

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DIPLOMSKO DELO

Verica Zlatevska

Ljubljana, 2020

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

KEMIJA, UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM

1. STOPNJE

**DOLOČANJE TOPNOSTI KALIJEVEGA
HIDROGENTARTRATA**

DIPLOMSKO DELO

Verica Zlatevska

Mentor: izr. prof. dr. Drago Kočar

Ljubljana, 2020

IZJAVA O AVTORSTVU

diplomskega dela

Spodaj podpisana, Zlatevska Verica, sem avtorica diplomskega dela z naslovom:
Določanje topnosti kalijevega hidrogentartrata.

- S svojim podpisom zagotavljam, da:
- je diplomsko delo rezultat mojega raziskovalnega dela pod mentorstvom izr. prof. dr. Draga Kočarja;
- sem poskrbela, da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem diplomskem delu, navedena oziroma citirana v skladu z navodili;
- se zavedam, da je plagiatorstvo, v katerem so tuje misli oziroma ideje predstavljene kot moje lastne, kaznivo po zakonu (Zakon o avtorski in sorodnih pravicah – uradno prečiščeno besedilo (ZASP–UPB3) (Ur.list RS, št. 16/2007));
- sem poskrbela za slovnično in oblikovalno korektnost diplomskega dela;
- je elektronska oblika diplomskega dela identična tiskani obliki diplomskega dela.

V Ljubljani, 27.08.2020

Zahvala

Za pomoč, nasvete, vodenje in podporo pri izdelavi diplomskega dela, se iskreno zahvaljujem svojemu mentorju, izr. prof. dr. Dragu Kočarju. Prav tako se zahvaljujem Mojci Žitko, Zdenki Držaj in ostalim sodelavcem na katedri za analizo kemijo Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, za nasvete in pomoč pri tehnični izvedbi.

Zahvalo za vso podporo in ljubezen si zaslužijo sestra Bojana, partner Martin in maček Tomčo. Zahvalo za potrpežljivost pri slovnici si zasluži prijateljica Maja. Največja zahvala pa je vsekakor namenjena mojim staršem, ki so mi študij sploh omogočili.

Za konec bi se rada zahvalila sošolkama Petri Lapajne in Leji Tominec, zaradi katerih bo moj študij ostal v še toliko lepšem spominu.

Povzetek

V diplomskem delu sem se ukvarjala z določitvijo topnosti kalijevega hidrogentartrata (KHT) v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola. Analizirala sem topnost čistega KHT in topnost KHT, iz belega in rdečega vinskega kamna, pri sobni temperaturi, 30 °C, 40 °C in 50 °C. Za določitev topnosti čistega KHT in KHT iz vinskega kamna belega vina sem uporabljala klasično nevtralizacijsko titracijo s fenolftaleinom, za KHT iz rdečega vinskega kamna pa potenciometrično nevtralizacijsko titracijo s kombinirano stekleno elektrodo. Titrirala sem z 0,05 in 0,07 M raztopino natrijevega hidroksida. Vse meritve sem ovrednotila in iz končnih volumnov izračunala topnost kalijevega hidrogentartrata.

Rezultati so pokazali, da topnost kalijevega hidrogentartrata narašča z naraščajočo temperaturo. V prisotnosti etanola se topnost zmanjšuje, zato so vsebnost KHT in K^+ ioni v vinu regulirani. Vsebnost samega kalijevega hidrogentartrata v vinskem kamnu belega vina je okrog 95 %. Nečistoče, ki so v belem vinskem kamnu, ne vplivajo na topnost kalijevega hidrogentartrata. Topnost KHT iz belega vinskega kamna je zato praktično enaka topnosti čistega KHT. Ugotovila sem, da je vsebnost KHT v rdečem vinskem kamnu manjša v primerjavi z belim vinskim kamnom in znaša okrog 85 %. Topnost kalijevega hidrogentartrata iz vinskega kamna rdečega vina v vodi, zaradi večje vsebnosti nečistoč, je manjša kot topnost čistega KHT in KHT iz vinskega kamna belega vina.

Zaradi vsebnosti nečistoč sem realne vzorce očistila z navadno prekriztalizacijo in prekriztalizacijo z uporabo aktivnega oglja. Ugotovila sem, da je prekriztalizacija z uporabo aktivnega oglja bolj učinkovita v primerjavi z navadno prekriztalizacijo.

