

Laboratóriumi gyakorlat kémia OKTV I. kategória Budapest, 2002. április 13.

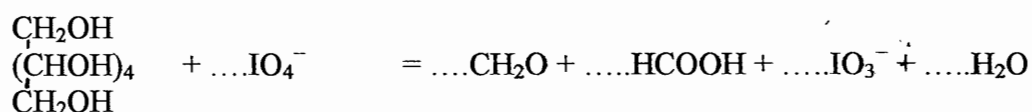
Mannit meghatározása a perjodát feleslegének mérése útján

A polihidroxi-vegyületek perjodationokkal kvantitatív, szelektív oxidációs folyamatban reagálnak (Malaprade reakció).

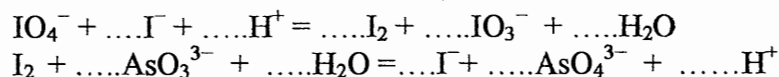
A többlépcsős reakció során a keletkező vegyületek mindaddig aprózódnak, amíg vicinálisan szubsztituált, perjodát aktív vegyület van jelen az oldatban. Az oxidáció stabil végtermékei polialkoholok esetében a láncvégi primer alkoholos hidroxilcsoportokból származó formaldehid, és a láncközi szekunder alkoholos hidroxilcsoportokból keletkező hangyasav.

A mérés elve

A mannit perjodátos oxidációját az alábbi a válaszlapon kiegészítendő reakcióegyenlet jellemzi.



A Malaprade reakció során feleslegben maradt perjodátot nátrium-hidrogén-karbonáttal tompított oldatban (pH \approx 8) jodidionokkal redukáljuk, majd a kivált jódot nátrium-arsenit mérőoldattal titráljuk (a válaszlapon kiegészítendő reakcióegyenlet).



Az alkalmazott gyengén lúgos pH-tartományban a jodát nem oxidálja a jodidot.

Az eljárás leírása:

A kiadott mannit tartalmú mintából 100,0 cm³ törzsoldatot készítünk (deszt. vízzel). A törzsoldat 10,00 cm³-es részletét 200 cm³-es üvegdugós Erlenmeyer-lombikba pipetázzuk, és 10,00 cm³ kb. 0,01 mol/dm³ koncentrációjú (pontos koncentrációja az üvegen) perjódsvoldattal elegyítjük. 10 percig várakozunk, majd az oldatot 50 cm³-re hígítjuk, és kb. 1 g nátrium-hidrogén-karbonátot szórunk bele apró részletekben. A pezsgés megszűntével a lombik tartalmát többször összerázzuk, miközben az üvegdugót néhányszor kiemeljük. Ezután 0,5 g kálium-jodidot szórunk az oldatba, s a fent leírt módon, az üvegdugó kiemelésével egybekötve, az oldatot ismét néhányszor összerázzuk. A kivált jódot 0,0000 mol/dm³-es nátrium-arsenittel halványsárga színig titráljuk, majd 8-10 csepp keményítő indikátor jelenlétében a kék szín eltűnéséig titráljuk. (mannit Mt: 182,17 g/mol)

Feladat:

1. A kapott minta mannit-tartalmának megmérése és kiszámítása.
2. Számolja ki, hogy ha a 10,0 cm³-es részlet titrálása során keletkezett oldattal elvégeznénk az ezüst tükör próbát hány g ezüst válna ki. (ezüst At: 107,9)

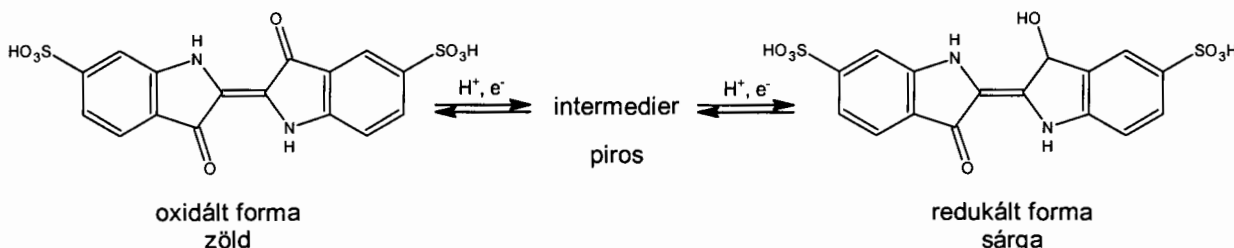
Kérjük a válaszlapon feleljen a kérdésekre!

