

HANA CÍDLOVÁ, JIŘÍ ŠIBOR

POLARIMETRIE A CHEMICKÁ KINETIKA V LABORATORNÍM CVIČENÍ Z ANALYTICKÉ A FYZIKÁLNÍ CHEMIE

*Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity v Brně, Poříčí 7, 603 00 Brno,
cidlova@centrum.cz, sibor@ped.muni.cz*

Díky grantu FRVŠ č. 429/04 „Inovace laboratorního cvičení z analytické chemie“ bylo pro laboratoř získáno nové technické vybavení, mimo jiné i polarimetr a temperovací nástavec pro spektrofotometr Helios Delta. Proto bylo možno navrhnout, ověřit a do výuky zařadit nové laboratorní úlohy:

- 1) Polarimetrické stanovení sacharózy a glukózy vedle sebe
- 2) Kineticko-spektrofotometrické stanovení askorbové kyseliny
- 3) Stanovení manganu metodou konstantní koncentrace

První úloha umožnila využít polarimetr (doposud využívaný pouze v laboratoři fyzikální chemie v úloze Polarimetrické studium kinetiky kyselé hydrolýzy sacharózy) také v laboratorním cvičení z analytické chemie, a to k vícesložkové analýze. O zkušenostech s touto úlohou informuje např. příspěvek (1).

Druhá úloha je popsána ve skriptech (2) a je rozpracováním publikace (3). Její problém (zdlouhavá kalibrace) byl vyřešen tak, že za definovaných podmínek byla pečlivě proměřena kalibrační křivka, která je využívána k vyhodnocení výsledků dalších měření. K reprodukování výše uvedených podmínek je temperace nezbytná.

Třetí metoda, nově zařazená do laboratorního cvičení z analytické chemie, je (stejně jako metoda předchozí) metodou kinetickou, využívající spektrofotometrická měření. Temperovací nástavec ke spektrofotometru je i v tomto případě nezbytný.

LITERATURA

1. Cídllová H., Jančář L.: Využití polarimetru v laboratorním cvičení z analytické chemie. In: XXII. mezinárodní kolokvium o řízení osvojovacího procesu. Sborník příspěvků, 37. Vyškov (2004).
2. Cídllová H.: Laboratorní cvičení z fyzikální chemie. MU, Brno (2003).
3. Ensafi A. A., Rezaei B. and Movahedinia H.: Kinetic-spectrophotometric determination of ascorbic acid by inhibition of the hydrochloric acid-bromate reaction . Spectrochim. Acta Part A: 58, 2589-2594 (2002)

Kinetické metody analytické chemie

Metodám aplikujícím zákonitosti chemické kinetiky pro účely chemické analýzy je v poslední době věnována značná pozornost. Stejně jako ostatní metodiky analytické chemie nejsou ani kinetické metody obecně použitelné pro jakékoliv analýzy. Existuje však řada stanovení, kde kinetický způsob řešení je výhodnější než využití rovnovážných metod. Nelze také opomenout tu skutečnost, že výzkum v oboru kinetických metod nutně vede k podrobnému poznání mechanismu analyticky důležitých reakcí, čímž se rozšiřují základní znalosti nutné k dalšímu rozvoji analytické chemie.

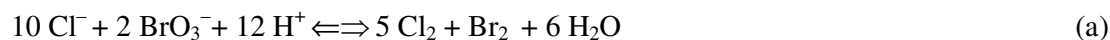
Kinetické metody analytické chemie lze rozdělit na:

- metody využívající **nekatalyzovaných reakcí** – tyto metody jsou výhodné pro analýzu směsí látek chemicky podobných, zejména pro analýzu směsí organických látek.
- metody využívající **katalyzovaných reakcí** (analyzovaná látka je katalyzátor, katalytické děje probíhající na povrchu elektrod, enzymové reakce). Tyto reakce jsou výhodné pro analýzu stopových (10^{-6} - 10^{-10} mol dm⁻³) koncentrací kovů.
- **reakce komplexů** (většinou jde o reakce katalytické, ale protože komplexy mají v analytické chemii významné místo, bývá těmto reakcím věnována zvláštní pozornost)
- **chemické reakce s indukční periodou**. Indukční perioda je doba uplynulá od smíchání výchozích látek, během které reakce zdánlivě neprobíhá. Po svém objeviteli se tento jev nazývá Landoltův efekt. Ke vzniku indukční periody dochází zejména u reakcí probíhajících ve více krocích.

