

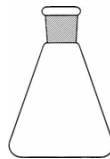
PRZYGOTOWYWANIE ROZTWORÓW O RÓŻNYM STĘŻENIU

Zakres materiału:

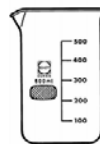
- znajomość szkła laboratoryjnego (nazewnictwo, przeznaczenie)
- stężenie molowe, procentowe, obliczenia
- przygotowywanie roztworów, rozcieńczanie roztworów

1. Sprzęt szklany wykorzystywany do przygotowywania roztworów

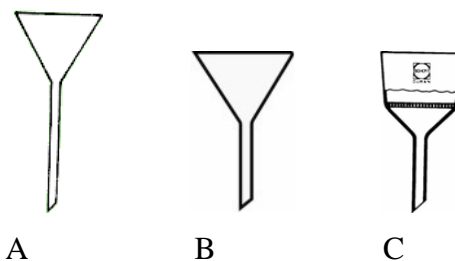
Kolba Erlenmeyera (stożkowa): służy do ogrzewania cieczy, miareczkowania, suszenia roztworów niewodnych



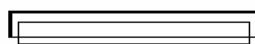
Zlewka: służy do ogrzewania, odparowywania cieczy, prowadzenia reakcji, wykorzystujemy zlewkę także jako łaźnię grzewczą (łaźnia wodna, olejowa). Doprowadzając ciecz w zlewce do wrzenia musimy mieć na uwadze, aby ciecz nie wypryskiwała z niej, gdyż zalanie zlewki po zewnętrznej – ogrzewanej stronie spowoduje jej pęknięcie i wydostanie się całości cieczy na urządzenie grzewcze. Kładąc zlewkę na ciepłą kuchenkę lub płytkę do ogrzewania należy osuszyć szmatką lub bibułą jej zewnętrzną część (odparowująca szybko ciecz schładza ścianki naczyń szklanych powodując pęknięcie naczynia).



Lejki: Lejek służy do sączenia i wlewania cieczy do naczyń o wąskich szyjkach (kolby miarowe, butelki, biurety). Stosuje się lejki analityczne (**A**), lejki zwykłe (**B**), lejki z dnem porowatym, które stanowi porowata masa szklana o dokładnie dobranej wielkości porów (**C**);



Szalka Petry'ego: Docelowo jest to szkło dla zastosowań hodowlanych wykorzystywane przez biologów, biochemików i biotechnologów dla rozmnażania kultur bakteryjnych. Chemicy zrobili jednak z tego szkła pożytek i znalazło ono zastosowanie jako podstawka do odważania substancji, krystalizacji z niewielkich ilości roztworów, czy przykrycie dla zlewek.



Kolby miarowe: służą do odmierzania ściśle określonych ilości cieczy. Możemy wyróżnić kolby miarowe na 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml. Skalę kolby miarowej określa trwale zarysowanie kalibracyjne kolby umiejscowione na jej długiej szyjce. W pracy z kolbą miarową należy pamiętać, że nie można suszyć kolb miarowych w suszarkach, gdyż równoznaczne byłoby to z ich rozkalibrowaniem. Kolby te należy po umyciu pozostawić do samodzielnego wyschnięcia. Trzeba także zaznaczyć, że kolby miarowe są bardziej narażone na zniszczenie z powodu zarysowania kalibracyjnego, wzdłuż którego (z reguły) pękają w pierwszej kolejności.



Cylindry miarowe: są wykorzystywane do odmierzania określonych ilości cieczy w szerokim zakresie objętości, określoną skalą wyznaczoną na zewnętrznej ścianie cylindra. Objętość ta jest jednak odmierzana z mniejszą dokładnością niż w kolbach miarowych. Przy korzystaniu z cylindrów miarowych obowiązują takie same zasady, jak przy posługiwaniu się kolbami miarowymi.



Pipety: służą do szybkiego odmierzania niewielkich ilości cieczy. Wyróżniamy przy tym pipety wielomiarowe (z podziałką na ścianie, **A**) oraz jednomiarowe (z zarysowaniem kalibracyjnym wyznaczającym przypisaną pipecie objętość, **B**). Pipety wielomiarowe posiadają skalę zaczynającą się u wylotu pipety a kończącą się (posiadającą maksymalną wartość) na górnej jej części.



A



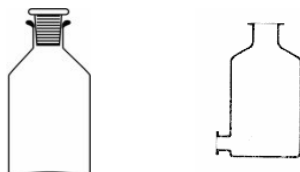
B

2. Inne wybrane sprzęty szklane stosowane w laboratorium

Probówka: szklane naczynie, w którym przeprowadzamy reakcje, ogrzewamy niewielkie ilości cieczy lub ciał stałych.



Butelki: służą głównie do przechowywania cieczy.



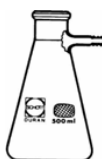
Kolba okrągłodenna: przeznaczona jest do ogrzewania cieczy lub mieszaniny reakcyjnej.



Kolba płaskodenna: służy do ogrzewania i przechowywania cieczy.



Kolba próżniowa (ssawkowa): w naczyniu tym utrzymujemy warunki mocno obniżonego ciśnienia, celem sączenia osadów bądź też używamy kolby ssawkowej jako bufora pośredniczącego w obniżeniu ciśnienia w innej aparaturze



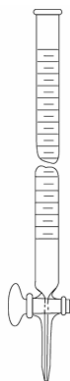
Rozdzielacz: służą do rozdzielania dwóch niemieszających się cieczy np.: przy prowadzeniu ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz.



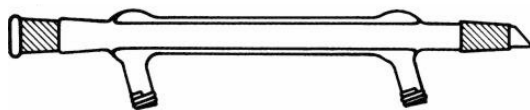
Wkraplacz: w odróżnieniu od rozdzielacza, przystosowany jest do połączenia z kolbą dwu- lub trój szyjną, albo naczyniem reakcyjnym, za pomocą połączenia doszlifowanego oraz posiada czasem rurkę boczną do wyrównywania ciśnienia, jeżeli zachodzi konieczność prowadzenia reakcji odizolowanej od zewnętrznej atmosfery.



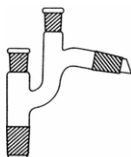
Biureta: służy do miareczkowania określonymi objętościami cieczy. Skala zaczyna się u góry biurety, a kończy u wylotu.



Chłodnica: Elementami wyposażenia aparatury szklanej mającymi za zadanie odprowadzanie nadmiaru ciepła są chłodnice o różnej konstrukcji i przeznaczeniu.



Nasadka destylacyjna: Szklane elementy służące do połączenia naczynia destylacyjnego, jakim jest kolba destylacyjna okrągłodenna, z chłodnicą. Mają one różne kształty w zależności od zastosowań.



3. Naczynia porcelanowe i sprzęt metalowy

Parownice: Umieszczane na siatce azbestowej, służą do odparowywania roztworów.

Tygle: Ogrzewane w płomieniu palnika lub piecach, służą do wyprażenia związku chemicznego.

Lejki Büchnera: Charakteryzują się obecnością dziurkowatego dna, przykrywanego bibułą w trakcie sączenia.

Sprzęt metalowy: szczypce (przenoszenie rozgrzanych przedmiotów), trójnogi (ustawianie przedmiotu, który jest ogrzewany), siatki azbestowe (stawiane na trójnóg, przeznaczone jako ochrona dla naczyń wrażliwych na bezpośredni kontakt ze źródłem ciepła, np. parownic), trójkąt (osadzanie tygla).

4. Sposoby wyrażania zawartości składników w roztworach

Ilość substancji rozpuszczonej wyraża się w jednostkach fizycznych masy (gramy, miligramy itd.) lub jednostkach chemicznych (mole, milimole itd.). Jeżeli zawartość składnika w roztworze określa się poprzez jego ilość w stosunku do objętości całego układu, to mowa wtedy o stężeniu. W przypadku, gdy substancja rozpuszczona określana jest poprzez masę, mówimy wtedy o stężeniu masowym składnika. Z kolei przy określeniu substancji rozpuszczonej przez liczbę substancji rozpuszczonej, mówi się o stężeniu molowym. Mol definiuje się jako ilość materii, która zawiera liczbę cząstek równą liczbie atomów zawartych w 0,012 kg izotopu ¹²C.

Stężenie masowe: stosunek masy określonego składnika do objętości układu zawierającego tę masę.

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad [\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

gdzie m_B - masa składnika B, V - objętość układu.

Stężenie molowe: stosunek liczby moli składnika do objętości układu zawierającego ten składnik.

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}], [\text{M}]$$

gdzie n_B - liczba moli składnika B, V - objętość roztworu.

Liczność składnika: stosunek masy określonego składnika do jego masy molowej.

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad [\text{mol}]$$

gdzie m_B - masa składnika B, M_B - masa molowa składnika B.

Ułamek masowy: stosunek masy określonego składnika do masy całego układu (ułamek masowy wyrażony w % nazywany jest stężeniem procentowym).

$$x_B^m = \frac{m_B}{m_c}$$

gdzie m_B - masa składnika B, m_c - masa całego układu.

Ułamek objętościowy: stosunek objętości określonego składnika do objętości całego układu.

$$x_B^V = \frac{V_B}{V_c}$$

gdzie V_B - objętość składnika B, V_c - objętość całego układu.

Ułamek molowy: stosunek ilości moli określonego składnika do sumy ilości moli wszystkich składników układu.

$$x_B^n = \frac{n_B}{\sum_i n_i}$$

gdzie n_B - ilość moli składnika B, $\sum_i n_i$ - suma liczby moli wszystkich składników układu.

Molarność: stosunek ilości moli określonego składnika do masy rozpuszczalnika.

$$m_B = \frac{n_B}{m_r} \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

gdzie n_B - ilość moli składnika B, m_r - masa rozpuszczalnika.

Molalność: stosunek ilości moli określonego składnika do masy całego układu.

$$l_B = \frac{n_B}{m_c} \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

gdzie n_B - ilość moli składnika B, m_c - masa całego układu.

