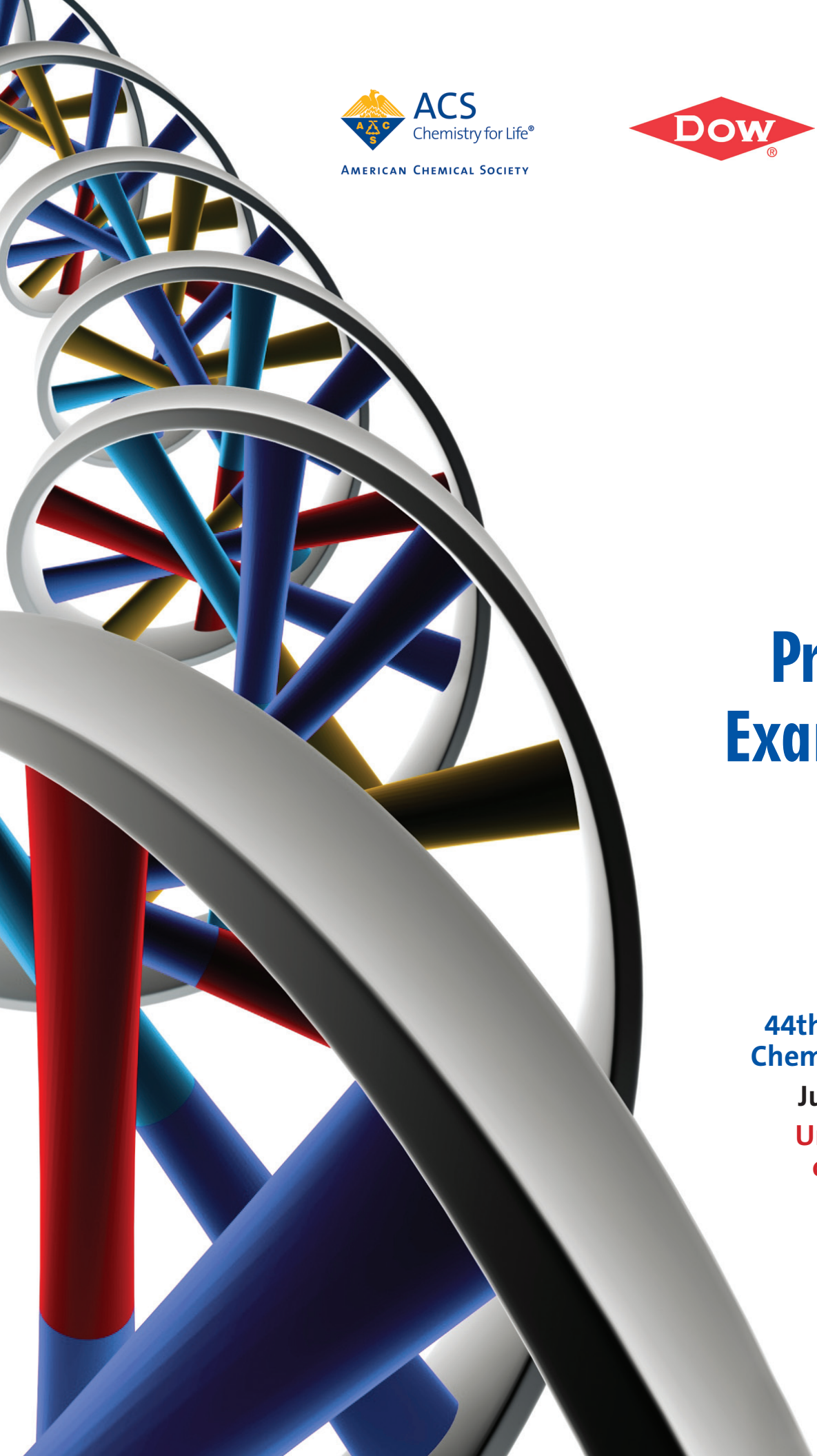


ACS Chemistry for Life®
American Chemical Society

Dow®

University of Maryland 1856

Washington, D.C. • USA
IChO 44
2012 International Chemistry Olympiad

Practical Examination

44th International Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States of America

Nimi: Kood: EST

Juhised (Eksperiment 1)

- Eksperiment1 ja selle vastustelehed on paigutatud 10 leheküljele.
- Enne eksperimendi algust on aega 15 minutit juhendi lugemiseks.
- Eksperimendi 1 läbiviimiseks on aega **2 tundi 15 minutit.**
- Alustage alles siis kui käsklus **START** on antud. Töö tuleb lõpetada koheselt kui on antud käsklus **STOP**. Töö lõpetamisega viivitamine 5 minutit tähendab eksperimendi tulemuste tühistamist. Pärast **käsklust STOP oodake oma töökohal**. Juhendaja vaatab üle teie töökoha. Järgnevad esemed tuleb **jätta oma töölauale:**
    - Ülesannete /lahenduste vihik (käesolev vihik)
- Jälgida IChO reeglites toodud **ohutusnõudeid**. Laboris viibides peab kandma **kaitseprille** või enda optilisi kaitseprille, kui need on eelnevalt heaks kiidetud. Kemikaalide käsitlemisel on lubatud kasutada **kindaid**.
- Ohutusnõute rikkumisel teeb juhendaja vaid **ÜHE HOIATUSE**. Teise ohutusnõuete rikkumise korral eemaldatakse teid laboratoorselt töölt ning praktilise vooru tulemus tühistatakse.
- Vajadusel küsige juhendajalt ohutusnõuete või ruumist lahkumise kohta.
- Töötamine on lubatud ainult teile selleks ette nähtud töökohal.
- Vastuste märkimiseks kasutada vaid antud pastakat mitte pliiatsit!
- Kasutada vaid antud kalkulaatorit.
- Kõik vastused tuleb kirjutada ettenähtud kohale vastuste lehtedel. Mujale kirjutatud teksti ei arvestata hindamisel. Mustandina kasutada käesoleva vihiku lehtede tagakülgi.
- Paigutada reaktsioonilahusega viaalid konteinerisse **“Used Vials**”.
- Lahuse jäägid paigutada konteinerisse **“Liquid Waste”**.
- Ampulli killud paigutada konteinerisse **“Broken Glass Disposal”**.
- Kemikale ja laboritarbeid **asendatakse** ilma karistuseta vaid ühe korra. Iga järgnev intsident viib **1 punkti kaotuseni** kogu praktilise vooru punktidest (summa 40 punkti).
- Ametlik inglise keelne versioon on olemas kasutamiseks vaid küsimuste tekkimisel.