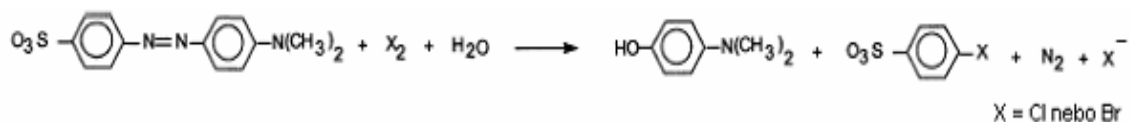
Kineticko-spektrofotometrické stanovení askorbové kyseliny

Analytická metoda použitá v této laboratorní úloze je založená na inhibičním vlivu askorbové kyseliny na reakci mezi bromičnanem a kyselinou chlorovodíkovou. Produkty této reakce odbarvují methyloranž, což může být sledováno spektrofotometricky při 510 nm.

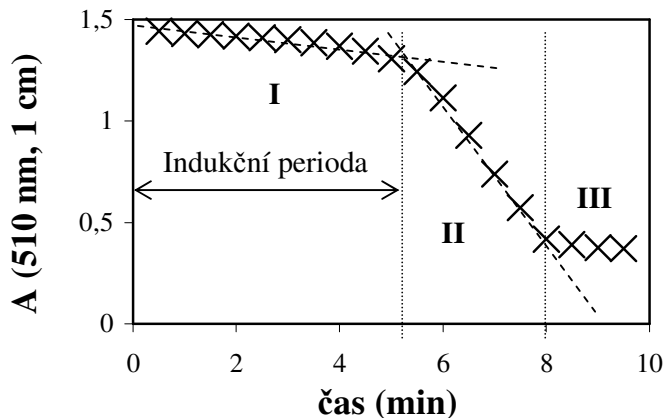
Reakce probíhá v několika krocích. Nejprve bromičnan reaguje s kyselinou chlorovodíkovou:



Vzniklé plyny (Br_2 a Cl_2) reagují s methyloranží, což vede k jejímu odbarvení: (b)



Tento děj může být sledován spektrofotometricky měřením poklesu absorbance reakční směsi při 510 nm. Askorbová kyselina přednostně reaguje s produkty reakce (brom, chlor), což způsobuje vznik indukční periody (odpovídá času potřebného na zreagování přítomné askorbové kyseliny. Až je askorbová kyselina z roztoku vyčerpána, reaguje další vznikající brom a chlor s methyloranží a odbarvuje ji. Indukční perioda vzrůstá s rostoucí koncentrací askorbové kyseliny ve vzorku. Závislost absorbance na čase má typický tvar, znázorněný na obr. 1.



Obr. 1: Příklad závislosti absorbance na čase.

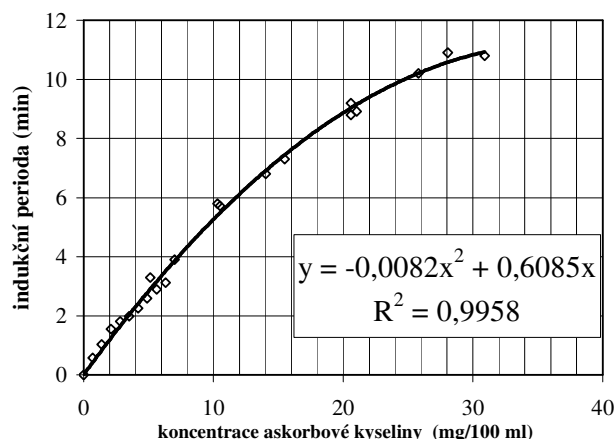
Vidíme, že graf má 3 části:

- I. Indukční periodu (tj. A je přibližně konst.),
- II. průběh reakce (pokles A s časem),
- III. z analytického hlediska nezajímavou část (A = 0, pokud již přítomný brom a chlor rozložily veškeré přítomné barvivo).

Indukční periodu zjistíme tak, že lineárními úseky částí I a II grafu vedeme přímkou. Čas odpovídající průsečíku těchto přímek je indukční perioda (obr. 1).