Odczynniki:

Dichromian potasu

Kwas solny (gęstość 1,19 g/cm³; stężenie 38%)

Wodorotlenek sodu

Woda destylowana

Aparatura:

Kolby miarowe (250 mL) – 2 sztuki

Kolby miarowe (100 mL) – 2 sztuki

Kolba miarowa (50 mL)

Pipeta wielomiarowa (5 mL)

Pipeta wielomiarowa (10 mL)

Zlewka (250 mL)

Naczynko wagowe

Wykonanie ćwiczenia:

Uwaga! Przed przystąpieniem do sporządzania roztworów należy wykonać stosowne obliczenia (punkty 1-3) i przedstawić je prowadzącemu!!!

1. W kolbie miarowej przygotować 250 mL roztworu wodnego dichromianu potasu o stężeniu procentowym podanym przez prowadzącego (gęstość $1,0 \text{ g/cm}^3$).
2. Mając do dyspozycji stężony kwas solny, przygotować w kolbie miarowej 100 mL roztworu o stężeniu molowym podanym przez prowadzącego.

Uwaga! Należy zachować szczególną ostrożność przy korzystaniu z roztworów stężonych.

3. W kolbie miarowej przygotować 250 mL roztworu wodnego wodorotlenku sodu o stężeniu molowym podanym przez prowadzącego. Następnie wykorzystać tak przygotowany roztwór do przygotowania 100 mL roztworu o stężeniu 0,1 M, oraz 50 mL roztworu o stężeniu 0,04 M.
4. W protokole z wykonanego ćwiczenia należy umieścić obliczenia do wszystkich przygotowywanych roztworów.

KRYSTALIZACJA JAKO METODA OCZYSZCZANIA I ROZDZIELANIA SUBSTANCJI STAŁYCH

Zakres materiału:

- metody rozdzielania substancji,
- zasady krystalizacji,
- etapy krystalizacji,
- kryteria doboru rozpuszczalnika do krystalizacji,
- krystalizacja z węglem aktywnym,
- zestaw aparatury do krystalizacji,
- grawitacyjne i próżniowe sączenie osadów.

Krystalizacja to jedna z podstawowych i powszechnie stosowanych technik laboratoryjnych, wykorzystywana do oczyszczania (krystalizacja prosta) i rozdzielania (krystalizacja frakcjonowana) substancji stałych wydzielających się z roztworów w postaci krystalicznej. Oczyszczanie na drodze krystalizacji opiera się na różnicy rozpuszczalności substancji rozpuszczanej i zanieczyszczeń w stosowanym rozpuszczalniku, jak również na zależności rozpuszczalności oczyszczanej substancji od temperatury. Z reguły polega na rozpuszczeniu substancji w podwyższonej temperaturze i następnie ochłodzeniu roztworu.

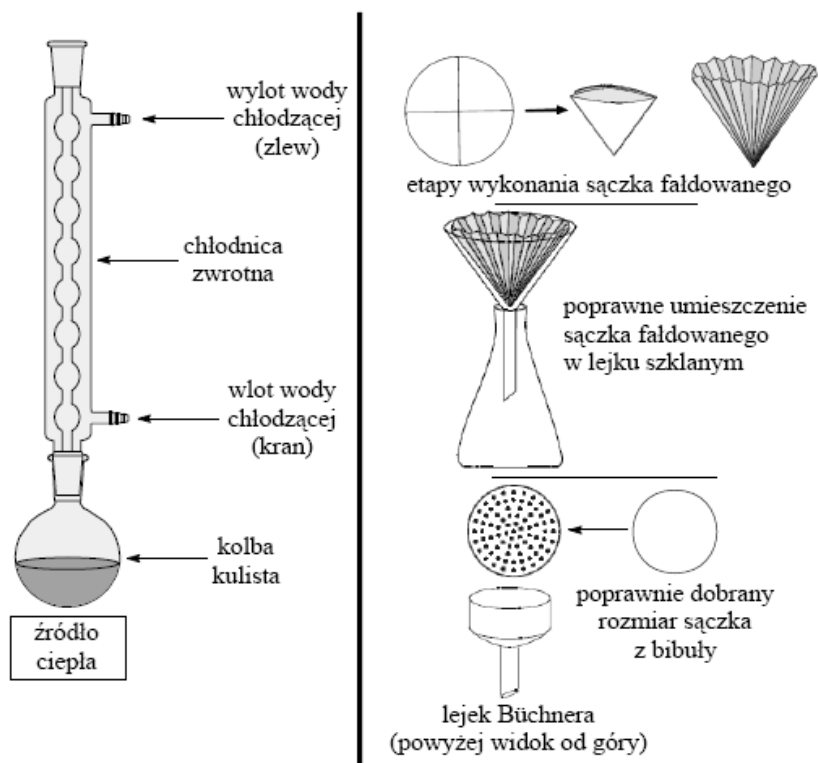
W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika wyróżnia się krystalizację z wody i krystalizację z rozpuszczalników organicznych. Celem uzyskania wysokiej wydajności krystalizacji, substancja powinna charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością na gorąco w zastosowanym rozpuszczalniku i słabą na zimno. Z kolei obecne zanieczyszczenia powinny dobrze rozpuszczać się na zimno bądź słabo na gorąco. Ponadto temperatura wrzenia rozpuszczalnika powinna być niższa od temperatury topnienia oczyszczanej substancji. Co więcej duże znaczenie ma również ilość zastosowanego rozpuszczalnika, gdyż zbyt duża jego objętość może znacząco wpłynąć na obniżenie wydajności krystalizacji.

W przypadku obecności zanieczyszczeń barwnych powszechnie wykorzystuje się adsorpcję na węglu aktywnym (dotyczy krystalizacji z wody lub alkoholi), który dodaje się ostrożnie do przestudzonego roztworu oczyszczanej substancji celem uniknięcia pienienia. Zastosowany adsorbent usuwa się na gorąco.

Przy krystalizacji wykorzystuje się kolbę okrągłodenną zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną. Jako źródło ciepła stosuje się płaszcz grzejny lub łaźnię wodną. Chłodnica zwrotna zapobiega wydostawaniu się z kolby par rozpuszczalnika lub lotnych substancji z parą wodną.

Stopień czystości substancji można określić na podstawie wartości temperatury topnienia. Czyste substancje z reguły topnieją w małym przedziale temperatur,

zanieczyszczony-odwrotnie. Ponadto wzrost zanieczyszczenia z reguły prowadzi do obniżenia temperatury topnienia, tzw. depresji temperatury topnienia.



Rysunek 1. Schemat aparatury i podstawowego sprzętu wykorzystywanych w technice krystalizacji

Odczynniki:

Kwas benzoesowy techniczny C_6H_5COOH ,
Woda destylowana,
Porcelanka.

Aparatura:

Kolba okrągłodenna (250 mL),
Chłodnica zwrotna,
Statyw,
Węże gumowe doprowadzające wodę do chłodnicy,
Regulator mocy,
Łapy przytrzymujące - 2 sztuki,
Kolba stożkowa,
Lejek szklany,
Bagietka,
Cylinder miarowy (100 mL),
Płaszcz grzejny,
Krystalizator,
Lejek Büchnera,

Kolba ssawkowa,
Bibuła do sączków,
Szalka Petriego,
Kapilara szklana,
Aparat do pomiaru temperatury topnienia.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Odważyć 5 g kwasu benzooesowego.
2. Obliczyć optymalną ilość rozpuszczalnika (wody destylowanej) niezbędnej do przekryształowania odważonej substancji. W tym celu wykorzystać dane dotyczące rozpuszczalności kwasu benzooesowego (tabela 1). Następnie odmierzyć ustaloną ilość wody cylindrem miarowym.

Rozpuszczalność (R) [g/100 g H ₂ O]	
20°C	95°C
0,28	6,9

Uwaga! Kwas benzooesowy łatwo sublimuje (temperatura sublimacji 100°C).

3. Zmontować zestaw zgodnie z rysunkiem 1:
 - a) Zgromadzić wszystkie elementy układu destylacyjnego i skontrolować ich stan (uszkodzenia, czystość).
 - b) Na statywie postawić sprawną czaszę grzejącą.
Nie podłączać czaszy bezpośrednio do gniazdka wtykowego!
 - c) Do kolby okrągłodennej wrzucić kilka kawałków porcelanki (zapobiegającej przegrzaniu).
 - d) Wstawić kolbę do czaszy grzejącej (nie nagrzanej i nie podłączonej) i unieruchomić łapą połączoną ze statywem za pomocą łącznika.
 - e) Do kolby okrągłodennej wsypać odważony kwas techniczny i dwukrotną ilość wody w stosunku do obliczonej.
 - f) Nałożyć węże na króćce chłodnicy.
 - g) Ostrożnie połączyć chłodnicę z kolbą, jednocześnie unieruchamiając ją za pomocą uprzednio przymocowanej łapy na statywie znajdującej się mniej więcej w połowie długości chłodnicy. W łapie pozostawić niewielki luz, aby nie doszło do pęknięcia szkła.
 - h) Podłączyć węże.
 - i) Przed przystąpieniem do dalszej części zgłosić prowadzącemu gotowość układu do pracy.

4. Odkręcić kurek z wodą i wyregulować szybkość przepływu przez chłodnicę. Rozpocząć ogrzewanie. Jeżeli po doprowadzeniu do wrzenia zawartość kolby nie rozpuści się całkowicie, ostrożnie wprowadzać porcjami przez chłodnicę pozostałą wodę destylowaną aż do całkowitego rozpuszczenia kwasu benzoowego.
5. Gorący roztwór przesączyć przez uprzednio przygotowany sączonek fałdowany do kolby stożkowej w celu usunięcia trudno rozpuszczalnych zanieczyszczeń i porcelanki.
6. Przesącz w kolbie pozostawić do schłodzenia najpierw w temperaturze pokojowej, a następnie przenieść do krystalizatora z lodem. Dla zainicjowania krystalizacji można potrzebować bagietką wewnętrzną ściankę naczynia.
7. Wykrystalizowany osad odsączyć na lejku Büchnera, a następnie przemyć kryształami zimnymi porcjami rozpuszczalnika (2-3 mL) dla usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Osad pozostawić do wyschnięcia.
8. Suche kryształy przenieść na wytarowaną szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność krystalizacji zgodnie ze wzorem 1.

$$W(\%) = \frac{m_o}{m_t} \cdot 100\% \quad (1),$$

gdzie: W-wydajność, m_o -masa substancji po krystalizacji, m_t - masa substancji przed krystalizacją.