Nimi: Kood: EST

Kemikaalid ja vahendid (Eksperiment 1)

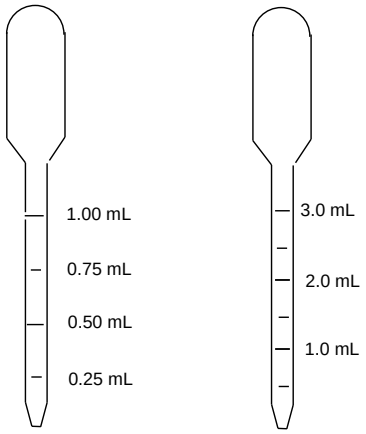
Kemikaalid (tumedalt trükitud tekst on toodud kemikaalipudelitel)

	Riskilaused[+]	Ohutuslahused[+]
~2 M HCl[*] vesilahus, 50 ml pudelis	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI_3,[*] vesilahus, 10 ml pudelis, tähistatud"$\mathbf{I_2}$".		
Atsetoon, $\mathbf{(CH_3)_2CO}$, M = 58.08 g mol^{-1}, tihedus = 0.791 g ml^{-1}, 10.0 ml viaalis	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Atsetoon-*d*$_6$, $(CD_3)_2CO$, M = 64.12 g mol^{-1}, tihedus = 0.872 g ml^{-1}, 3.0 ml ampullis	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

[+] Leheküljel 3 on toodud riski- ja ohutuslaused.
[*] Täpne molaarsus on toodud kemikaali pudelil nimetuse ees.

Vahendid - Kit #1

- Üks destilleeritud veega täidetud pudel.
- Viisteist 20 ml keeratava korgiga viaali.
- Kümme 1ml polüetüleenist 0.25 ml jaotusega gradueeritud pipetti (vt joonis paremal).
- Kümme 3 ml polüetüleenist 0.50 ml jaotusega gradueeritud pipetti (vt joonis paremal).
- Üks digitaalne stopper



Risk and Safety Phrases (Task 1)

R11 Highly flammable

R34 Causes burns

R36 Irritating to eyes

R37 Irritating to respiratory system

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Keep away from sources of ignition

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice

S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately

Nimi: Kood: EST

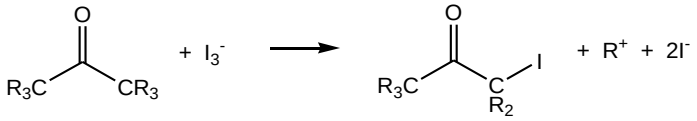
Eksperiment 1 18% summaarsest

a	b	c	d	e	f	g	Eksperiment 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Kineetika, isotoopefekt ja atsetooni jodeerimise mehhanism

Reaktsiooni mehhanismi uurimine on abiks katalüüsi ja sünteesi uurimisel. Üks kõige võimsamaid meetodeid reaktsiooni mehhanismi uurimiseks on reaktsiooni kineetika uurimine, kuna reaktsiooni kiiruse muutumine reaktsiooni tingimuste muutudes tuleneb otseselt reaktsiooni mehhanismist. Teiseks kasulikuks vahendiks on isotoopmärgistatud ühendid. Kuigi isotoopidel on sama reaktiivsus, esinevad väikesed muutused reaktsiooni kiirustes tulenevalt isotoobi tuuma massist.

Selles ülesandes kasutatakse atsetooni jodeerimise uurimiseks happelises vesikeskkonnas nii kineetikat kui ka isotoopefekti.



R = H or D

Reaktsiooni kiirus allub valemile:

$$\text{kiirus} = k[\text{atsetoon}]^m[I_3^-]^n[H^+]^p ,$$

kus kiiruskonstant k ning reaktsiooni järgud m, n ja p tuleb määrata töö käigus. Samuti tuleb võrrelda atsetoooni reaktiivsust atsetoon-d_6, kus kuus vesiniku aatomit (^{1}H) on asendatud deuteeriumiga (^{2}H, D), reaktiivsusega, et määrata reaktsiooni isotoopefekti (k_H/k_D). Nende andmete põhjal tuleb teha järeldusi reaktsiooni mehhanismi kohta.

Palun lugege kogu tööjuhend ning plaanige oma töö läbiviimine enne alustamist.