1. feladat

12 pont

Ebben a feladatban egy élelmiszerszínezék (indigokármín, E132) egy érdekes reakciójával fogunk foglalkozni.

Az indigokármín lúgos közegben az alábbi egyenlet szerint két lépésben könnyen redukálható reverzibilisen egy sárga színű terméké:



Egy 250 ml-es Erlenmeyer lombikba mérjen be 50 ml desztillált vizet, adjon hozzá 2 ml 1%-os indigokármín oldatot, majd 10 ml 2 mol/dm³ NaOH oldatot. Mit tapasztal?

sötétkék → fűzöld színváltás

1 pont

Adjon a színes oldathoz 50 ml 10%-os glükóz oldatot, keverje meg, zárja le a lombikot, és anélkül, hogy mozgatná figyelje 3-4 percig. Ezt követően előbb finoman, majd erőteljesen rázza össze a lombik tartalmát, és újabb néhány percig figyelje! Az összerázást többször is megismételheti. Mit tapasztal?

fűzöld → piros → sárga színváltás, összerázáskor sárga → piros → fűzöld. A jelenség többször ismétlődő.

2 pont

Az összerázás során mi lehet a reakciópartner, ami a tapasztalt jelenséget okozhatta?

levegő oxigénje

2 pont

Ismételje meg a kísérletet, de ezúttal glükóz helyett 10%-os répacukor oldatot használjon! Ezúttal mit tapasztal?

hosszú idő alatt sincs változás, az oldat fűzöld marad

2 pont

Magyarázza meg a kísérlet során tapasztalt jelenségeket. Miért viselkedik máshogy a két cukor? (nem kell képletet írni!)

A glükóz két lépésben redukálja az indigokármint, melyet a vegyület színváltozással jelez. Ha a lombikot összerázzuk, a levegő oxigénje oxidálja a festéket (a redukció megfordítható!), és így a színváltásokat fordított sorrendben látjuk. Ezt követően a festék újra redukálódik. A folyamat többször ismétlődő. Végül a glükózt oxidáltuk a levegő oxigénje segítségével, a festék katalizátor szerepét játszotta. A répacukor nem redukáló cukor, így ebben az esetben nem tapasztaltunk semmi változást. Az első részfeladat során azt is megfigyelhetjük, hogy a festék sav-bázis indikátorként viselkedik.

5 pont

2. feladat

10 pont

A XX. század első felében nagyszámú mesterséges polimert (műanyagot) állítottak elő. Ebben a feladatban egy érdekes mechanikai tulajdonságokkal rendelkező műanyaggal ismerkedünk meg.

Egy 100ml-es főzőpohárban keverjen össze 50ml 10%-os polivinil-alkohol^{*} oldatot 25ml 5%-os bórsav oldattal. Kevergesse az elegyet egy üvegbottal. Mit tapasztal?

Az elegy viszkozitása gyorsan nő, néhány perc alatt az oldat begélesedik. A gél olyan viszkózus, hogy a pohárból kivehető.

(A bázisos közegben előállított gél sokkal több vizet tartalmaz, mint a semleges közegből leválasztott. Az előbbi nyúlós tortaszelére, az utóbbi inkább rágógumira emlékeztet. A hallgatók bórsav helyett borax oldatot kapnak, így sokkal izgalmasabb (bár gusztustalanabb) a feladat. A termék szerkezete így is ugyanaz, mintha bórsavat használnánk, csak a gél víztartalma különbözik.)

1 pont

Vegye ki a terméket a pohárból, és vizsgálja meg a tulajdonságait! (Az anyag nem mérgező, kézbe is vehető, de utána mindenképpen mosson kezet!) Jellemezze a termék fizikai sajátságait!

