

# Laboratorní technika

Jan Hermann

11. března 2009

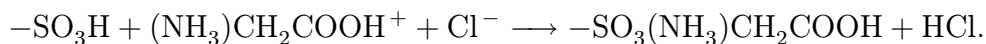
## Obsah

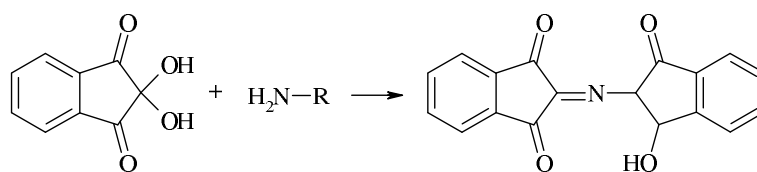
1 Příprava glycinu	1
2 Stanovení disociační konstanty kyseliny octové	3
3 Elektrolytická preparace a elektrogravimetrie	5
4 Příprava komplexů I	9
5 Příprava komplexů II	11
6 Příprava pentylesteru kyseliny octové	13
7 Stanovení rozdělovacího koeficientu jódu	15
8 Příprava barevných pigmentů	17
9 Rektifikace a práce s plyny	19
10 Spektrofotometrické stanovení součinu rozpustnosti	22

## 1 Příprava glycinu

**Teorie** V úloze budeme připravovat volný glycin z jeho chloridu. Použijeme k tomu kationtový (sulfonový) iontoměnič připravený do  $H^+$ -cyklu. To je polymer se zabudovanými skupinami  $-SO_3H$ , které za  $H^+$  mohou substituovat jiné kationty.

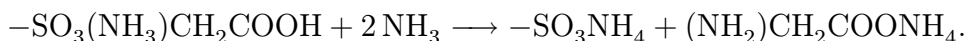
Po nalití glycinu na katex dojde k reakci





Obrázek 1: Barevná reakce ninhydrinu

Následně promytím ionexu nadbytečným vodným amoniakem dojde k reakci



Z ionexu vytékající amonnou sůl glycinu potom několikanásobným odpařením rozpouštědla zbavíme amoniaku a výsledkem bude čistý glycin.

Čistotu připraveného glycinu potom ověříme chromatografií na tenké vrstvě. K detekci bílého glycinu použijeme ninhydrin, který při zahřátí barevně reaguje s primárními aminy podle rovnice na Obrázku 1

**Experiment** Nejprve jsme katex připravili do  $\text{H}^+$ -cyklu. Kolonu jsme během asi tří minut promili 25 ml 10% HCl a poté takovým množstvím destilované vody, až byla vytékající kapalina neutrální. pH jsme průběžně zjišťovali pH-papírky.

Mezitím jsme rozpustili 1.000 g chloridu glycinu v co nejmenším množství vody. Roztok jsme potom nanесли plastovým kapátkem na katex. Kapátko i kádinku s roztokem jsme ještě dvakrát promyli dostatečným množstvím vody, aby bylo převedení kvantitativní. Katex jsme opět promyli vodou do neutrality.<sup>1</sup>

Glycin jsme potom z katexu dostali promytím 100 ml 5%  $\text{NH}_4\text{OH}$  do 250ml kulaté baňky. Z té jsme potom rozpouštědlo odstranili na vakuové odparce. Abychom se zbavili zbylého amoniaku, glycin vysrážený na stěnách baňky jsme opět rozpustili v malém množství vody a znovu odpařili. Teď již čistý glycin jsme znovu rozpustili v minimálním množství vody, vykrytalizovali 80 ml acetonu a odsáli na fritě. Baňku jsme samozřejmě několikrát promyli acetonem, abychom získali maximální množství. Získaný produkt jsme přenesli na hodinové sklo a změřili hmotnost 638 mg.

Jako mobilní fázi pro TLC jsme použili směs EtOH : konc.  $\text{NH}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  v poměru 5:2:5. Na chromatografickou destičku jsme nanесли výchozí látku (chlorid glycinu), námi vyrobený produkt a referenční glycin. Po doražení čela do dostatečné výšky jsme destičku vysušili horkovzdušnou pistolí, rozstřikovačem nanесли ninhydrin a zahřátím opět pistolí provedli detekci zkoumaných látek.

<sup>1</sup>Během toho jsme zachytili kyselé pH, kdy vytékala vznikající HCl.

Glycin i chlorid glycinu měli shodný retenční faktor, ale lišili se tvarem skvrn a díky němu jsme mohli usoudit, že námi připravený glycin je zhruba stejně čistý jako referenční.

**Výpočty** Máme

$$M(\text{glycin}\cdot\text{HCl}) = 111.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{a} \quad M(\text{glycin}) = 75.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Z toho snadno teoretický výtěžek při 1 g výchozí látky je

$$m_{\text{teor}} = 1 \text{ g} \cdot \frac{M(\text{glycin})}{M(\text{glycin}\cdot\text{HCl})} = 673 \text{ mg}.$$

Náš procentuální výtěžek je tedy  $638/673 = 94.8\%$ .

Retenční faktory všech tří zkoumaných vzorků jsou shodné a sice asi  $40/45 = 0.9$ .

**Závěr** Z 1.000 g chloridu glycinu jsme připravili 638 mg glycinu, což je 94.8% teoretického výtěžku. V rámci objektivitu, jakou nabízí TLC, byl připravený glycin nejméně stejně čistý jako referenční.

Ztracených pět procent mohlo zůstat na katexu,<sup>2</sup> ve zbytcích kapalin v nádobí při přenášení roztoků, v odpadním roztoku z odsávání a i na samotné fritě.

## 2 Stanovení disociační konstanty kyseliny octové

**Teorie** Disociační konstanta je definovaná jako

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]}.$$

Zlogaritmováním a dosazením za  $\log[\text{H}^+]$  dostaneme

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]}.$$

V experimentu budeme do roztoku kyseliny octové přidávat hydroxid sodný a měřit při tom pH. Ve chvíli, kdy bude množství přidaného hydroxidu poloviční než potřebné k neutralizaci, budou koncentrace  $\text{AcO}^-$  (octan sodný) a  $\text{AcOH}$  (kys. octová) stejné a dostaneme

$$\text{p}K_A = \text{pH}_{V_{1/2}}.$$

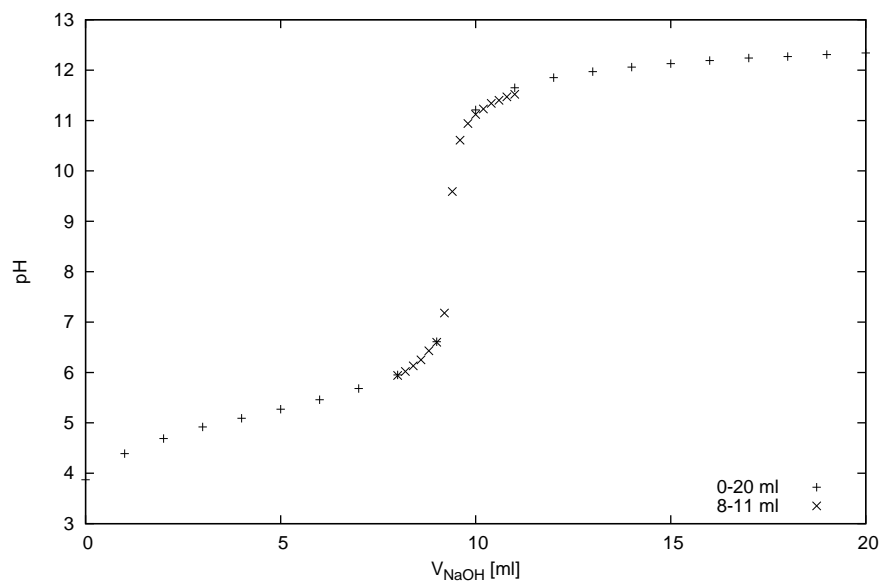
Bod ekvivalence potom získáme jako inflexní bod v grafu.