Závislost indukční periody na koncentraci askorbové kyseliny při 25 °C je uvedena na obr. 2. Naměření této závislosti je časově náročné a přesahuje časové možnosti laboratorního cvičení z fyzikální chemie.

Obr. 2: Závislost indukční periody na koncentraci askorbové kyseliny při 25 °C za podmínek měření uvedených v tomto návodu.



Koncentraci askorbové kyseliny vypočteme ze stanovené indukční periody řešením regresní funkce, tj. kvadratické rovnice

$$t = -0,0082 c^2 + 0,6085 c, \text{ kde}$$

t indukční perioda (min), c koncentrace askorbové kyseliny (mg/100 ml).

Úkol: Kineticko-spektrofotometrickou metodou stanovit obsah askorbové kyseliny ve vybraném vitamínově obohaceném nápoji nebo ve farmaceutickém preparátu.

Potřeby:

Přístroje: Spektrofotometr, nástavec pro temperování kyvet, termostat, míchačka.

Laboratorní sklo a jiné pomůcky: Kyvety, dělená pipeta 2 cm³, pipeta 5 cm³, odměrné baňky a pipety na zředění vzorku, mikropipeta 200 μl, špičky, nádoba na špičky, kapátko, míchadélko, kádinka pro titraci, dělená pipeta 2 cm³ (bude improvizovaně použita pro titraci místo byrety), nálevka.

Chemikálie: 1,44 · 10⁻³ mol dm⁻³ KBrO₃, roztok methyloranže v HCl (vzniklý z 27,3 cm³ 4 mol dm⁻³ HCl a 25 cm³ methyloranže o c = 125 mg/dm³ doplněním do 250 cm³ destilovanou vodou), vzorek k analýze, odměrný roztok jodu o koncentraci takové, aby 1 cm³ jodu ztitroval přibližně 1 mg askorbové kyseliny (přesná koncentrace roztoku je uvedena na reagenční lahvi), 0,4 % roztok jodu

Postup:

- Zapneme spektrofotometr a nastavíme vlnovou délku 510 nm. Přístroj necháme žhavit.
- Nastavíme termostat na 25 °C a temperujeme držák kyvet ve spektrofotometru. Ve vnitřní části termostatu temperujeme roztok KBrO₃ a roztok methyloranže v HCl.
- Podle údajů výrobce zjistíme teoretický obsah askorbové ve vzorku (mg/100ml). Máme-li analyzovat tuhý farmaceutický preparát, nejprve jej kvantitativně převedeme do roztoku.
- Pak jodometrickou titrací s vizuální indikací zjistíme přibližnou koncentraci askorbové kyseliny ve vzorku:
 - o Napipetujeme 5 cm³ vzorku do kádinky, přidáme kapátkem asi 0,5 cm³ roztoku škrobu.
 - o Do kádinky vložíme míchadélko, kádinku postavíme na míchačku a zapneme míchání.

- Dělenou¹ pipetou o objemu 2 cm³ pomalu po kapkách přidáváme odměrný roztok jodu a sledujeme zbarvení roztoku.
- Při změně zbarvení (jod zmodrá²) titraci ukončíme a zapíšeme si přidávaný objem roztoku jodu.
- Titraci opakujeme třikrát. Z průměrné spotřeby vypočteme koncentraci askorbové kyseliny ve vzorku.
- Vzorek zředíme na očekávanou koncentraci askorbové kyseliny asi 7 mg/100 ml. Výpočet si necháme zkontrolovat vyučujícím.
- Pak kineticko-spektrofotometrickou metodou stanovíme koncentraci askorbové kyseliny ve zředěném vzorku:
 - Do kyvety o optické dráze 1 cm napipetujeme 1,6 cm³ roztoku methylovanže v HCl.
 - Mikropipetou přidáme 200 µl zředěného roztoku vzorku (pipetu po vytlačení vzorku v kyvetě důkladně propláchneme tím, že při ponoření špičky několikrát stiskneme ovladač do polohy 1 a uvolníme).
 - Pak kyvetu umístíme do držáku kyvet ve spektrofotometru a zapneme režim automatického měření po 15 sekundách.
 - Do mikropipety nabereme 200 µl 1,44.10⁻³ mol.dm⁻³ KBrO₃.
 - Přesně v okamžiku zvukového signálu přístroje vyprázdníme obsah pipety do kyvety a obsah kyvety promícháme tím, že špičku v roztoku v kyvetě 10× propláchneme (celá operace smí trvat nanejvýš 10 sekund).
 - Pak uzavřeme spektrofotometr a po každém zvukovém signálu opisujeme³ absorbanci až do začátku fáze III – viz obr. 1 (cca 10 – 20 minut).
 - Měření třikrát opakujeme.

