

**42nd International Chemistry Olympiad
Japan, 2010**

**Praktiline
voor
Probleemid**



Chemistry : the key to our future

22. juuli 2010, Waseda University

Riik	
Nimi	
Kood	
Keel	

Ametlik eestikeelne versioon



Instruktsioonid

Võistluse tingimused

- Teil on **Probleemide 1, 2 ja 3** lahendamiseks aega **5 tundi**. Te võite probleeme lahendada Teile sobivas järjekorras.
- Teile antakse enne võistluse algust täiendavalt **15 minutit aega** teksti lugemiseks.
- **ÄRGE** alustage tööd enne, kui on antud **START** käsklus.
- Te peate **lõpetama** töö probleemiga **viivitamatult**, kui **5 tunni möödumisel** antakse **STOPP** käsklus. **Viivitus** toob kaasa Teie diskvalifitseerimise võistluselt.
- **Oodake** pärast **STOPP** käskluse andmist **laboris oma töökoha juures**. Juhendaja kontrollib teie töökohta. Järgmised asjad peavad **jääma Teile töökohale**:
 - Probleemide tekst (käesolev tekst)
 - Vastustelehed
 - Teie poolt valitud planaarkromatograafia plaadid suletud plastikkottides A ja B, varustatud Teie koodiga (Probleem 1).
 - Teie produkt ja klaasfiibrist filterleht kaanega suletud Petri tassis plastikkotis C, mis on varustatud Teie koodiga (Probleem 1).
- **Ärge lahkuge** laborist enne, kuni juhendaja on seda lubanud.

Ohutus

- Ohutus on laboris kõige tähtsam asi. Eeldatakse, et Te täidate RKO (IChO) regulatsioonides toodud ohutusnõudeid. **Kaitseprille ja kitlit** tuleb kanda kogu **VÕISTLUSE AJAL**.
- Ohtusnõuete rikkumise korral antakse Teile **üks hoiatus** ja seejärel eemaldatakse laborist. Kui Teil palutakse teise rikkumise järel laborist lahkuda, siis Te saate kogu eksperimentaalse töö eest null punkti.
- Laboris **EI TOHI süüa ega juua**.
- Hädaolukorra puhul järgige juhendaja instruktsioone.



Märkused juhendi ja vastuste esitamise kohta

- **Probleemide tekst** sisaldab 21 lehte, tiitelleht kaasaarvatud.
- **Vastustelehti** on 7, tiitelleht kaasaarvatud. **Ärge** eraldage lehti üksteisest.
- Te peate kontrollima **oma koodi**, mis on kirjutatud tiitellehtedele ja **kirjutama igale vastustelehele oma nime ja koodi**.
- Kasutage **vastustelehtede täitmiseks** Teile antud pastapliiatsit. Te võite samuti kasutada Teile antud kalkulaatorit ja joonlauda. Kasutage teile antud pliiatsit ainult **Probleemi 1** korral. Ärge kasutage pliiatsit **vastustelehtede** täitmisel.
- Kõik tulemused peavad olema kirjutatud vastustelehtede vastavatesse kohtadesse. Mujale kirjutatud tulemusi ei hinnata. Kui Teil on tarvis teha **eelarvutusi jmt**, siis kasutage lehtede tagumisi külgi.
- Te peate jälgima, et Teie vastused oleksid esitatud korrektse arvu tüvenumbritega.
- Hoidke oma vastustelehti Teile antud ümbrikus. Võtke see välja ainult vastuste kirjutamiseks. Ärge kleepige ümbrikku kinni.

Märkused võistluse kohta

- Teil võib esineda võistluse käigus vajadus teatud klaasaparatuuri taaskasutamiseks. Sellisel juhul peske see hoolikalt puhtaks Teile lähima valamü juures.
- Kontakteeruge lähima juhendajaga kui teil tekib küsimusi probleemide kohta või Te vajate kosutust või soovite tualetti minna.
- Kasutage vedelate ja tahkete jääkide jaoks tõmbe all ja akende juures olevaid tähistatud **jääkide anumaid**. Veejääkide nõu (plastikkeeduklaas) on samuti olemas igal töökoal. Pange kasutatud klaaskapillaarid tähistatud plastiktorusse.
- Vajadusel on võimalik saada **asenduskemikaale või laboriseadmeid**. Iga sellist asendamist karistatakse **ühe miinuspunktiga**, väljaarvatud esimene kord, mis Teile andestatakse. Pesupudeli täitmine veega on lubatud ilma karistuspunktideta.
- Ametlik inglisekeelne versioon on selgituste saamiseks saadaval.



