

29. 5 – 1. 6. 2015. године

Београд



NIS
GAZPROM NEFT

II Српска хемијска олимпијада

Non est ad astra mollis e terris via.

Сенека



Code:

3

Практични задатак 1

а	б	в	г	д	ђ	е	Принос, чистоћа	хроматографија	з	13 %
7	3	2	2	3	6	4,5	25	20	2,5	75

Синтеза оксима без употребе органских растварача

Оксими су производи кондензације хидрксиламина и карбонилних једињења. Неки представници ове класе једињења имају велики индустријски значај. На пример, капролактам (прекурсор полимера најлона-6) се индустријски добија из оксима циклохексанона, а оксим перила-алдехида се користи као вештачки заслађивач. Поред индустријске примене, неки оксими се користе као антидоти при тровању нервним гасовима (нпр. 2-ПАМ, Хло-7 и ХИ-6), затим као важни интермедијери у органској синтези, или као специфични реагенси у аналитичкој хемији (нпр. за одређивање никла, користи се диметилглиоксим). Оксими се лако, брзо и еколошки прихватљиво могу синтетисати применом недавно разрађене методе која искључује употребу органских растварача (Monatshefte für Chemie, 137 (2006) 301). Ваш задатак је да коришћењем ове методе синтетисате оксим циклохексанона. Пре него кренете са извођењем синтезе, мало циклохексанона (око једне капи) одвојте у епрувету и растворите у око 1 cm³ ацетона. Овај раствор ће вам касније бити потребан за ТСХ-анализу (танкослојна хроматографија).

На крају експеримента, предајете гуч са супстанцом и две ТСХ-плочице.

Синтеза оксима циклохексанона

Смеша циклохексанона и хидроксиамонијум-хлорида ($[\text{NH}_3\text{OH}]^+\text{Cl}^-$; 1,2 молска еквивалента) се добро промеша (хомогенизује) у тарионику, а затим у њу дода натријум-карбонат (1,2 молска еквивалента); сви реагенси су претходно одмерени. Након додавања базе, реакциона смеша се остави да стоји 30 минута, у току којих се повремено саструже са зида тарионика шпатулом и поново хомогенизује пистилом.

Након истека овог времена, сипа се у реакциону смешу око 10 cm³ дестиловане воде, смеша се добро измеша, раствор се одекантује на гуч који је постављен на гуч-боцу и прикључен на водену пумпу. Поступак се понови још једном са истом количином воде. Након тога, талог се са што мање воде пребаци на гуч и суши 15 минута под вакуумом.



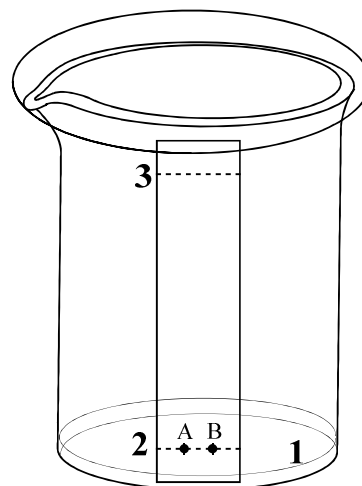
Тарионик са пистилом (Аван са тучком)



Гуч-боца

Праћење тока реакције танкослојном хроматографијом (ТСХ-анализа) на силика-гелу

Ток реакције се може пратити танкослојном хроматографијом на следећи начин. Најпре припремите кадицу за хроматографију: у чашицу налијте мало развијача (смеша хексана и етил-ацетата запреминског односа 3:1 је претходно припремљена), онолико колико је потребно да његов ниво буде на око 0,5 cm од дна (положај 1 на слици) и поклопите сахатним стаклом да би се унутрашњост чаше заситила парама развијача. Мало (на врх шпатуле) сировог производа, просушеног на вакууму, растворите у око 1 cm³ ацетона (узоркујте са неколико различитих места), у који је претходно додато мало натријум-хлорида. На плочици за хроматографију графитном оловком повуците црту паралелну са краћом ивицом плочице, удаљену од ње отприлике 1 cm (водите рачуна да не оштетите слој силика-гела). На овој црти обележите две тачке, које су међусобно удаљене једнако као од одговарајућих ивица плочице (положаји 2A и 2B на слици). Паралелно са другом краћом ивицом (на око 1 cm од ње) повуците још једну црту (положај 3).



На једну од тачака (положај 2A) нанесите градуисаном капиларом 3 μ L (до трећег подеока) раствора циклохексанона, а на другу (положај 2B) исту запремину раствора сировог производа (капилара се након наношења супстанце испира тако што се урања у чашицу или епувету са мало чистог ацетона, а затим прислања на чисти папирни убрис да би се испразнила). Уколико је потребно да плочицу «боцнете» неколико пута како би додали потребну запремину раствора, између свака два наношења сачекајте да растварач испари са плочице. Водите рачуна о томе да при наношењу не дође до мешања два узорка (зона у којој се наноси узорак треба да је што мањег полупречника). Након наношења узорака и испаравања ацетона, плочицу ставите у претходно припремљену кадицу за хроматографију; ниво развијача у кадици (положај 1 на слици) мора бити испод нивоа узорка на плочици (положај 2 на слици). У току хроматографије чаша мора бити поклопљена сахатним стаклом. Када се развијач попне до нивоа 3 (слика), извадите плочицу из чаше. Поновите поступак са још једном плочицом.