---

<sup>2</sup>nedokonalé vytěsnění amoniakem

$m_{(\text{COOH})_2}/\text{g}$	$V_{\text{NaOH}}/\text{ml}$
0.1008	15.55
0.1059	16.50
0.0972	15.05

Tabulka 1: Navážky a spotřeby



Obrázek 2: Titrační křivka

**Experiment** Nejprve jsme si připravili 250 ml 0.1M roztoku hydroxidu sodného. Odvážili jsme asi 1 g hydroxidu a rozpustili v 250ml odměrné baňce. Přesnou koncentraci jsme zjistili titrací přesného množství kyseliny šťavelové.

Odvážili jsme přesně asi 0.1 g kyseliny, rozpustili do titrační baňky asi v 50 ml vody a přidali několik kapek fenolftaleinu. Potom jsme kyselinu ztitrovali hydroxidem na první kapku, která způsobila trvalé fialové zbarvení. Odvážky a spotřeby jsou v Tabulce 1.

V druhé části jsme nejprve zkalibrovali elektrodu, kterou jsme měřili pH. Potom jsme do kádinky odpipetovali 10 ml kyseliny octové. Pomocí byrety jsme přidávali po 1 ml hydroxid a při každém kroku změřili pH. Oblast kolem bodu ekvivalence, tedy 8–11 ml jsme potom proměřili ještě jednou s krokem 0.2 ml. Naměřená pH jsou vynesena v Obrázku 2.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Druhé měření se s prvním zcela nepřekrývá.

**Výpočty** Koncentrace hydroxidu sodného je jednoduchou statistikou  $(0.1024 \pm 0.0003) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Bod ekvivalence nastal pro  $V_{\text{NaOH}} = (9.30 \pm 0.05) \text{ ml}$ . Z toho koncentrace kyseliny je

$$\begin{aligned} c_{\text{AcOH}} &= \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{AcOH}}} = \\ &= \frac{(0.1024 \pm 0.0003)(9.30 \pm 0.05)}{10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \\ &= (0.095 \pm 0.004) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}. \end{aligned}$$

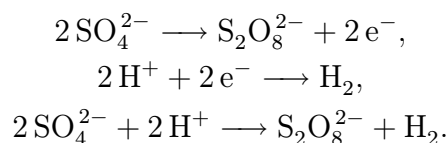
Interpolací do  $V_{1/2} = 4.65 \text{ ml}$  potom dostaneme  $\text{p}K_{\text{A}} = 5.2 \pm 0.1$ .

**Závěr** Naměřili jsme koncentraci kyseliny octové  $(0.095 \pm 0.004) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a její disociační konstantu  $5.2 \pm 0.1$ . Tabelovaná hodnota je přitom 4.76, což je mimo rozsah chyby měření. Pravděpodobným vysvětlením je skutečnost, že odstátá destilovaná voda již nachytala nějaký oxid uhličitý a tak se okyselila. Naměřili jsme proto vyšší objemy hydroxidu, tedy i  $V_{1/2}$ , což má za následek vyšší určenou disociační konstantu.

### 3 Elektrolytická preparace a elektrogravimetrie

**Teorie** Pokud do roztoku, který obsahuje ionty, vložíme napětí, roztokem začne téci elektrický proud. Jednoduchá představa je následující. Anionty putují ke kladně nabitě elektrodě (anodě), při oxidaci na ní odevzdají elektrony, které protečou vnějším obvodem a na záporné elektrodě (katodě) se spotřebují na redukci kationtů.<sup>4</sup> Na katodě i anodě tak probíhají dvě dílčí reakce (oxidace a redukce), které dohromady dají jednu redoxní rovnici, která souhrnně popisuje děje v celém roztoku.

V úloze budeme připravovat peroxodisíran draselný elektrolýzou roztoku síranu draselného v 41% kyselině sírové. Dílčí a celková reakce jsou tedy



---

<sup>4</sup>Nevím, jestli existují anionty neschopné oxidace či kationty neschopné redukce, ale zřejmě jedny či druhé by způsobily, že by elektrolýza nefungovala.

Zřejmě pokud kationtem bude kation kovu, potom se na katodě bude vylučovat čistý kov. Pokud tedy chceme na nějakém kovovém předmětu vytvořit tenkou vrstvičku jiného kovu, můžeme jej zapojit jako katodu do roztoku s kationtem onoho kovu. Tento proces se nazývá galvanické pokovování. Při něm probíhá na katodě reakce



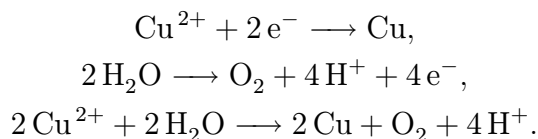
Potom zřejmě

$$\frac{It}{eZ} = \frac{Q}{eZ} = \frac{mN_A}{M}, \quad m = \frac{Mit}{FZ}, \quad (1)$$

kde  $F = N_A e = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  je Faradayova konstanta a představuje náboj jednoho molu elektronů.

Jakkoli vypadá tento vztah neprůstředně, ve skutečnosti jsou procentuální výtěžky elektrolýz hluboko pod 100%. To je dáno tím, že v reálném roztoku probíhá množství dalších reakcí, které námi chtěnou reakci blokují.

My budeme v úloze pokovovávat mosaznou mřížku mědi pomocí roztoku síranu měďnatého. Dílčí a celková reakce budou



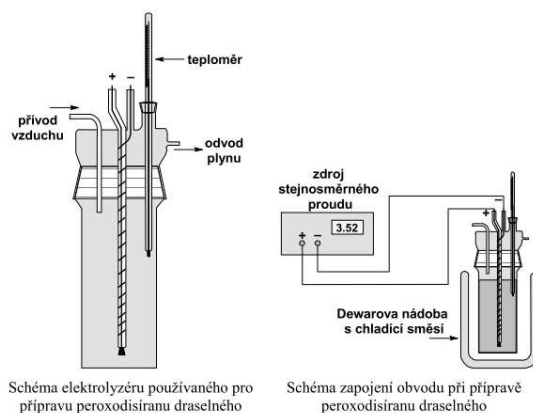
Elektrolýzy lze využít i v kvantitativní analýze. Mějme roztok kationtu kovu o koncentraci  $c$ . Pokud odebereme objem  $V$  tohoto roztoku a necháme probíhat elektrolýzu, dokud nebude veškerý kov vyredukovaný, potom zřejmě

$$c = \frac{m}{MV}. \quad (2)$$

Reakce budou obdobné jako v předchozím případě, jen o redukci na katodě se budou prát nikl s amoniakem. Úplné vyloučení niklu budeme detekovat diacetyldioximem, který s nikelnatými ionty tvoří intenzivní červené zbarvení.

**Experiment** Úloha má dvě nezávislé části, proto je popíšeme zvlášť, ačkoli byly prováděny paralelně.

a) Nejprve jsme sestavili aparaturu podle návodu (viz. Obrázek 3). Elektrolýzér jsme naplnili elektrolytem asi 2 cm pod ústí trubičky na zavádění vzduchu. Ethanol v Dewarově nádobě jsme vychladili suchým ledem asi na  $-30^\circ\text{C}$ , což mělo za následek pokles teploty elektrolytu asi na  $-12^\circ\text{C}$ . Elektrolýzu jsme nechali běžet ( $3600 \pm 10$ ) s při proudu ( $1.50 \pm 0.02$ ) A. Napětí v průběhu elektrolýzy rovnoměrně klesalo v rozmezí 8.3–9.1 V.



Obrázek 3: Příprava peroxodisíranu [1]

Vedlejším produktem elektrolýzy je teplo, a proto jsme museli elektrolyt dochlazovat. Během první půlhodiny teplota postupně vzrostla na  $-7^{\circ}\text{C}$ , na které jsme elektrolyt po zbytek elektrolýzy udržovali přidáváním suchého ledu do ethanolu v Dewarově nádobě.