Periodilisusetable koos suhteliste aatommassidega

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Aparatuur

Aparatuur	Arv
Mitme probleemi jaoks (laual või kastis 1):	
20 ml keeduklaas väikeste vedelikukoguste jaoks klaasnõude pesemisel	1
Paber	3
2 ml pipetipump	1
5 ml pipetipump	1
Pipetihoidja	1
200 ml plastikkeeduklaas jääkide jaoks	1
Sifoon	1
Spaatel	1
Statiiv	1
100 ml pesupudel	1
500 ml pesupudel	1
Probleemi 1 jaoks (kastis 1, laual või pipetihoidjas):	
Büchneri lehter kummist tihendiga	1
Käpp koos muhviga	1
200 ml kooniline kolb	1
300 ml kooniline kolb	1
Diafragmaakumpump toru ja ühendusega	1
Klaaskapillaarid (plastiktorus)	8
Klaasmikrofiibrist filterleht kaanega Petri tassis	1
2 ml mõõtepipett	3
5 ml mõõtepipett	1
Magnetsegaja	1
10 mm magnetsegajapulc	1
22 mm magnetsegajapulc	1
10 ml mõõtesilinder	1
Universaalindikaatorpaber (suletud plastikkotis)	3
10 ml plastikust mõõtesilinder	1
Plastiktoru kasutatud klaaskapillaaride jaoks	1
Imipudel	1
10 ml katseklaas	1
100 ml katseklaas	1
Kaanega planaarkromatograafia voolutusnõu	1



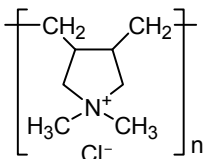
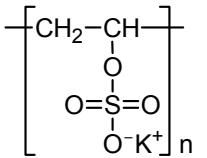
Planarkromatograafia plaat (suletud plastikkotis)	4
Pintsetid	1
Suletavad plastikkotid A ja B planaarkromatograafia plaatide esitamiseks	igat üks
Suletav plastikott C (kaanega varustatud Petri tassis oleva klaasmikrofiibril filterlehe ja saaduse esitamiseks)	1
Probleemi 2 jaoks (kastis 2, laual või pipetihoidjas):	
2 ml mõõtepipett	1
5 ml mõõtepipett	1
Sildid (suletavas plastikkotis)	4
LED valgusallikas plastikkotis (Ärge võtke seda kunagi kotist välja!)	1
Nessleri katseklaas	5
Nessleri katseklaaside hoidja	1
50 ml mõõtekolb	2
5 ml mahtpipett	1
10 ml mahtpipett	1
Probleemi 3.1 jaoks (kastis 2 või pipetihoidjas):	
Bürett	1
Büretihoidja	1
100 ml kooniline kolb	6
Klaaslehter (kemikaalide valamiseks büretti)	1
1 ml mõõtepipett	2
5 ml mahtpipett	1
20 ml mahtpipett	1
Probleemi 3.2 jaoks (kastis 2):	
10 ml viaal (suletavas plastikkotis)	10
Plastikust Pasteuri pipett	1
Vahendid kõigi jaoks:	
Erinevas suuruses kaitsekindad	
UV lamp	
Pabertaskurätikud puhastamiseks	



Igal töökohal olevad kemikaalid

Kemikaal	Hulk	Nõu	R laused	S laused
Mitme probleemi jaoks (kastis 1):				
0,5 mol l ⁻¹ vesnikloriidhape (0.5 mol L ⁻¹ HCl)	50 ml	Plastikpudel	-	-
Probleemi 1 jaoks (kastis 1):				
1,4-dihüdro-2,6-dimetüülpüridiin-3,5-dikarboksüülhappe dietülester (C ₁₃ H ₁₉ NO ₄ ; 1,4-DHP_powder)	1 g	Viaal	36/37/38	26
1,4-DHP TLC jaoks (1,4-DHP_TLC)	3 mg	Viaal	36/37/38	26
Etanool (C ₂ H ₅ OH)	10 ml	Klaaspudel	11	7-16
Etüülatsetaat (CH ₃ COOC ₂ H ₅)	25 ml	Klaaspudel	11-36-66-67	16-26-33
Heptaan (C ₇ H ₁₆)	20 ml	Klaaspudel	11-38-50/53-65-67	9-16-29-33-60-61-62
Kaaliumjodiid (KI)	150 mg	Klaaspudel	-	-
Naatriummetabisulfit (Na ₂ S ₂ O ₅)	1 g	Klaaspudel	22-31-41	26-39-46
Küllastunud naatriumvesinikkarbonaadi lahus (Sat. NaHCO ₃ solution)	25 ml	Klaaspudel	-	-
Urea-vesinikperoksiid (CH ₄ N ₂ O•H ₂ O ₂ ; UHP)	1 g	Viaal	8-34	17-26-36/37/39-45
Probleemi 2 jaoks (kastis 2):				
Proovilahus (sildiga "Sample solution")	30 ml	Plastikpudel	-	-
Fe(bpy) ₃ ²⁺ standardlahus 1 (sisaldab 2,0 mg rauda 1 l lahuses) (tähistatud "Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 1")	50 ml	Plastipudel	-	-
Fe(bpy) ₃ ²⁺ standardlahus 2 (sisaldab 3,0 mg rauda 1 l lahuses) (tähistatud "Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 2")	50 ml	Plastikpudel	-	-
Atsetaatpuhverlahus (pH 4,6, etaanhape ja naatriumetanaadi 1 : 1 segu; CH ₃ COOH-CH ₃ COONa solution)	50 ml	Plastikpudel	-	-