9. Oznaczyć temperaturę topnienia przekrystalizowanego kwasu poprzez wprowadzenie niewielkiej ilości substancji do szklanej kapilary, a następnie umieszczenie jej w aparacie pomiarowym. Porównać otrzymaną wartość z danymi literaturowymi (122,4°C).

W protokole nie należy powielać opisu ćwiczenia!

Protokół powinien zawierać:

- Tytuł ćwiczenia, nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, numer grupy, datę;
- Rzeczywistą naważkę kwasu benzoowego i obliczenia dotyczące ilości rozpuszczalnika;
- Obliczenia dotyczące wydajności krystalizacji;
- Wyznaczoną wartość temperatury topnienia (przedział);
- Krótką charakterystykę kwasu po krystalizacji (postać, barwa itp.).

DESTYLACJA JAKO METODA WYODRĘBNIANIA I OCZYSZCZANIA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Zakres materiału:

- metody rozdzielania substancji,
- destylacja-charakter wykorzystywanych zjawisk, typy destylacji, zastosowanie,
- charakterystyka układu destylacyjnego,
- znajomość pojęć: ciśnienie cząstkowe (parcjalne), prawo Daltona, prawo Raulta, para nasycona, temperatura wrzenia, prężność par, mieszanina azeotropowa.

Destylacja stanowi jedną z najpopularniejszych technik służących do oczyszczania (destylacja prosta) lub rozdzielania (destylacja frakcyjna) cieczy. Polega ona na przeprowadzeniu cieczy w wyniku wrzenia w stan pary, a następnie na skropleniu w odbieralniku. W procesie destylacji wykorzystuje się różny skład fazy gazowej i ciekłej w temperaturze wrzenia mieszaniny, tj. temperaturze, w której prężność pary nad cieczą równa się ciśnieniu zewnętrznemu. W przypadku dwu cieczy mieszających się ze sobą prężność pary nad mieszaniną (P) równa się sumie prężności par cząstkowych (P') składników tej mieszaniny (równanie 1). Z kolei w przypadku niemieszających się ze sobą cieczy prężność pary równa się sumie prężności par nad czystymi składnikami (równanie 2).

$$P = P'_A + P'_B; P'_A = P_A x_A, P'_B = P_B x_B \quad (1)$$

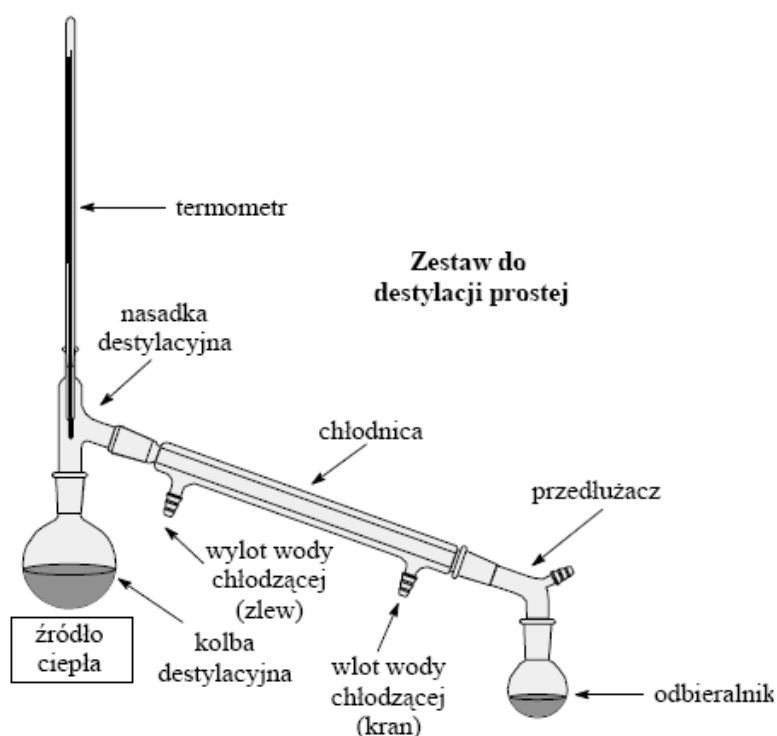
gdzie x_A i x_B to ułamki molowe składników A i B mieszaniny.

$$P = P_A + P_B \quad (2)$$

Oczyszczenie i rozdzielenie substancji na drodze destylacji następuje pod warunkiem, iż różnica temperatur wrzenia między substancją oczyszczaną a zanieczyszczeniami jest wystarczająca. Niemniej jednak efektywność procesu zależy ponadto od innych czynników, np. konstrukcji aparatury.

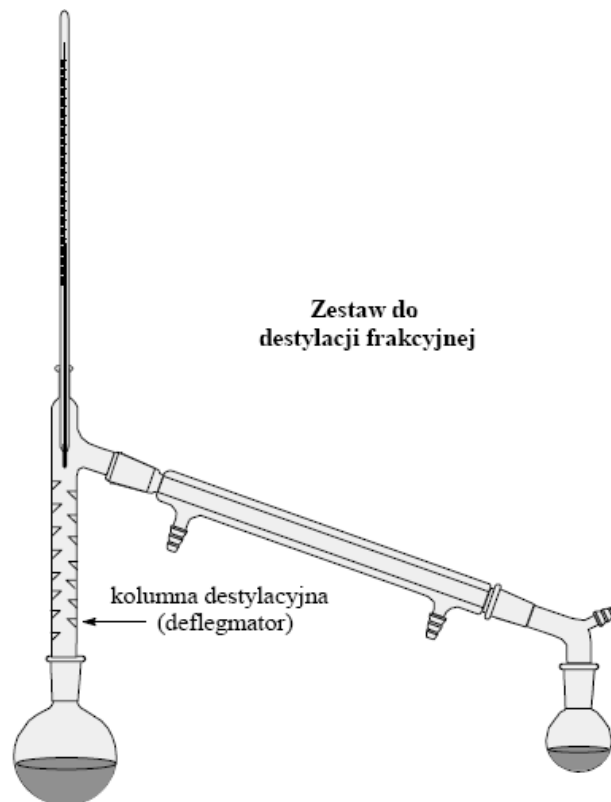
Wyróżnia się kilka typów destylacji, tj. prostą, frakcyjną (rektyfikację), pod zmniejszonym ciśnieniem i destylację z parą wodną. Destylacja prosta (Rysunek 1) sprowadza się do jednokrotnego przeprowadzenia fazy ciekłej przez gazową do fazy ciekłej i znajduje zastosowanie w przypadku cieczy znacznie różniących się temperaturą wrzenia. Natomiast destylacja frakcjonowana (Rysunek 2) sprowadza się do wielokrotnego powtarzania procesu przeprowadzania fazy ciekłej przez gazową do ciekłej w deflegmatorze. W przypadku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (Rysunek 3) układ musi być zamknięty (kolba kulista z nasadką i odprowadzaniem do pompy próżniowej). Znajduje ona zastosowanie do rozdziału substancji o bardzo wysokich temperaturach wrzenia (powyżej

200°C) ze względu na ryzyko rozkładu przez osiągnięciem wspomnianych temperatur. W odróżnieniu od innych metod destylacji, nie wykorzystuje się w niej porcelanki a kapilarę chroniącą przed przegrzaniem. Natomiast destylację z parą wodną (Rysunek 4) wykorzystuje się tylko w przypadku substancji niemieszających się z wodą, a temperatura wrzenia mieszaniny jest mniejsza w porównaniu do jej poszczególnych składników. Zatem skoro jedną z faz jest woda, to temperatura destylacji nie przekracza 100°C.

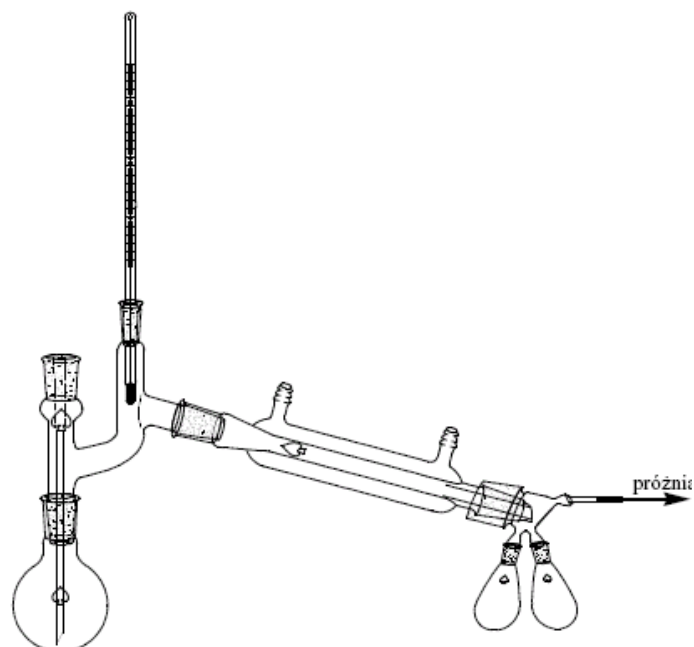


Rysunek 1. Schemat zestawu do destylacji prostej

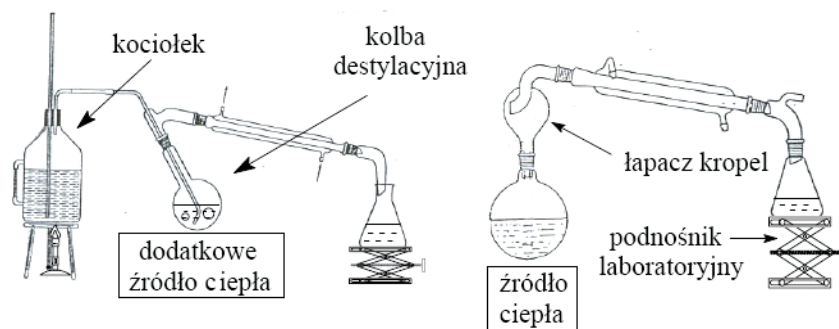
Temperatura wrzenia cieczy pod określonym ciśnieniem zewnętrznym stanowi jej fizyczną cechę charakterystyczną i z reguły różni się od wartości odczytywanej na termometrze stanowiącym element aparatury do destylacji. Odczytywana wartość to raczej orientacyjny wskaźnik jednorodności destylującej frakcji, niemniej jednak pozwalający na określenie momentu zmiany odbieralnika lub zakończenia procesu. Jedynie podczas destylacji niemal czystych cieczy wartość temperatury jest stała i może być traktowana jako temperatura wrzenia. Z tego względu podaje się zawsze zakres temperatur destylacji danej frakcji. Dobrą metodą określenia czystości frakcji jest pomiar współczynnika załamania światła i porównanie wartości z danymi literaturowymi.