Po ukončení elektrolýzy jsme vzniklý peroxodisíran odsáli na fritě a navážili 2.175 g.

Pro prozkoumání oxidačních schopností peroxodisíranu jsme jej přes dvě reakce porovnali s peroxidem vodíku. Jako ekvivalent jsme přitom vzali polovinu malé laboratorní lžičky peroxodisíranu a 0.5 ml 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . První reakce byla se 3 ml 5% KI okyseleného 0.5 ml 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Druhá potom s 3 ml roztoku  $\text{MnSO}_4$  v 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.5 ml 5% roztoku  $\text{AgNO}_3$ . Obě reakce je třeba iniciovat zahřátím zkumavky nad kahanem.

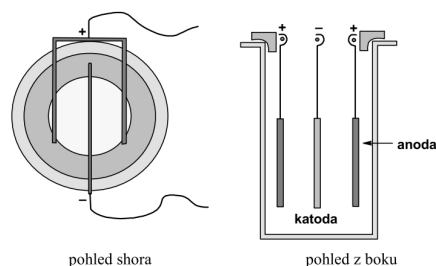
První reakce proběhla v obou případech stejně a sice oxidací jodidu na fialový jód. Druhá reakce potom u peroxidu neprobíhala, zatímco u peroxodisíranu vznikal černý burel.

b) Mosaznou sítku o rozměrech cca  $2.8\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  jsme odmastili<sup>5</sup> ponořením do 6M  $\text{HNO}_3$  asi na 5 s. Po omytí destilovanou vodou a ethanolem jsme ji dali vyschnout na 5 min do sušárny.<sup>6</sup> Poté jsme naměřili hmotnost 3.2736 g.

Podle návodu jsme sestavili aparaturu (viz. Obrázek 4). Pomocí smirkového papíru jsme očistili obě měděné anody. Do kádinky jsme nalili roztok síranu měďnatého tak, aby byly elektrody celé pod hladinou. Sítku jsme poměďovali proudem ( $0.20 \pm 0.01$ ) A po dobu ( $1270 \pm 10$ ) s. Napětí bylo konstantní a sice 8.1 V. Po ukončení elektrolýzy, opláchnutí vodou a ethanolem

<sup>5</sup>Následná manipulace se sítkou probíhala už jen pinzetou. Na zamaštěném povrchu elektrolýza neprobíhá.

<sup>6</sup>kvůli přesnému určení hmotnosti



Obrázek 4: Pokovení sítky [1]

a vysušení jsme navážili hmotnost 3.3600 g.

Aparaturu z b) jsme vymyli ethanolem a vysušili. Měděné anody jsme nahradili platinovými. Do kádinky jsme odpipetovali 10 ml vzorku, naředili asi na 80 ml destilovanou vodou a přidali 5 g síranu amonného a 20 ml 25% amoniaku. Ty slouží jako hlavní nosiči proudu.

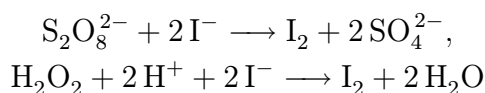
Elektrolýza probíhala při proudu 0.8–0.9 A a napětí 3.9–4.9 V.<sup>7</sup> Průběžně jsme odebírali mikrovzorky elektrolytu a diacetyldioximem kontrolovali přítomnost nikelnatých iontů. Ani po dvou hodinách elektrolýzy se nikl nevyloučil úplně, zbarvení bylo stále téměř stejně silné jako na začátku. Z časových důvodů jsme proto elektrolýzu ukončili předčasně a zjištěná koncentrace nemá žádnou výpovědní hodnotu. Sítky s vyloučeným niklem měla hmotnost 3.5051 g.

**Výsledky** a) Teoretický výtěžek peroxodisíranu je

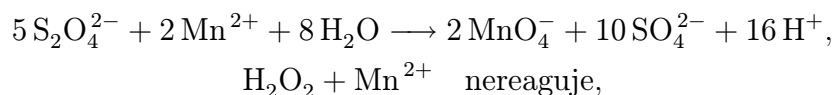
$$m = \frac{270.32 \cdot (1.50 \pm 0.02)(3600 \pm 10)}{96487 \cdot 2} \text{ g} = (7.6 \pm 0.1) \text{ g}.$$

Z toho procentuální výtěžek je  $(29 \pm 1)\%$ .

Z pozorovaných změn v roztocích můžeme usoudit v případě iodidu na reakce

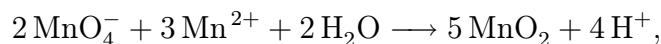


a v případě manganatého kationtu potom

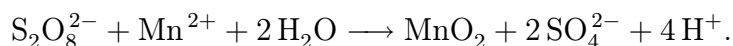


<sup>7</sup>tedy vyšším než v zadání

kde ale vznikající manganistan je okamžitě redukován na burel



což dá výslednou reakci



b) Hmotnost vyloučené mědi je

$$m = (3.3600 - 3.2736) \text{ g} = 86.4 \text{ mg}.$$

Z toho molární hmotnost mědi je podle (1)

$$M = \frac{mFZ}{It} = \frac{(0.0864 \pm 0.0001) \cdot 96487 \cdot 2}{(0.20 \pm 0.01)(1270 \pm 10)} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = (66 \pm 4) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Hmotnost vyloučeného niklu je

$$m = (3.5051 - 3.3600) \text{ g} = 0.1451 \text{ g}.$$

Z toho koncentrace niklu je podle (2)

$$c = \frac{0.1451}{58.693 \cdot 0.01} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**Závěr** a) Připravili jsme 2.175 g peroxodisíranu draselného s výtěžkem 29%. Relativně malý výtěžek může být způsobený množstvím vedlejších reakcí, ale i znečištěním elektrolytu ethanolem.

Z provedených reakcí můžeme usoudit, že oxidační schopnosti peroxodisíranu jsou větší než peroxidu vodíku.

b) Relativní atomovou hmotnost mědi jsme určili jako  $66 \pm 4$ , tabelovaná hodnota 63.55 je v mezích chyby měření.

Vzhledem k nedokončení elektrolýzy je jediné, co můžeme říct, fakt, že koncentrace niklu ve vzorku byla vyšší než  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

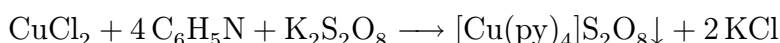
## 4 Příprava komplexů I

**Teorie** V úloze budeme připravovat komplexy hexaureachromité a tetrapyridinměďnaté. První komplex má oktaedrické koordinační okolí a připravíme jej slitím roztoku chromitého kationtu (resp. jeho hexaaquakomplexu) a roztoku močoviny. Aby komplexace proběhla zcela a nevznikly částice typu

$[\text{Cr}(\text{urea})_k]^{3+}$ ,  $k = 1 \dots 5$ , je třeba roztok odpařit do sucha. Ke vzniku krystalů využijeme krystalizaci ochlazením rozpouštědla. Reakci popisuje rovnice



Druhý komplex má tetraedrické koordinační okolí a připravíme jej obdobně. Krystalizaci provedeme tak, že přidáme do roztoku peroxodisíranové anionty, se kterými tvoří komplex nerozpustnou sraženinu. Reakci popisuje rovnice



**Experiment** Přípravu obou komplexů jsme prováděli paralelně.

a) 1.00 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 1.35 g močoviny<sup>8</sup> jsme rozpustili na odpařovací misce v 2 ml vody a na vodní lázni odpařili do sucha. Podle návodu je vzniklý komplex rozpustný v 5 ml horké vody, proto jsme přidali 5 ml vody a začali roztok zahřívát nad horkovzdušnou pistolí. Při tom se nám podařilo misku upustit a roztok zničit. Z časových omezení jsme se pokusili originální postup modifikovat.