0,1 mol l ⁻¹ dinaatriumvesinikfosfaadi lahus (0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄)	25 ml	Plastikpudel	-	-
0,2% (kaal/ruumala) 2,2'-bipüridiini vesilahus (0.2 %(w/v) C ₁₀ N ₂ H ₈)	25 ml	Plastikpudel	-	-
Naatriumtioglükolaat (C ₂ H ₃ NaO ₂ S)	20 mg	Viaal	22-38	36
Probleemi 3.1 jaoks (kastis 2 või laual):				
Polüsahhariidi lahus (tähistatud "Polysaccharide solution")	50 ml	Plastikpudel	-	-
Polü(diallöödimetüülammoonium kloriid) vesilahus (PDAC) 	240 ml	Klaaspudel	-	-
polü(kaaliumvinüülsulfaat) vesilahus (0,0025 mol l ⁻¹ ; monomeeri ühiku kontsentratsioon) (0.0025 mol L ⁻¹ PVSK) 	240 ml	Klaaspudel	36/37/38	26-36
0,5 mol l ⁻¹ naatriumhüdroksiidi vesilahus (0.5 mol L ⁻¹ NaOH)	50 ml	Plastikpudel	34	26-37/39-45
1 g l ⁻¹ toluidiinsinise (TB) vesilahus (1 g l ⁻¹ C ₁₅ H ₁₆ N ₃ SCI)	6 ml	Tilgapudel	-	-



Probleemi 3.2 jaoks (kastis 2):				
Lahus X-1 (X: A-H)	10 ml	Tilgapudel	36/37/38	26-36
Lahus X-2 (X: A-H)	10 ml	Tilgapudel		
Lahus X-3 (X: A-H)	10 ml	Tilgapudel		
Lahus X-4 (X: A-H)	10 ml	Tilgapudel		
Lahus X-5 (X: A-H)	10 ml	Tilgapudel		



Risk Phrases

Number	Special Risks
8	Contact with combustible material may cause fire.
11	Highly flammable
22	Harmful if swallowed
31	Contact with acids liberates toxic gas.
34	Causes burns
36	Irritating to eyes
38	Irritating to skin
41	Risk of serious damage to eyes
65	Harmful: may cause lung damage if swallowed.
66	Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.
67	Vapors may cause drowsiness and dizziness.
36/37/38	Irritating to eyes, respiratory system and skin
50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long term adverse effects in the aquatic environment.



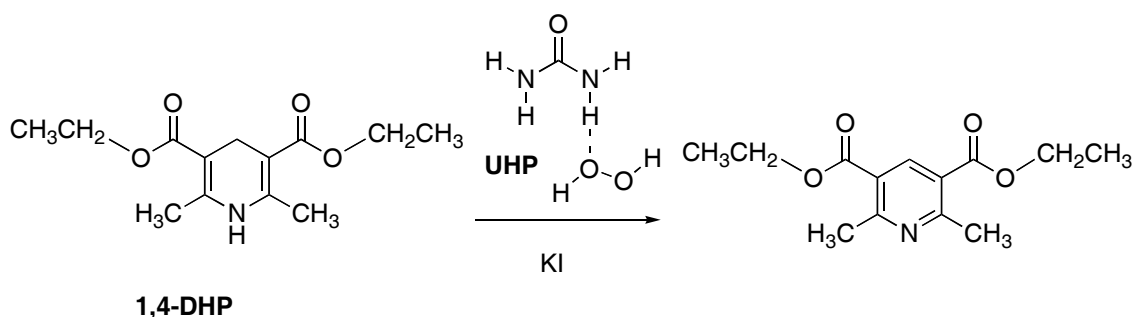
Safety Phrases

Number	Safety Recommendations
7	Keep container tightly closed.
9	Keep container in a well ventilated place.
16	Keep away from sources of ignition - No Smoking.
17	Keep away from combustible material.
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
29	Do not empty into drains.
33	Take precautionary measures against static discharges.
36	Wear suitable protective clothing.
37	Wear suitable gloves.
39	Wear eye/face protection.
45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately. (Show the label where possible.)
46	If swallowed, seek medical advice immediately and show the container or label.
60	This material and its container must be disposed of as hazardous waste.
61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/ material safety data sheet.
62	If swallowed, do not induce vomiting: seek medical advice immediately and show the container or label
24/25	Avoid contact with skin and eyes.
36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.
37/39	Wear suitable gloves and eye/face protection

