

Namen: Eijl Claessens en Kathleen Wuyts

Richting: 3^e Bz BIK

Datum: 8 november 2010

Identificatie van onbekend organisch zuur en bepaling van extractierendement

Doelstelling:

In dit practicum gaan we op zoek naar het onbekende zuur, nummer 11. We willen dit zuur identificeren op basis van enkele proeven. We beginnen met de titratie met NaOH om zo het MG van het onbekende zuur te bepalen.

Vervolgens voeren we een potentiometrische titratie uit. Hieruit halen we de pK_a -waarden van het poeder. Ook kunnen we uit deze titratie afleiden of het om een één- dan wel tweewaardig zuur gaat. Als laatste bepalen we nog het extractierendement. We scheiden hiervoor zuur in waterige oplossing en ether in de scheitrechter. Let op: het zuur hebben we eerst op pK_a gebracht. Nu volgt de laatste titratie van de etherfase met NaOH.

Vorbereitung:

① Bereiding oplossing organisch zuur:

Geachte MG = 150 g/mol

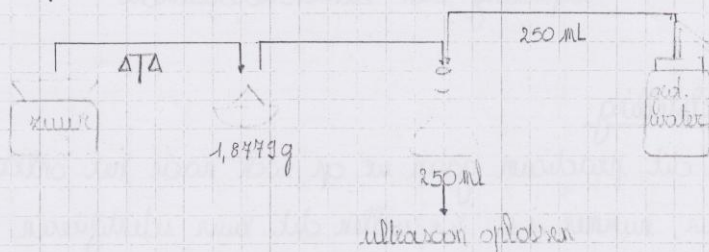
$C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ M (a)}$

We vermengvuldigen $\text{MG}(\text{zuur}) \times C(\text{NaOH}) \times V_{\text{water}}$ en vinden zo het aantal gram zuur dat we moeten oplossen.
om \uparrow zuur te neutraliseren

$$(a) m_{\text{zuur}} = 150 \text{ g/mol} \times 0,05 \text{ M} \times 0,250 \text{ l} \\ = 1,875 \text{ g}$$

$$\text{afgewogen } m_{\text{zuur}} = 1,8779 \pm 0,0001 \text{ g}$$

Experimenteel schema:



③ Verdunning NaOH

(a) We zijn begonnen met een verdunning te maken van 0,05 M.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$1 \text{ M} \cdot V_1 = 0,05 \text{ M} \cdot 0,250 \text{ l}$$

$$\Rightarrow V_1 = 0,0125 \text{ l}$$

Omdat we geen pipet hebben van 12,5 ml verschuiven we alle volumes. We lossen 25 ml NaOH op in een totaal volume van 500 ml.

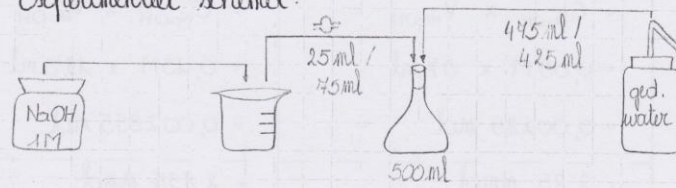
(b) Doordat we bij de titratie veel NaOH (zie titratie) moesten toevoegen, hebben we een minder sterke verdunning gemaakt.

$$1 \text{ M} \cdot V_1 = 0,15 \text{ M} \cdot 0,250 \text{ l}$$

$$\Rightarrow V_1 = 37,5 \text{ ml}$$

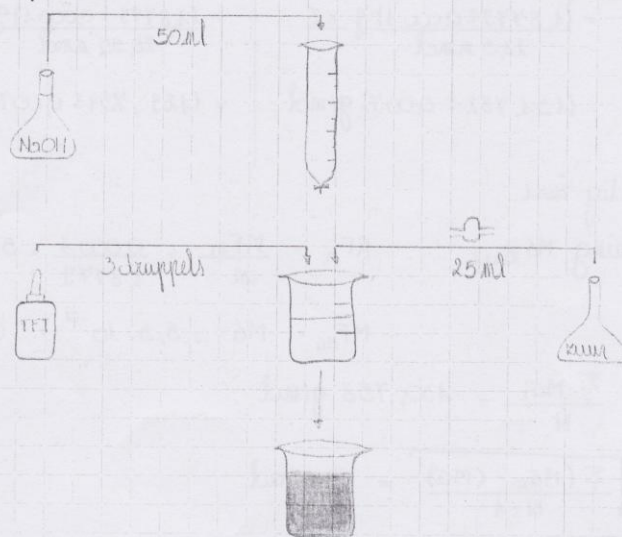
We lossen 75 ml NaOH op in een totaal volume van 500 ml.