Stejná množství výchozích látek jsme rozpustili v odpařovací misce ve 2 ml vody a zfiltrovali. V té době jsme ještě nevěděli, že roztok musí být zcela vysušen, a proto jsme roztok nad horkovzdušnou pistolí zahustili a ve chvíli, kdy se zdál již dostatečně zahuštěn, jsme jej zchladili. Žádné krystalky se ani po několika minutách neobjevily, tak jsme zkusili krystalizaci změnou rozpouštědla a k roztoku přidali nadbytek lihu, ve kterém je komplex nerozpustný. Protože se ale v roztoku vyskytovaly různé částečně komplexované částice, produkt nevykrystalizoval.

V této chvíli jsme se dozvěděli, že pro vznik komplexu musí být roztok zcela vysušen, takže jsme opět pomocí horkovzdušné pistole odvařili ethanol a dál roztok zahušťovali. Pravděpodobně díky předchozím nestandardním manipulacím ale roztok pouze velmi zhoustl a získal kašovitou konzistenci, do sucha se nám jej vysušit nepodařilo a z časových důvodů jsme experiment ukončili.

b) Do vialky jsme odvážili 50 mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , přidali 0.5 ml vody, míchadlo a uzavřeli ji víčkem. Víčko jsme propíchlí dvěma injekčními stříkačkami, jednou s 0.5 ml  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . V jiné vialce jsme si připravili<sup>9</sup> roztok 159 mg  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  v 1 ml vody<sup>10</sup> a přikapali do roztoku komplexu. Roztok jsme nechali míchat 10 minut, vyloučené krystalky potom odsáli na fritě, promyli třikrát

<sup>8</sup>množství stechiometrické k chloridu

<sup>9</sup>Směs jsme zahřáli horkovzdušnou pistolí.

<sup>10</sup>dvojnásobný nadbytek ke komplexu

1 ml vody, dvakrát 1 ml ethanolu, jednou 1 ml diethyletheru a nakonec vysušili prosáváním vzduchu. Výsledný produkt vážil 0.16 g.

**Výsledky** Stechiometrické množství močoviny k chloridu dostaneme jako

$$m(\text{urea}) = 6m(\text{chlorid}) \frac{M(\text{urea})}{M(\text{chlorid})} = 6 \cdot 1.00 \cdot \frac{60.06}{266.45} \text{ g} = 1.35 \text{ g}.$$

Molární hmotnost látky  $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{Cl}_3$  je  $518.72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a její teoretický výtěžek potom

$$m(\text{komp}) = m(\text{chlorid}) \frac{M(\text{komp})}{M(\text{chlorid})} = 1.00 \cdot \frac{518.72}{266.45} \text{ g} = 1.95 \text{ g}.$$

Dvojnásobný stechiometrický nadbytek peroxodisíranu ke komplexu  $[\text{Cu}(\text{py})_4]$  je

$$m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 2m(\text{chlorid}) \frac{M(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)}{M(\text{chlorid})} = 2 \cdot 50 \cdot \frac{270.32}{170.48} \text{ mg} = 159 \text{ mg}.$$

Molární hmotnost látky  $[\text{Cu}(\text{py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$  je  $620.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , její teoretický výtěžek

$$m(\text{komp}) = m(\text{chlorid}) \frac{M(\text{komp})}{M(\text{chlorid})} = 50 \cdot \frac{620.12}{170.48} \text{ mg} = 182 \text{ mg}$$

a procentuální tedy  $160/182 = 88\%$ .

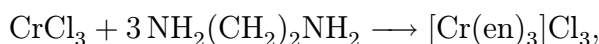
**Závěr** Komplex  $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$  jsme sice připravili, ale nepodařilo se nám ho izolovat. Odchýlení od poskytnutého návodu nevedlo k cíli.

Připravili jsme 0.16 g látky  $[\text{Cu}(\text{py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$  s procentuálním výtěžkem 88%.

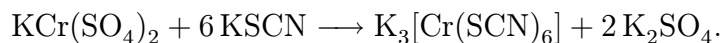
## 5 Příprava komplexů II

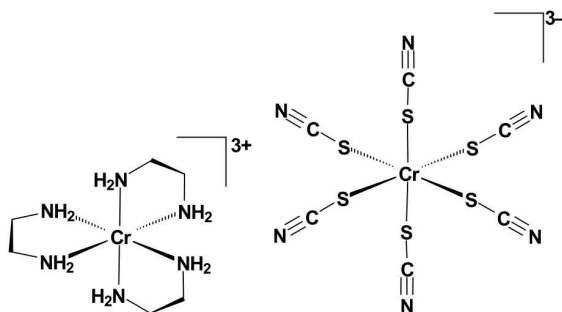
**Teorie** V úloze budeme připravovat komplexy tris(ethylen)diaminchromité a hexathiokanatochromité. Oba komplexy mají oktaedrické okolí, přičemž první z ligandů je bidentální, což znamená, že ethylendiamin se ke kationtu kovu váže dvěma vazbami. Struktury obou komplexů jsou na Obrázku 5.

První komplex připravíme podle rovnice



druhý potom podle





Obrázek 5: struktury  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  a  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  [1]

**Experiment** Oba komplexy jsme připravovali paralelně na shodných aparaturách. Na varné lázni jsme směsi vařili v 25ml baňce na olejové lázni pod zpětným chladičem.

a) Pomocí acetonu jsme odmastili několik drobných hliníkových špon. Do baňky jsme potom vnesli 1.00 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 3 ml methanolu. Dále jsme přidali hliníkové špony, magnetické míchadlo a zahřáli k varu. Když směs začala vřít, přikapali jsme chladičem z injekční stříkačky 3 ml ethylendiaminu a nechali vařit 1 hodinu. Směs jsme ochladili na laboratorní teplotu a odsáli na fritě. Nevznikl žádný produkt.

b) Do baňky jsme vnesli 1.00 g  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ , 1.17 g KSCN,<sup>11</sup> 10 ml ethanolu a magnetické míchadlo. Směs jsme vařili 1 hodinu. Po ochlazení na laboratorní teplotu jsme ze směsi na fritě odfiltrovali vyloučený  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a filtrát odpařili na vakuové odparce do sucha. Odparek jsme několikrát triturovali 10 ml diethyletheru. Fialovou pevnou fází jsme promyli diethyletherem do odbarvení promývacího roztoku. Produkt jsme odsáli na fritě, vysušili prosátím vzduchem a navážili 1.00 g.

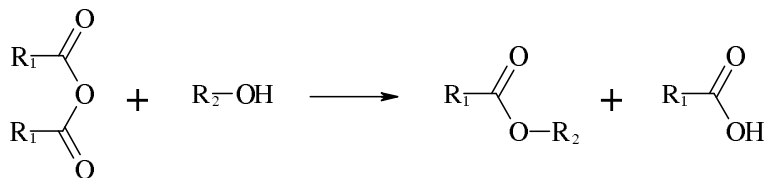
**Výsledky** Molární hmotnost komplexu  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  je  $M = 338.65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a jeho teoretický výtěžek

$$m_{\text{teor}} = m_{\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} \frac{M_{[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3}}{M_{\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}}} = 1.00 \cdot \frac{338.65}{266.45} \text{ g} = 1.27 \text{ g}.$$

Stechiometrické množství KSCN k 1.00 g  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  je

$$m_{\text{KSCN}} = m_{\text{KCr}(\text{SO}_4)_2} \frac{6M_{\text{KSCN}}}{M_{\text{KCr}(\text{SO}_4)_2}} = 1.00 \cdot \frac{6 \cdot 97.18}{499.39} \text{ g} = 1.17 \text{ g}.$$

<sup>11</sup>stechiometrické množství



Molární hmotnost komplexu  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$  je  $M = 517.76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , jeho teoretický výtěžek

$$m_{\text{teor}} = m_{\text{KCr}(\text{SO}_4)_2} \frac{M_{\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]}}{M_{\text{KCr}(\text{SO}_4)_2}} = 1.00 \cdot \frac{517.76}{499.39} \text{ g} = 1.04 \text{ g}.$$

a procentuální tedy  $1.00/1.04 = 96\%$ .

