



Washington, D.C. • USA



# Practical Examination

44th International  
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States  
of America

Ime:

Koda študenta: SVN

# Navodila (Naloga 1)

- Ta del testa ima 10 strani za praktično nalogo 1 in liste za odgovore.
- Na voljo imaš 15 minut, da prebereš to besedilo, preden začneš z eksperimentom.
- Za praktično **nalogo 1** imaš na voljo skupaj **2 uri 15 minut**.
- Začni, ko dobiš znak **START**. Takoj, ko dobiš znak **STOP**, moraš prenehati z delom. Če zamudiš 5 minut, bo tvoj praktični del testa ocenjen z nič točk. Potem, ko dobiš komando **STOP**, **počakaj na svojem prostoru v laboratoriju**. Nadzornik bo pregledal tvoj pult. **Na pultu pusti naslednjo stvar:**
- Naloge in liste za odgovore (tale knjižica)
- Od tebe se pričakuje, da slediš **navodilom za varno delo**, ki so opisana v pravilih IChO. V laboratoriju moraš nositi **zaščitna očala**. Pri rokovanju s kemikalijami lahko uporabljaš **zaščitne rokavice**.
- Od nadzornika boš v primeru kršitve pravil varnega dela prejel samo **ENO OPOZORILO**. Ob naslednjem opozorilu boš moral zapustiti laboratorij, dobil pa boš tudi nič točk za celotni praktični del testa..
- Če imaš vprašanje ali če moraš zapustiti laboratorij, takoj vprašaj nadzornika.
- Delaš lahko samo na odmerjenem prostoru.
- Za zapis odgovorov uporabljaš kemični svinčnik, in ne navadnega svinčnika.
- Uporabljaš priloženi kalkulator.
- Vse rezultate napišeš v za to predviden proctor na listu za odgovore. Karkoli boš napisal drugje, ne bo ocenjeno. Če potrebuješ papir za kakšne vmesne izračune, uporabi zadnje strani listov z nalogami.
- Za odlaganje zaprtih vial z reakcijskimi tekočinami uporabi posodo, označeno z "**Used Vials**".
- Za odpadne tekočine uporabi posodo, označeno z "**Liquid Waste**".
- Za odlaganje koščkov ampule uporabi posodo "**Broken Glass Disposal**".
- Kemikalije in steklovino lahko na zahtevo **ponovno dobiš**, vendar samo prvič brez kazenskih točk. Vsakič naslednjič boš dobil **eno kazensko točko** od 40 točk na praktičnem testu..
- Uradno angleško verzijo teksta lahko na zahtevo dobiš v vpogled za razjasnitev.

## Kemikalije in steklovina (Naloga 1)

Kemikalije (dejanske oznake na stekleničkah so v krepkem tisku)

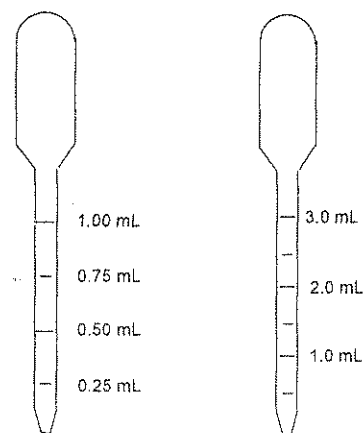
	Risk Phrase <sup>+</sup>	Safety Phrase <sup>+</sup>
<b>~2 M HCl</b> ,* vodna raztopina, 50 mL v steklenički	R34, R37	S26, S45
<b>~0.01 M KI<sub>3</sub></b> ,* vodna raztopina, 10 mL v steklenički z oznako "I <sub>2</sub> ".		
Aceton, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 58.08 g mol <sup>-1</sup> , gostota = 0.791 g mL <sup>-1</sup> , 10.0 mL v posodici (viala)	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
<b>Acetone-d<sub>6</sub></b> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 64.12 g mol <sup>-1</sup> , gostota = 0.872 g mL <sup>-1</sup> , 3.0 mL v ampuli	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

<sup>+</sup> Poglej stran 3 za seznam varnostnih pravil oziroma R in S stavkov.

\* Točna molarnost je označena na nalepki, pri čemer je koncentracija navedena pred imenom snovi.

### Oprema - Kit #1

- Ena steklenička z destilirano vodo.
- Petnajst 20-mL steklenih posodic (vial) s teflonskimi pokrovčki z navojem.
- Deset 1-mL polietilenskih pipet z graduacijo po 0.25 mL (glej sliko na desni).
- Deset 3-mL polietilenskih pipet z graduacijo po 0.50 mL (glej sliko na desni).
- Digitalna štoparica



Ime:

Koda študenta: SVN

## **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

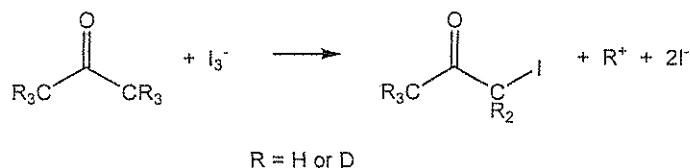
**Naloga 1****18% Skupne ocene**

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

**Kinetika, izotopski efekt, in mehanizem jodiranja acetona**

Raziskave mehanizmov reakcij so podlaga za nova odkritja v katalizi in sintezi. Eno od najmočnejših orodij za raziskovanje mehanizma kemijskih reakcij je študij kinetike, to pa zato, ker so načini, kako se hitrost reakcije spreminja v odvisnosti od reakcijskih pogojev, direktno odvisni od mehanizma reakcije. Drugo močno orodje pa je študij izotopsko substituiranih molekul. Reaktivnost izotopov je podobna, obstajajo pa majhne razlike v hitrosti reakcij v odvisnosti od mase jedra.