Probleem 1

Hantschi estri reaktsioon urea-vesnikperoksiidiga

Selles eksperimendis tuleb teil sünteesida 1,4-dihüdرو-2,6-dimetüülpüridiin-3,5-dikarboksüülhappe dietülestrist (1,4-DHP ehk Hantschi ester) oksüdeerimisel urea-vesnikperoksiidiga (UHP-ga, mis on keskkonnasõbralik oksüdeerija) püridiindikarboksülaatderivaat.



Töökäik

- (1) Asetage 22-mm magnetsegajapulk 100 ml katseklaasi. Kinnitage katseklaas käpa ja muhvi abil statiivile magnetsegaja kohale. Lisage katseklaasi 1 g 1,4-DHP-d (tähistatud 1,4-DHP_powder) ja 150 mg kaaliumjodiidi ning seejärel 5 ml mõõtepipetiga 5 ml etanooli.
- (2) Lisage 1 g UHP (kandke kaitsekindaid) ja segage segu. Tuleb olla **ettevaatlik**, sest reaktsioon on eksotermiline.
- (3) Kasutades mõõtesilindrit valmistage planaarkromatograafiliseks analüüsiks (TLC) etüülatsetaadi ja heptaani segu (1 : 2, ruumala järgi) ning valage sobiv kogus seda segu TLC voolutusnõusse. Lisage 1 ml etüülatsetaati viaali (tähistatud 1,4-DHP_TLC), et lahustada 1,4-DHP (3 mg).
- (4) Kontrollige oma planaarkromatograafia plaate enne kasutamist. Kui nad on kahjustatud asendatakse need ilma karistuspunkte andmata. Joonistage pliitsiga planaarkromatograafia plaadi alumisse ossa stardijoon (vt joonis 1.1).
- (5) Segu muutub reaktsiooni käigus selgeks (tavaliselt 20 minutiga). Kui reaktsioonisegu muutub selgeks (jahtumisel võib moodustuda sade, mis ei sega aga planaarkromatograafilist analüüsi), siis võtke kapillaari kasutades väike kogus segu ja

kandke plaadi stardijoonele kahe laiguna, üks tsentrisse ja teine parempoolsesse asendisse. Kandke sobiv kogus punktis (3) valmistatud 1,4-DHP lahust plaadi stardijoonele tsentrisse ja teine vasakpoolsesse asendisse. Tsentris asuv laik sisaldab mõlemaid nii reaktsioonisegu kui ka 1,4-DHP (vt joonis 1.1). Voolutage plaati TLC voolutusnõus (vt joonis 1.1 ja 1.2). Tähistage pliitsiga solvendi frondijoon. Visualiseerige laigud UV-lambi (254 nm) abil ja tähistage laikude piirjooned TLC plaadil pliitsiga ringiga. Hinnake reaktsiooni lõpuni kulgemist TLC analüüsi tulemuste põhjal. Kui Te leiate TLC plaadil olulise koguse 1,4-DHP-d, siis korrake TLC analüüsi kümne minuti pärast uuesti. (Pange tähele, et Te teostate TLC analüüsi jälle punktis (8).) Asetage viimane plaat suletavasse plastikkotti, mis on tähistatud „A“-ga.



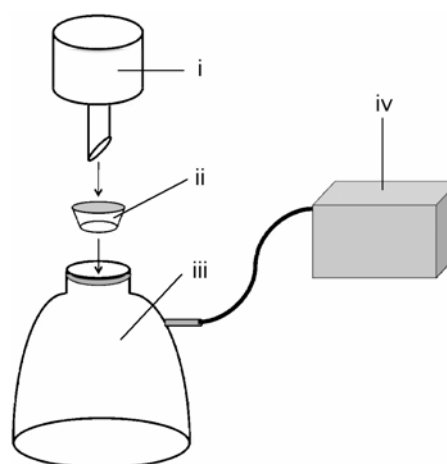
Joonis 1.1 Laigud TLC plaadil enne voolutamist:
X – 1,4-DHP,
Y – reaktsioonisegu.