**Závěr** Komplex  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  se nám připravit nepodařilo. Připravili jsme 1.00 g  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ , což je 96% teoretického výtěžku.

## 6 Příprava pentylesteru kyseliny octové

**Teorie** V úloze budeme připravovat pentylester kyseliny octové z jejího anhydridu a pentanolu podle reakce

Výtěžek reakce zvýšíme mírným okyselením reakční směsi kyselinou sírovou.

Pro získání čistého produktu použijeme destilaci za sníženého tlaku. Ta využívá jednoduchého faktu, že teplota varu s tlakem roste. Efektivně se v našem případě posuneme z teploty nad  $400^\circ\text{C}$  při atmosférickém tlaku na  $35^\circ\text{C}$  při tlaku 2 kPa.

K určení indexu lomu produktu použijeme refraktometr, který měří mezní úhel, při kterém se světlo na rozhraní přestane lámat a začne se odrážet. Přístroj je rovnou ocejchován na hodnoty indexu lomu, takže nás vnitřní konstrukce nemusí zajímat.

**Experiment** Do 100ml Erlenmeyerovy baňky jsme nalili 19 ml acetanhydridu a za míchání na magnetickém míchadle jsme během 15 minut přidali 20 ml pentanolu. Přidali jsme 3 kapky koncentrované kyseliny sírové, pročež se roztok prudce ohřál. Po ochlazení jsme směs nechali stát 15 minut. Po přidání 40 ml vody jsme směs přelili do 100ml dělicí nálevky a oddělili vodnou vrstvu. Organickou fází jsme protřepali postupně 40 ml vody, 40 ml 5% vodného roztoku NaOH a znovu 40 ml vody. Produkt jsme přelili do 40ml Erlenmeyerovy baňky a přidávali bezvodý síran sodný, dokud absorboval z roztoku vodu.<sup>12</sup> Směs jsme přefiltrovali do 50ml baňky.

<sup>12</sup>Poté se přestane lepit na stěny baňky.

Destilace probíhala při teplotě asi 33 °C (teplota olejové lázně 60 °C) a tlaku 2 kPa. Ten se v průběhu destilace snižoval až k 1 kPa. Ve chvíli, kdy se teplota ustálila, jsme začali jímat produkt do 25ml zvažované baňky. Směs jsme za této teploty předestilovali téměř všechnu, v destilační baňce zbylo jen nepatrné množství, když jsme destilaci ukončili. Výsledný produkt vážil 11.82 g. Index lomu jsme změřili jako  $1.4040 \pm 0.0005$ .

Pro určení hustoty produktu jsme si nejprve přesně ocejchovali automatickou 1ml pipetu. Odměřili jsme pipetou 1 ml vody o teplotě 19 °C a zvážili jej na analytických vahách. Měření jsme opakovali 10krát a dospěli k hmotnosti  $(1006 \pm 2)$  mg. Takto ocejchovanou pipetou jsme potom odměřili produkt a navážili  $(875 \pm 5)$  mg.

**Výsledky** Potřebné množství acetanhydridu k esterifikaci pentanolu dostaneme jako

$$V_{\text{ac}} = V_{\text{pen}} \frac{M_{\text{ac}} \rho_{\text{pen}}}{M_{\text{pen}} \rho_{\text{ac}}} = 20 \cdot \frac{102.09}{88.15} \cdot \frac{0.811}{1.082} \text{ ml} = 17 \text{ ml.}$$

Molární hmotnost pentylesteru je  $M = 130.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , jeho teoretický výtěžek

$$m_{\text{est,teor}} = \rho_{\text{pen}} V_{\text{pen}} \frac{M_{\text{est}}}{M_{\text{pen}}} = 0.811 \cdot 20 \cdot \frac{130.19}{88.15} \text{ g} = 24 \text{ g,}$$

a procentuální tedy  $11.82/24 = 49\%$ .

Objem pipety je

$$V_0 = \frac{m}{\rho} = \frac{1006 \pm 2}{0.998406} \mu\text{l} = (1008 \pm 2) \mu\text{l.}$$

Hustota produktu je

$$\rho_{\text{prod}} = \frac{m}{V_0} = \frac{875 \pm 5}{1008 \pm 2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = (0.868 \pm 0.007) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

**Závěr** Připravili jsme 11.82 g pentylesteru kyseliny octové, což je asi 49% teoretického výtěžku. Dále jsme určili index lomu produktu  $1.4040 \pm 0.0005$  a hustotu  $(0.868 \pm 0.007) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Tabelované hodnoty jsou 1.40228, tedy mimo naše měření, a  $0.8707 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , což je v rámci našeho měření.

Vysvětlení pro značnou odchylku indexu lomu je prosté. Krystal v refraktometru byl prasklý, refraktometr nenakalibrovaný, takže naměřený údaj má spíše kvalitativní než jakýkoli jiný charakter.

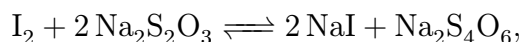
	×	2	3
V[ml]	14.8	13.7	13.6

Tabulka 2: Spotřeby pro vodu ve směsi  $\text{CHCl}_3$ /voda

## 7 Stanovení rozdělovacího koeficientu jódu

**Teorie** Rozdělovací koeficient je definovaný jako poměr koncentrací rozpuštěné látky ve dvou nemísitelných rozpouštědlech. Zřejmým způsobem vyjadřuje relativní rozpustnost látky v daných rozpouštědlech. V úloze budeme stanovovat koeficient jódu mezi dvěma organickými rozpouštědly – chloroformem a toluenem – a vodou.

Koncentrace jódu budeme určovat jodometrií, která využívá reakce



kde dosáhnutí rovnováhy se indikuje škrobem, který tvoří s jódem intenzivní modré zbarvení.

**Experiment** Obě stanovení jsme prováděli téměř identicky, proto popíšeme pouze případ pro chloroform a na případné odlišnosti u toluenu upozorníme.

Do 100ml Erlenmeyerovy baňky jsme nasypali asi 0.5 g jódu a rozpustili asi v 50 ml chloroformu. Roztok jsme přes vatou přefiltrovali do 250ml dělicí nálevky a přidali 170 ml vody. Směs jsme důkladně protřepali a nechali stát, aby se fáze oddělily. Spodní chloroformovou vrstvu jsme potom odpustili do 100ml Erlenmeyerovy baňky.<sup>13</sup>

Do titrační baňky jsme odpipetovali ( $50.00 \pm 0.05$ ) ml vodné fáze, přidali 10 ml  $\text{HCl}$  1:1 a 0.5 g  $\text{KI}$ . Titrovali jsme 0.002M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  do vymizení žlutého zbarvení a po přidavku 1 ml škrobového mazu do odbarvení. Spotřeby jsou v Tabulce 2.

Do titrační baňky s 50 ml vody jsme pomocí injekční stříkačky odměřili ( $1.00 \pm 0.02$ ) ml chloroformové fáze, přidali 10 ml  $\text{HCl}$  1:1 a 0.5 g  $\text{KI}$ . Titrovali jsme stejným způsobem jako v případě vodné fáze. Spotřeby jsou v Tabulce 3.

Spotřeby pro směs toluen/voda jsou v Tabulkách 4 a 5.

<sup>13</sup>Toluen je naopak lehčí než voda, proto jsme ve druhém případě odpouštěli vodnou vrstvu do 250 ml Erlenmeyerovy baňky.