Једну плочицу изазовите прскањем раствором калијум-перманганата (мрље се појављују непосредно након третирања изазивачем), а другу раствором фосфомолибденске киселине (да би се појавиле мрље, плочицу је неопходно загрејати изнад решета након третирања изазивачем; у току загревања се плочица помоћу пинцета држи на 5-10 mm изнад плотне). Прскање раствором изазивача се обавезно врши у дигестору. Притом, плочица се поставља у вертикални положај (наслања се на одговарајућу подлогу). Након прскања плочицу треба оставити на кратко у дигестору (око 1 минута).

У току експеримента, водите рачуна да не оштетите или запрљате површину силика-гела.

Питања

а) Напишите реакцију синтезе оксима циклохексанона овим поступком. Напишите одговарајући механизам.

б) Зашто је неопходно након реакције реакциону смешу испрати дестилованом водом?

в) Испирање смеше већом количином дестиловане воде (на пример са 200 cm³) значајно смањује принос производа. Како то објашњавају?

г) Да ли је сав циклохексанон преведен у оксим? На основу чега сте то утврдили?

д) Зашто се у ацетонски раствор сировог производа пре ТСХ-анализе додаје натријум-хлорид?

ђ) Израчунајте R_f вредности за оксим и циклохексанон. Које међумолекулске интеракције су одговорне за разлике у R_f вредностима циклохексанона и оксима (на површини силикагела се налазе Si-OH-групе)? Образложите укратко свој одговор.



Практични задатак 2.

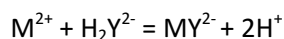
а	б	в	г	д	ђ	е	ж	Укупно 13,5 %
25	5	2	25	3	5	5	5	77

Одређивање јона калцијума и магнезијума у води

У скоро свим пијаћим и минералним водама налазе се јони калцијума и магнезијума. Порекло ових јона је из седиментних и еруптивних стена.

Садржај ових јона се одређује комплексометријски.

Реагенс који се користи у комплексометрији, EDTA (динатријумова со етилендиаминтетрасирћетне киселине), брзо гради стабилне комплексе са двоструко наелектрисаним јонима метала:



M^{2+} је метални јон, Y^{4-} је анјон који настаје из EDTA.

Ова реакција се може користити за прецизно и брзо одређивање металних јона. Када су метални јони у вишку они граде обојени комплекс са додатим индикатором на одређеној рН вредности. У току титрације, метални јони граде стабилнији комплекс са EDTA због чега индикатор постаје слободан и мења боју. На крају титрације су сви метални јони комплексирани са EDTA. Дакле, титрација са EDTA се врши до постојане боје, тј. дотле док даље додавање титранта (раствора којим се титрује) не изазива промене у нијанси. Зарад тачног одређивања завршне тачке титрације, добро је упоређивати боју пробе коју титрујемо са бојом пробе која је претходно до краја иститрована.

Одређивање садржаја калцијума и магнезијума

Као индикатор за комплексометријско одређивање калцијума и магнезијума у смеси користи се ериохром-црно Т. Титрација се врши на рН 10.

Одмерите пипетом 100 cm³ узорка воде. Додати 10 cm³ амонијачног пуфера рН 10 и 0,2 g индикатора ериохром-црно Т. Раствор црвене боје титрујте уз стално мешање раствором EDTA до промене боје индикатора у јасно плаву.

А) Забележите утрошену запремину ЕДТА у одговарајућем броју титрација, и определите се за вредност на основу које ћете радити даља израчунавања.

V= _____ cm³

Б) Колико треба узети грама амонијум-хлорида и cm^3 25 % амонијака, густине $0,900 \text{ g/cm}^3$, за припрему 1 dm^3 амонијачног пуфера pH 10 у којем је концентрација амонијум-јона $1,26 \text{ mol/dm}^3$

Одређивање садржаја калцијума

Као индикатор за комплексометријско одређивање калцијума користи се мурексид. Титрација се врши на pH 12. Тиме се постиже да се титрује само калцијум.

В) Напишите реакцију којом се „маскира“ магнезијум под тим условима.

Одмерите пипетом 100 cm^3 узорка воде. Додајте 10 cm^3 раствора натријум-хидроксида концентрације 2 mol/dm^3 и $0,2 \text{ g}$ индикатора мурексида. Раствор ружичасте боје титрујте раствором EDTA уз стално мешање до промене боје у љубичасту. Ова титрација се мора извести брзо јер се у противном може везати калцијум у нерастворно једињење. Препоручује се да се прва проба изведе тако да се добије приближан резултат, а да се касније пробе ураде водећи рачуна о брзини титрације уз додатак натријум-хидроксида тек пред крај титрације.

Г) Забележите утрошену запремину EDTA у одговарајућем броју титрација, и определите се за вредност на основу које ћете радити даља израчунавања.

$V = \underline{\hspace{2cm}} \text{ cm}^3$

Д) Напишите једначине нежељених процеса при спорој титрацији калцијума

Ђ) Израчунајте концентрацију калцијума у води

Е) Израчунајте концентрацију магнезијума у води.

Општа тврдоћа воде је условљена присуством соли калцијума и магнезијума у води. Обично се изражава у немачким степенима тврдоће – °dH. Један степен немачке тврдоће одговара количини од 10 mg CaO у 1 dm³ воде.

Ж) Израчунајте општу тврдоћу узорка воде који сте анализирали.

Практични задатак 3.

Укупно 13,5 % поена, сваки јон по 0,75

Доказивање јона

У овој вежби ћете доказати природу девет соли користећи ограничен избор реагенаса. У обзир долазе катјони: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Na^+ и K^+ , а од анјона: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и CH_3COOH . На располагању су вам све хемикалије који се налазе на радном месту.

Решење

1 =

2 =

3 =

4 =

5 =

6 =

7 =

8 =

9 =