Joonis 1.2 TLC plaat asetatuna voolutusnõusse.

(6) Pange kokku filtrimiseseade (vt joonis 1.3). Ühendage imipudel difragmavaakumpumbaga. Asetage imipudelile kummitihendiga Büchneri lehter. Asetage filtrile klaasmikrofiibrist filterleht.

(7) Lisage 10 ml plastikust mõõtesilindri abil reaktsioonisegule vett (5 ml). Lisage 1 g naatriummetabisulfitit ja viige segu katseklaasist (kaasaarvatud magnetsegajapulk) 200 ml koonilisse kolbi ja peske katseklaasi veega (30 ml). Asetage 200 ml kooniline kolb magnetsegajale ja segage



Joonis. 1.3 Vaakumfiltrimise seade:
i – Büchneri lehter, ii – kummitihend,
iii – imipudel,
iv – diafragmavaakumpump.



lahust. Lisage küllastunud naatriumvesinikkarbonaadi lahust väikeste portsionite kaupa, kasutades 2 ml mõõtepipetti, kuni vesilahuse pH on üle seitsme (kontrollige lahuse pH-d universaalindikaatorpaberiga). Vaakumfiltrige moodustunud sade Büchneri lehril, kasutades difragmavaakumpumpa, ja peske sadet väikese koguse veega. Sademe kuivatamiseks vakumeerige sellest minuti jooksul õhku läbi.

- (8) Viige filtraat imipudelist 300 ml koonilisse kolbi. Viige 2 ml filtraati 2 ml mõõtepipetiga 10 ml katseklaasi. Pange katseklaasi 10 mm magnetsegajapulka ja kinnitage käpa külge. Lisage 2 ml mõõtepipetiga 1 ml etüülatsetaati ja segage lahust magnetsegajal intensiivselt 30 sekundit. Lõpetage segamine ja oodake, kuni lahus eraldub kahte kihti. Analüüsige ülemist kihti planaarkromatograafia abil, veendumaks kas filtraati on jäänud veel produkti. Kandke laigud plaadile analoogselt punktidele (5). Märkige ära solventi frondijoon ja laik (laigud), kui neid esineb. Pange planaarkromatograafia plaat suletavasse plastikkotti tähisega „B“. Kui te avastate planaarkromatograafia plaadil produkti, siis lisage segule veel küllastunud naatriumvesinikkarbonaadi lahust.
- (9) Kui teil moodustus selles staadiumis sade, siis filtrige see ja peske. Kui sadet ei moodustunud, siis jätke see filtrimine tegemata.
- (10) Tõmmake kuivatamiseks sademest vaakumpumbaga 10 minutit õhku läbi. Pange oma produkt ja klaasmikrofiibril filterleht Petri tassile ja katke kaanega, mis on varustatud Teie koodiga. Ärge pange magnetsegajapulka sinna tassi. Pange Petri tass koos kaanega suletavasse plastikkotti tähisega „C“.
- a) Joonistage kotis „A“ olev planaarkromatograafia plaat oma vastustelehele.
- b) Määrake ja arvutage kotis „A“ oleval plaadil asuvate laikude R_f väärtused täpsusega kaks kohta peale koma.
- c) Joonistage enne naatriumvesiksulfaadi lisamist esineva orgaanilise katiooni struktuurivalem.
- d) Milline (millised) on UHP-st moodustuv(ad) produkt(id). Kirjutage produkti(de) valem(id).
- e) Esitage järgmised asjad:
- Planaarkromatograafia plaat kotis „A“
 - Planaarkromatograafia plaat kotis „B“
 - Teie produkt ja klaasmikrofiibril filterleht kaanega Petri tassil kotis „C“



Probleem 2

Fe(II) ja Fe(III) kontsentratsiooni visuaalkolorimeetriline määramine

Selles katses on vaja määrata Fe(II)- ja Fe(III)-ioonide kontsentratsioon uuritavas proovilahuses, mis jäljendab lahustatud magnetiidi maaki, rakendades visuaalkolorimeetrilist analüüsi. Kasutatav meetod põhineb Fe(II)-ioonide ja 2,2'-bipüridiini (bpy) vahelisel värvusreaktsioonil, milles tekib intensiivselt punane kompleks $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$.

$\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ -kompleksi kvantitatiivset sialdust saab määrata visuaalkolorimeetriliselt, kasutades Nessleri katseklaase. Tegu on lihtsa meetodiga, mida kasutati enne fotoelektriliste mõõteriistade üldist kasutusele võtmist. Kahjuks pole võimalik saavutada suuremat täpsust kui $\pm 5\%$. Selles meetodis kasutatakse kahte Nessleri katseklaasi, millest üks on täidetud standardlahusega ja teine mõõtelahusega. Kahe lahusekihi värvuste intensiivsused võrdsustatakse muutes lahuse kihi kõrgust katseklaasis.