	1	2
V[ml]	30.2	29.7

Tabulka 3: Spotřeby pro chloroform ve směsi  $\text{CHCl}_3$ /voda

	1	2	3
V[ml]	2.8	3.3	3.0

Tabulka 4: Spotřeby pro vodu ve směsi toluen/voda

**Výsledky** Platí

$$2n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}, \quad c_{\text{I}_2} = \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2V_{\text{I}_2}}.$$

Pro směs chloroformu a vody máme

$$c(\text{I}_2, \text{CHCl}_3) = \frac{0.002 \cdot (29.95 \pm 0.34)}{2 \cdot (1.00 \pm 0.02)} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (30 \pm 1) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O}) = \frac{0.002 \cdot (13.65 \pm 0.12)}{2 \cdot (50.00 \pm 0.05)} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (273 \pm 3) \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Rozdělovací koeficient jodu mezi chloroform a vodu je tedy

$$K(\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}) = \frac{30000 \pm 1000}{273 \pm 3} = 110 \pm 5.$$

Pro směs toluenu a vody máme

$$c(\text{I}_2, \text{toluen}) = \frac{0.002 \cdot (18.25 \pm 0.12)}{2 \cdot (1.00 \pm 0.02)} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (18.3 \pm 0.5) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O}) = \frac{0.002 \cdot (3.03 \pm 0.20)}{2 \cdot (50.00 \pm 0.05)} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (61 \pm 4) \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

a rozdělovací koeficient mezi toluen a vodu je tedy

$$K(\text{toluen}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{18300 \pm 500}{61 \pm 4} = 300 \pm 30.$$

	1	×	3
V[ml]	18.2	19.5	18.3

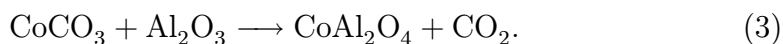
Tabulka 5: Spotřeby pro toluen ve směsi toluen/voda

**Závěr** Rozdělovací koeficient jódu mezi chloroform a vodu je  $110 \pm 5$ . Rozdělovací koeficient jódu mezi toluen a vodu je  $300 \pm 30$ .

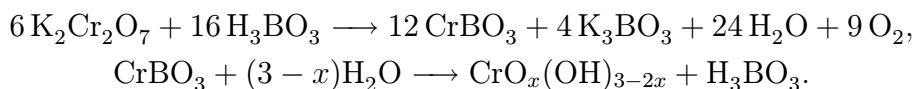
## 8 Příprava barevných pigmentů

**Teorie** V úloze budeme připravovat dvě sloučeniny reakcemi v pevné fázi. Protože reaktanty nejsou promíseny na molekulární úrovni, reakce probíhá pouze na povrchu a pro rychlost reakce je tedy nutné, aby látka měla co největší povrch. Toho docílíme jejím důkladným rozetřením na jemný prášek.

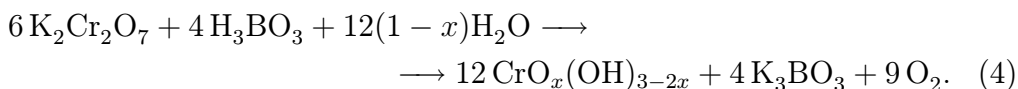
První z připravovaných látek bude kobaltová modř  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , která spadá mezi *spinely*, což jsou látky s obecným vzorcem  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{X}_4^{-\text{II}}$ . Anionty jsou v tomto krystalu rozmístěny v nejtěsnějším kubickém uspořádání, kationty  $\text{A}^{2+}$  vyplňují tetraedrické dutiny, kationty  $\text{B}^{3+}$  oktaedrické dutiny. Modř připravíme reakcí



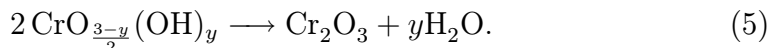
Druhou připravenou látkou bude smaragdová zeleň  $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ , kterou připravíme sadou reakcí



Souhrnná reakce je tedy



Vzorec produktu potom získáme z úbytku hmotnosti po vyžhání veškeré vody ze vzorku, při kterém probíhá reakce



**Experiment** Navážili jsme 1.08 g  $\text{CoCO}_3$  a 0.92 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a rozetřeli v třecí misce na jemný prášek.<sup>14</sup> Po přesypání do porcelánového kelímku jsme směs žihali v peci 1 hodinu při teplotě 1000 °C. Po vychladnutí na laboratorní teplotu jsme navážili 1.58 g vzniklé modři.

V třecí misce jsme rozetřeli 1.00 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a 3.00 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , směs přesypali do porcelánového kelímku a žihali nad kahanem. Po ustálení vývoje plynů

<sup>14</sup>spočtené ekvimolární množství, celkem 2.00 g

jsme směs žíhali ještě 15 min na plný výkon kahanu. Směs jsme nechali vychladnout a celý kelímek vložili do kádinky s 300 ml horké vody. Produkt jsme luhovali za varu po dobu 5 min. Poté jsme produkt nechali usadit a matečný loup dekantovali. Usazenou suspenzi jsme odfiltrovali na Büchnerově nálevce. Produkt jsme ještě promyli 100 ml vody, 20 ml ethanolu a prosáli vzduchem. Po vysušení produktu v sušárně po dobu 10 min při teplotě 100 °C jsme navážili 0.59 g zeleně.

Odvážili jsme  $m_1 = 201.4$  mg smaragdové zeleně a žíhali v porcelánovém kelímku nad kahanem po dobu 10 minut. Po vychladnutí v exsikátoru a zvážení (172.0 mg) jsme zezeň žíhali dalších 5 minut. Po opětovném vychladnutí se nová hmotnost ( $m_2 = 172.3$  mg) prakticky nelišila, tedy jsme vyžíhali už veškerou vodu.

**Výsledky** Výpočet poměru hmotností v 2.00 g ekvimolární směsi  $\text{CoCO}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$m_X = 2.00 \text{ g} \cdot \frac{M_X}{M_{\text{CoCO}_3} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3}},$$

$$m_{\text{CoCO}_3} = 1.08 \text{ g}, \quad m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.92 \text{ g}.$$

Z rovnice (3) dostáváme teoretický výtěžek

$$m_{\text{CoAl}_2\text{O}_4} = 2.00 \text{ g} \cdot \frac{M_{\text{CoAl}_2\text{O}_4}}{M_{\text{CoCO}_3} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 1.60 \text{ g}.$$

Procentuální výtěžek reakce je tedy  $1.58/1.60 = 99\%$ .

Molární hmotnost látky  $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  je  $M_0 = (103.0 - 18.0 \cdot x) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Z rovnice (4) tak máme teoretický výtěžek

$$m_{\text{zeleň}} = 2 \cdot 1.00 \text{ g} \cdot \frac{M_0}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = (0.700 - 0.122 \cdot x) \text{ g}. \quad (6)$$

Z rovnice (5) vidíme, že

$$y = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} = \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.43$$

a tedy

$$x = \frac{3 - y}{2} = 0.79.$$

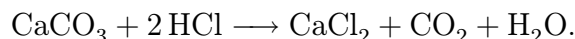
Dosazením do (6) je tedy teoretický výtěžek 0.61 g a procentuální  $0.59/0.61 = 97\%$ .

**Závěr** Připravili jsme 1.58 g kobaltové modři  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , což je 99% teoretického výtěžku a dále 0.59 g smaragdové zeleně o složení  $\text{CrO}_{0.8}(\text{OH})_{1.4}$ , což je 97% teoretického výtěžku.

## 9 Rektifikace a práce s plyny

**Teorie** V první části úlohy budeme pomocí frakční destilace rozdělovat směs ethylesteru kyseliny octové a toluenu. Tato metoda opakovaně využívá jednoduchého faktu, že složka s vyšší teplotou varu má v páře vyšší koncentraci než v kapalině. Několikanásobnou rekondenzací a opětovným vypařením v koloně se tak postupně složky oddělí téměř dokonale. Během úlohy budeme zaznamenávat závislost teploty par vystupujících z kolony na čase a destilát budeme jímat do několika frakcí, u nichž změříme index lomu. Díky těmto údajům potom odhadneme zastoupení složek v původní směsi.