Szemben a polivinil-alkohollal, a termék vízben nem oldódik: gélt kapunk. A termék egy igen ritka és érdekes sajátsággal rendelkezik: könnyen nyújtható, hajlítható, gyurmaszerű, lassan folyik, ugyanakkor ha golyót gyúrunk belőle, az labdaszerűen pattog. (kis nyírás→kis viszkozitás, nagy nyírás→nagy viszkozitás)

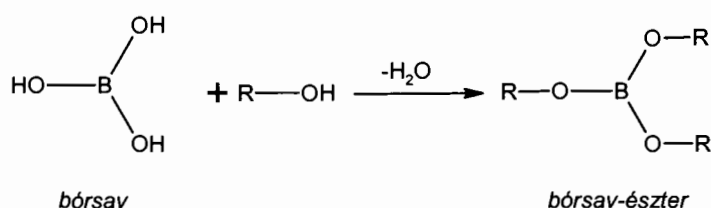
3 pont

A polivinil-alkohol $[H(-CH_2-CHOH-)_nH, n \approx 500]$ egy vízben jól oldódó lineáris polimer. Az általunk használt vegyület láncait átlagosan 500 monomeregység építi fel. Mennyi a polimer átlagos molekulatömege?

$$500 \times (2 \times 12 + 4 \times 1 + 16) + 2$$

2 pont

Alkoholok hidroxil-csoportjai bórsavval észterkötés keletkezése közben reagálnak. A reakció általában pillanatszerűen lezajlik:



Magyarázza meg, hogy a mi kísérletünkben mi történt! Mi lehet a termék szerkezete? Mi magyarázza a polivinilalkohol és a termék megjelenésének különbségét?

A bórsav a polimer láncok között hoz létre keresztkötést, térhálós polimer keletkezik. A különbséget a térhálósodás okozza.

4 pont

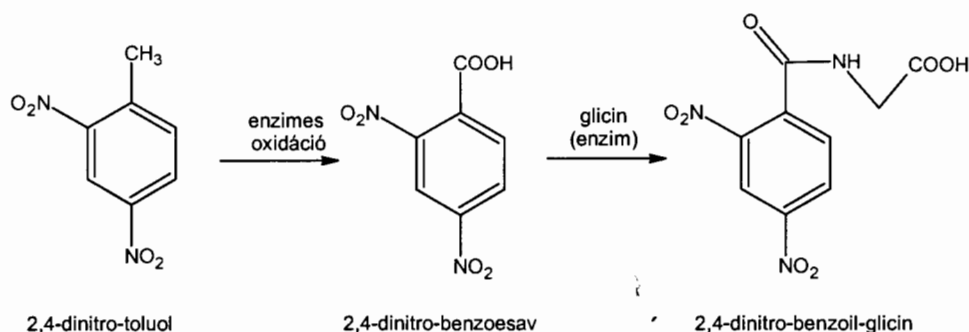
^{*} A vinil-alkohol nem létképes vegyület, acetaldehiddé izomerizálódik, viszont az észtere (vinil-acetát) stabil. E vegyület polimerizációjával, majd a poli-vinil-acetát hidrolízisével állítható elő a polivinil-alkohol.

3. feladat

18 pont

Robbanószer-iparban dolgozó munkások gyakran szenvedtek krónikus fejfájással járó mérgezésben. Kutatók megállapították, hogy a betegségért a TNT gyártás során köztermékként keletkező 2,4-dinitro-toluol a felelős.

A 2,4-dinitro-toluol a szervezet sejtjeiben enzimatikusan 2,4-dinitro-benzoessavvá oxidálódik. Ez a vegyület nem tud kiürülni a szervezetből. A kiválasztás érdekében enzimeink a dinitro-benzoessavat glicin aminosavhoz kapcsolják (amidkötésen keresztül), 2,4-dinitro-benzoil-glicin keletkezik. Ez a vegyület a vesével kiválasztódik, a vizelettel ürül. Az 2,4-dinitro-benzoil-glicin igen intenzív sárga színű, így jelenléte könnyen felismerhető: dinitro-toluol mérgezésben szenvedő egyének vizelete egészen valószínűtlenül erős sárga színű.



Töltsön 3 kémcsőbe 1-1ml desztillált vizet, 0.1mol/dm³ HCl oldatot, és 0.1mol/dm³ NaOH oldatot! Adjon mindhárom kémcsőhöz 2-3 csepp alkoholos 2,4-dinitro-benzoil-glicin oldatot! Rázza össze az oldatokat! Mit tapasztal?