Experimenteel schema:



Titratie met NaOH:

Experimenteel schema:



(a) titratie met NaOH ($c = 0,05 M$)

$$V_{NaOH} = 57 \text{ ml}$$

Omwille van het grote toegevoegde volume NaOH stellen we een 1^e verdunning van NaOH gemaakt. We stellen de concentratie maal 3 gedaan zodat we tijdens de titratie de buis niet hoeven aan te vullen.

(b) titratie met NaOH ($c = 0,15 M$)

$$V_{NaOH} = 19,3 \text{ ml}$$

We gaan voor beide titraties het MG berekenen. Zo kunnen we het gemiddelde en de meetfout erop berekenen.

We vermoeden dat het om een tweewaardig zuur gaat.

Dit wordt nog bevestigd in de potentiometrische titratie.

n_{NaOH}	$= C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$	$= C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$
	$= 0,05 \text{ M} \times 57 \text{ ml}$	$= 0,15 \text{ M} \times 19,3 \text{ ml}$
	$= 0,00285 \text{ mol}$	$= 0,002895 \text{ mol}$
n_{zuur} (in 25 ml)	$= 2,85 \text{ mmol}$	$= 2,895 \text{ mmol}$
n_{zuur} (in 250 ml)	$= 28,5 \text{ mmol}$	$= 28,95 \text{ mmol}$
MG_{zuur}	$= \frac{(1,8779 \pm 0,0001) \text{ g} \times 2}{28,5 \text{ mmol}}$	$= \frac{(1,8779 \pm 0,0001) \text{ g} \times 2}{28,95 \text{ mmol}}$
	$= (131,782 \pm 0,007) \text{ g/mol}$	$= (129,734 \pm 0,007) \text{ g/mol}$

Waarom? ← 2-nauwkeurig zuur

foutrekening MG_{zuur} :

$$RF_m = \frac{MF_m}{m} = \frac{0,0001}{1,8779} = 5,3 \cdot 10^{-5}$$

$$MF_{MG} = MG \cdot 5,3 \cdot 10^{-5} = 0,007 \text{ g/mol}$$

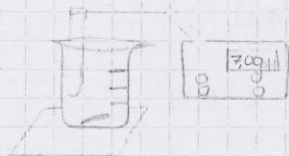
$$\langle MG \rangle = \frac{\sum MG_i}{N} = 130,758 \text{ g/mol}$$

$$MF_{\langle MG \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (MG_i - \langle MG \rangle)^2}{N-1}} = 2 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow \langle MG \rangle = (131 \pm 2) \text{ g/mol}$$

Potentimetric titration with NaOH:

Experimenteel schema: zie schema titratie met NaOH
met extra pH-meter en magnetische roerder:



Uit deze titratie kunnen we bepalen of het om een één- of tweewaardig zuur gaat en de pK_a -waarden. In bijlage I vindt u het getitreerde volume NaOH en bijbehorende pH. Ook staat er het volume NaOH in gemiddeld berekend tussen 2 opeenvolgende waarden. Dit is 2x gedaan om straks in de 2^e afgeleide curve te gebruiken. In deze tabel staan ook 1^{ste} en 2^e afgeleide van de titratiecurve.

$$f' = \frac{\Delta pH}{\Delta V_{NaOH}} \quad \text{voor de eerste waarde: } f' = \frac{1,55 - 1,53}{1,0 - 0,0} = 0,02$$

$$f'' = \frac{\Delta f'}{\Delta V_{NaOH}} \quad \text{voor de eerste waarde: } f'' = \frac{0,08 - 0,02}{1,5 - 0,5} = 0,06$$

! voor f'' gebruiken we V_{NaOH} gemiddeld om ΔV_{NaOH} uit te rekenen.