V druhé části úlohy necháme zreagovat vzorek obsahující uhličitan vápenatý s kyselinou chlorovodíkovou podle reakce



Vznikající oxid uhličitý zachytíme a z jeho objemu potom pomocí stavové rovnice

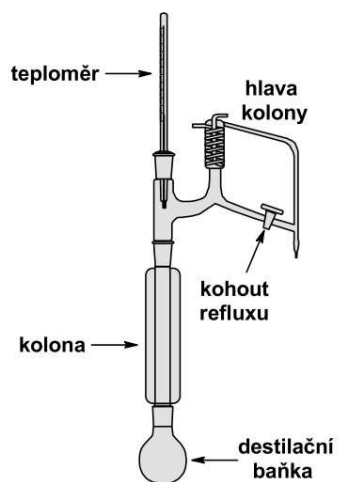
$$pV = nRT \quad (7)$$

a stechiometrie vypočteme obsah uhličitanu ve vzorku.

**Experiment** V první části úlohy jsme do 250ml kulaté baňky nalili 100 ml směsi ethylesteru a toluenu a přidali varný kamínek. Směs jsme začali destilovat v aparatuře z Obrázku 6 se zavřeným kohoutem refluxu. Po prvním skápnutí destilátu v hlavě kolony jsme ještě 5 minut počkali a potom kohout otevřeli tak, že jsme destilát odebírali rychlostí asi 2 kapky za vteřinu. 10ml frakce jsme jímali do 8 očíslovaných zkumavek a každou minutu odečítali teplotu par vystupujících z kolony.

U každé z frakcí jsme stanovili index lomu, výsledky spolu s indexy čistých látek jsou v Tabulce 6 a v Obrázku 7 proložené funkcí  $(a + be^{cx})/(1 + de^{cx})$ , která celkem dobře vystihuje podobné jevy s ideálně ostrým přechodem.

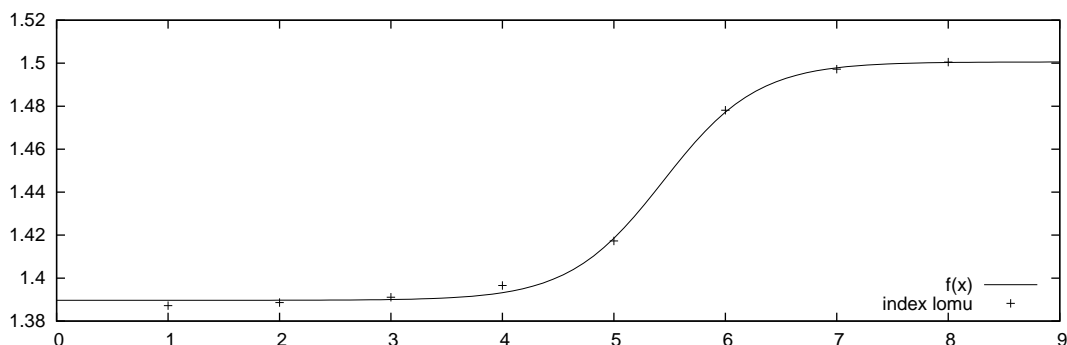
Ve druhé části jsme do Ostwaldovy baňky z aparatury na Obrázku 8 nasypali 991 mg vzorku. Nálevku jsme uzavřeli zátkou s přívodem  $\text{CO}_2$  a plyn jsme nechali aparaturou procházet po dobu 5 minut. Do nálevky jsme nalili 10 ml koncentrované  $\text{HCl}$ , aparaturu uzavřeli zátkou a kyselinu nakapali na vzorek. Po ukončení vývoje plynu jsme ze stupnice odečetli 166 ml vzniklého  $\text{CO}_2$ . Tlak v laboratoři byl 1000 hPa, teplota vzduchu 16.6 °C, teplota vody



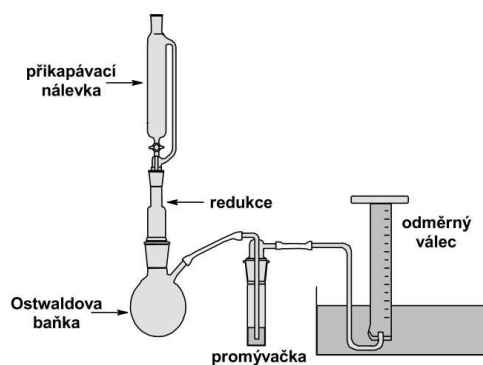
Obrázek 6: Aparatura na frakční destilaci [1]

látka	index lomu
ethylester	1.3767
frakce 1	1.3872
frakce 2	1.3886
frakce 3	1.3911
frakce 4	1.3966
frakce 5	1.4173
frakce 6	1.4781
frakce 7	1.4972
frakce 8	1.5005
toluen	1.5005

Tabulka 6: Indexy lomu jednotlivých frakcí



Obrázek 7: Závislost indexu lomu na pořadí frakce



Obrázek 8: Aparatura k druhé části úlohy [1]

ve vaně 16.0 °C, vodní sloupec ve válci nad úrovní hladiny ve vaně byl asi 10 cm.

**Výsledky** Inflexní bod závislosti indexu lomu na frakci je téměř přesně mezi pátou a šestou frakcí, z čehož můžeme usuzovat, že prvních pět frakcí odcházely převážně ethylester, zbytek už toluen. Z toho dostáváme, že objemový poměr složek v původní směsi je zhruba 1:1 s relativní chybou několika procent.

Nejprve spočítáme parciální tlak  $\text{CO}_2$  ve válci. Ten je zřejmě roven atmosférickému tlaku zmenšenému o parciální tlak vodní páry a tlak vodního sloupce ve válci. Tedy

$$p_{\text{CO}_2} = (1000(1) - 18(1) - 10(1)) \text{ hPa} = 972(3) \text{ hPa}.$$

Z (9) a stechiometrie je potom hmotnost uhličitanu ve vzorku

$$\begin{aligned} m_{\text{CaCO}_3} &= n_{\text{CO}_2} M_{\text{CaCO}_3} = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} M_{\text{CaCO}_3} = \\ &= \frac{0.0972(3) \cdot 166(1)}{8.314 \cdot 289.8} \cdot 100.1 \text{ g} = 670(6) \text{ mg}. \end{aligned}$$

Procentuální obsah uhličitanu ve vzorku je tedy  $670(6)/991(1) = 68(1)\%$ .

**Závěr** Složení směsi rozpouštědel ethyl-acetátu a toluenu je přibližně 1:1. Obsah uhličitanu vápenatého ve vzorku je  $(68 \pm 1)\%$ .

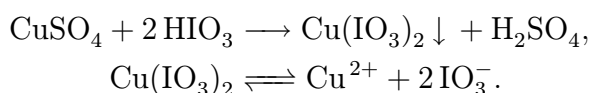
## 10 Spektrofotometrické stanovení součinnosti

**Teorie** Součinnosti rozpustnosti soli  $X_x Y_y$  (v našem případě  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ ) je definovaný jako

$$P = [\text{X}^+]^x [\text{Y}^-]^y \quad (8)$$

a při daných podmínkách nezávisí na koncentraci obou iontů. Dává tedy jednoznačně do vztahu koncentraci kationtu a aniontu nehledě na cestu, jakou se roztok připravil, a proto má smysl znát jeho hodnotu.

Ke stanovení budeme potřebovat koncentrace obou iontů v nějakém roztoku  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ . Ten získáme smícháním roztoků  $\text{CuSO}_4$  a  $\text{HIO}_3$ , čímž proběhnou reakce



Později ukážeme, že pokud smícháme známá množství o známých koncentracích, bude nám stačit určit koncentraci pouze kationtu, abychom mohli určit  $P$ .