Protokol:

- Přesné informace výrobce o zkoumaném vzorku (název výrobku, složení, teoretický obsah askorbové kyseliny, záruka, datum výroby, přesný čas otevření, výrobce).
- Obsah askorbové kyseliny stanovený jodometrickou titrací.
- Ze získaných dat sestrojíme graf závislosti absorbance na čase a odečteme z něj indukční periodu.
- Dosazením indukční periody do kalibrační rovnice vypočteme koncentraci askorbové kyseliny ve zředěném vzorku a pak ve vzorku původním.
- Každé měření kineticko-spektrofotometrickou metodou vyhodnotíme zvlášť a vypočteme průměrnou koncentraci.
- Srovnáme výsledek stanovení jodometrickou titrací, kineticko-spektrofotometrickou metodou a údaj výrobce.

Literatura

1. CÍDLOVÁ, H.: *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. 1. vyd. Brno: MU, 2003. 124 s.
2. ENSAFI, A.S. – REZAEI, B. – MOVAHEDINIA, H.: *Kinetic-Spectrophotometric Determination of Ascorbic Acid by Inhibition of the Hydrochloric Acid-Bromate Reaction*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 58, 2589-2594 (2002).

¹ Práce s dělenou pipetou o objemu 2 cm³ je velmi náročná na experimentální zručnost. Je proto vhodné před titrací si práci s touto pipetou vyzkoušet „nanečisto“.

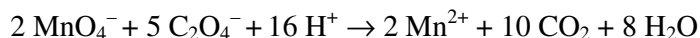
² Pozor, v barevných vzorcích ovocných šťáv nemusí být barevný přechod vždy jasně pozorovatelný a výsledné zbarvení nemusí být modré.

³ Pomocí programu Hyperterminál lze data automaticky přímo nahrávat do počítače, není je tedy nutno opisovat ručně. Podrobnější informace žádejte v případě zájmu u vyučujícího.

Kinetické stanovení Mn^{2+} metodou konstantní koncentrace

Princip metody

Oxidace šřavelové kyseliny manganistanem v kyselém prostředí probíhá podle rovnice:



Tato reakce je katalyzovaná manganatými ionty. Protože tyto ionty jsou současně produktem uvedené reakce, jde o reakci autokatalytickou.

Je tedy zřejmé, že v přítomnosti Mn^{2+} iontů poběží uvedená reakce rychleji (a zřejmě vyšší koncentraci Mn^{2+} bude odpovídat i větší rychlost reakce). Rychlost uvedené reakce můžeme výhodně sledovat pomocí změny zabarvení roztoku, protože výchozí reakční směs je růžová/fialová, zatímco produkty jsou prakticky bezbarvé. Jednou z možností je měřit dobu, za kterou reakce proběhne do určitého předem zvoleného stupně konverze, což se projeví úměrným poklesem intenzity zbarvení roztoku. Můžeme například měřit dobu, za kterou intenzita zbarvení roztoku klesne na 50 % původní hodnoty. Protože jde o dosažení určité, vždy stejné koncentrace, lze také měřit dobu, kdy absorbance roztoku dosáhne určité hodnoty, např. 0,100). Tato doba se s rostoucí počáteční koncentrací Mn^{2+} iontů v roztoku bude snižovat. Vhodnou kalibrační závislostí (kromě klasické závislosti $t = f(w_{Mn^{2+}})$) je pak

např. závislost $\frac{1}{t} = f(w_{Mn^{2+}})$, kde $w_{Mn^{2+}}$ je hmotnostní koncentrace Mn^{2+} iontů v kalibračních roztocích.

Protože rychlost chemických reakcí silně závisí na teplotě, je nutno pracovat při konstantní, ne příliš vysoké teplotě. Z technických důvodů (termostaty s možností chlazení jsou velmi drahé) byla v této úloze zvolena teplota 25 °C, přestože by bylo pro přesnost měření vhodnější zvolit teplotu nižší (té odpovídají delší a tedy přesněji měřitelné reakční doby), např. 20 °C.