Eeskiri

Reaktsiooni kiirused sõltuvad temperatuurist. Märkige üles õhutemperatuur ruumis, milles töötate (küsige juhendajalt):

°C

Digitaalse stopperi kasutamise juhend	
(1)	Vajuta **[MODE]** klahvi kuni ilmub **COUNT UP** ikoon.
(2)	Ajavõtu käivitamiseks vajutage nuppu **[START/STOP]**.
(3)	Ajavõtu peatamiseks vajutage uuesti nuppu **[START/STOP]**.
(4)	Uuesti alustamiseks vajutage nuppu **[CLEAR]**.

Üldine eeskiri

Mõõtke valitud ruumalad vesinikkloriidhapet, destilleeritud vett ja kaaliumtrijodiidi (tähistatud "I_2") reaktsiooniviaali. Algsed reagentide kontsentratsioonid peaksid olema alltoodud vahemikus (töö käigus ei ole vajalik uurida tervet kontsentratsioonivahemikku, kuid kasutatud kontsentratsioonid ei tohiks olla märkimisväärselt väljaspool antud vahemikku):

$[H^+]$: 0.2 kuni 1.0 M

$[I_3^-]$: 0.0005 kuni 0.002 M

[atsetoon]: 0.5 kuni 1.5 M.

Reaktsiooni alustamiseks lisage valitud ruumala atsetooni teisi reagente sisaldavasse viaali. Sulgege viaal kiiresti korgiga, käivitage stopper ning loksutage energiliselt, seejärel asetage viaal valgele taustale. Märkige kasutatud reagentide ruumalad tabelisse punktis (a). Reaktsiooni ettevalmistamisel ja läbiviimisel mitte puudutada viaali altpoolt vedelik-õhk piirpinda. Reaktsiooni kulgemist on võimalik jälgida visuaalselt trijodiidi kollakas-pruuni värvuse kadumise järgi. Pärast reatsiooni lõppemist asetage viaal suletult kõrvale, et vältida kokkupuudet jodoatsetooni aurudega.

Korrake reaktsiooni erinevate reagendi kontsentratsioonidega nii palju kui vajalik. Märkige kasutatud kontsentratsioonid tabelisse punktis (c). *Vihje: varieerida korraga vaid ühe ühendi kontsentratsiooni.*

Pärast atsetooniga reaktsioonikiiruse uurimist tuleks uurida reaktsioonikiirust atsetoon-d_6 korral. Tähelepanu, seoses isotoopmärgistatud materjalide kõrgema hinnaga on atsetoon-d_6 antud vaid 3.0 ml. Seetõttu, iga atsetoon-d_6 asendamine viib 1 karistuspunktini. Tähelepanu: **reagendi**

atsetoon-d_6 kasutama hakkamisel tõsta käsi ning juhendaja abistab ampulli avamisel. Deutereeritud ühendite reaktsiooni kiirused on enamasti madalamad kui vesinikuga ühenditel. Seetõttu soovitame $(CD_3)_2CO$ korral kasutada reaktsiooni lähtetingimusi, mis tagavad kiirema reaktsiooni.

Kui olete lõpetanud töö:

a) tühjendage veepudel ning asetage see koos teiste kasutatud vahenditega karpi “Kit #1”;
b) asetage kasutatud pipetid ja kasutatud viaalid suletult tõmbe alla selleks ette nähtud konteinerisse;
c) asetage tühja ampulli kõik osad konteinerisse **Broken Glass Disposal**.

Oma töökoha koristamine võib toimuda pärast STOP käskluse andmist.

Nimi: Kood: EST

a. Märkige oma tulemused atsetooni, $(CH_3)_2CO$, jaoks alltoodud tabelisse. *Terve tabeli täitmine ei ole vajalik.*

Nr #	HCl lahuse ruumala, ml	H_2O ruumala, ml	I_3^- lahuse ruumala, ml	$(CH_3)_2CO$ ruumala, ml	I_3^- värvuse kadumiseks kulunud aeg, s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Märkige oma atsetoon-d_6, $(CD_3)_2CO$, tulemused alltoodud tabelisse. *Terve tabeli täitmine ei ole vajalik.*

Nr #	HCl lahuse ruumala, ml	H_2O ruumala, ml	I_3^- lahuse ruumala, ml	$(CD_3)_2CO$ ruumala, ml	I_3^- värvuse kadumiseks kulunud aeg, s
1d					
2d					
3d					
4d					

c. Tooge selles tabelis arvutatud algkontsentratsioonid ning keskmised reaktsiooni kiirused. Eeldage, et kõigil juhtudel on reaktsioonisegu ruumala võrdne kõigi komponentide ruumalade summaga. **Kõiki toodud eksperimente pole vajalik kasutada kiiruskonstandi *k* (punkt e ja f) arvutamisel, kuid arvutustes kasutatud eksperimendid tuleb märgistada linnukesega parempoolseimas tulbas.**

$(CH_3)_2CO$:

Nr #	Algne $[H^+]$, M	Algne $[I_3^-]$, M	Algne $[(CH_3)_2CO]$, M	Keskmine I_3^- kadumise kiirus, M s^{-1}	Kas kasutatakse k_H arvutamisel? **Jah** **Ei**
1					☐ ☐
2					☐ ☐
3					☐ ☐
4					☐ ☐
5					☐ ☐
6					☐ ☐
7					☐ ☐
8					☐ ☐

$(CD_3)_2CO$:

Nr #	Algne $[H^+]$, M	Algne $[I_3^-]$, M	Algne $[(CD_3)_2CO]$, M	Keskmine I_3^- kadumise kiirus, M s^{-1}	Kas kasutatakse k_H arvutamisel? **Jah** **Ei**
1d					☐ ☐
2d					☐ ☐
3d					☐ ☐
4d					☐ ☐

d. Kirjutage reaktsiooni järgud atsetooni, trijodiidi ja vesiniku jaoks.

$$\text{kiirus} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

m =	*n* =	*p* =

e. Arvutage kiiruskonstant k_H atsetooni, $(CH_3)_2CO$, reaktsiooni jaoks. Esitada ühikud.

k_H =

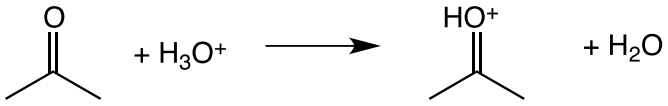
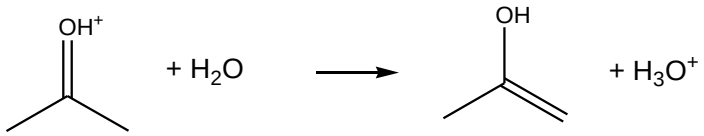
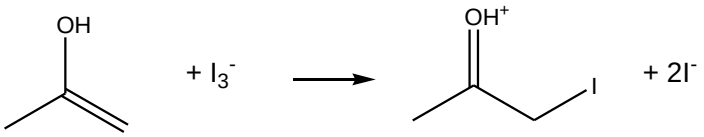
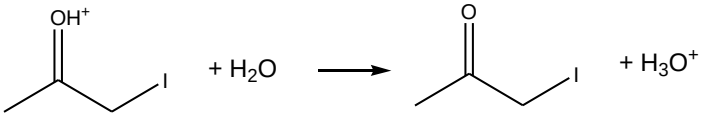
f. Arvutage kiiruskonstant k_D atsetoon-d_6, $(CD_3)_2CO$, reaktsiooni jaoks ning arvutada k_H/k_D väärtus (reaktsiooni isotoopefekt).

k_D =

k_H/k_D =

g. Kineetika mõõtmise tulemustest ning isotoopefektist on võimalik teha järeldusi reaktsioonimehhanismi kohta. Allpool on toodud mõistlik mehhanism atsetooni jodeerimise jaoks. Üks alltoodud etappidest on reaktsiooni kiirust limiteerivaks etapiks (*rate-determining step* R.D.S.), kus ülejäänud reaktsiooni etapid toimuvad kiiresti.

Tehke alltoodud tabeli teise tulpa märge (✔) kui *eksperimentaalselt saadud kiiruse võrrand* (punkt **d**) on **kooskõlas** pakutud kiirust limiteeriva etapi skeemiga vasakus tulbas. Märkida teise lahtrisse **X** kui saadud kiiruse võrrand **ei ole kooskõlas** pakutud kiirust limiteeriva etapi skeemiga. Teha märge (✔) tabeli kolmandasse tulpa kui *eksperimentaalselt mõõdetud isotoopefekt* (punkt **f**) on **kooskõlas** pakutud kiirust limiteeriva etapi skeemiga ja teha märge **X** kui mõõdetud isotoopefekt **ei ole kooskõlas** pakutud kiirust limiteeriva etapi skeemiga.

	Kas R.D.S. on kooskõlas kiiruse võrrandiga?	Kas R.D.S. on kooskõlas isotoopefektiga?
		
		
		
		

Juhised (Eksperiment 2)

- Eksperiment 2 ja selle vastustelehed on esitatud **13** leheküljel**.**
- Teil on enne eksperimendi algust ülsande teksti lugemiseks aega 15 minutit.
- Teil on **Eksperimendi 2** tegemiseks aega **2 tundi 45 minutit.** Arvestage oma töö planeerimisel, et üks operatsioonidest nõuab 30 minutit ooteaega.
- Alustage alles siis kui on antud käsklus **START**. Te peate oma töö lõpetama koheselt kui on antud käsklus **STOP**. 5 minutilise viivituse puhul praktika töö tühistatakse. Peale **STOP käskluse andmist oodake oma töökohal**. Juhendaja kontrollib teie töökoha üle. **Töölauale tuleb jätta** järgmised asjad:

  Ülesannete/lahenduste vihik (käesolev vihik)

  Üks TLC plaat suletud plastikkotis varustatud teie võistlejakoodiga

  Viaal sildiga “Product”
- Te peate järgima **ohtusreegleid**, mis on toodud IChO reeglistikus. Laboris peate te kandma **kaitseprille** või teie omi kaitseprille, kui need on juhendaja poolt lubatud. Kasutage ainult teile antud **pipetitäitjat**. Te võite kasutada kemikaalidega töötamisel **kindaid.**
- Ohtustehnika reeglite rikkumise korral antakse teile juhendaja poolt ainult **ÜKS HOIATUS.** Teise rikkumise korral eemaldatakse teid laborist ja praktilise vooru tulemus tühistatakse.
- Pöörduge julgesti juhendaja poole kui teil on küsimusi ohutuse kohta või te soovite ruumist lahkuda.
- Teil on lubatud töötada ainult teile eraldatud tööpinnal.
- Kasutage vastuste kirjutamiseks ainult pastakat, mitte pliiatsit.
- Kasutage teile antud kalkulaatorit.
- Kõik tulemused tuleb kirjutada vastustelehtede vastavasse kohta. Mujale kirjutatud tulemusi ei hinnata. Kasutage teile antud lehtede tagakülgi mustandipaberina.
- Kasutage kasutatud viaalide jaoks sildiga **“Broken Glass Disposal**” varustatud konteinerit.
- Kasutage lahuste jääkide jaoks sildiga “**Liquid Waste”** varustatud konteinerit.
- Kemikaale ja laborivahendeid **antakse ilma** karistuspunktideta juurde **ainult üks kord.** Iga järgmise juhtumi korral võetakse teie 40 praktilise töö eest saadavast punktisummast 1 punkt maha.
- Te võite küsida ametlikku inglisekeelset versiooni ainult mõnede asjaolude selgitamiseks.