De titratiecurve vindt u in bijlage II met op de x-as het toegevoegde volume NaOH en op de y-as de pH-waarden. In bijlage III staat dan nog de 2^e afgeleide van de titratiecurve. Het nulpunt van deze curve komt overeen met het equivalentiepunt. Geacht uit de grafiek ligt dit nulpunt rond 13,5. Om de exacte waarde te vinden, stellen we de vergelijking van de rechte op door

de punten vlak voor en vlak na het nulpunt.

$$(x_1, y_1) = (19,3; 50,11)$$

$$(x_2, y_2) = (19,7; -38,83)$$

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1)$$

$$\Leftrightarrow y - 50,11 = \frac{(-38,83 - 50,11)}{(19,7 - 19,3)} \cdot (x - 19,3)$$

$$\text{Stel } y = 0.$$

$$\Leftrightarrow -50,11 = -222,35 (x - 19,3)$$

$$\Leftrightarrow x = 19,525$$

zeer goed!
ze hebben te maken met een twee-waardig zuur, daarom moeten we 19,525 ml vermenigvuldigen met $\frac{3}{4}$ om pK_{a2} te vinden. Als we pK_{a1} willen weten, moeten we 19,525 ml vermenigvuldigen met $\frac{1}{4}$.

$$\textcircled{1} 19,525 \text{ ml} \cdot \frac{3}{4} = 14,64 \text{ ml}$$

in bijlage I:	14,5 ml	4,01
	15,0 ml	4,07
	↓	↓
	V_{NaOH}	pH

$$\text{interpoleren: } y - 4,01 = \frac{14,64 - 14,5}{14,5 - 15,0} \cdot (4,01 - 4,07)$$

$$\Leftrightarrow y = 4,03$$

$$\Rightarrow pK_{a2} = 4,03$$

$$\textcircled{2} 19,525 \text{ ml} \cdot \frac{1}{4} = 4,88 \text{ ml}$$

in bijlage I:	4,1 ml	1,85
	5,2 ml	1,92
	↓	↓
	V_{NaOH}	pH

interpoleren: $y - 1,85 = \frac{4,88 - 4,1}{4,1 - 5,2} (1,85 - 1,92)$

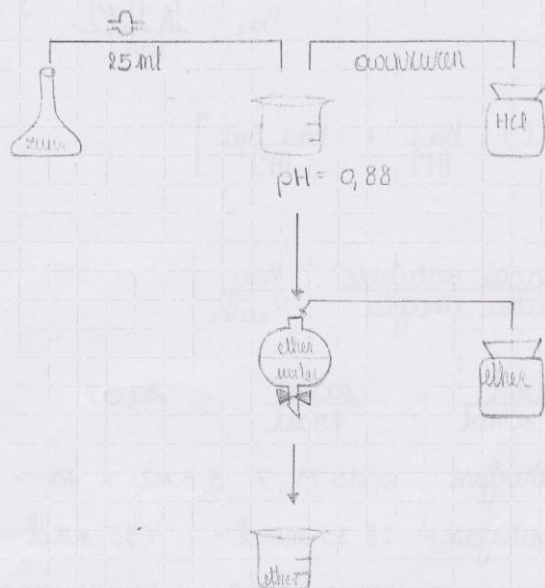
$\Leftrightarrow y = 1,90$

$\Rightarrow pK_{a1} = 1,90$

Bepaling distributie D:

Experimenteel schema:

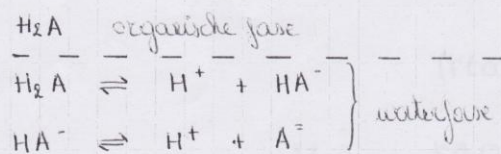
① extractie:



② titratie met NaOH. zie schema titratie

$V_{NaOH} = 5,3 \text{ ml}$

We gaan eerst D bepalen om daarnaast K te halen.