Kui lahuste värvused on samad, siis võib mõõtelahuse kontsentratsiooni arvutada standardlahuse teadaolevast kontsentratsioonist ja mõlema lahuse kihi kõrgusest katseklaasis, rakendades Lambert-Beer'i seadust:

$$A = \varepsilon cl,$$

kus A on neelduvus, c on kontsentratsioon, l valguse poolt lahuses läbitud teepikkus ja ε on molaarne neelduvuskoeffitsient. Kõigepealt õpite seda meetodit rakendama, teostades **mõõtmised A ja B**, ning seejärel määrate Fe(II)- ja Fe(III)-ioonide kontsentratsioonid **mõõtmistest C ja D**.

Töö käik

- (1) Pange vastavate pipettide abil 50 ml mõõtekolbi 5 ml atsetaatpuhvrit, 5 ml dinaatriumvesinikfosfaadi lahust (maskeerimaks Fe(III)-ioone), 5 ml 2,2'-bipüridiini lahust ja 10,00 ml uuritava proovi lahust (tähistatud „**Sample solution**“) ning lahjendage saadud lahus veega märgini. Seejärel sulgege kolb korgiga ja segage lahust korralikult. Värvuse täielikuks ilmutamiseks laske proovil seista vähemalt **20 min**. Tähistage see lahus sildiga „**Sample 1**“.
- (2) Pange 50 ml mõõtekolbi 5 ml atsetaatpuhvrit, 5 ml 2,2'-bipüridiini lahust ja 5,00 ml uuritava proovi lahust (tähistatud „**Sample solution**“). Seejärel lisage 20 mg naatriumtioglükolaadi pulbrit (liias), redutseerimaks Fe(III)-ioone Fe(II)-ioonideks. Lahjendage saadud lahus veega märgini, sulgege kolb korgiga ja segage lahust

korralikult. Laske proovil seista vähemalt **20 min.** Tähistage see lahus sildiga „**Sample 2**“.

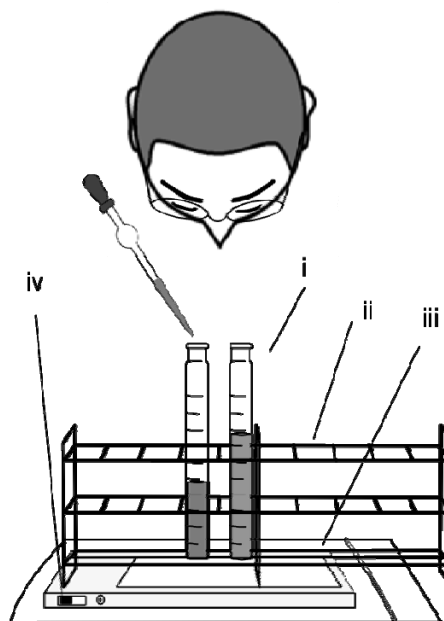
- (3) Sooritage visuaalkolorimeetriselised **mõõtmised A–D**, kasutades järgnevalt toodud „Visuaalkolorimeetriseliste mõõtmiste juhendit“.

Visuaalkolorimeetriseliste mõõtmiste juhend

Pange LED valgusallikale asetatud katseklaasihoidjasse kaks Nessleri katseklaasi ja lülitage valgus sisse (v.t. joonis 2.1). Ärge võtke katse jooksul plastikkotist LED valgusallikat välja! Valage antud lahus „**Standard Fe(bpy)₃²⁺ solution 1**“ ühte katseklaasi, nii et lahuse nivoo oleks põhjast vastaval kõrgusel (soovitav on 70–90 mm; katseklaasil toodud numbrid tähistavad kõrgust millimeetrites loetuna katseklaasi põhjast) ja kasutage seda standardlahusena **mõõtmistes A–D**. Valage mõõtelahus teise katseklaasi ja seejärel võrrelge selle värvuse intensiivsust standardlahuse omaga, vaadates lahuseid LED valgusallika suunas ülevalt alla.

Mõõtepipetiga lahust lisades või eemaldades muutke mõõtelahuse kihi paksust nii, et värvuste intensiivsused mõlemas katseklaasis oleksid ühesugused. Võtke lugem täpsusega 1 mm.

Teatud lahuse kihi kõrguste vahemikus võib värvuse intensiivsus tunduda inimsilmale ühesugune. Määramaks lahuse kihi kõrguse korrektset väärtust h tuleb vaadelda kogu vahemikku. Näiteks ainult suurendades (vähendades) mõõtelahuse kihi paksust, saadakse korrektsest väärtusest väiksem (suurem) väärtus. Üks viis hindamiseks korrektset väärtust on võtta alumisest ja ülemisest piirist keskmine.