Úkol: Stanovit celkovou hmotnost Mn^{2+} iontů v zadaném roztoku.

Potřeby:

Přístroje: Spektrofotometr s možností kinetických měření a s temperovatelným držákem kyvet, termostat, fén (vysoušeč vlasů).

Laboratorní sklo a jiné pomůcky: 2 uzavíratelné kyvety s optickou dráhou 1 cm, mikropipeta 2-20 μ l, 20-200 μ l a 200-1000 μ l, špičky k mikropipetám.

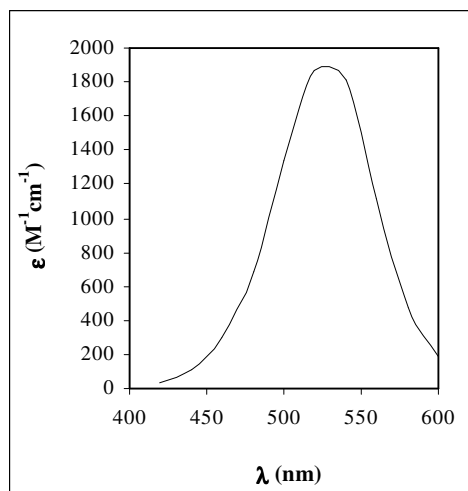
Chemikálie: 0,3 mol dm^{-3} H_2SO_4 , 0,048 mol dm^{-3} $KMnO_4$, standardní roztok obsahující Mn^{2+} s hmotnostní koncentrací 1 mg cm^{-3} , roztok šřavelové kyseliny o koncentraci 0,015 mol dm^{-3} , ethanol na výplach kyvet.

Postup:

- Zapneme termostat a spektrofotometr. Všechny roztoky i vnitřní prostor spektrofotometru temperujeme na 25 °C.
- Nastavíme vlnovou délku 526 nm a počáteční absorbanci při této vlnové délce (tj. v absorpčním maximu – přibližný tvar absorpční křivky viz obr. 1):
 - o Vynulujeme spektrofotometr při vlnové délce 526 nm (slepý vzorek je destilovaná voda).
 - o Do uzavíratelné kyvety s optickou dráhou 1 cm napipetujeme mikropipetou 2 ml vody a 1 ml H_2SO_4 o koncentraci 0,3 mol dm^{-3} a promícháme.

- Po vytemperování na 25 °C přidáme 5 μl roztoku KMnO₄ o koncentraci 0,048 mol dm⁻³.
- Změříme absorbanci při vlnové délce 526 nm (měla by být mezi 0,20 – 0,25).
- Po každém měření kyvetu vypláchneme destilovanou vodou, pak ethanolem, opatrně vyklepeme ethanol a kyvetu vysušíme fénem.

Obr. 1: Absorpční spektrum KMnO₄ za podmínek měření této úlohy.



- Sestrojíme kalibrační křivku:
 - Na spektrofotometru nastavíme režim kinetického měření s frekvencí odečítání 5 s.
 - Do uzavíratelné kyvety s optickou dráhou 1 cm připravíme první kalibrační roztok podle rozpisu uvedeného v tabulce č. 1 (postupujeme od roztoku bez Mn²⁺ k roztoku s nejvyšší koncentrací Mn²⁺).
 - Po smíchání H₂Ox, H₂SO₄, standardu Mn²⁺ a vody temperujeme 10 minut na 25 °C.
 - Teprve pak (přesně v okamžiku zvukového signálu přístroje) přidáme 5 μl roztoku KMnO₄ o koncentraci 0,048 mol dm⁻³.
 - Po 5 s (hlídá a automaticky měří spektrofotometr) měříme absorbanci dokud neklesne pod hodnotu 0,100.
 - Kyvetu včetně zátky vypláchneme a vysušíme. Měření opakujeme třikrát.
 - Podobně se postupuje při měření všech kalibračních roztoků i roztoku vzorku.
- Při přípravě vzorku se postupuje stejně jako při přípravě kalibračních roztoků, ale místo standardního roztoku Mn²⁺ použijeme roztok vzorku o takovém objemu V(vz), aby očekávaný obsah Mn²⁺ v kyvetě byl nanejvýš 0,06 mg Mn²⁺.
- Pokud čas naměřený pro vzorek bude ležet mimo oblast kalibrační závislosti, vhodně upravíme objem vzorku V(vz) použitý pro měření a měření opakujeme.