Tu budeme měřit spektrofotometricky. Princip metody plyne z Lambertova-Beerova zákona

$$A = \varepsilon_{\lambda} c l, \quad (9)$$

kde  $A = -\log T$  a  $T$  je poměr intenzit světla prošlého kyvetou a dopadajícího na kyvetu. Absorbanci  $A$  umíme měřit spektrofotometrem. Součinnosti extinkčního koeficientu a tloušťky kyvety  $\varepsilon_{\lambda} l$  zjistíme statistikou z proměření standardních roztoků.

K dobrému měření absorbance je potřeba, aby zkoumaná látka silně pohlcovala světlo. Samotný měďnatý kationt tuto vlastnost nemá a proto se komplexuje amoniakem, se kterým vytváří intenzivně modrý  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

vzorek	VZ1	VZ2	VZ3	VZ4
$V_1(\text{CuSO}_4)/\text{ml}$	5.40	5.70	6.00	6.30
$V_2(\text{HIO}_3)/\text{ml}$	6.60	6.30	6.00	5.70

Tabulka 7: Množství síranu a kyseliny ve vzorcích

vzorek	VZ1	VZ2	VZ3	VZ4
A	0.517	0.421	0.683	0.950

Tabulka 8: Absorbance roztoků jodičnanu

**Experiment** Vždy, když jsme potřebovali zachovat přesnou koncentraci roztoku, jsme použili nádoby suché nebo dvakrát vypláchnuté přeléváním roztokem. Experiment sestává ze dvou víceméně nezávislých částí, (a) přípravy a změření roztoků jodičnanu a (b) získání kalibrační křivky pomocí standardních roztoků kationtu. Obě části jsme prováděli paralelně, v protokolu jsou popsány postupně.

a) Nejprve jsme připravili čtyři různé roztoky  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ . Byretou jsme do lahvíček odměřili nejprve 0,150M roztok síranu měďnatého ( $c_1$ ) a následně 0,320M roztok kyseliny jodičné ( $c_2$ ). Patříčná množství jsou v Tabulce 7.

V lahvíčkách jsme urychlili iniciaci krystalizace třením stěn kopistkou a nechali krystalizovat asi 35 minut. Roztoky s vysráženým jodičnanem jsme potom přefiltrovali přes filtrační papír do Erlenmeyerových baněk. Automatickou pipetou jsme odměřili 5.00 ml přefiltrovaných roztoků do nových lahvíček a přidali vždy 1.000 ml 5% vodného roztoku amoniaku. Po promíchání jsme změřili absorbance v Tabulce 8 stejným způsobem jako b).

b) K získání kalibrační křivky spektrometru jsme do 25ml odměrných baněk připravili pět standardních roztoků  $\text{CuSO}_4$  ze stejného roztoku jako v a). Objemy odměřené automatickou pipetou a výsledné koncentrace jsou v Tabulce 9.

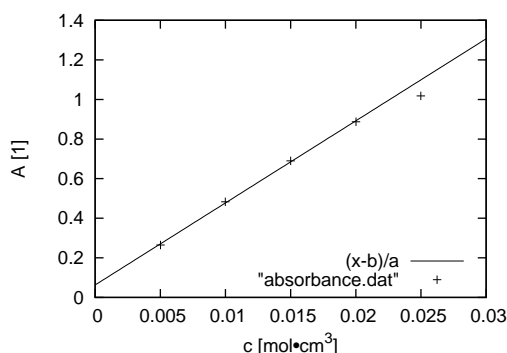
Ze standardních roztoků jsme odpipetovali 5.00 ml do lahvíček a přidali 1.000 ml roztoku amoniaku stejně jako v a).

standard	$V/\text{ml}$	$c/\text{mmol}\cdot\text{cm}^3$
A	0.835	5.01
B	1.665	9.99
C	2.500	15.00
D	3.335	20.01
E	4.165	24.99

Tabulka 9: Koncentrace standardních roztoků

standard	A
A	0.265
B	0.483
C	0.690
D	0.887
E	1.018

Tabulka 10: Absorbance standardních roztoků



Obrázek 9: Kalibrační křivka

Na spektrometru jsme nejprve proměřili baseline proti destilované vodě. Poté jsme zjistili spektrum nejkonzentrovanejšího standardu v rozsahu 450–750 nm. V nalezeném absorpčním maximu 603 nm jsme proměřili všechny standardy v pořadí klesající koncentrace. Spektrum je v Příloze 1, absorbance jednotlivých standardů v Tabulce 10.

**Výpočty** Lambertův-Beerův vztah je pro dobro všech analytických chemiků lineární a proto dostaneme směrnici kalibrační přímky jednoduchou regresí. Do fitování nezahrneme bod pro nejkonzentrovanejší standard, který je už evidentně pod přímkou. Potvrzuje to známý fakt, že pro vysoké koncentrace už absorbance roste pomaleji než lineárně. Výsledkem regrese je potom  $a = 0.0241$ ,  $b = -0.0015$  z rovnice

$$[\text{Cu}^{2+}] = aA + b.^{15}$$

Regresní přímka spolu s naměřenými absorbancemi je zobrazena v Obrázku 9.

<sup>15</sup>Z (9) by mělo být  $b = 0$ , ale takhle docílíme pro náš rozsah koncentrací vyšší přesnosti. Nenulové  $b$  je pravděpodobně způsobeno nenulovou absorbancí amoniaku.

Pro roztoky v lahvičkách po smíchání síranu a kyseliny platí z látkové bilance pro  $\text{IO}_3^-$  a  $\text{Cu}^{2+}$

$$\begin{aligned}[\text{IO}_3^-] + 2[\text{Cu}(\text{IO}_3)_2] &= c(\text{HIO}_3), \\ [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{IO}_3)_2] &= c(\text{CuSO}_4),\end{aligned}$$

z čehož

$$[\text{IO}_3^-] = 2[\text{Cu}^{2+}] + c(\text{HIO}_3) - 2c(\text{CuSO}_4)$$

a dosazením do (8) a několika úpravami dostaneme

$$\begin{aligned}P &= [\text{Cu}^{2+}] \left( 2[\text{Cu}^{2+}] + \frac{c_2V_2 - 2c_1V_1}{12 \text{ ml}} \right)^2, \\ \sqrt{\frac{P}{x}} - 2x &= y,\end{aligned}\tag{10}$$

kde  $x = [\text{Cu}^{2+}]$ ,  $y = \frac{c_2V_2 - 2c_1V_1}{12 \text{ ml}}$ . V úpravě jsme předpokládali, že koncentrace kationtu v lahvičce a následně po filtraci, pipetování, naředění amoniakem<sup>16</sup> a přelití je v kyvetce stejná. To je dobrý předpoklad při pečlivé práci.

Fitováním vztahu (10) na hodnoty  $x$ ,  $y$  spočítané ze změřených dat potom dostaneme  $P = (2.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ . Při fitování jsme vypustili jeden odlehlý bod pocházející od prvního vzorku.

Dále dopočítáme molární rozpustnost. Máme

$$\begin{aligned}P &= [\text{Cu}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3, \\ S &= \sqrt[3]{\frac{P}{4}} = (19 \pm 2) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^3.\end{aligned}$$

**Závěr** Součin rozpustnosti jodičnanu měďnatého v běžných jednotkách je  $(2.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ . Molární rozpustnost je  $(19 \pm 2) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^3$ .

Vzhledem k přesnosti všech jednotlivých činností se může zdát výsledná chyba poněkud velká. K zjištění příčiny by bylo zapotřebí více dat, aby se vyloučila hrubá chyba, nicméně lze předpokládat, že vzhledem k množství různého přelévání a ředění se malé chyby prostě nasčítají.

## Reference

- [1] Kotek J.: *Laboratorní technika*. Karolinum, Praha 2007

<sup>16</sup>Všechny roztoky se ředí stejným způsobem, proto můžeme samotné navýšení objemu ve výpočtech ignorovat.