$$D = \frac{\sum \text{alle vormen waterfase}}{\sum \text{alle vormen etherfase}}$$

$$= \frac{[H_2A]_w + [HA^-]_w + [A^{2-}]_w}{[H_2A]_o}$$

$$= \frac{[H_2A]_w}{[H_2A]_o} \left[1 + \frac{[HA^-]_w}{[H_2A]_w} + \frac{[A^{2-}]_w}{[H_2A]_w} \right]$$

$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

$$= K_{\text{verd}} \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2} \right]$$

$$D = \frac{\sum \text{molfractie waterfase}}{\sum \text{molfractie etherfase}} \cdot \frac{V_{\text{org.}}}{V_{\text{water}}}$$

$$= \frac{21 \text{ mmol}}{7,95 \text{ mmol}} \cdot \frac{100 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 10,57$$

$$\text{molfractie etherfase: } 0,15 \text{ M} \times 5,3 \text{ ml} \times 10 = 7,95 \text{ mmol}$$

$$\text{molfractie waterfase: } 28,95 \text{ mmol} - 7,95 \text{ mmol} = 21 \text{ mmol}$$

$$\begin{aligned} [H^+] ? \quad pK_{a1} &= 0,88 \\ &= -\log [H^+] \\ \Rightarrow [H^+] &= 5,60 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

$$D = K_{\text{verd}} \left[1 + \frac{5,60 \cdot 10^{-2}}{5,60 \cdot 10^{-2}} + \frac{5,60 \cdot 10^{-2} \cdot 5,42 \cdot 10^{-5}}{(5,60 \cdot 10^{-2})^2} \right]$$

$$= K_{\text{verd}} (2,00097)$$

$$\Rightarrow K_{\text{verd}} = \frac{10,57}{2,00097} = 5,28$$

Bespreking:

Uit de eerste titratie vinden we dat het moleculaire gewicht van de onbekende stof gelijk is aan (131 ± 2) g/mol. Op basis van de titratiecurve kunnen we afleiden dat het om een tweewaardig zuur gaat. We vinden hier een kleine en een enorm stijgende helling. De laatste is zeker het tweede omslagpunt. Doordat de eerste helling niet goed zichtbaar is, vermoeden we dat we onze stof te veel verdund hebben. Hierdoor is het zuur al deels omgezet in onze oorspronkelijke oplossing naar de HA^- -vorm en daarom kunnen we het omslagpunt niet goed waarnemen. Als we kijken naar de curve van de 2^e afgeleide vinden we een equivalentiepunt gelijk aan 13,525 ml. Dit punt is het snijpunt van de curve met de x-as, dus d^2pH/dV^2 gelijk aan nul. Uit deze waarden vinden we dat de pK_{a1} gelijk is aan 1,90 en de pK_{a2} aan 4,03.

✓
Formule

Gebaseerd op deze waarden vinden we dat de onbekende stof oxaalzuur dihydrosalt is. Het MG van deze stof is 126 g/mol, zijn pK_{a1} is gelijk aan 1,25 en zijn pK_{a2} aan 4,26. De eerste waarde wijkt wel enorm af van de onze, maar dat hebben we hierboven al verklaart door de verdunningen.

Fenolftaline is geen goede indicator voor oxaalzuur.

Het equivalentiepunt ($pH = 4,08$) valt net buiten het

✓ omslaggebied van FFT dat tussen 8,3 en 10 ligt.

Ten slotte hebben we gezocht naar de distributiecijfer D en verdelingsconstante K . Eerst hebben we de formule

moeten aanpassen zodat we deze konden gebruiken voor ons tweewaardig zuur. K is de maat voor de hoeveelheid stof die we kunnen recupereren uit de scheikrachten. Het geeft de affiniteit van het zuur voor de organische fase weer.

✓ We hebben geen foutenlaggen op onze grafiek gezet omdat dit volumetrische fouten zijn en dus te verwaarlozen. Een toevallige fout die zeker in deze proef voorkomt is morsen en on nauwkeurig werken. Het gebeurt heel snel dat je net te veel titrant rond het omslagpunt. Om een nauwkeuriger resultaat te verkrijgen, zou je de proef enkele keren moeten herhalen. Wegen tijdsgebrek is ons dat niet gelukt.