Rysunek 2. Schemat zestawu do destylacji frakcyjnej



Rysunek 3. Schemat zestawu do destylacji próżniowej (pod zmniejszonym ciśnieniem)



Zestawy do destylacji z parą wodną

Rysunek 4. Schemat zestawu do destylacji z parą wodną

Odczynniki:

Aceton,
Benzaldehyd,
Porcelanka.

Aparatura:

Kolba okrągłodenna (100 mL),
Nasadka destylacyjna,
Chłodnica zwrotna,
Łuk szklany,
Podnośniki – 2 sztuki,
Statywy – 2 sztuki,
Czasza grzejna,
Łączniki – 2 sztuki,
Termometr,
Kolby stożkowe (100 mL) – 3 sztuki,
Węże gumowe doprowadzające wodę do chłodnicy,
Regulator mocy,
Łapy – 2 sztuki.

Wykonanie ćwiczenia:

I. Montaż układu destylacyjnego

1. Zgromadzić wszystkie elementy układu destylacyjnego i skontrolować ich stan (uszkodzenia, czystość).
2. Rozstawić statywy w odległości 20-40 cm od siebie.
3. Na podstawie lewego statywu ustawić podnośnik i podnieść go o parę centymetrów.
4. Na podnośniku postawić sprawną czaszę grzejną.

Nie podłączać czaszy bezpośrednio do gniazdka wtykowego!

5. Do kolby okrągłodennej wrzucić kilka kawałków porcelanki.
6. Wstawić kolbę do czaszy grzejnej (nie nagrzanej i nie podłączonej) i unieruchomić łapą połączoną ze statywem za pomocą łącznika.
7. Wlać do kolby przygotowaną przez prowadzącego mieszaninę acetonu i benzaldehydu (ok. 60 mL).
8. Nałożyć nasadkę destylacyjną.
9. Nałożyć węże na króćce chłodnicy.
10. Do drugiego statywu przymocować łapę.
11. Ostrożnie podłączyć chłodnicę do nasadki destylacyjnej, jednocześnie unieruchamiając ją za pomocą uprzednio przymocowanej łapy na statywie znajdującym się mniej więcej w połowie długości chłodnicy. W łapie pozostawić niewielki luz, aby nie doszło do pęknięcia szkła.
12. Wolny koniec chłodnicy połączyć z łukiem szklanym.
13. Podłączyć węże.
14. Pod łukiem szklanym umieścić podnośnik a na nim pierwszą kolbę stożkową pełniącą rolę odbieralnika.
15. Przed przystąpieniem do części doświadczalnej zgłosić prowadzącemu gotowość układu destylacyjnego do pracy.

II. Część doświadczalna

1. Odkręcić kurek z wodą i wyregulować szybkość przepływu przez chłodnicę.
2. Umieścić termometr w górnym szlifie nasadki destylacyjnej. Koniec termometru powinien znajdować się na wysokości bocznego szlifu.
3. Podłączyć czaszę grzejną do regulatora mocy, a transformator do gniazdka.
4. Rozpocząć ogrzewanie mieszaniny i pomiar czasu destylacji. Ilość ciepła regulować pokrętką transformatora. (Szybkość destylacji powinna wynosić ok. 1 mL/minutę). Obserwować powierzchnię cieczy w kolbie oraz temperaturę par wrzenia kolby i nasadki.
5. Dla każdej frakcji notować początkową i końcową temperaturę wskazywaną przez termometr.
6. Po zebraniu pierwszej wstępnej frakcji (przedgon), u wylotu łuku szklanego postawić drugą kolbę stożkową i zbierać frakcję właściwą.
7. Po kolejnym wzroście temperatury wymienić ponownie kolbę stożkową i zebrać resztę produktów destylacji (pogon).

8. Przerwać destylację, jeżeli w kolbie destylacyjnej pozostaną znikome ilości mieszaniny (ok. 5 mL), przez obniżenie podnośnika i ustawienie regulatora mocy w pozycji zero.
9. Odczekać do momentu wystygnięcia czaszy i kolby destylacyjnej. Odłączyć czaszę grzejną, zakręcić wodę doprowadzaną do chłodnicy i opróżnić chłodnicę z wody. Następnie zdemontować układ destylacyjny i umyć szklane elementy.
10. Porównać przedział temperatur odbierania destylatu z wartością literaturową. Sporządzić wykres zależności zmiany temperatury w czasie (zgodnie z danymi odnotowanymi w czasie prowadzenia destylacji) oraz $T_w=f(V_{dest})$, gdzie T_w to temperatura wrzenia danej frakcji, V_{dest} -objętość destylatu. Ustalić objętość składników mieszaniny destylowanej i obliczyć % skład tej mieszaniny.

W protokole nie należy powielać opisu ćwiczenia!

Protokół powinien zawierać:

- Tytuł ćwiczenia, nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, numer grupy, datę;
- Dane opisane w punkcie 10 części doświadczalnej wraz z wnioskami.

WYKONANIE PREPARATU SOLI NIEORGANICZNEJ

Zakres materiału:

- znajomość szkła laboratoryjnego,
- ogrzewanie, odparowywanie roztworów; prażenie osadów,
- strącanie, sączenie, suszenie osadu,
- destylacja, krystalizacja, ekstrakcja.

Przeznaczeniem palników stosowanych w laboratoriach chemicznych jest zarówno ogrzewanie i odparowywanie roztworów, jak i prażenie osadów. W zależności od naczynia, w którym znajduje się roztwór, obowiązują różne procedury jego ogrzewania. Probówkę, napelnioną w około 1/3 objętości, ogrzewa się bezpośrednio stale mieszając jej zawartość. Ze względu na temperaturę, naczynie przytrzymuje się za pomocą szczypiec (drewnianych lub metalowych), a wylot probówki kieruje się od siebie i osób w najbliższym otoczeniu, ponieważ istnieje ryzyko wytryśnięcia zawartości. Do ogrzewania większych objętości cieczy stosuje się zlewki, kolby stożkowe lub parownice. W tym przypadku naczynie umieszcza się na siatce azbestowej osadzonej na trójnogu. Jeżeli proces ma przebiegać w dłuższym okresie czasu, wykorzystuje się łaźnie wodne, olejowe lub piaskowe. W celu wyprażenia osadu, umieszcza się go w tyglu, który wprowadzany jest do pieca lub ustawiony na trójnogu i ogrzewany płomieniem palnika.

W trakcie pracy laboratoryjnej bardzo często dokonuje się wytrącania osadów poprzez dodatek odczynnika strącającego. Tenże odczynnik dodaje się stopniowo, pamiętając o stałym mieszanii roztworu. O ile powstający osad nie jest wrażliwy na działanie wyższych temperatur, korzystniej wytrącać go z gorących roztworów. Powstały osad należy następnie oddzielić od roztworu. W tym celu stosuje się sączki z bibuły. W przypadku rutynowych analiz ilościowych stosuje się tzw. sączki ilościowe bezpopiołowe, charakteryzujące się określonym składem (szlachetna celuloza i puch bawełniany) i małą pozostałością po spaleniu (popiołu) mieszczącą się poniżej 0,007-0,010 %. Z technicznego punktu widzenia proces sączenia przeprowadza się poprzez umieszczenie sączka w lejku tak, aby dokładnie przylegał do ścianek. Bardzo istotne jest właściwe dopasowanie rozmiaru sączka i lejka, tj. odległość między ich krawędziami powinna wynosić 0,5-1,0 cm. Po zwilżeniu sączka wodą destylowaną, należy przystąpić do sączenia stopniowo wprowadzając roztwór z osadem po bagietce szklanej na sączek. Celem uniknięcia „przelania” roztworu poza krawędź sączka, nie należy przekraczać wysokości około 0,5 cm. Poziom roztworu na sączku uzupełnia się ‘na bieżąco’, tak aby ciecz spływała w równym tempie. Osad, który pozostał w naczyniu,

opłukuje się wodą destylowaną i ponownie sączy. Pozostałą część osadu przenosi się na sączonek i wielokrotnie przemywa.

W kolejnej fazie przystępuje się do suszenia otrzymanego osadu. Przenosi się go do wyprażonego tygla i suszy w suszarce lub płomieniu palnika. Następnie sączonek należy spopielić (zwiększyć płomień palnika) uważając, aby nie zapalił się płomieniem. W kolejnej fazie osad praży się w wysokiej temperaturze, po czym przenosi do eksykatora (za pomocą szczypiec metalowych). Wystudzony tygiel podlega ważeniu i cały proces powtarza się kilkakrotnie (prażenie-eksykator-ważenie) dopóki różnica nie będzie poniżej 0,2 mg. Wagę rzeczywistą osadu ustala się pośrednio na podstawie różnicy między masą wyprażonego tygla z osadem i bez. Wydajność otrzymywanego osadu oblicza się na podstawie jego masy teoretycznej i rzeczywistej.