V tej nalogi boš uporabil tako kinetski kot izotopski efekt, da boš dobil informacijo o jodiranju acetona v kisli vodni raztopini:



Hitrostni zakon za to reakcijo je

$$\text{Hitrost} = k[\text{acetone}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

Konstanto reakcijske hitrosti,  $k$ , in celoštevilčne delne rede reakcije  $m$ ,  $n$ , in  $p$  boš moral določiti pri tej nalogi. Razen tega boš primerjal reaktivnost acetona z reaktivnostjo acetona- $d_6$ , v katerem je šest atomov protija ( $^1\text{H}$ ) zamenjanih z devterijem ( $^2\text{H}$ , D), in sicer zato, da bo določil izotopski efekt reakcije ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ). Iz teh podatkov boš sklepal na mehanizem reakcije.

*Skrbno preberi celotni opis te naloge in načrtuj svoje poskuse preden začneš s praktičnim delom.*

Ime:

Koda študenta: SVN

## Postopek

Hitrost reakcije je odvisna od temperature. Zapiši temperaturo v laboratoriju (vprašaj nadzornika):

°C

### Navodila za uporabo digitalne štoparice

- (1) Pritisni tipko [MODE], dokler ne zagledaš na zaslону ikone COUNT UP.
- (2) Za pričetek štopanja pritisni tipko [START/STOP].
- (3) Za prekinitev štopanja ponovno pritisni tipko [START/STOP].
- (4) Ko želiš počistiti zaslon, pritisni tipko [CLEAR].

### Splošni postopek

Odmeri prostornine klorovodikove kisline, destilirane vode, in raztopine kalijevega trijodida (ta je označena z napisom "I<sub>2</sub>"), ki si jih izbral, v reakcijsko posodo. Začetne koncentracije reagentov v reakcijski zmesi naj bodo v okviru območij, ki so navedena v nadaljevanju (seveda ti ni treba preiskati navedenih območij v celoti; tvoje izbrane vrednosti pa naj tudi ne bodo znatno izven meja območij):

[H<sup>+</sup>]: med 0.2 in 1.0 M

[I<sub>3</sub><sup>-</sup>]: med 0.0005 in 0.002 M

[acetone]: med 0.5 in 1.5 M

Da bi sprožil reakcijo, dodaj izbrano prostornino acetona k raztopini, ki vsebuje ostale reagente, hitro pokrij in navij zamašek na vialo, sproži štoparico, samo enkrat močno stresi vialo, in jo položi na belo podlago. Navedi prostornine reagentov, ki si jih uporabil, v tabelo v točki (a). Med potekom reakcije se ne dotikaj vialo pod gladino tekočine v njej. Napredovanje reakcije lahko spremljaš vizualno, in sicer opazuj in zabeleži izginotje rumeno rjave barve trijodidnega iona. Zapiši čas, ki je potreben, da barva izgine. Ko je reakcija končana, položi vialo na stran in jo pusti zaprto, zato da ne prideš v stik s hlapi jodoacetona.

Ponovi poskus z različnimi koncentracijami tolikokrat, kot želiš. Koncentracije zapiši v tabelo v točki (c) spodaj. *Nasvet: spreminjaj koncentracijo samo enega reagent naenkrat.*

Ime:

Koda študenta: SVN

Potem ko si preučil hitrost reakcije z ozirom na aceton, boš podobno naredil še za reakcijo z acetonom- $d_6$ . Upoštevaj, da je bilo acetona dovolj, medtem ko boš dobil samo 3.0 mL acetona- $d_6$ , zato ker je izotopsko označen material veliko dražji. Vsako ponovno dolutje reagenta bo zato kaznovano z eno kazensko točko. **Ko želiš uporabiti ta reagent, dvigni roko, nakar bo nadzornik odprl tvojo ampulo z reagentom.** Reakcije, kjer nastopi z devterijem substituirani reagent, so v splošnem počasnejše od tistih s protijem. Zato boš pri delu s  $(CD_3)_2CO$  uporabil reakcijske pogoje, ki pospešijo to reakcijo.

Ko končaš z delom:

- a) Izprazni stekleničko z vodo, in jo položi skupaj z ostalo neuporabljeno opremo nazaj v škatlo z oznako "Kit #1";
- b) Izrabljene pipete in zaprte vial, ki si jih uporabil, odloži v za to označene posode v digestoriju;
- c) Vse dele prazne ampule odloži v posodo z oznako **Broken Glass Disposal**.

Svoj pult lahko očistiš tudi še po komandi STOP.