č.	H ₂ Ox (0,015 mol dm ⁻³)	H ₂ SO ₄ (0,3 mol dm ⁻³)	Mn ²⁺ (1 mg cm ⁻³)	voda	KMnO ₄ (0,048 mol dm ⁻³)	
spektrum	–	1 ml	–	2 ml		5 μl
kalibrace	1	2 ml	1 ml	0 μl	60 μl	5 μl
	2	2 ml	1 ml	2 μl	58 μl	5 μl
	3	2 ml	1 ml	5 μl	55 μl	5 μl
	4	2 ml	1 ml	12 μl	48 μl	5 μl
	5	2 ml	1 ml	24 μl	36 μl	5 μl
	6	2 ml	1 ml	42 μl	18 μl	5 μl
	7	2 ml	1 ml	60 μl	0 μl	5 μl
vzorek	2 ml	1 ml	V(vz) = 12, dále dle potřeby	60-V(vz) μl	5 μl	

Tab. 1.: Rozpis přípravy roztoku pro nalezení absorpčního maxima, kalibračních roztoků a roztoku vzorku.

Protokol:

- Sestrojíme časové křivky, tj. závislosti absorbance na čase.
- Z časových křivek odečteme dobu potřebnou k dosažení absorbance 0,100 (pro každou koncentraci standardu obdržíme tři podobné hodnoty).
- Pro každou z trojic časů odpovídajících jednotlivým standardům vypočteme průměr.
- Z takto vypočtených průměrných časů a koncentrací Mn^{2+} v kyvetě sestrojíme kalibrační křivku I, tj. závislost $t = f(w_{\text{Mn}^{2+}})$ a kalibrační křivku II, tj. závislost $\frac{1}{t} = f(w_{\text{Mn}^{2+}})$.
- Kalibrační křivkou se pokusíme proložit v programu Excel co nejlépe vyhovující spojnici trendu a necháme vypsát její rovnici.
- Z času naměřeného pro roztok neznámého vzorku pomocí kalibrační křivky určíme hmotnost Mn^{2+} v použitém objemu roztoku vzorku. Máme-li možnost, potvrdíme svůj výsledek také výpočtem pomocí rovnice spojnice trendu.
- Hmotnost Mn^{2+} v celém vzorku pak vypočítáme s přihlédnutím k předcházejícímu ředění a celkovému objemu roztoku vzorku.

Literatura

1. CÍDLOVÁ, H.: *Laboratorní měření* (nepublikováno).
2. ČAKRT, M. – KRUPČÍK, J. – MOCÁK, J. – POLONSKÝ, J. – SÍLEŠ, B.: *Praktikum z analytické chemie*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989. 644 s.

Využití polarimetrie ke stanovení cukrů

Sacharóza, glukóza i fruktóza se polarimetricky stanovují obvykle jen tehdy, jde-li o čisté cukry. Roztoky glukózy po přípravě jeví mutarotaci, což se projevuje snižováním optické aktivity roztoku až po její ustálení na určité konstantní hodnotě. Dokončení mutarotace se urychlí přidavkem amoniaku do roztoku glukózy.

Vodné roztoky přirozených materiálů, v nichž se má stanovit příslušný cukr, bývají často zakalené. Proto se před analýzou musejí vyčiřit přidavkem čířicího činidla. Protože nadbytek čířidla může rušit stanovení, je nutno použít množství čířidla uvedené v pracovním návodu. Není-li uvedeno, musí se nejmenší nutné množství čířicího činidla určit experimentálně. Čířidlem mohou být různé látky, např. octan olovnatý, čerstvě vysrážený hydroxid hlinitý, octan rtuťnatý, dusičnan rtuťnatý, peroxid vodíku, manganistan draselný, hydrogensířičitan sodný aj.