Wśród istotnych technik stosowanych w laboratorium chemicznym warto przyjrzeć się bliżej trzem z nich, tj. krystalizacji, destylacji i ekstrakcji. Dwie pierwsze zostały dokładniej omówione we wcześniejszych ćwiczeniach. Ekstrakcja sprowadza się do rozdziału mieszaniny stałej lub ciekłej poprzez wymywanie rozpuszczalnikiem określonych składników. W przypadku fazy stałej stosuje się z reguły aparat ekstrakcyjny Soxhletta. Jeżeli mamy do czynienia tylko z fazami ciekłymi, kluczowy jest dobór rozpuszczalnika. Musi on nie tylko bardzo dobrze rozpuszczać składnik będący przedmiotem ekstrakcji, ale również nie może mieszać się z drugą fazą. Proces na ogół powtarza się kilkakrotnie celem zwiększenia efektywności. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskuje się wyizolowany składnik.

Znajomość i umiejętność posługiwania się omówionymi powyżej technikami i procedurami postępowania z osadem wpływa w sposób istotny na czystość i wydajność otrzymywanych preparatów.

Odczynniki:

Siarczan (VI) miedzi(II),
Amoniak (stężony),
Etanol,
Woda destylowana.

Aparatura:

Moździerz i pistel,
Zlewki,
Cylinder miarowy,
Lejek szklany,
Lejek Büchnera,
Bibuła filtracyjna,

Łaźnia lodowa.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Na wadze technicznej odważyć 5 g krystalicznego siarczanu (VI) miedzi(II) w postaci pięciowodnej soli ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
2. Rozetrzeć sól w moździerzu i przenieść do małej zlewki.
3. Rozpuścić sól w mieszaninie 5 mL wody destylowanej i odpowiedniej objętości stężonego amoniaku, który dodaje się stopniowo do momentu całkowitego rozpuszczenia jasnoniebieskiego osadu (ok. 9-10 mL). Zachować ostrożność przy pobieraniu i pracy ze stężonym amoniakiem.
4. Otrzymany roztwór przesączyć na lejku szklanym przez karbowany sączek z bibuły filtracyjnej do małej zlewki. Sposób przygotowania sączka przedstawiony jest przy ćwiczeniu dotyczącym krystalizacji.
5. Wprowadzić kroplami do stale mieszanego roztworu 10 mL alkoholu i całość pozostawić do krystalizacji w łaźni lodowej (ok. 15 minut).
6. Kryształy przesączyć na lejku Büchnera z sączkiem z bibuły. Sposób przygotowania sączka przedstawiony jest przy ćwiczeniu dotyczącym krystalizacji.
7. Kryształy przemyć: mieszaniną etanol: stężony amoniak w stosunku 1:1 (10 mL), oraz etanolem (10 mL).
8. Kryształy przenieść na arkusz bibuły i wysuszyć na powietrzu w temperaturze pokojowej.
9. Zważyć wysuszony preparat siarczanu (VI) tetraaminamiedzi(II)· H_2O ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

W protokole nie należy powielać opisu ćwiczenia!

Protokół powinien zawierać:

- Tytuł ćwiczenia, nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, numer grupy, datę;
- Równanie reakcji otrzymywania preparatu;
- Obliczenia masy teoretycznej produktu z uwzględnieniem uwodnienia substratu i produktu;
- Masę rzeczywistą preparatu i wydajność (%);
- Przy niskiej wydajności podać przyczyny strat;
- Krótko scharakteryzować produkt (postać, barwa itp.).

SPEKTROFOTOMETRYCZNA ANALIZA ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI W PRÓBCE

Zakres materiału:

- roztwory- stężenia, rozcieńczanie,
- podstawy i podział spektroskopii,
- prawa absorpcji-współczynnik absorpcji, addytywność absorpcji, odstępstwa od praw absorpcji, molowy współczynnik absorpcji,
- pojęcia: absorpcja, absorbancja, transmisja, transmitancja, spektroskopia, spektrofotometria,
- spektrofotometr UV/VIS.

1. Podstawy i podział spektroskopii

Szybki i wszechstronny rozwój spektroskopii jako nauki teoretyczno-doświadczalnej spowodował, że przy omawianiu zarówno jej podstaw jak i specyficznych działów, konieczne jest stosowanie różnych kryteriów podziału.

Podział spektroskopii według zakresu promieniowania:

- spektroskopia kosmiczna 10^{-5} - 10^{-3} Å
- spektroskopia gamma 10^{-3} - 1 Å
- spektroskopia rentgenowska 1 - 102 Å
- spektroskopia optyczna
 - a) w bliskim i próżniowym nadfiolecie 100 - 300 nm
 - b) w zakresie widzialnym 360 - 830 nm
 - c) w bliskiej (2,5-15 μ m), średniej, dalekiej podczerwieni $12000-50$ cm^{-1}
- radiospektroskopia
 - a) w zakresie mikrofalowym 0,03 - 100 cm
 - b) w zakresie krótkofalowym 10 - 100 m
 - c) w zakresie długofalowym 100 - 4000 m

Parametrem decydującym o takim podziale jest zakres spektralny. Promieniowanie można określić podając jego:

- długość fali λ ,
- liczbę falową $= 1/\lambda$,
- częstość ν .

Częstotliwość podaje się w Hz [s^{-1}] lub jednostkach stanowiących wielokrotność herców.

Długość fali w obszarze nadfioletu i światła widzialnego wyraża się w:

- a) mikrometrach: $\mu\text{m} = 10^{-4}$ cm = 10^{-6} m, (dawniej mikron: μ);
- b) nanometrach: nm = 10^{-7} cm = 10^{-9} m (= 1 m μ);
- c) milimikrometrach: m μ = 10^{-7} cm = 10^{-9} m (= 1 nm);

d) angstromach: $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$;

liczby falowe wyrażają się zwykle w cm^{-1} lub w μm^{-1} .

Zależność pomiędzy energią pochłoniętą a częstotliwością ν lub długością fali wywołującej przejście przedstawia się następująco:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} [J]$$

gdzie h - stała Plancka, c - prędkość światła.

ΔE jest energią pochłoniętą przy przejściu w cząsteczce ze stanu o niższej energii (stan podstawowy) do stanu o energii wyższej (stan wzbudzony). Energia pochłaniania zależy od różnicy energii w stanie podstawowym i wzbudzonym; im mniejsza różnica energii tym większa długość fali. Zauważmy, że wprost proporcjonalna do ΔE jest częstość ν , a tym samym, liczby falowe, a nie długość fali. Dlatego w spektroskopii często wyraża się energię w cm^{-1} , mimo że nie są to jednostki energii, lecz częstości, a energia jest do niej tylko proporcjonalna.

Podział spektroskopii według metod otrzymywania widma:

W zależności od metody otrzymywania rozróżniamy trzy rodzaje widm: absorpcyjne, emisyjne i Ramanowskie. W związku z tym rozróżniane są działy spektroskopii:

1. Spektroskopia absorpcyjna,
2. Spektroskopia emisyjna,
3. Spektroskopia Ramanowska (rozpraszania).

Widma absorpcyjne - można określić jako zbiór wszystkich przejść z niższych poziomów na wyższe. Odpowiadają, więc one zwiększeniu energii układu (pochłonięcie fotonu). Najprostszy typ widma absorpcyjnego powstaje, gdy obsadzony jest najniższy poziom energetyczny, tj. podstawowy. Obsadzenie poziomów energetycznych związane jest z równowagą termodynamiczną, która określa temperatura układu. Przyjmuje się, że w temperaturze pokojowej obsadzany jest tylko poziom podstawowy.

Widma emisyjne - można określić jako zbiór wszystkich przejść z poziomów wyższych na niższe. Przejścia w widmach emisyjnych odpowiadają zmniejszeniu energii, czyli wypromieniowaniu fotonu.

W bardziej ogólnym przypadku (np. w wyższych temperaturach) należy przyjąć, że także wyższe poziomy energetyczne są obsadzone przynajmniej częściowo, co oznacza, że struktura widma staje się bardziej złożona.

Widma Ramanowskie - cechą charakterystyczną tego rodzaju widm jest zmiana częstości promieniowania rozproszonego (ν_r) w stosunku do częstości promieniowania padającego (ν_p).

$$\nu_r = \nu_p \pm \nu$$

gdzie ν jest częstością przejść dla układu rozpraszającego.

2. Spektroskopia a spektrofotometria

Różnice pomiędzy obu dyscyplinami mogą być łatwo określone poprzez sprecyzowanie dla nich zadań. I tak, spektroskopia zajmuje się badaniami podstawowymi dotyczącymi cząsteczek. Obejmują one:

1. Eksperymentalne otrzymywanie różnych typów widm; $A_i=f(\nu_i)$, $A_i=f(\lambda_i)$.
2. Przeprowadzanie ich analizy.
3. Zaproponowanie schematu poziomów energetycznych charakteryzujących badany układ.
4. Obliczanie (w tych przypadkach, gdy jest to możliwe) teoretycznych energii przejść i porównanie z danymi doświadczalnymi.
5. Otrzymywanie danych dotyczących rozkładu natężeń (oraz takich wartości jak np. moc oscylatora), zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych.
6. Określanie (wyznaczanie) parametrów spektrochemicznych w oparciu o zweryfikowane przez obliczenia teoretyczne dane eksperymentalne (punkt 4), np. parametry: PK, OM, AOM., i inne.
7. (Analiza) stereochemia badanego układu chemicznego w oparciu o użyteczne chemicznie parametry spektralne (punkt 6).

Spektrofotometria zajmuje się natomiast określaniem stężenia lub zawartości atomów lub cząsteczek w danym układzie absorbującym czy emitującym, tj. stanowi podstawę ilościowej analizy chemicznej.

W tym przypadku nie jest szczególnie interesujące określenie rodzaju przejścia lub właściwe przyporządkowanie im danych linii czy pasm, natomiast istotne jest podanie dokładnej funkcji określającej zależności natężenia widma od stężenia.

Na podkreślenie zasługuje również znaczenie metod spektrofotometrycznych w badaniu różnego typu równowag.