Ime:

Koda študenta: SVN

a. Zabeleži v spodnjo tabelo svoje rezultate za aceton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . *Ni ti potrebno zapolniti cele tabele.*

Poskus #	Prostornina raztopine HCl, mL	Prostornina $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Prostornina raztopine $\text{I}_3^-$ , mL	Prostornina $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , mL	Čas za izginotje $\text{I}_3^-$ , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Zabeleži v spodnjo tabelo svoje rezultate za aceton- $d_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . *Ni ti potrebno zapolniti cele tabele.*

Poskus #	Prostornina raztopine HCl, mL	Prostornina $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Prostornina raztopine $\text{I}_3^-$ , mL	Prostornina $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , mL	Čas za izginotje $\text{I}_3^-$ , s
1d					
2d					
3d					
4d					



Ime:

Koda študenta: SVN

c. Naslednji tabeli uporabi za izračun koncentracij in povprečnih reakcijskih hitrosti za reakcije, ki si jih izvedel. Predpostavi, da je prostornina vsake reakcijske zmesi enaka vsoti prostornin vseh raztopin, iz katerih je sestavljena. **Pri izračunu konstante  $k$  (naloga e in f) ti ni treba uporabiti vseh poskusov, vendar pa moraš označiti, katere poskuse si uporabil za izračun; to narediš tako, da označiš ustrezen okvirček v zadnjem stolpcu tabele.**

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ :

Poskus #	Začetna $[\text{H}^+]$ , M	Začetna $[\text{I}_3^-]$ , M	Začetna $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ , M	Povprečna hitrost izginotja $\text{I}_3^-$ , $\text{M s}^{-1}$	Je bil poskus uporabljen pri izračunu $k_{\text{H}}$ ?	
					Da	Ne
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ :

Poskus #	Začetna $[\text{H}^+]$ , M	Začetna $[\text{I}_3^-]$ , M	Začetna $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$ , M	Povprečna hitrost izginotja $\text{I}_3^-$ , $\text{M s}^{-1}$	Je bil poskus uporabljen pri izračunu $k_{\text{D}}$ ?	
					Da	Ne
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Ime:

Koda študenta: SVN

d. Navedi celoštevilčne delne rede reakcije glede na aceton, trijodid, in vodikove ione.

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

$m =$

$n =$

$p =$

e. Izračunaj konstanto reakcijske hitrosti  $k_H$  za reakcijo v primeru acetona,  $(CH_3)_2CO$ ; napiši enote.

$k_H =$

f. Izračunaj konstanto reakcijske hitrosti  $k_D$  za reakcijo v primeru aceton- $d_6$ ,  $(CD_3)_2CO$ , in izračunaj vrednost razmerja  $k_H/k_D$  (izotopski efekt reakcije).

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Ime:

Koda študenta: SVN

g. Iz dobljenih podatkov kinetičnega in izotopskega efekta lahko prideš do določenih zaključkov v zvezi z reakcijskim mehanizmom. Spodaj je prikazan možen mehanizem jodiranja acetona. Ena od reakcij je tista, ki določa celokupno hitrost reakcije, in je ozko grlo (R.D.S., rate determining step); vse predhodne stopnje potečejo hitro do ravnotežja, ki je pomaknjeno močno v smer reaktantov.

V okvirček v prvem stolpcu desno od reakcije vpiši kljukico (✓), če je tvoj *eksperimentalno določen hitrostni zakon* (naloga d) **v skladu** s tem, da je ta reakcija tista, ki določa celokupno hitrost, oziroma **X**, če tvoj hitrostni zakon **ni v skladu** s tem. V okvirček v drugem stolpcu na desni od vsake reakcije pa vpiši kljukico (✓), če je tvoj *eksperimentalno določen izotopski efekt* (naloga f) **v skladu** s tem, da je ta reakcija tista, ki določa celokupno hitrost, oziroma **X**, če tvoj izotopski efekt **ni v skladu** s tem.

	R.D.S. v skladu s hitrostnim zakonom?	R.D.S. v skladu z izotopskim efektom?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})^+\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})^+\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{I} + 2 \text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

Ime:

Koda študenta: SVN

## Navodila (Naloga 2)

- Ta izpit ima skupno **13** strani za Nalogo 2, liste za odgovore in periodni sistem.
- Preden pričneš s poskusi, imaš 15 minut za branje teh navodil.
- Za izvedbo praktične **Naloga 2** imaš na razpolago **2 uri in 45 minut**. Ko načrtuješ svoje delo, bodi prosim pozoren na dejstvo, da je za enega od korakov potrebnih 30 minut.
- Prični z delom šele, ko bo dan ukaz **START**. Z delom moraš nemudoma končati takoj po ukazu **STOP**. Če z zaključkom odlašiš 5 minut, bo tvoj praktični izpit razveljavljen. Potem ko je bil dan ukaz **STOP**, počakaj na svojem delovnem mestu v laboratoriju. Nadzornik bo pregledal tvoje delovno mesto. Na svojem delovnem pultu moraš pustiti naslednje stvari:

Knjižico / navodila s problemi in odgovori (tole knjižico)

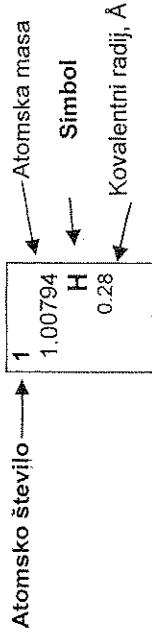
Eno TLC ploščico v zaprti zip plastični vrečki s kodo študenta

Posodico (vialo) označeno z napisom "Product"