Nimi: Kood: EST

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	**1** 1.00794 **H** 0.28																	**2** 4.00260 **He** 1.40
2	**3** 6.941 **Li**	**4** 9.01218 **Be**											**5** 10.811 **B** 0.89	**6** 12.011 **C** 0.77	**7** 14.0067 **N** 0.70	**8** 15.9994 **O** 0.66	**9** 18.9984 **F** 0.64	**10** 20.1797 **Ne** 1.50
3	**11** 22.9898 **Na**	**12** 24.3050 **Mg**											**13** 26.9815 **Al**	**14** 28.0855 **Si** 1.17	**15** 30.9738 **P** 1.10	**16** 32.066 **S** 1.04	**17** 35.4527 **Cl** 0.99	**18** 39.948 **Ar** 1.80
4	**19** 39.0983 **K**	**20** 40.078 **Ca**	**21** 44.9559 **Sc**	**22** 47.867 **Ti** 1.46	**23** 50.9415 **V** 1.33	**24** 51.9961 **Cr** 1.25	**25** 54.9381 **Mn** 1.37	**26** 55.845 **Fe** 1.24	**27** 58.9332 **Co** 1.25	**28** 58.6934 **Ni** 1.24	**29** 63.546 **Cu** 1.28	**30** 65.39 **Zn** 1.33	**31** 69.723 **Ga** 1.35	**32** 72.61 **Ge** 1.22	**33** 74.9216 **As** 1.20	**34** 78.96 **Se** 1.18	**35** 79.904 **Br** 1.14	**36** 83.80 **Kr** 1.90
5	**37** 85.4678 **Rb**	**38** 87.62 **Sr**	**39** 88.9059 **Y**	**40** 91.224 **Zr** 1.60	**41** 92.9064 **Nb** 1.43	**42** 95.94 **Mo** 1.37	**43** (97.905) **Tc** 1.36	**44** 101.07 **Ru** 1.34	**45** 102.906 **Rh** 1.34	**46** 106.42 **Pd** 1.37	**47** 107.868 **Ag** 1.44	**48** 112.41 **Cd** 1.49	**49** 114.818 **In** 1.67	**50** 118.710 **Sn** 1.40	**51** 121.760 **Sb** 1.45	**52** 127.60 **Te** 1.37	**53** 126.904 **I** 1.33	**54** 131.29 **Xe** 2.10
6	**55** 132.905 **Cs**	**56** 137.327 **Ba**	**57-71** **La-Lu**	**72** 178.49 **Hf** 1.59	**73** 180.948 **Ta** 1.43	**74** 183.84 **W** 1.37	**75** 186.207 **Re** 1.37	**76** 190.23 **Os** 1.35	**77** 192.217 **Ir** 1.36	**78** 195.08 **Pt** 1.38	**79** 196.967 **Au** 1.44	**80** 200.59 **Hg** 1.50	**81** 204.383 **Tl** 1.70	**82** 207.2 **Pb** 1.76	**83** 208.980 **Bi** 1.55	**84** (208.98) **Po** 1.67	**85** (209.99) **At**	**86** (222.02) **Rn** 2.20
7	**87** (223.02) **Fr**	**88** (226.03) **Ra** 2.25	**89-103** **Ac-Lr**	**104** (261.11) **Rf**	**105** (262.11) **Db**	**106** (263.12) **Sg**	**107** (262.12) **Bh**	**108** (265) **Hs**	**109** (266) **Mt**	**110** (271) **Ds**	**111** (272) **Rg**	**112** (285) **Cn**	**113** (284) **Uut**	**114** (289) **Fl**	**115** (288) **Uup**	**116** (292) **Lv**	**117** (294) **Uus**	**118** (294) **UUo**

Atomic number → **1**
1.00794 ← Atomic weight
H ← **Atomic symbol**
0.28 ← Covalent radius, Å

57 138.906 **La** 1.87	**58** 140.115 **Ce** 1.83	**59** 140.908 **Pr** 1.82	**60** 144.24 **Nd** 1.81	**61** (144.91) **Pm** 1.83	**62** 150.36 **Sm** 1.80	**63** 151.965 **Eu** 2.04	**64** 157.25 **Gd** 1.79	**65** 158.925 **Tb** 1.76	**66** 162.50 **Dy** 1.75	**67** 164.930 **Ho** 1.74	**68** 167.26 **Er** 1.73	**69** 168.934 **Tm** 1.72	**70** 173.04 **Yb** 1.94	**71** 174.04 **Lu** 1.72
89 (227.03) **Ac** 1.88	**90** 232.038 **Th** 1.80	**91** 231.036 **Pa** 1.56	**92** 238.029 **U** 1.38	**93** (237.05) **Np** 1.55	**94** (244.06) **Pu** 1.59	**95** (243.06) **Am** 1.73	**96** (247.07) **Cm** 1.74	**97** (247.07) **Bk** 1.72	**98** (251.08) **Cf** 1.99	**99** (252.08) **Es** 2.03	**100** (257.10) **Fm**	**101** (258.10) **Md**	**102** (259.1) **No**	**103** (260.1) **Lr**