3. Prawa absorpcji

Jednym z wielu możliwych oddziaływań promieniowania z materią jest absorpcja. Stanowi ona podstawę spektrofotometrii absorpcyjnej w nadfiolecie i zakresie widzialnym. Pomiary w obszarze UV/VIS przeprowadza się najczęściej dla substancji ciekłych (rozpuszczalniki) lub rozpuszczonych (roztwory próbek stałych w rozpuszczalnikach), rzadziej w fazie gazowej lub stałej (widma refleksyjne). Wielkością mierzoną jest zwykle transmitancja lub absorbanca. Są one zdefiniowane następująco:

$$T = \frac{I}{I_o}, \quad A = \log \frac{I_o}{I} = \log \frac{1}{T},$$

gdzie: T – transmitancja,

A – absorbanca,

I_o - natężenie promieniowania padającego,

I- natężenie promieniowania przechodzącego przez ośrodek absorbujący.

Rozważmy pojemnik szklany (kuweta) o płaskich równoległych powierzchniach zewnętrznych, przez które przechodzi promieniowanie monochromatyczne. Przyjmijmy, że kuweta jest napełniona substancją absorbującą rozpuszczoną w nie absorbującym rozpuszczalniku. Natężenie promieniowania padającego I_o , ulega osłabieniu przy przejściu przez ośrodek absorbujący do wartości I.

Oslabienie padającej wiązki światła może być powodowane:

1. Odbiciami na powierzchniach kuwety na granicy z powietrzem i roztworem;
2. Rozpraszaniem przez rysy na kuwecie lub pojedyncze cząstki czy ich skupiska w próbce (takie efekty mogą być powodowane, np. zmętnieniem roztworu niewidocznym gołym okiem);
3. Absorpcją promieniowania przez próbkę.

Część wpływów zakłócających eliminuje się prowadząc odpowiednie pomiary porównawcze względem odnośnika (kuweta zawierająca rozpuszczalnik lub ślepą próbkę).

W ten sposób staramy się stworzyć warunki, w których absorpcja światła jest główną przyczyną osłabienia padającego promieniowania.

Ilościowy opis absorpcji energii promieniowania przez materię opiera się na ogólnym prawie, zwanym *prawem Lamberta-Beera*. Zaobserwowano, że natężenie promieniowania zmniejsza się w miarę przenikania w głąb homogenicznego (jednorodnego) ośrodka oraz w miarę zwiększania stężenia rozpuszczonej substancji absorbującej. Nie zależy natomiast od natężenia wiązki padającej I_o . Bardziej ogólnie można stwierdzić, że zmniejszenie natężenia promieniowania jest proporcjonalne do liczby absorbujących cząstek, znajdujących się na drodze równoległej i monochromatycznej wiązki promieniowania.

Ilościowym wyrazem tej zależności jest *prawo Lamberta-Beera*:

Kolejne przyrosty liczby, identycznych absorbujących cząstek na drodze wiązki promieniowania monochromatycznego, absorbują takie same części energii promieniowania przez nie przechodzącego.

Najprostsze sformułowanie prawa wyraża się:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = abc ; \text{ gdzie } A = \log \frac{1}{T} .$$

Treść tego prawa możemy wyrazić następująco:

Dla równoległej, ściśle monochromatycznej wiązki promieniowania elektromagnetycznego, absorbancja A jest proporcjonalna do stężenia roztworu c i grubości warstwy absorbującej b .

Współczynnik absorpcji

Współczynnik absorpcji jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji, w danym rozpuszczalniku i przy danej długości fali (liczbie falowej). Jednostka współczynnika absorpcji zależy od jednostek, w jakich wyrażamy towarzyszące wielkości: stężenie c i grubość warstwy b . W związku z tym, występują również różne określenia współczynnika absorpcji. Wielkość b zwykle podaje się w cm, więc a uzależnione jest od c .

Stężenie	Symbol	Określenie
c [g/dm ³]	a	Współczynnik absorpcji
C_M [mol/dm ³]	ε	Molowy współczynnik absorpcji

Współczynnik absorpcji a stosowany jest, gdy rodzaj substancji absorbującej, a zatem i jego masa cząsteczkowa, jest nieznaną.

Molowy współczynnik absorpcji ϵ jest bardziej wskazany w przypadkach, gdy porównywana jest ilościowo absorbancja różnych substancji o znanych masach molowych.

Wielkości a i ϵ związane są z właściwościami substancji absorbującej, tj. są niezależne od warunków pomiaru: stężenia i grubości warstwy, podczas gdy absorbancja A odzwierciedla właściwości określonej próbki.

Widmo można, więc określić jako funkcję: $\epsilon_i = f(\nu_i)$ (lub $\epsilon_i = f(\lambda_i)$), która jest charakterystyczna dla substancji absorbującej (chromofora) w danym rozpuszczalniku.

Addytywność absorbancji

Prawo to dotyczy roztworów i mieszanin wieloskładnikowych. Wyraża ono absorbancję poszczególnych składników (A_1, A_2, \dots, A_M), co można przedstawić w następujący sposób:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_M = \sum_M^1 A_i$$

$$\text{czyli } A = a_1bc_1 + a_2bc_2 + \dots + a_Mbc_M.$$

Oczywiście addytywność absorbancji jest spełniona, jeśli pomiędzy składnikami środowiska absorbującego nie ma żadnych oddziaływań chemicznych. Oznacza ona, że każde indywidualum absorbuje tak, jakby inne były nieobecne.

Z prawa Beera wynika, że współczynnik absorpcji jest wielkością stałą, niezależną od stężenia, grubości warstwy absorbującej i natężenia promieniowania padającego.

Prawo to nie dostarcza żadnych informacji o wpływie temperatury, rodzaju rozpuszczalnika lub długości fali. W praktyce stwierdzono, że temperatura ma jedynie drugorzędny wpływ, o ile nie zmienia się w niezwykle szerokim zakresie:

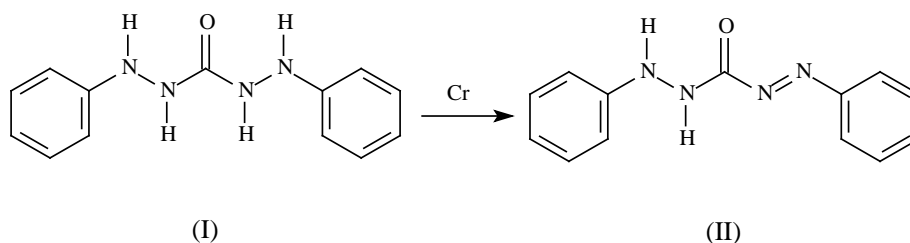
- Ze zmianą temperatury zmienia się natomiast stężenie, ze względu na zmianę objętości,
- Można oczekiwać mniejszych lub większych zmian absorbancji ze zmianą temperatury, jeżeli substancja absorbująca znajduje się w roztworze w stanie równowagi z inną substancją, lub z nie rozpuszczoną substancją stałą (np. roztwór nasycony).

Natomiast nie można przewidzieć, w jakiś ogólny sposób, wpływu zmiany rozpuszczalnika na absorpcję danej substancji rozpuszczonej. W UV powstają ograniczenia ze względu na zakres przepuszczalności danego rozpuszczalnika.

Można wyróżnić dwie grupy czynników zakłócających absorpcję promieniowania przez układ: tj związane z próbką lub instrumentalne.

Celem ćwiczenia jest określenie zawartości chromu (VI) metodą difenylokarbazydową w próbce dichromianu potasu o nieznanym stężeniu przy wykorzystaniu spektroskopii UV/VIS.

Podstawą czulej kolorymetrycznej metody oznaczania chromu jest reakcja redox pomiędzy Cr(VI) i difenylokarbazydem. W środowisku kwaśnym Cr(VI) utlenia 1,5-difenylokarbazyd (I) do difenylokarbazonu (II), sam natomiast ulega redukcji do Cr(III). Elektrododatni kompleks Cr³⁺ z difenylokarbazonem (posiadający barwę fioletkową), absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym. Bezpośrednie zmieszanie roztworu Cr(III) z difenylokarbazonem nie prowadzi do utworzenia kompleksu o takim zabarwieniu.



Metodą difenylokarbazydową można uważać za specyficzną dla chromu (VI). Oznaczeniu przeszkadzają tylko większe ilości żelaza, wanadu, molibdenu, miedzi i rtęci, wielokrotnie przewyższające stężenie chromu w roztworze. Usuwa się je ekstrakcyjnie lub przez zamaskowanie.

Kwasowość badanego roztworu wywiera pewien wpływ na natężenie zabarwienia, dlatego też należy ją utrzymywać zawsze na tym samym poziomie.

Molowy współczynnik absorpcji barwnego produktu reakcji Cr(VI) z difenylokarbazydem wynosi 41700 przy $\lambda_{\max} = 546\text{nm}$. Metoda ta jest ponad 100 razy bardziej czuła niż metoda chromianowa, w której wykorzystuje się barwność jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ lub CrO_4^{2-} , jest stosowana zwłaszcza do oznaczania śladów chromu.

Odczynniki:

Dichromian potasu,
Kwas siarkowy,
Difenylokarbazyd (DFK),
Aceton,
Woda destylowana.

Aparatura:

Kolba miarowa (1000 mL),
Kolba miarowa (500 mL),
Kolba miarowa (100 mL),
Kolby miarowe (50 mL) – 9 sztuk,
Kolby miarowe (10 mL) – 2 sztuki,
Pipeta wielomiarowa (5 mL),
Pipeta wielomiarowa (2 mL),
Pipeta wielomiarowa (1 mL),
Spektrofotometr,
Kuwety z tworzywa sztucznego do spektrofotometru.