Joonis 2.1. Visuaalkolorimeetriselise mõõtmise: i – Nessleri katseklaas, ii – katseklaasihoidja, iii – LED valgusallikas suletud plastikkotis, iv – valgusallika lüliti.



Mõõtmine A: Kasutage mõõtmisel nii standardlahusena kui mõõtelahusena lahust „**Standard Fe(bpy)₃²⁺ solution 1**“. Selles mõõtmises täitke Nessleri katseklaas standardse lahusega vastava kõrguseni ja seejärel valage mõõtelahust teise katseklaasi, kuni kahe lahuse värvused on täpselt ühesugused. (Kui värvused ei erine, siis peavad kõrgused langema IDEAALSELT kokku.) Seejärel lisage veel mõõtelahust, kuni on võimalik täheldada, et värvused erinevad üksteisest. Andke mõõtelahuse kihi paksuse nii ülemine kui ka alumine piir, kus värvuse intensiivsus on sama võrreldes standardlahusega.

a) Täitke vastustelehel **mõõtmise A** kohta käiv tabel.

Mõõtmine B: Kasutage mõõtmisel mõõtelahusena lahust „**Standard Fe(bpy)₃²⁺ solution 2**“ ja standardlahusena lahust „**Standard Fe(bpy)₃²⁺ solution 1**“.

b) Täitke vastustelehel **mõõtmise B** kohta käiv tabel.

Mõõtmine C: Teostage mõõtmised lahusega „**Sample 1**“.

c) Täitke vastustelehel **mõõtmise C** kohta käiv tabel.

Mõõtmine D: Teostage mõõtmised lahusega „**Sample 2**“.

d) Täitke vastustelehel **mõõtmise D** kohta käiv tabel.

e) Avaldage mõõtelahuse kontsentratsioon c , kasutades standardlahuse kontsentratsiooni c' ning mõlema lahuse kihi paksusi h ja h' .

f) Arvutage Fe(II)- ja Fe(III)-ioonide kontsentratsioon (mg l^{-1}) algse proovilahuses.



Problem 3

Polümeeride analüüs

Polümeere analüüsitakse kasutades mitmesuguseid meetodeid. Selles probleemis määratakse esiteks polüsahhariidi koostis, kasutades polümeer-polümeer vastastikmõju. Seejärel kasutatakse seda nähtust teises osas polümeeride tuvastamisel.

3.1 Polüsahhariidi analüüs kasutades koloiditiitrimist

Uuritav lahus sisaldab polüsahhariidi, milles esinevad nii sulfonaat- ($-\text{SO}_3^-$) kui ka karboksülaat- ($-\text{COO}^-$) rühmasid. Teie ülesandeks on määrata nende rühmade kontsentratsioon, kasutades koloiditiitrimist happelises ja aluselises keskkonnas, võttes arvesse vastavate happeliste rühmade erinevat protoneerumist nendes tingimustes. Kasutatakse tagasitiitrimise meetodit.

Kui vastavad happelised rühmad on ioniseerunud, siis polüsahhariid muutub polüaniooniks. Lisades polükatiooni, polü(diallüüldimetüülammoonium)-katiooni (antud kloriidina, PDAC), tekib polüioonine kompleks. PDAC lahus standardiseeritakse, kasutades teadaoleva kontsentratsiooniga polü(kaaliumvinüülsulfaadi) (PVSK) lahust. Koloiditiitrimise lõpp-punktis on anioonsete rühmade arv võrdne kationsete rühmade arvuga.

Töökäik

(1) Kasutades mahtpipetti pange täpselt 20 ml PDAC lahust 100 ml koonilisse kolbi. Lisage koonilisse kolbi 2 tilka toluidiinsinise (TB) lahust. Kolvis olevat sinist lahust tiitrite 0.0025 mol l⁻¹ PVSK (monomeersete lülide kontsentratsioon) standardlahusega. Lõpp-punktis muutub lahuse värvus purpurpunaseks. Pange tähele, et lõpp-punkti läheduses muutub lahus järk-järgult häguseks. Lõpp-punktile vastav näit võetakse, kui värvus on purpurpunane 15-20 sekundi jooksul. Korrake tiitrimist vajadusel.

a) Kirjutage PDAC standardiseerimiseks kulunud PVSK lahuse ruumala (ml). Andke büreti lugem 0,05 ml täpsusega.