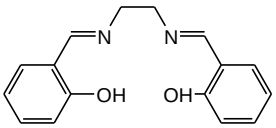
Kemikaalid ja seadmed (Eksperiment 2)

Kemikaalid ja materjalid (iga komplekti tähistus on antud rasvase kirjaga)

	Riskilaused[+]	Ohutuslaused[+]
(saleen)H_2,[a] ~1.0 g[b] viaalis	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
$Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, ~1.9 g[b] viaalis	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Liitiumkloriidi lahus, LiCl, 1M lahus etanoolis, 12 ml pudelis	R11 R36/38	S9 S16 S26
Etanool, 70 ml pudelis	R11	S7 S16
Atsetoon, **$(CH_3)_2CO$**, 100 ml pudelis	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(saleen*)$MnCl_x$,[c] ~32 ml ~3.5 mg/ml[b] lahust pudelis		
KI_3, ~0.010 M vesilahus,[b] 50 ml pudelis, etiketiga "**I_2**".		
Askorbiinhape, ~0.030 M vesilahus,[b] 20 ml pudelis		
1% tärklis, vesilahus, 2 ml pudelis		
TLC plaat – üks 5 cm × 10 cm silikageeli plaat suletavas plastikkotis		

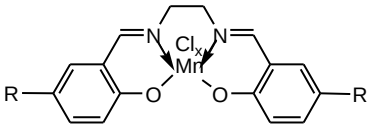
[+] Vaata leheküljel 14 toodud riski- ja ohutuslauseid.

[a] (saleen)H_2:



[b] Täpne väärtus on toodud etiketil.

[c] (saleen*)$MnCl_x$ (mõlemad R rühmad on igas ühendis samad ja võivad olla kas H, COOH või SO_3H):



Nimi: Kood: EST

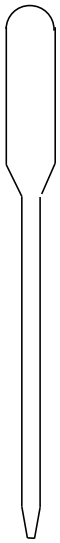
Vahendid

Üldiseks kasutamiseks: kaalud

- Kaks **statiivi** koos **käppadega** asuvad tõmbe all ja on tähistatuid teie koodiga
- Üks **kuumutatava plaadiga magnetsegaja**
- Üks **300 mm joonlaud**
- Üks **pliiats**

Kit #2:

- Kaks **250 ml Erlenmeyeri kolbi**
- Üks **mõõtsilinder**, 50 ml
- Üks **20 mm pikkusega munakujuline magnetsegaja pulk**
- Üks **Hirsch'i lehter**
- **Filterpaberi** kettad Hirsch'i lehtri jaoks ja TLC voolutusnõu jaoks
- Üks **125 ml Bunseni pudel vaakumfiltreerimiseks**
- **Kummiadapter** Bunseni pudeli jaoks
- Üks 0.5 l **plastikust jäävann**
- Üks **klaaspulk**
- Kaks 1 ml plastikpipetti (vt paremal toodud joonist)
- Üks plastspaatel
- Üks tühi **4 ml *snap*-korgiga viaal** etiketiga "Product" reaktsiooniprodukti jaoks



Kit #3:

- Kolm tühja **väikest keeratava korgiga viaali** (TLC lahuste jaoks)
- Kümme **lühikest kapillaari (100 mm)** TLC provide pealekandmiseks
- Üks **uuriklaas** (TLC voolutusnõu jaoks)
- Üks **250 ml keeduklaas,** TLC voolutusnõu

Kit #4:

- Üks komplekteeritud ja kasutamiseks valmis **25 ml bürett**
- Üks väike **plastiklehter**
- Neli **125 ml Erlenmeyeri kolbi**
- Üks **kummiballoon pipettide jaoks**
- Üks **10 ml mahtpipett**
- Üks **5 ml mahtpipett**

Risk and Safety Phrases (Task 2)

R11 Highly flammable

R36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin

R62 Possible risk of impaired fertility

R63 Possible risk of harm to the unborn child

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S7 Keep container tightly closed

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Keep away from sources of ignition

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.

S28A After contact with skin, wash immediately with plenty of water.

S37 Wear suitable gloves.

S37/39 Wear suitable gloves and eye/face protection.

S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately

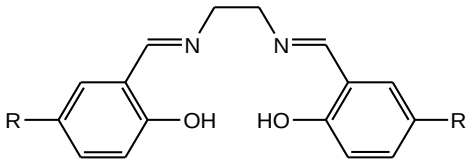
Nimi: Kood: EST

Eksperiment 2 22% summaarsest

Saleen-mangaankompleksi süntees ning x väärtuse ja produkti valemi määramine

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Eksperiment 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Bis(salitsülideen)etüleendiamiin (ehk saleen) kompleksid 3*d*-rühma üleminekumetallidega on tuntud efektiivsete redoksreaktsioonide katalüsaatoritena orgaanilises sünteesis.