Wykonanie ćwiczenia:

1. W kolbie miarowej (1000 mL) przygotować wodny roztwór podstawowy Cr(VI) z dichromianu potasu o stężeniu 0,01 mg/mL, tj. **1 mL tego roztworu zawiera 0,01 mg Cr(VI)**.
2. W kolbie miarowej (500 mL) przygotować wodny roztwór H_2SO_4 o stężeniu $0,05\text{ mol/dm}^3$.
3. W kolbie miarowej (10 mL) przygotować acetonowy roztwór difenylokarbazydu o stężeniu 0,25%.
4. Przygotować roztwory wzorcowe Cr(VI):

- Do 6 kolbek miarowych (50 mL) odmierzyć pipetą: 0,0 (**ślepa próba**); 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 mL podstawowego roztworu Cr(VI).
 - Do każdej kolbki dodać 1 mL roztworu DFK, dopełnić roztwór kwasem siarkowym (0,05 M) do kreski i wymieszać.
5. Przygotować roztwór Cr(VI) o nieznanym stężeniu:
- Otrzymany do analizy roztwór Cr(VI) uzupełnić w kolbie miarowej (100 mL) wodą destylowaną.
 - Do kolbek o pojemności 50 mL pobrać 3 równe próby (po 2 mL) z roztworu do analizy, dodać 1 mL DFK do każdej kolbki, dopełnić do kreski kwasem siarkowym i wymieszać.
6. Zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych oraz 3 prób roztworu badanego przy $\lambda_{\max}=546\text{nm}$, stosując ślepa próbę jako odnośnik.
- Uwaga!** Należy mierzyć absorbancję wszystkich roztworów wzorcowych (począwszy od najniższego do najwyższego stężenia), a następnie wykonać pomiar dla badanych próbek.
7. Wykreślić wykres zależności absorbancji od stężenia dla roztworów wzorcowych $A=f(c)$. **Zależność powinna być liniowa (nie „po punktach”!!!), ze względu na proporcjonalną zależność absorbancji od stężenia. Stężenie (c) należy wyrazić w $[\mu\text{g/mL}]$.**
8. Korzystając z krzywej kalibracyjnej odczytać stężenie Cr(VI) dla każdej z trzech prób roztworu badanego; wynik uśrednić.
9. Obliczyć zawartość Cr(VI) (μg) w otrzymanym od prowadzącego roztworze (korzystając ze średniej absorbancji każdej z trzech prób A, B, C roztworu badanego).
- Uwaga!** Na podstawie stężenia odczytanego z krzywej wzorcowej, obliczyć zawartość Cr(VI) (μg) w 50mL próby. Następnie pamiętając, że do pomiarów absorbancji pobierano tylko 2mL analizy z kolbki o pojemności 100 mL, należy obliczyć zawartość Cr(VI) w roztworze otrzymanym od prowadzącego.

W protokole nie należy powielać opisu ćwiczenia!

Protokół powinien zawierać:

- Tytuł ćwiczenia, nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, numer grupy, datę;
- Obliczenia dotyczące wszystkich przygotowywanych roztworów (wykonanie ćwiczenia, punkty 1-3);

- Wykres zależności absorbancji od stężenia zgodnie z wytycznymi z punktu 7 (wykonanie ćwiczenia);
- Odczytane z wykresu wartości dla próbek badanych;
- Obliczenia dla zawartości chromu(VI) w 100 mL próbki badanej (wykonanie ćwiczenia, punkt 9).

ANALIZA MIARECZKOWA

Zakres materiału:

- podział i charakterystyka metod miareczkowych;
- pojęcia: punkt końcowy miareczkowania, roztwór wzorcowy, miano roztworu, wskaźniki kwasowo-zasadowe;
- krzywe miareczkowania alkacymetrycznego;
- miareczkowanie alkacymetryczne: umiejętność zapisu równań reakcji i obliczania zawartości określonego składnika.

1. Krótka charakterystyka metod miareczkowych

Analiza chemiczna ma na celu ustalenie składu chemicznego, jakościowego i/lub ilościowego badanej substancji. Klasyczna analiza opiera się na reakcjach chemicznych i obejmuje przede wszystkim analizę wagową i miareczkową. Oznaczanie substancji w analizie miareczkowej sprowadza się do mierzenia objętości roztworu, który się miareczkuje (titranta). Zatem w celu oznaczenia określonej substancji, wprowadza się do jej roztworu titrant w odpowiednio dobranych warunkach (umożliwiających stwierdzenie punktu końcowego). Stosunek, w jakim reagują badana substancja i titrant określa się na podstawie stechiometrii reakcji.

Analizę miareczkową można podzielić według kilku kategorii. W zależności od typu zachodzącej reakcji wyróżnia się cztery zasadnicze działy:

- Alkacymetrię: wykorzystuje reakcje kwas-zasada; obejmuje alkalimetrię (miareczkowanie mianowanym roztworem zasady) i acydometrię (miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu);
- Redoksymetrię: wykorzystuje reakcje utleniania i redukcji; obejmuje oksydometrię (miareczkowanie roztworami utleniaczy) i reduktometrię (miareczkowanie roztworami reduktorów);
- Miareczkowanie wytrąceniowe: sprowadza się do reakcji wytrącania trudno rozpuszczalnych osadów jako efekt łączenia jonów titranta i oznaczanej substancji;
- Kompleksometrię: sprowadza się do powstawania rozpuszczalnych związków kompleksowych; istotnym działem jest kompleksometria (w roli titranta występuje roztwór kompleksonu tworzący z metalem kompleks chelatowy).

2. Terminy stosowane w analizie miareczkowej

Punkt końcowy miareczkowania (PK) to taki, w którym jakaś właściwość roztworu wskazuje na koniec miareczkowania. Taka charakterystyczna własność to np. wyraźna zmiana barwy

roztworu na skutek zmiany barwy wskaźnika, wprowadzenia nadmiaru barwnego titranta, powstania barwnego produktu. Punkt końcowy stechiometrycznie to taki, w którym ilość dodanego odczynnika miareczkującego jest chemicznie równoważna ilości substancji miareczkowanej. Punkt końcowy powinien z założenia pokrywać się z punktem równoważności, jednak w praktyce występują drobne różnice generujące błąd miareczkowania. Właściwy dobór wskaźnika końca miareczkowania wpływa zasadniczo na zmniejszenie błędu.

Roztwór wzorcowy: roztwór o dokładnie znanym stężeniu reagującego składnika.

Mianowanie: postępowanie prowadzące do ustalenia stężenia molowego składnika w titrancie lub miana titranta.

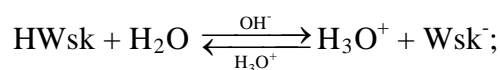
Miano roztworu (titranta): liczba gramów substancji rozpuszczonej, znajdująca się w 1 mL roztworu lub liczba gramów substancji oznaczanej reagująca z 1 mL danego roztworu mianowanego.

Wskaźniki kwasowo-zasadowe (wskaźniki pH): związki organiczne zmieniające barwę w określonym zakresie pH; służą do wyznaczania punktu końcowego miareczkowania alkacymetrycznego i określania pH roztworu.

Do najczęściej stosowanych wskaźników należą: oranż metylowy, fenoloftaleina, czerwień metylowa, lakmus, błękit bromotymolowy. Zmiana barwy wskaźników następuje w różnym zakresie pH, stąd konieczność właściwego doboru wskaźnika do danego oznaczenia.

Wskaźnik	Barwa w środ. kwaśnym	Barwa w środ. zasadowym	Zakres pH zmiany barwy
Oranż metylowy	czerwona	żółta	3,1-4,4
Fenoloftaleina	-	czerwono-fioletowa	8,2-10,0
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2-6,2
Lakmus	czerwona	niebieska	5,0-8,0
Błękit bromotymolowy	żółta	niebieska	6,0-7,6

Według teorii Ostwalda, wskaźniki to słabe kwasy lub zasady organiczne, charakteryzujące się inną barwą jonów i cząsteczek niezdisocjowanych. Stopień dysocjacji wskaźników zależy od kwasowości lub zasadowości roztworu. Wskaźnik będący słabym kwasem HWsk dysocjuje:



Przy dodatku mocnego kwasu, dysocjacja się cofa i obserwowana barwa pochodzi od cząstek niezdisocjowanych (forma kwasowa wskaźnika). W odwrotnej sytuacji (wzrost stężenia

jonów wodorotlenowych), równowaga przesuwa się w prawo, a co za tym idzie barwa pochodzi od formy zasadowej wskaźnika Wsk^- .

Stałą dysocjacji wskaźnika opisuje zależność:

$$K_{\text{HWsk}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Wsk}^-]}{[\text{HWsk}]};$$

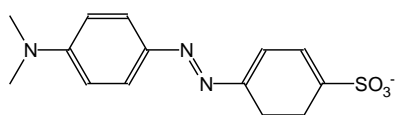
Stąd:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HWsk}} - \log \frac{[\text{HWsk}]}{[\text{Wsk}^-]}.$$

Zakres pH, w którym obserwuje się zmianę barwy, to zakres zmiany barwy wskaźnika. Z reguły mieści się on w granicach dwóch jednostek pH.

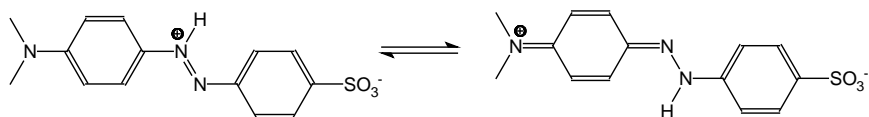
Z kolei teoria wskaźników Hantzsch'a zakłada obecność dwóch lub więcej odmian tautomerycznych wskaźnika o różnej strukturze i barwie, będących w stanie równowagi. W zależności od wartości pH, zachodzi przejście jednej odmiany w drugą. Jedną z postaci tautomerycznych jest w stanie cząsteczkowym, a pozostałe dysocjują (odszczeplają jony H^+ , OH^-). Wskaźniki występują w odmianach tautomerycznych zwanych: pseudokwasem (właściwości związku obojętnego, w środowisku alkalicznym-kwasowe) i kwasem właściwym lub pseudozasadą i zasadą właściwą.