(2) Pange mahtpipettidega täpselt 5 ml polüsahhariidi lahust ja 20 ml PDAC lahust teise 100 ml koonilisse kolbi. Lisage 0,4 ml 0,5 mol l⁻¹ NaOH lahust ja 2 tilka TB sinise lahust. Analoogselt esimesele punktile tiitrite kolvis olevat sinist lahust standardiseeritud



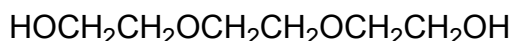
PVSK lahusega. Korrake vajadusel tiitrimist. (Sõltuvalt lahuse pH-st võib hägu näha välja erinevalt.)

- b)** Kirjutage tiitimiseks kulunud PVSK lahuse ruumala (ml) aluselises keskkonnas. Andke büreti lugem 0,05 ml täpsusega.
- c)** Märkige vastustelehel aluselises keskkonnas ioniseerunud happeline rühm (happelised rühmad).
- (3) Korrake punktis (2) kirjeldatud tiitrimist, lisades uuritavale lahusele 0,5 ml 0,5 mol l⁻¹ HCl lahust 0,5 mol l⁻¹ NaOH lahuse asemel.
- d)** Kirjutage tiitimiseks kulunud PVSK lahuse ruumala (ml) happelises keskkonnas. Andke büreti lugem 0,05 ml täpsusega.
- e)** Märkige vastustelehel happelises keskkonnas täielikult ioniseerunud happeline rühm (happelised rühmad).
- f)** Arvutage -SO₃⁻ - (või -SO₃H -) rühmade ja -COO⁻ - (või -COOH -) rühmade kontsentratsioon antud polüsahhariidi lahuses.

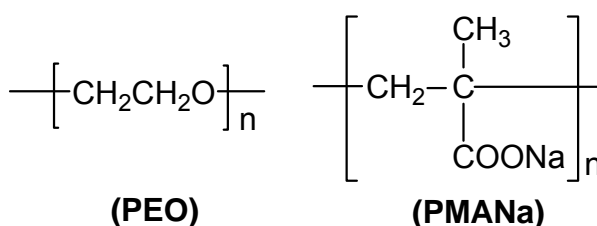


3.2 Ainete tuvastamine

Teile on antud viis lahust (**X-1~5**, “**X**” tähistab proovi koodi – tegu on tähega **A-st H-ni ladina tähestikus**). Iga lahus sisaldab ainult üht allpool toodud ühenditest. (Kasutatud on kõiki toodud ühendeid.) Ainete kontsentratsioon on 0.05 mol l^{-1} (polümeeri korral on tegu monomeeri lüli kontsentratsiooniga). Teie ülesandeks on tuvastada kõik ühendid.



(**TEG**)

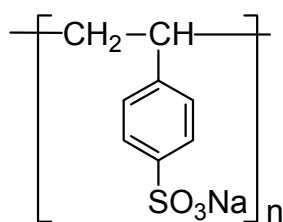


(**PEO**)

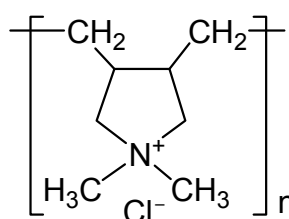
(**PMANa**)

MW = 100 000

MW = 9 500



(**PSSNa**)



(**PDAC**)

MW = 70 000

MW = 200 000 – 350 000

[Lühendid: **TEG** – trietüleenglükool, **PEO** – polü(etüleenoksiid);

PMANa – polü(naatriummetakrülaad), **PSSNa** – polü(naatrium-4-stüreensulfonaat);

PDAC – polü(diallüüldimetüülammooniumkloriid).

MW tähistab molekulmassi.]

Vihjed

- 1) Segades kahe polümeeri lahust võib täheldada analoogsete agregaatide teket nagu ka punktis **3.1**. Agregaadid tekivad, kui kahe polümeeri vahel on vastastikmõju. Seda nähtust saab kasutada polümeeride tuvastamiseks.
- 2) Kui lahuse nivoo kõrgus viaali põhjast on 5 mm, siis on lahuse ruumala ligikaudu 1 ml. Ärge unustage, et Teil on igat lahust ainult 10 ml!



Töökäik

- (1) Segage viaalis kahe polümeeri lahused, mida on võetud ligilähedaselt samas koguses.
 - (2) Vajadusel võite hapestada saadud lahust. Hapestamiseks piisab, kui lisada plastikust Pasteur'i pipetiga 10 tilka soolhapet ($0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$).
2. Tuginedes katse andmetele tuvastage igas lahuses olev ühend. Iga lahuse korral märkige ristikesega ainult üks viiest kastikesest. Te peate kirjutama esimesse veergu ka proovi koodi kasutades selleks ladina tähestiku ühte tähte A-st H-ni.