} витісняються залізом) → додати вапно
2	суспензія за кілька хвилин осіла на дно пробірки, зверху прозора рідина	крупні частинки: немає стабілізатора або порушений порядок → переготувати
3	вапняне молоко вливали в розчин купоросу	середовище було кислим → $Cu(OH)_2$ з частинками 5–10 мкм: нестабільна, гірше пр
4	синій лакмусовий папірець почервонів	кисла реакція (як у п. 1) → ризик опіку рослин → додати вапно

4. ЛАБОРАТОРНИЙ КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПРЕПАРАТУ: ВМІСТ МІДІ, ПОКАЗНИК ПРИЛИПАННЯ (*P*) ТА СТАБІЛЬНІСТЬ СУСПЕНЗІЇ (*S*)

4.1. Визначення масової частки міді (*x*):

Розчинення: 25 мл суспензії + 25 мл 3н HCl. Розчинення осаду кислотою та йодометричне титрування.

$$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 8HCl \rightarrow 4CuCl_2 + H_2SO_4 + 6H_2O$$

Вивільнення йоду: додати 2 г KI, витримати 5 хв у темряві

$$4CuCl_2 + 8KI \rightarrow 4CuI\downarrow + 8KCl + 2I_2$$

Титрування: йод титрувати 0,1 н $Na_2S_2O_3$ (крохмаль - індикатор) до зникнення синього, що не повертається 1 хв:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Розрахункова формула:

$$x = ((A \cdot 0{,}006354) / B) \cdot 100\%$$

x – вміст міді в суспензії, % (г на 100 мл)

A - об'єм 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, витрачений на титрування, мл;

0,006354 - маса міді, еквівалентна 1 мл робочого тіосульфату, г;

B - об'єм суспензії бордоської рідини, взятої для титрування, мл (25 мл).

4.2. Здатність до прилипання (*P*):

Визначається гравіметрично на предметних скельцях площею *F* ($см^2$):

$$P = (m_2 - m_1) / F, [мг/см^2]$$

де m_1 - маса чистого скла з бюксом; m_2 - маса після занурення в суспензію, стікання та висушування осаду.

Етапи:

1) Два предметні скельця: лінія посередині, виміряти площу F, зважити в бюксах (m_1)
2) Занурити в суспензію до риски на 2 хв, вийняти, краї обтерти фільтрувальним папером

3) Зважити знову (m_2): маса зросла за рахунок плівки препарату

4.3. Седиментаційна стабільність (*S*):

Суспензію (250 мл) відстоюють у циліндрі протягом 30 хвилин. Верхні 225 мл знімають піпеткою, а в нижньому шарі (25 мл) визначають залишковий вміст міді Q_2.

$$S = (Q_1 / Q_2) \cdot 100\%$$

де Q_1 - початкова маса міді в 25 мл однорідної суспензії ($Q_1 = A \cdot 6{,}354$ мг). Для абсолютно однорідної суспензії $Q_1 \approx Q_2 \rightarrow S \approx 100\%$.

ЗАВДАННЯ 6. Для кожного способу розрахуйте вміст міді x, прилипання P і стабільність S (Q_1 = A × 6,354 мг). Який спосіб кращий і чому?

Показник	**Правильний спосіб**	**Неправильний спосіб**
A, мл 0,1 н $Na_2S_2O_3$ (тіосульфату) (на 25 мл)	9,8	9,7
m_1 / m_2 скелець, мг	21 350 / 21 392	21 348 / 21 375
F, см²	6,0	6,0
Q_2 (нижні 25 мл після відстоювання), мг Cu	64,0	98,5

Розв'язок:

Показник	**Правильний**	**Неправильний**
Вміст міді x, %		
Прилипання P, мг/см²		
Стабільність S, %		

Висновок:

Питання для самоконтролю

1. Чому мідний купорос розчиняють у воді безпосередньо, а хлорокис міді вимагає попередньої обробки азотною кислотою?
2. Що відбувається з блакитним осадом $Cu(OH)_2$ при термічній обробці і чому методичка помиляється щодо його «зникнення»?
3. Чому для збереження фунгіцидної активності розчин $CuSO_4$ вливають у вапно, а не навпаки? Чому контактні фунгіциди та контактні гербіциди підпорядковуються однаковим вимогам щодо показників *P* та *S*?