- Pričakuje se, da boš sledil **varnostnim pravilom**, kot so napisana v IChO pravilih. Dokler si v laboratoriju, moraš nositi **zaščitna očala** ali svoja lastna dioptrijska zaščitna očala, če so bila odobrena. Uporabljaljaj **žogico za pipetiranje**, ki je priložena opremi na tvojem delovnem mestu. Ko delaš s kemikalijami, lahko uporabljaljaj **rokavice**.
- Če prekršiš varnostna pravila, boš dobil samo **ENO OPOZORILO** laboratorijskega nadzornika. Ob naslednji kršitvi boš moral zapustiti laboratorij, rezultat za celotni praktični izpit bo nič točk.
- V primeru kakršnihkoli vprašanj glede varnostnih zadev ali če bi moral zapustiti sobo, lahko nemudoma vprašaljaj svojega asistenta.
- Dovoljeno ti je delati le na prostoru, ki je določen zate.
- Za pisanje odgovorov uporabljaljaj le priloženo pero, ne pa navadni svinčnik.
- Uporabljaljaj priloženi žepni računalnik (kalkulator).
- Vsi rezultati morajo biti napisani na predvidenih prostorih na polah za odgovore. Kar bo napisano kje drugje, ne bo ocenjeno. Če potrebuješ dodatni papir, uporabi zadnje strani teh listov.
- Za odlaganje uporabljenih vial uporabi posodo, označeno z "**Broken Glass Disposal**".
- Za odlaganje odpadnih tekočin uporabi **posodo**, označeno z "**Liquid Waste**".
- Kemikalije in laboratorijsko posodje bodo **dopolnjeni ali zamenjani** brez kazenskih točk samo pri prvi nesreči / razlitju. Naslednjič se ti **odbije 1 točka** od tvojih 40 točk za praktični izpit.
- Uradno angleško verzijo tega izpita lahko dobiš samo za dodatno razjasnitev na posebno zahtevo.

Koda študenta: SVN

1	.00794 H 0.28																		18
2	6.941 Li	9.01218 Be																20.1797 Ne 1.50	
3	2.9898 Na	24.3050 Mg															39.948 Ar 1.80		
4	9.0983 K	40.078 Ca	44.9559 Sc	47.867 Ti	50.9415 V	51.9961 Cr	54.9381 Mn	55.845 Fe	58.9332 Co	58.6934 Ni	63.546 Cu	65.39 Zn	69.723 Ga	72.61 Ge	74.9216 As	78.96 Se	79.904 Br	83.80 Kr 1.90	
5	35.4678 Rb	87.62 Sr	88.9059 Y	91.224 Zr	92.9064 Nb	95.94 Mo	97.905 Tc	101.07 Ru	102.906 Rh	106.42 Pd	107.868 Ag	112.41 Cd	114.818 In	118.710 Sn	121.760 Sb	127.60 Te	126.904 I	131.29 Xe 2.10	
6	132.905 Cs	137.327 Ba	178.49 La-Lu	178.49 Hf	180.948 Ta	183.84 W	186.207 Re	190.23 Os	192.217 Ir	195.08 Pt	196.967 Au	200.59 Hg	204.383 Tl	207.2 Pb	208.980 Bi	208.98 Po	209.99 At	222.02 Rn 2.20	
7	223.02 Fr	226.03 Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo (294)	



57	138.906 La	140.908 Pr	144.24 Nd	144.91 Pm	150.36 Sm	151.965 Eu	157.25 Gd	158.925 Tb	162.50 Dy	164.930 Ho	167.26 Er	168.934 Tm	173.04 Yb	174.04 Lu
89	232.03 Ac	231.036 Th	238.029 Pa	237.05 U	244.06 Np	243.06 Pu	247.07 Am	247.07 Cm	251.08 Cf	252.08 Es	257.10 Fm	258.10 Md	259.1 No	260.1 Lr
69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	70	71

Ime:

Koda študenta: SVN

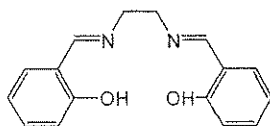
## Kemikalije in Oprema (Naloga 2)

Kemikalije in materiali (dejanske oznake na vsaki posodi so podane v krepkem tisku)

	Risk Stavki <sup>+</sup>	Safety Stavki <sup>+</sup>
<b>(salen)H<sub>2</sub></b> , <sup>a</sup> ~1.0 g <sup>b</sup> v posodici (viali)	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
<b>Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O</b> , ~1.9 g <sup>b</sup> v viali	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
<b>Lithium Chloride solution (Litijev klorid, raztopina)</b> , LiCl, 1M raztopina v etanolu, 12 mL v steklenici	R11 R36/38	S9 S16 S26
<b>Ethanol (Etanol)</b> , 70 mL v steklenici	R11	S7 S16
Aceton, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , 100 mL v steklenici	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
<b>(salen*)MnCl<sub>x</sub></b> , <sup>c</sup> ~32 mL raztopine s koncentracijo ~3.5 mg/mL <sup>b</sup> v steklenici		
KI <sub>3</sub> , ~0.010 M raztopina v vodi, <sup>b</sup> 50 mL v steklenici z oznako "I <sub>2</sub> ".		
<b>Ascorbic Acid (Askorbinska kislina)</b> , ~0.030 M raztopina v vodi, <sup>b</sup> 20 mL v steklenici		
<b>1% Starch (1% Škrobovica)</b> , raztopina v vodi, 2 mL v steklenici		
<b>TLC plate (TLC ploščica)</b> – ena 5 cm × 10 cm ploščica s silikagelom v zip plastični vrečki		

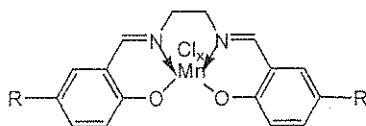
<sup>+</sup> Glej stran 15 za definicijo Risk (Tveganje) in Safety (Varnostnih) stavkov.