Polarimetrické stanovení sacharózy a glukózy vedle sebe

Princip jednosložkové polarimetrické analýzy

Připraveným roztokem vzorku naplníme polarimetrickou trubici (obvykle o délce 2 dm) a ihned změříme optickou otáčivost. Tu pak měříme v pětiminutových intervalech tak dlouho, dokud nezískáme tři shodné hodnoty optické otáčivosti. Ustálenou hodnotu optické otáčivosti použijeme k výpočtu obsahu stanovované látky ve vzorku podle vztahu:

$$\alpha = [\alpha]Lw, \text{ kde} \quad (1)$$

α naměřená optická otáčivost roztoku vzorku,

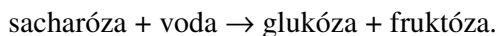
$[\alpha]$ specifická optická otáčivost stanovované látky (zjistí se buď změřením optické otáčivosti roztoku stanovované látky o známé koncentraci blízké koncentraci stanovované, nebo je možno tuto hodnotu nalézt ve vhodných tabulkách),

L délka polarimetrické trubice,

w hmotnostní koncentrace studované látky ve vzorku.

Kyselá hydrolýza sacharózy

Sacharóza podléhá ve vodných roztocích hydrolýze, tj. rozkladu účinkem vody:



Zatímco sacharóza je pravotočivá, směs vzniklé glukózy a fruktózy je levotočivá. Při reakci tedy dochází k velké změně optické otáčivosti, což se projeví při polarimetrických měřeních. Výše uvedená chemická reakce je relativně pomalá (aktivační energie $107,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, frekvenční faktor pro reakci druhého řádu: $\log A = 15,18 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), takže během laboratorního cvičení se optická otáčivost roztoku sacharózy prakticky nemění. Je však možno ji urychlit přidáním kyseliny (kationty H^+ uvedenou reakci katalyzují; ke kyselému katalýze hydrolýzy sacharózy dochází např. v žaludku při štěpení sacharózy účinkem kyselých žaludečních šťáv obsahujících roztok HCl) a zahřátím.

Princip stanovení sacharózy a glukózy ve směsi

Pro zředěné roztoky dvou opticky aktivních látek ve směsi platí aditivita otáčivosti. Celková optická otáčivost roztoku α je pak dána vztahem

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2, \text{ kde} \quad (2)$$

α_1 ... příspěvek první látky k celkové optické otáčivosti,

α_2 ... příspěvek druhé látky k celkové optické otáčivosti.

Po dosazení (1) do (2):

$$\alpha = [\alpha_1]Lw_1 + [\alpha_2]Lw_2. \quad (3)$$

V této rovnici vystupují dvě neznámé ($w_1, w_2 \dots$ hmotnostní koncentrace první, resp. druhé stanovované látky), proto je nutno provést dvě nezávislá měření. Protože polarimetr pracuje pouze při jedné vlnové délce, není možno pro získání dvou výsledků využít závislost specifické otáčivosti na vlnové délce a je nutno využít jiné vlastnosti, kterou se obě stanovované látky liší. V našem případě využijeme skutečnosti, že sacharóza podléhá kyselé hydrolýze doprovázené inverzí optické otáčivosti, zatímco glukóza za analogických podmínek nereaguje.

Provedeme tedy tato dvě měření:

- měření optické otáčivosti $\alpha(1.)$ roztoku původního vzorku, tj. směsi sacharózy a glukózy,
- měření optické otáčivosti $\alpha(2.)$ roztoku vzniklého z původního vzorku kyselou hydrolýzou, tj. směsi invertu a glukózy.

Optická otáčivost $\alpha(1.)$ získaná z prvního měření bude podle (3):

$$\alpha(1.) = [\alpha_S]Lw_S + [\alpha_G]Lw_G, \text{ kde} \quad (4)$$

$[\alpha_S]$ specifická otáčivost sacharózy,
 $[\alpha_G]$ specifická otáčivost glukózy,
 w_S hmotnostní koncentrace sacharózy,
 w_G hmotnostní koncentrace glukózy.

Optická otáčivost $\alpha(2.)$ získaná z druhého měření bude podle (3):

$$\alpha(2.) = [\alpha_I]Lw_I + [\alpha_G]Lw_G, \text{ kde} \quad (5)$$

$[\alpha_I]$ specifická otáčivost invertu,
 w_I hmotnostní koncentrace invertu,
 $[\alpha_G], w_G$ viz (4).