Ključne besede: topnost, vinski kamen, kalijev hidrogentartrat, titracija, prekriztalizacija

Abstract

This diploma describes the solubility of potassium bitartrate in water and 12.5 % (V/V) solution of ethanol. I analysed the solubility of clean KHT and KHT from the wine stones from the white and red wines at room temperature, 30, 40 and 50 °C. To determine the solubility of clean KHT and of KHT from the white wine stone I used neutralising titration with phenolphthalein. In order to determine the solubility of KHT of wine stones from the red wine I combined the reaction of neutralization with potentiometric titration with a combined glass electrode. I used 0,05 and 0,07 M NaOH solutions, evaluated every measurement and calculated the solubility from the volumes in the endpoints.

The results showed that the solubility of potassium bitartrate increases when the increasing temperature. In ethanol the solubility decreases which is the reason why the concentration of K⁺ ions and KHT is regulated in wine. The quantity of KHT in a white wine stone is around 95%. The impurities of the white wine stone do not affect the solubility of KHT. The solubility of KHT in the white wine stone is practically the same as the solubility of the clean KHT. I concluded that the quantity of KHT in the red wine stone is 85 %. Due to the large amounts of impurities the solubility of KHT in the red wine stone in water is smaller.

Each real sample has been cleaned with regular recrystallisation and with active carbon recrystallisation. Experiments showed that the combination with active carbon gives better results.

Key words: solubility, titration, wine stone, potassium hydrogentartrate, potassium bitartrate, recrystallisation.

Kazalo

1	Uvod.....	1
1.1	Pregled literature.....	1
1.1.1	Kalijev hidrogentartrat.....	1
1.1.2	Topnost kalijevega hidrogentartrata.....	2
1.1.3	Stabilizacija vin.....	7
1.1.4	Čiščenje vinskega kamna.....	9
1.1.5	Nevtralizacijska volumetrična titracija.....	9
1.1.6	Standardizacija.....	11
2	Namen dela.....	13
3	Eksperimentalni del.....	15
3.1	Kemikalije in vzorce.....	15
3.2	Aparature in pribor.....	15
3.3	Priprava 12,5 % (V/V) raztopina etanola.....	16
3.4	Priprava raztopin vzorcev za določitev topnosti kalijevega hidrogentartrata v vodi.....	16
3.5	Priprava raztopin vzorcev za določitev topnosti kalijevega hidrogentartrata v 12,5 % (V/V) raztopini etanola.....	17
3.6	Priprava in standardizacija raztopin natrijevega hidroksida.....	18
3.7	Določitev topnosti.....	18
3.7.1	Titracija raztopin vzorcev čistega kalijevega hidrogentartrata.....	18
3.7.2	Titracija raztopin vzorcev vinskega kamna belega vina.....	19
3.7.3	Titracija raztopin vzorcev vinskega kamna rdečega vina.....	19
3.8	Prekristalizacija in titracijske krivulje.....	20
3.8.1	Prekristalizacija.....	20
3.8.2	Titracijske krivulje.....	21
4	Rezultati in razprava.....	23
4.1	Standardizirane raztopine natrijevega hidroksida.....	23
4.2	Topnost čistega kalijevega hidrogentartrata, kalijevega hidrogentartrata iz vinskega kamna belega vina in kalijevega hidrogentartrata iz vinskega kamna rdečega vina.....	27
4.3	Primerjava topnosti realnih vzorcev vinskega kamna v vodi.....	40

4.4	Primerjava topnosti realnih vzorcev vinskega kamna 12,5 % (V/V) raztopini etanola	41
4.5	Prekristalizacija in titracijske krivulje.....	41
5	Zaključek.....	45
6	Literatura.....	47

Kazalo slik

Slika 1: Struktura vinske kisline, hidrogenotartrata in tartrata aniona	1
Slika 2: Prikaz odvisnosti topnosti KHT v vodni raztopini od temperature in primerjava topnosti KHT v prisotnosti različnih koncentracij KCl. Večja kot je količina raztopljenega KCl, manjša je topnost [7].	3
Slika 3: Prikaz odvisnosti topnosti KHT v 10 % (m/m) raztopini etanola od temperature in primerjava topnosti KHT v prisotnosti različnih koncentracij KCl. Dodatek KCl ima enak vpliv kot pri vodi [7].	4
Slika 4: Vpliv elektrolitov in neelektrolitov na topnost KHT [8].	5
Slika 5: Graf odvisnosti množinske koncentracije H_2T , HT^- in T^{2-} od pH raztopine [3].	6
Slika 6: Neprekristaliziran vzorec vinskega kamna rdečega vina – levo, vzorec po navadni prekristalizaciji – v sredini in vzorec po prekristalizaciji z aktivnim ogljem – desno.	20
Slika 7: Neprekristaliziran vzorec vinskega kamna belega vina - levo, vzorec po navadni prekristalizaciji – v sredini in vzorec po prekristalizaciji z aktivnim ogljem – desno.	21
Slika 8: Odvisnost topnosti čistega KHT v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola od temperature.	31
Slika 9: Odvisnost topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola od temperature.....	35
Slika 10: Odvisnost topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola od temperature.....	39
Slika 11: Primerjava topnosti realnih vzorcev v vodi.....	40
Slika 12: Primerjava topnosti realnih vzorcev v 12,5 % (V/V) raztopini etanola.	41
Slika 13: Titracijske krivulje neprekristaliziranega KHT iz vinskega kamna belega vina, KHT po navadni prekristalizaciji in KHT po prekristalizaciji z ogljem.	42
Slika 14: Titracijske krivulje neprekristaliziranega KHT iz vinskega kamna rdečega vina, KHT po navadni prekristalizaciji in KHT po prekristalizaciji z ogljem.....	42