<sup>a</sup> (salen)H<sub>2</sub>:



<sup>b</sup> Točna vrednost mase je napisana na nalepki posodice.

<sup>c</sup> (salen\*)MnCl<sub>x</sub> (obe R skupini sta enaki in sta lahko H ali COOH ali SO<sub>3</sub>H):



Ime:

Koda študenta: SVN

### Oprema

**Skupna uporaba:** Tehtnica

- Dve stojali s prižemami v digestoriju, označeni s tvojo kodo študenta
- Ena grelna plošča z magnetnim mešanjem
- Eno ravnilo 300 mm
- En navadni svinčnik

**Kit #2:**

- Dve 250 mL erlenmajerici (ena za sintezo, ena za kristalizacijo)
- En merilni valj, 50 mL
- Eno 20 mm dolgo magnetno mešalo jajčaste oblike
- En porcelanasti filtrirni lij
- Krogi filter papirja za filtrirni lij in za TLC posodo
- Ena 125 mL filtrirna nuča za filtracijo pod vakuumom
- Gumijasti nastavek za filtrirno nučo
- Ena 0.5 L plastična posoda za ledeno kopel
- Ena steklena palička
- Dve 1 mL plastični pipeti (glej risbo na desni)
- Ena plastična spatula
- Ena prazna 4 mL viala s pokrovčkom, označena "Product" za produkt reakcije



**Kit #3:**

- Tri prazne majhne posodice (viale) z navojnimi pokrovčki (za TLC raztopine)
- Deset kratkih kapilar (100 mm) za nanašanje raztopin pri TLC
- Eno urno steklo (za pokrivanje TLC posode)
- Ena 250 mL čaša kot TLC posoda

**Kit #4:**

- Ena sestavljena 25 mL bireta, pripravljena za uporabo
- En majhen plastični lij
- Štiri 125 mL erlenmajerice
- Ena gumijasta pipetirna žogica
- Ena 10 mL volumetrična pipeta
- Ena 5 mL volumetrična pipeta

Ime:

Koda študenta: SVN

## **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



Ime:

Koda študenta: SVN

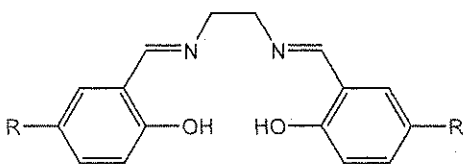
## Naloga 2

22% Skupne ocene

### Sinteza salen-manganovega kompleksa in določitev formule produkta

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

Kompleksi prehodnih kovin iz 3d-skupine elementov z ligandom bis(saliciliden)etilendiamin (salen) so se izkazali kot učinkoviti katalizatorji pri raznih redoks reakcijah v organski sintezi.



(salen)H<sub>2</sub>, R = H

(salen\*)H<sub>2</sub>, R = H, COOH ali SO<sub>3</sub>H

Za ta kemizem je pomembna zmožnost liganda salena, da stabilizira višja oksidacijska stanja oz. števila elementov iz 3d-skupine. Zlasti je možen nastanek spojin mangana z oksidacijskim številom od +2 do +5 v odvisnosti od reakcijskih pogojev med pripravo kompleksa mangana s salenom. Pri tej nalogi moraš pripraviti kompleks mangana s salenom z reakcijo med spojino (salen)H<sub>2</sub> in Mn(II) acetatom v etanolu na zraku, v prisotnosti litijevega klorida. Pri teh pogojih je možno, da dobiš kompleks s formulo (salen)MnCl<sub>x</sub>, kjer je x = 0, 1, 2 ali 3.

Moral boš: i) določiti maso produkta, ii) karakterizirati čistoto pripravljene snovi s tankoplastno kromatografijo (TLC) in iii) določiti oksidacijsko število kovine v kompleksu z jodometrično redoks titracijo. Za redoks titracijo boš dobil raztopino predhodno pripravljene spojine, podobne tvoji, (salen\*)MnCl<sub>x</sub>, kjer ima mangan isto oksidacijsko število kot v produktu, R-substituent na benzenovem obroču pa je lahko H, COOH ali SO<sub>3</sub>H.