Oranż metylowy, przedstawiciel wskaźników dwubarwnych, występuje w środowisku zasadowym w postaci żółtego anionu (Wsk^-) o wzorze:



pseudozasada

w środowisku kwaśnym następuje przyłączenie protonu i powstaje czerwony produkt (HWsk) o strukturze:

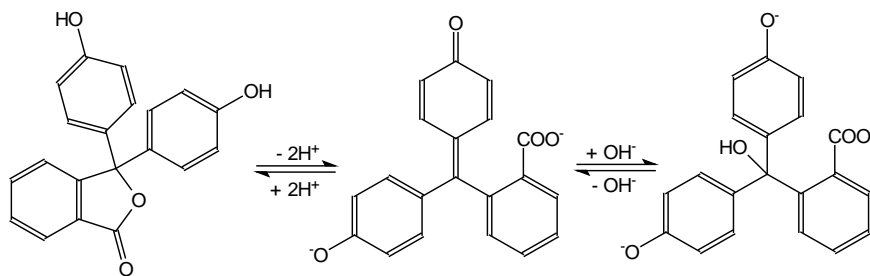


zasada właściwa

kation zasady właściwej

Fenolftaleina, która jest bezbarwna w roztworze kwaśnym, a czerwona w roztworach zasadowych jest wskaźnikiem jednobarwnym. Oprócz reakcji protonowania/deprotonowania, ulegać może reakcji przyłączania jonu OH^- , co powoduje jej odbarwienie (z procesem tym

możemy mieć do czynienia w roztworach silnie zasadowych). Zmiany barwy są następstwem następujących reakcji:



pseudokwas

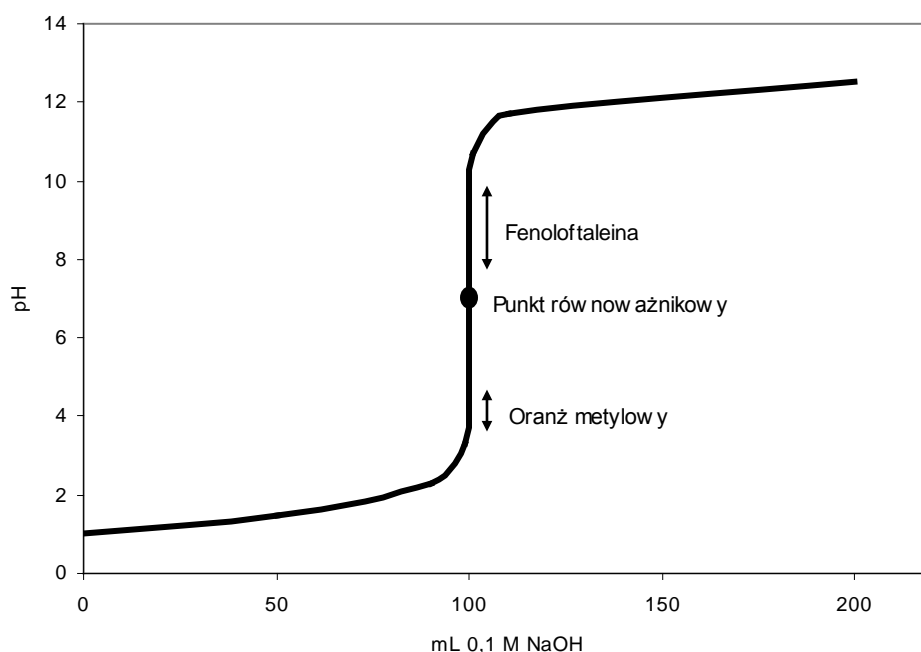
kwas właściwy

anion kwasu właściwego

3. Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego

Obrazem graficznym zależności pH roztworu od objętości dodanego titranta (mL lub procent zmiareczkowania) jest krzywa miareczkowania alkacymetrycznego. Procent miareczkowania to ilość substancji miareczkowanej, która przereagowała z titrantem, do ilości tej substancji przed miareczkowaniem. Wyróżnia się kilka wariantów miareczkowania alkacymetrycznego: miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą, mocnej zasady mocnym kwasem, słabego kwasu mocną zasadą, słabej zasady mocnym kwasem oraz słabego kwasu słabą zasadą i odwrotnie.

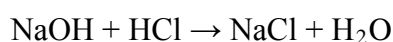
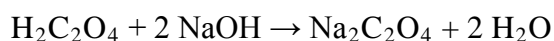
Krzywa miareczkowania mocnego kwasu (0,1 M HCl) mocną zasadą (0,1 M NaOH)



Jako przykład warto prześledzić przebieg krzywej miareczkowania 100 mL mocnego kwasu HCl (0,1 M) mocną zasadą NaOH (0,1 M). W początkowym etapie zmiany pH zachodzą powoli. Dopiero w okolicy punktu równoważności obserwuje się gwałtowną zmianę, zwaną skokiem miareczkowania. Następnie po przekroczeniu punktu znów zachodzi spadek tempa wzrostu pH. Ze szczegółową analizą różnych wariantów miareczkowania alkacymetrycznego można zapoznać się m. in. w książce autorstwa Andrzeja Cygańskiego „Chemiczne metody analizy ilościowej” (Wydawnictwo Naukowo-Techniczne).

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości kwasu solnego w otrzymanej próbce. Wodorotlenek sodu posłuży jako titrant, a w roli substancji wzorcowej do mianowania zasady wykorzystany zostanie kwas szczawiowy.

Reakcje zachodzące podczas wykonywanego ćwiczenia:



Odczynniki:

Wodny roztwór NaOH o określonym stężeniu;

Wodny roztwór kwasu szczawiowego o określonym stężeniu;

Wodny roztwór HCl o nieznanym stężeniu;

Woda destylowana;

Wskaźniki pH: oranż metylowy, fenolftaleina

Aparatura:

Kolby miarowe (500 mL, 100 mL),

Kolby stożkowe (3 sztuki),

Butelka szklana (500 mL),

Pipeta szklana (10 mL),

Biureta szklana.

Wykonanie ćwiczenia:

I. Zasady używania biurety

1. Biuretę przed użyciem należy umyć wodą destylowaną, a następnie przepłukać niewielką ilością roztworu mianowanego.
2. Biuretę umieszcza się w statywie w pozycji pionowej.
3. Biuretę napełnia się roztworem mianowanym nieco powyżej kreski. Powietrze z końcówki biurety usuwa się zastępując je roztworem poprzez otwarcie kranu. W

biurecie nie może być przestrzeni z pęcherzykami powietrza, gdyż w ten sposób generuje się błędy w odczycie objętości.

4. Przed przystąpieniem do miareczkowania uzupełnia się poziom roztworu do kreski zerowej. Kroplę pozostałą na końcu biurety usuwa się poprzez dotknięcie ścianki naczynia.
5. Miareczkowanie każdorazowo rozpoczyna się od poziomu zerowego.

II. Zasady prawidłowego miareczkowania

1. Należy pamiętać o zachowaniu stosunkowo powolnego wypływania roztworu z biurety tak, aby roztwór wypływał kroplami a nie strumieniem, gdyż grozi to „przemiareczkowaniem”.
2. W trakcie miareczkowania nie należy uzupełniać biurety, całe miareczkowanie przeprowadza się przy jednorazowym napełnieniu.
3. Zawsze w obliczeniach należy uwzględnić rzeczywistą naważkę substancji potrzebnej do przygotowania roztworu, tzn. jeśli procedura przewiduje naważkę np. 0,050 g substancji to waga rzeczywista może odbiegać nieznacznie od teoretycznej. Ważne, aby w obliczeniach uwzględnić rzeczywistą a nie teoretyczną wagę.

III. Wykonanie ćwiczenia

1. W butelce szklanej przygotować roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu około 0,1 mol/dm³ poprzez rozcieńczenie gotowego roztworu wskazanego przez prowadzącego.
2. W kolbie miarowej 500 mL przygotować roztwór kwasu szczawiowego o stężeniu 0,05 mol/dm³ poprzez rozcieńczenie gotowego roztworu wskazanego przez prowadzącego.

Przed wykonaniem roztworów skonsultować z prowadzącym poprawność obliczeń.

3. Biuretę (przygotowaną według omówionej powyżej procedury) napełnić przygotowanym roztworem wodorotlenku sodu.
4. Do trzech kolbek stożkowych odmierzyć pipetą po 10 mL przygotowanego kwasu szczawiowego, rozcieńczyć wodą destylowaną, dodać 2-3 krople fenoloftaleina, zamieszać zawartość.
5. Zawartość kolbki miareczkować do pojawienia się trwałego, różowego zabarwienia. Czynność powtarzać dla każdej z kolbek pamiętając o zasadach miareczkowania. Jeżeli różnice między kolejnymi miareczkowaniem są nie większe niż 0,1 mL, wystarczą trzy próby. W przeciwnym razie ilość należy zwiększyć.
6. Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć miano wodorotlenku sodu.

7. Uzupełnić zawartość kolby miarowej (100 mL), w której znajduje się kwas solny otrzymany od prowadzącego, wodą destylowaną do kreski i wymieszać zawartość.
8. Pobrać pipetą 10 mL roztworu do kolby stożkowej, dodać 2-4 krople oranżu metylowego, rozcieńczyć wodą destylowaną, zamieszać zawartość.
9. Zawartość kolbki miareczkować mianowanym roztworem NaOH do zmiany barwy z czerwonej na żółtą. Procedurę powtórzyć minimum trzykrotnie.
10. Obliczyć masę kwasu solnego w próbce (w gramach) pamiętając, że do miareczkowania pobiera się 10 mL z kolby miarowej o objętości 100 mL.
11. Po uzyskaniu informacji od prowadzącego o rzeczywistej zawartości kwasu solnego w próbce, obliczyć błąd miareczkowania.

W protokole nie należy powielać opisu ćwiczenia!

Protokół powinien zawierać:

- Tytuł ćwiczenia, nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, numer grupy, datę;
- Równania reakcji konieczne do ustalenia stosunków molowych reagentów;
- Obliczenia dotyczące: objętości użytego gotowego roztworu wodorotlenku sodu i kwasu szczawiowego; rzeczywiste stężenie kwasu szczawiowego; miano wodorotlenku sodu; zawartość kwasu solnego w otrzymanej próbce, błąd pomiarowy.