(saleen)H_2, R = H

(saleen*)H_2, R = H, COOH, or SO_3H

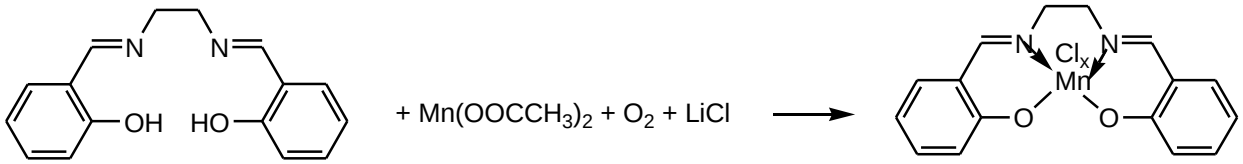
Saleen-ligandide võime stabiliseerida kõrgemas oksüdatsiooniastmes olevaid 3*d*-rühma elemente on keemias väga tähtis. +2 kuni +5 oksüdatsiooniastmetes olevaid mangaaniühendeid võib valmistada mangaan-saleenkompleksidena sõltuvalt reaktsioonitingimustest. Käesolevas eksperimendis tuleb teil õhu käes valmistada mangaan-saleenkompleks (saleen)H_2 reaktsioonil Mn(II)atsetaadiga etanoolis liitiukloriidi juuresolekul. Nendes tingimustes võite te saada kompleksi valemiga (saleen)$MnCl_x$, kus x = 0, 1, 2 või 3.

Teil tuleb: i) määrata produkti mass, ii) iseloomustada saadud produkti puhtust, kasutades plannarkromatograafiat (TLC) ja iii) määrata metalli oksüdatsiooniaste kompleksis, kasutades jodomeetrilist redokstiitrimist. Redokstiitrimiseks antakse teile eelnevalt valmistatud teie ühendiga analoogse ühendi, (saleen*)$MnCl_x$ lahus, kus mangaani oksüdatsiooniaste on sama mis teie produktis ja benseenitsükli R-asendaja on kas H, COOH, või SO_3H.

Palun lugege kogu selle eksperimendi kirjeldus läbi ja planeerige oma töö enne alustamist. Mõningaid operatsioone tuleb teha paralleelselt, et jõuda tööga etteantud aja jooksul valmis.

Eeskiri:

A. (Saleen)$MnCl_x$ süntees



(salen)$MnCl_x$

1) Pange 2-3 (saleen)H_2 kristalli TLC analüüsiks väiksesse viaali.
2) Pange teile antud eelnevalt kaalutud ~1.0 g (saleen)H_2 ja magnetsegajapulk 250 ml Erlenmeyeri kolbi. Lisage 35 ml absoluutset etanooli.
3) Asetage kolb magnetsegajale. Kuumutage kolvi sisu segamisel kuni sademe lahustumiseni (tavaliselt on lahustumine toimunud kui etanool on keema minemas). Reguleerige temperatuur selliselt, et see on keemistemperatuurist veidi madalamal. Ärge keetke segu, kolvi kael peab olema jahe. Kui kolb on käega hoidmiseks liiga kuum kasutage hoidmiseks kokkuvolditud paberkäterätikut.
4) Eemaldage kolb kuumutusplaadilt ja lisage selle sisule eelnevalt kaalutud ~1.9 g $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$. Segu värvub tumepruuniks. Asetage kolb kiiresti kuumutusplaadile, jätkake kuumutamist ja segamist 15 min. Ärge keetke segu, kolvi kael peab olema jahe.
5) Eemaldage kolb kuumutusplaadilt ja lisage selle sisule teile antud 1M LiCl lahus etanoolis (12 ml, liias). Pange kolb kuumutusplaadile tagasi, jätkake kuumutamist ja segamist 10 min. Ärge keetke segu, kolvi kael peab olema jahe.
6) Eemaldage seejärel kolb kuumutusplaadilt ja pange see produkti kristallumiseks 30 minutiks jäävanni. Kraapige kolvi siseseina iga 5 minuti järel klaaspulgaga (saleen)$MnCl_x$ kristallumise kiirendamiseks. Esimesed kristallid võivad ilmuda kohe pärast jahutamist või 10-15 minuti jooksul.
7) Kasutage vaakumit, mis asub tõmbe all (vastav kraan on tähistatud “Vacuum”), ja filtreerige moodustunud kristallid Hirsch lehtri ja Bunseni pudeli abil. Kasutage pipetti sademe pesemiseks mõne tilga atsetooniga ilma Bunseni pudelit vaakumliini küljest lahti ühendamata ja jätke sade filtrile (vaakumliinist lahtiühendamata) 10-15 min kuivama.
8) Viige tahke produkt eelnevalt kaalutud ja etiketiga “Product” varustatud viaali, määrake produkti mass m_p ja kirjutage alltoodud kasti. Kirjutage samuti üles sünteesis kasutatud reagentide massid: (saleen)H_2, m_S ja $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, m_{Mn}.
9) Pange etiketiga viaal koos produktiga suletavasse plastikkotti.