Mindhárom minta sárga színű, savas közegben a szín kevésbé intenzív. A vízben és a sósavoldatban esetleg csapadékkiválás is észlelhető. 1 pont

Töltsön egy kémcsőbe 3ml desztillált vizet, és adjon hozzá 3ml etil-acetátot! Dugja be a kémcsövet egy gumidugóval, és alaposan rázza össze! Tegye vissza a kémcsövet a kémcsőtartóba, és várjon 2-3 percet! Mit tapasztal? Mi a jelenség magyarázata? A két fázis közül melyik az etil-acetát?

A két vegyület nem elegyedik, két fázis alakul ki. Az etil-acetát apoláris, a víz poláris oldószer. A felső fázis az etil-acetát, mert ennek a sűrűsége a kisebb. 2 pont

Cseppentsen az etil-acetát-víz elegyhez 1-3 csepp karotin-oldatot! Rázza össze a kémcsövet és várjon 2-3 percet! Mit tapasztal? Mi a jelenség magyarázata? Miért így viselkedik a karotin?

A karotin narancssárga színe csak az etil-acetátban figyelhető meg. A karotin apoláris terpén, így az apoláris etil-acetátos fázist preferálja. 2 pont

Adjon a 2,4-dinitro-benzoil-glicint tartalmazó kémcsövekhez (3 db!) is 3-3ml etil-acetátot! Dugóval bedugva alaposan rázza össze a kémcsöveket! Állapítsa meg, hogy a két oldószer (víz és etil-acetát) közül melyik tartalmaz oldott 2,4-dinitro-benzoil-glicint!

A vizet és a HCl oldatot tartalmazó kémcsövekben az etil-acetát, a NaOH-t tartalmazóban a vizes fázis tartalmazza a 2,4-dinitro-benzoil-glicint. 1 pont

A NaOH-t tartalmazó kémcsőhöz adjon 1-2ml 2mol/dm^3 HCl oldatot, a HCl-t tartalmazó kémcsőhöz pedig 1-2ml 2mol/dm^3 NaOH-oldatot! Rázza össze újra alaposan az elegyeket, és állapítsa meg, hogy melyik fázis tartalmazza most a 2,4-dinitro-benzoil-glicint! Mit tapasztal?

Mindkét esetben a dinitrobenzoil-glicin "fázist cserél". A NaOH-os kémcsőben összerázás előtt esetleg csapadékkiválás is megfigyelhető.

3 pont

Magyarázza meg a kísérletben tapasztaltakat! Milyen szerkezet jellemzi a 2,4-dinitro-benzoil-glicint savas és bázikus közegben? Melyik forma oldódik jól vízben, és melyik etil-acetátban?

A 2,4-dinitro-benzoil-glicin gyenge szerves savként viselkedik, szerkezete savas közegben R-COOH , bázisos közegben R-COO^- . A karbonsav vízben rosszul oldódik (esetleg csapadékként ki is válik), etil-acetátban azonban jól oldódik. A karbonsav sója vízben jól oldódik, vízből etil-acetáttal nem extrahálható.

5 pont

Mikor a kutatók kísérleti állatok segítségével vizsgálták a TNT gyártás melléktermékeinek sorsát a szervezetben, még nem tudták, hogy a vizelet 2,4-dinitro-benzoil-glicint tartalmaz. E vegyületet először ki kellett vonni a vizeletből, megtisztítani, és meghatározni a szerkezetét. Javasoljon eljárást a 2,4-dinitro-benzoil-glicin vizeletből való kivonására, az ebben a feladatban tanult eljárás felhasználásával (szerves vegyületek elválasztása két, egymással nem elegyedő oldószer közötti megoszlás segítségével)!

A vizeletet meg kell savanyítani, és kis mennyiségű etil-acetáttal extrahálni. Az etil acetátos fázist el kell választani, abból NaOH-oldat segítségével kioldható a 2,4-dinitro-benzoil-glicin nátrium sója. A termék az oldószer elpárologtatásával is izolálható.

4 pont

Összesen 40 pont