Při předpokládaném 100% průběhu kyselé hydrolýzy je zřejmě $w_I = w_S$. Hodnoty specifické otáčivosti sacharózy, glukózy a invertu získáme jak bylo popsáno u jednosložkové analýzy. Rovnice (4), (5) tedy představují soustavu dvou rovnic o dvou neznámých, z nichž po naměření hodnot $\alpha(1.)$ a $\alpha(2.)$ vypočteme koncentraci sacharózy a glukózy v měřeném roztoku.

Úkol: Polarimetricky stanovit hmotnostní zlomek sacharózy a glukózy v jejich společné směsi v tuhé fázi.

Potřeby:

Přístroje: Polarimetr s polarimetrickou trubicí, termostat.

Laboratorní sklo a jiné pomůcky: Byreta, titrační baňka, kádinka, 100 cm³ odměrná baňka, dvě odměrné baňky 50 cm³, pipeta 5 cm³, pipeta 25 cm³, nálevka, 2 lodičky, 2 navažovací lžice, kapátko.

Chemikálie: NH₄Cl, přibližně 6 mol dm⁻³ NH₃, 6,35 mol dm⁻³ HCl, methylová červeň (0,1% roztok v ethanolu).

Postup:

- Do titrační baňky odměříme přesně 5,0 cm³ 6,35 mol dm⁻³ HCl, přidáme jednu kapku roztoku methylové červene a titrujeme roztokem NH₃ o koncentraci přibližně 6 mol dm⁻³. Výsledky tří titrací by se neměly lišit více než o jednu kapku.

- Z tuhého vzorku odvážíme asi 20 g s přesností na setiny gramu, rozpustíme v kádince v asi 20 cm³ destilované vody o teplotě 20 °C, kvantitativně přelijeme do odměrné baňky o objemu 100 cm³ a doplníme po rysku destilovanou vodou o teplotě 20 °C. Po promíchání z tohoto roztoku odpipetujeme po 25 cm³ do dvou odměrných baněk o objemu 50 cm³.
- Do první z těchto dvou odměrných baněk přidáme 1,69 g NH₄Cl, jednu kapku přibližně 6 mol dm⁻³ NH₃, roztok doplníme destilovanou vodou o teplotě 20 °C po rysku a po promíchání změříme optickou otáčivost $\alpha(1.)$.
- Do druhé odměrné baňky s 25 cm³ roztoku vzorku odpipetujeme přesně 5,0 cm³ 6,35 mol dm⁻³ HCl, roztok promícháme a 5 minut temperujeme na 65 °C. Po vyjmutí z vodní lázně roztok ponecháme 10 minut volně na vzduchu, pak jej ochladíme proudem vodovodní vody, přidáme z byrety dříve stanovený objem přibližně 6 mol dm⁻³ NH₃ a jednu kapku roztoku amoniaku navíc. Ochladíme na 20 °C a doplníme po rysku (na 50 cm³) destilovanou vodou o teplotě 20 °C. Po promíchání změříme optickou otáčivost tohoto roztoku $\alpha(2.)$.

Protokol:

- Specifická otáčivost sacharózy, glukózy a invertu pro dané koncentrační rozmezí (sdělí vyučující).
- Rovnice (4), (5) po dosazení výše uvedených specifických otáčivostí a naměřených hodnot $\alpha(1.)$ a $\alpha(2.)$.
- Z rovnic (4) a (5) vypočtené hodnoty w_S a w_G .
- Přepočet hodnot w_S a w_G na hmotnostní zlomky v původní sypké směsi.

Literatura

1. CÍDLOVÁ, H.: *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*.
1. vyd. Brno: MU, 2003. 124 s.
2. ČAKRT, M. – KRUPČÍK, J. – MOCÁK, J. – POLONSKÝ, J. – SÍLEŠ, B.: *Praktikum z analytické chemie*.
1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989. 644 s.
3. KÜSTER-THIEL. *Chemickoanalytické výpočetní tabulky*.
103. vyd. Praha: Academia, 1988.
4. PEŇÁZOVÁ, H.: *Laboratorní cvičení z fyziky a fyzikální chemie pro studenty učitelství chemie*.
1. vyd. Brno: MU, 1998. 130 s.
5. VOLÍDAL, J. – JULÁK, A. – ŠTULÍK, K.: *Chemické a analytické tabulky*.
1. vyd. Praha: Grada publishing, 1999. 647 s.