Tühja produktiviaali mass: _____ g

Produktiviaali mass koos kuiva produktiga: _____ g

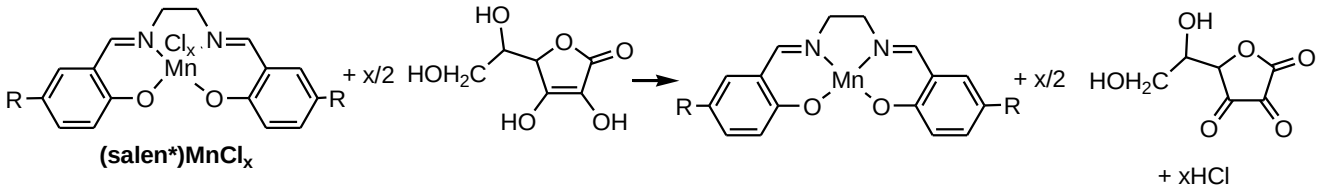
Produkti mass, m_p: _____ g

(Saleen)H_2 mass viaali etiketilt (kirjuta etiketilt), m_S: _____ g

$Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ mass viaali etiketilt (kirjuta etiketilt), m_{Mn}:
_____ g

Nimi: Kood: EST

B. Antud (saleen*)$MnCl_x$ volumeetriline analüüs



R = H, COOH või SO_3H

Kummipirni kasutamine

1) Kinnita kummipirn pipeti külge
2) Vajutada õrnalt kummipirni
3) Vajutada ülespidise noolega nuppu, et tõmmata lahus pipetti
4) Lahuse pipetist välja laskmiseks vajutada allapidise noolega nuppu

Märkus: Pipetid ja bürett on valmis kasutamiseks ning ei vaja pesemist.

1) Viige 10.00 ml antud (saleen*)$MnCl_x$ lahust 125 ml Erlenmeyeri kolbi, kasutades mahtpipetti.
2) Lisage 5.00 ml askorbiinhappe lahust kolbi ning loksutage. Laske lahusel seista 3-4 minutit.
3) Vähendamaks askorbiinhappe oksüdeerumist õhuhapniku toimel viige tiitrimine läbi koheselt KI_3 lahusega ning kasutage 5 tilka 1% tärklise lahust indikaatorina. Tiitrimise sinine või sinakas-roheline lõpppunkti värvus peab püsima vähemalt 30 sekundit.
4) Võimalusel viige läbi 1-2 kordustiitrimist, et parandada tulemuste täpsust.
   Märkige tiitrimistulemused alltoodud tabelisse:

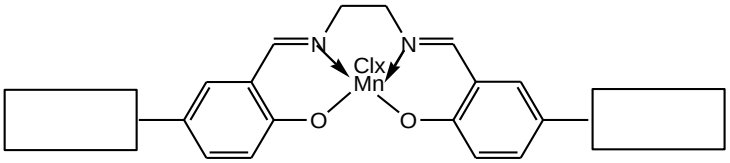
#	Esialgne lugem büretil, KI_3 lahus, ml	Lõplik lugem büretil, KI_3 lahus, ml	Kulunud KI_3 lahuse ruumala, ml
1			
2			
3			

i. Märkige kulunud KI_3 lahuse ruumala ml (valitud või keskmine) mida kasutate (saleen*)$MnCl_x$ molaarmassi arvutamisel:

KI_3 lahuse ruumala, mida kasutate arvutustes: _____ ml

(saleen*)$MnCl_x$ kontsentratsioon (märgitud pudelil): _____ mg/ml
Askorbiinhappe kontsentratsioon (märgitud pudelil): _____ M

ii. Kasutades oma tiitrimisandmeid ning alltoodud tabelit leidke x väärtus, mangaani oksüdatsiooniaste ning asendaja saleen-ligandi küljes (R = H, COOH, SO_3H). Märkige need alltoodud joonisele:



x = _____

Mangaani oksüdatsiooniaste: _____

R	x	(Teoreetiline molaarmass)/x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

C. (Saleen)$MnCl_x$ TLC analüüs

1) Lahustage mõned kristallid teie sünteesitud (saleen)$MnCl_x$ mõnes tilgas absoluutses etanoolis, kasutades väikest viaali ja plastikpipetti.
2) Lahustage mõned kristallid (saleen)H_2 mõnes tilgas absoluutses etanoolis, kasutades teist väikest viaali.
3) Kui TLC plaati on tarvis voolutuskambrisse mahutamiseks parajaks lõigata, siis kasutage selleks kääre (saadaval juhendajalt).
4) Voltige või lõigake suur filterpaberiketas sobivalt ja pange selliselt voolutusnõusse, et see ulatub peaaegu kogu voolutusnõu kõrguseni. See on vajalik voolutusnõu kiiremaks küllastamiseks etanooli aurudega. Valage etanooli voolutusnõusse selliselt, et filterpaber saaks märjaks ja voolutusnõu põhi oleks kaetud 3-4 mm paksuse etanooli kihiga. Sulgege voolutusnõu uuriklaasiga.
5) Tähistage ära stardijoon.
6) Kandke mõlema proovi lahused kapillaaride abil TLC plaadile.
7) Voolutage TLC plaati uuriklaasiga kaetud voolutusnõus 10-15 min.
8) Tähistage pliiatsi abil TLC plaadil solvendifront ja samuti värvilised laigud.
9) Kuivatage TLC plaat õhu käes ja pange <u>tagasi suletavasse plastikkotti</u>.
10) Arvutage (saleen)H_2 ja (saleen)$MnCl_x$ laikude R_f väärtused.

Nimi: Kood: EST

i. Joonistage TLC plaat oma vastustelehele:

ii. Arvutage (saleen)H_2 ja (saleen)$MnCl_x$ R_f väärtused ja kirjutage alltoodud kasti

R_f, (saleen)H_2: _____

R_f, (saleen)$MnCl_x$: _____

Kui olete töö lõpetanud:

a) Pange vedelad jäägid konteinerisse etiketiga **Liquid Waste**.

b) Pange kasutatud viaalid konteinerisse etiketiga **Broken Glass Disposal**.

c) Pange kasutatud klaasnõud tagasi kastidesse etikettidega “Kit #2”, “Kit #3” ja “Kit #4”.