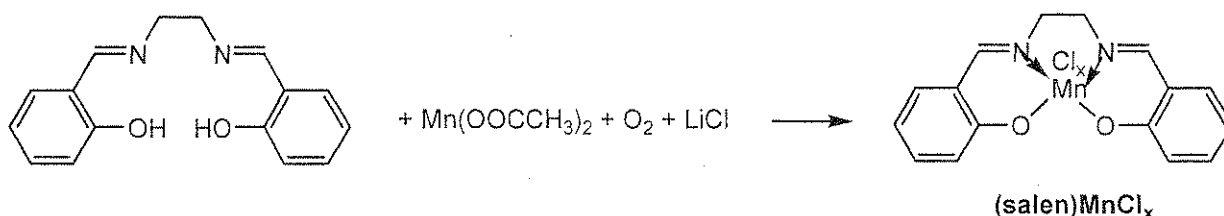
*Preberi prosim celoten opis te naloge in naredi načrt svojega dela, preden pričneš. Nekatere postopke je potrebno izvajati vzporedno, da boš nalogo lahko dokončal v predvidenem času.*

Ime:

Koda študenta: SVN

## Postopek:

### A. Sinteza spojine (salen)MnCl<sub>x</sub>



- 1) V malo vialo prenesi 2-3 kristličke spojine (salen)H<sub>2</sub>. Kasneje jih boš uporabil za TLC.
- 2) V 250 mL erlenmajerico prenesi že stehtani (~1.0 g) priloženi vzoreček spojine (salen)H<sub>2</sub> in dodaj magnetno mešalo. Prilij 35 mL absolutnega etanola.
- 3) Postavi erlenmajerico na grelno ploščo/mešalnik. Med neprestanim mešanjem grej vsebino posode, dokler se trdna snov ne raztopi (običajno je raztapljanje končano, ko je etanol tik pred vrenjem). Nato znižaj nastavitev temperature, tako da je mešanica ves čas blizu vrelišča, vendar pod njim. Mešanica ne sme vreti, zato da bo vrat erlenmajerice ostal hladnejši. Če je erlenmajerica prevroča, da bi jo lahko prijel z roko, uporabi prepognjeno papirnato brisačko.
- 4) Umakni erlenmajerico z grelne plošče in dodaj vanjo že stehtani (~1.9 g) vzoreček Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Prišlo bo do nastanka temno rjavega obarvanja. Nemudoma postavi erlenmajerico nazaj na grelno ploščo; nadaljuj s segrevanjem in mešanjem še 15 min. Mešanica ne sme vreti, zato da bo vrat erlenmajerice ostal hladnejši.
- 5) Umakni erlenmajerico z grelne plošče in dodaj vanjo priloženo raztopino 1M LiCl v etanolu (12 mL, presežek). Postavi erlenmajerico nazaj na grelno ploščo; nadaljuj z gretjem in mešanjem še 10 min. Mešanica ne sme vreti, zato da bo vrat erlenmajerice ostal hladnejši.
- 6) Po tem času umakni erlenmajerico z grelne plošče in jo za 30 min postavi v ledeno kopel za kristalizacijo. Vsakih 5 min nežno popraskaj s stekleno paličko po notranji steni erlenmajerice pod gladino tekočine, da pospešiš kristalizacijo spojine (salen)MnCl<sub>x</sub>. Prvi kristali se lahko pojavijo takoj po ohladitvi ali pa šele po kakih 10-15 minutah.
- 7) Za filtracijo produkta pod vakuumom uporabi vakuumsko linijo v digestoriju (ventil je označen kot "Vacuum"). Vakuumsko odfiltriraj kristalinično trdno snov preko porcelanastega filtrirnega lija in papirja, uporabi filtrirno nučo z gumijastim nastavkom. Speri kristale z nekaj kapljicami acetona (uporabi plastično pipeto), ne da bi prekinil vakuumsko filtracijo. Pusti, da vakuum vleče zrak skozi filter še 10-15 min, da se kristali posušijo na zraku.
- 8) Prenesi trdni produkt v prazno vialo z oznako "Product", ki si jo prej stehtal, nato določi in si zapiši njegovo maso,  $m_p$ , v spodnjo tabelo. Prepiši tudi mase naslednjih reagentov, ki si jih uporabil pri sintezi: (salen)H<sub>2</sub>,  $m_s$ ; in Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $m_{Mn}$ .
- 9) Označeno vialo s produktom spravi v zip plastično vrečko in jo zapri.

Ime:

Koda študenta: SVN

Masa prazne viala za produkt: \_\_\_\_\_ g

Masa viala s posušenim produktom: \_\_\_\_\_ g

Masa produkta,  $m_p$ : \_\_\_\_\_ g

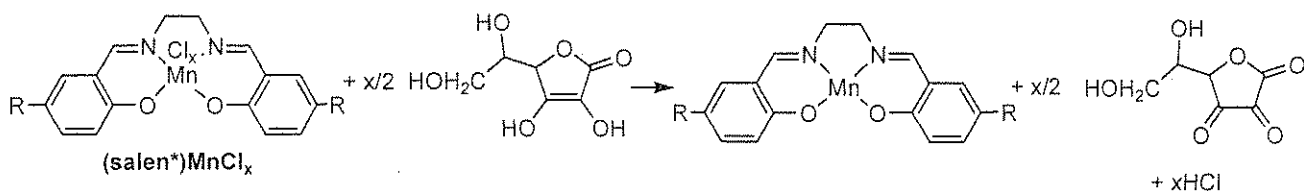
Masa spojine  $(\text{salen})\text{H}_2$  z nalepke na viali (prepiši z nalepke),  $m_S$ :  
\_\_\_\_\_ g

Masa  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  z nalepke na viali (prepiši z nalepke),  $m_{Mn}$ :  
\_\_\_\_\_ g

Ime:

Koda študenta: SVN

### B. Volumetrična analiza priloženega vzorca spojine (salen\*) $MnCl_x$



#### Kako se uporablja pipetirna žogica

- 1) Nataknj žogico na pipeto
- 2) Močno stisni gumijasto žogico
- 3) Da povlečeš nekaj raztopine v pipeto, stisni gumb z oznako puščice navzgor
- 4) Da spustiš nekaj raztopine iz pipete v željeno posodo, stisni gumb z oznako puščice navzdol

**Pozor:** Pipete in bireta so že pripravljene za uporabo in jih ni potrebno spirati.

- 1) V 125 mL erlenmajerico z volumetrično pipeto odpipetiraj 10.00 mL priložene raztopine (salen\*) $MnCl_x$ .
- 2) K tej raztopini dodaj 5.00 mL raztopine askorbinske kisline in dobro premešaj. Pusti raztopino stati 3-4 minute.
- 3) Da bi preprečil oksidacijo askorbinske kisline z zračnim  $O_2$ , po tem času nemudoma titriraj raztopino z raztopino  $KI_3$ , kot indikator uporabi 5 kapljic 1% škrobovice. Modra ali modrozeleno barva v končni točki mora biti obstojna vsaj 30 sekund.
- 4) Če ti čas dovoljuje, izvedi še 1-2 ponovitvi titracije, da izboljšaš natančnost svoje določitve. Rezultate svoje titracije ali titracij vpiši v spodnjo tabelo:

#	Začetni odčitek na bireti: prostornina razt. $KI_3$ v mL	Končni odčitek na bireti: prostornina razt. $KI_3$ v mL	Razlika - porabljena prostornina razt. $KI_3$ v mL
1			
2			
3			

Ime:

Koda študenta: SVN

i. Vpiši prostornino (povprečno ali izbrano vrednost) porabljene raztopine  $\text{KI}_3$  v mL, ki jo boš uporabil za izračun molske mase spojine (salen\*) $\text{MnCl}_x$  :

Prostornina raztopine  $\text{KI}_3$ , ki bo uporabljena v izračunu: \_\_\_\_\_ mL

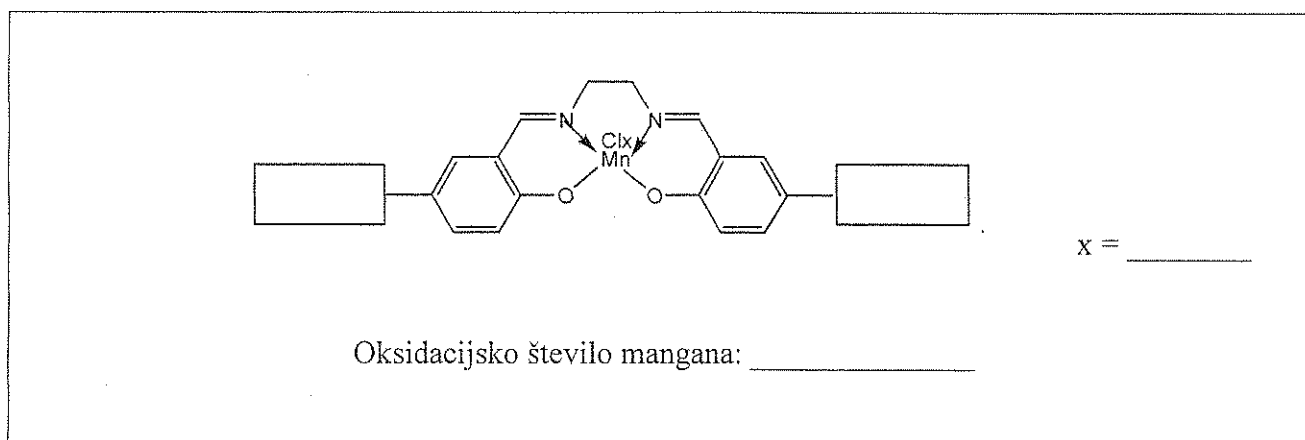
Koncentracija spojine (salen\*) $\text{MnCl}_x$  (z nalepke na steklenici): \_\_\_\_\_ mg/mL

Koncentracija askorbinske kisline (z nalepke na steklenici): \_\_\_\_\_ M

Ime:

Koda študenta: SVN

ii. Iz svojih rezultatov titracije ter s pomočjo spodnje tabele ugotovi vrednost  $x$ , oksidacijsko število mangana ter identiteto substituenta na ligandu salenu ( $R = \text{H}, \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}$ ). Vpiši jih še v prostorčke na spodnji sliki:



R	$x$	(Teoretična molska masa)/ $x$ , g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO <sub>3</sub> H	1	517
SO <sub>3</sub> H	2	276
SO <sub>3</sub> H	3	196

Ime:

Koda študenta: SVN

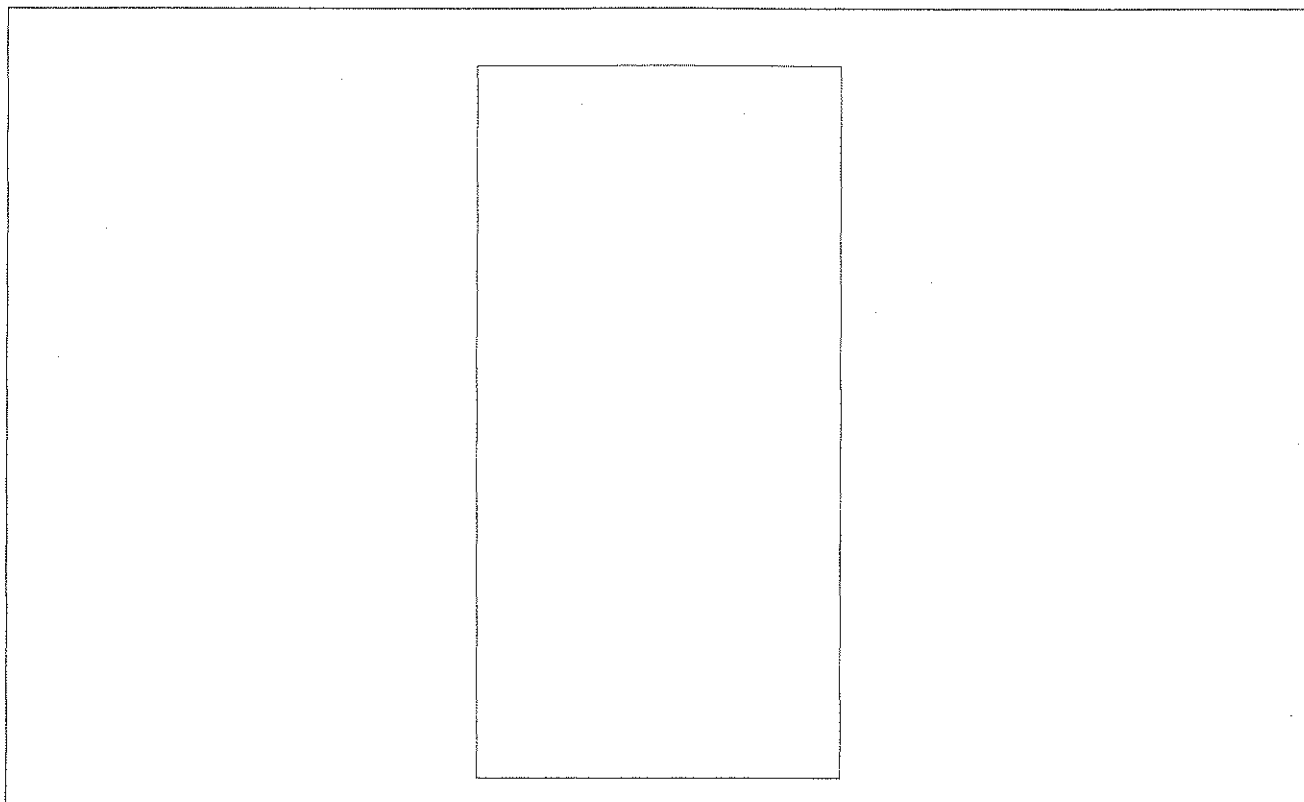
### C. TLC karakterizacija spojine (salen)MnCl<sub>x</sub>

- 1) V mali viali v nekaj kapljicah absolutnega etanola raztopi nekaj kristalov produkta (salen)MnCl<sub>x</sub>, ki si ga pripravil. Za etanol uporabi plastično pipeto.
- 2) V drugi mali viali v nekaj kapljicah absolutnega etanola raztopi nekaj kristalov spojine (salen)H<sub>2</sub>.
- 3) Če je potrebno, s škarjami (dobiš jih pri laboratorijskem asistentu) odreži TLC ploščico, tako da bo primerne višine in bo lahko šla v posodo za TLC.
- 4) Prepogni ali obreži veliki krog filter papirja ter ga postavi v čašo, tako da sega skoraj do vrha čaše. To je potrebno, da se bo TLC posoda lahko nasitila s parami etanola. V čašo dodaj toliko etanola, da zmoliš filter papir, ter nato še 3-4 mm debelo plast topila na dnu posode. Pokrij čašo z urnim steklom.
- 5) Na ploščici označi začetek.
- 6) S pomočjo priloženih steklenih kapilar nanesi obe pripravljene raztopini na TLC ploščico.
- 7) Za 10-15 minut daj ploščico v čašo, pokrito z urnim steklom, da se razvije kromatogram.
- 8) Z navadnim svinčnikom označi fronto topila ter obarvane lise na TLC ploščici.
- 9) Na zraku posuši TLC ploščico ter jo daj nazaj v zip plastično vrečko in jo zapri.
- 10) Izračunaj  $R_f$  za spojini (salen)H<sub>2</sub> in (salen)MnCl<sub>x</sub>.

Ime:

Koda študenta: SVN

i. V okvirčku skiciraj svojo TLC ploščico:



ii. Določi in zapiši  $R_f$  vrednosti za spojini  $(\text{salen})\text{H}_2$  in  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f$ , $(\text{salen})\text{H}_2$ :	_____
$R_f$ , $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ :	_____

Ko si končal z delom:

- Tekoče odpadke daj v posodo z oznako **Liquid Waste**.
- Uporabljene vialo daj v posodo z oznako **Broken Glass Disposal**.
- Uporabljeno laboratorijsko posodje pospravi v ustrezne škatle z oznakami "Kit #2", "Kit #3" in "Kit #4".