Slika 15: Primerjava titracijskih krivulj KHT realnih vzorcev pred prekristalizacijo.	43
Slika 16: Primerjava titracijskih krivulj KHT realnih vzorcev po navadni prekristalizaciji.....	43
Slika 17: Primerjava titracijskih krivulj KHT realnih vzorcev po prekristalizaciji z aktivnim ogljem.....	44

Kazalo tabel

Tabela 1: Potrebna količina čistega kalijevega hidrogentartrata za pripravo 50 mL nasičene vodne raztopine pri različnih temperaturah.	16
Tabela 2: Potrebna količina belega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene vodne raztopine pri različnih temperaturah.....	16
Tabela 3: Potrebna količina rdečega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene vodne raztopine pri različnih temperaturah.....	17
Tabela 4: Potrebna količina čistega kalijevega hidrogentartrata za pripravo 50 mL nasičene etanolne raztopine pri različnih temperaturah.	17
Tabela 5: Potrebna količina belega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene etanolne raztopine pri različnih temperaturah.....	17
Tabela 6: Potrebna količina rdečega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene etanolne raztopine pri različnih temperaturah.....	17
Tabela 7: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin čistega KHT pri sobni temperaturi in temperaturi 31 °C.....	23
Tabela 8: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin čistega KHT pri temperaturi 41 °C in 50 °C.	23
Tabela 9: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin čistega KHT pri sobni temperaturi.	24
Tabela 10: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin čistega KHT pri temperaturi 31 °C in 41 °C.....	24
Tabela 11: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin čistega KHT pri temperaturi 51 °C.	24
Tabela 12: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna belega vina pri sobni temperaturi in temperaturi 31 °C in 40 °C.....	25
Tabela 13: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna belega vina pri temperaturi 51 °C.....	25
Tabela 14: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna belega vina pri sobni temperaturi.....	25
Tabela 15: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna belega vina pri temperaturi 34 °C, 42 °C in 51 °C. ...	25

Tabela 16: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri sobni temperaturi in temperaturi 30 °C.	26
Tabela 17: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri temperaturi 41 °C in 51 °C.	26
Tabela 18: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri sobni temperaturi in temperaturi 31 °C.	26
Tabela 19: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri temperaturi 42 °C in 50 °C.	27
Tabela 20: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 23 °C.	27
Tabela 21: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 31 °C.	28
Tabela 22: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 41 °C.	28
Tabela 23: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 50 °C.	29
Tabela 24: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 23 °C.	29
Tabela 25: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 31 °C.	30
Tabela 26: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 41 °C.	30
Tabela 27: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 51 °C.	30
Tabela 28: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 23 °C.	31
Tabela 29: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 31 °C.	32
Tabela 30: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 40 °C.	32

Tabela 31: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 51 °C.	32
Tabela 32: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 25 °C.	33
Tabela 33: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 34 °C.	33
Tabela 34: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 42 °C.	34
Tabela 35: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 51 °C.	34
Tabela 36: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 24 °C.	35
Tabela 37: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 30 °C.	36
Tabela 38: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 41 °C.	36
Tabela 39: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 51 °C.	36
Tabela 40: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 24 °C.	37
Tabela 41: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 31 °C.	37
Tabela 42: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz rdečega vinskega kamna v etanolni raztopini pri temperaturi 42 °C.	38
Tabela 43: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz rdečega vinskega kamna v etanolni raztopini pri temperaturi 50 °C.	38

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC IN SIMBOLOV

KHT	kalijev hidrogentartrat
FF	fenolftalein
m	masa
V	prostornina
c	koncentracija snovi (mol/L)
T	temperatura (°C)
t	topnost (g/L)
KHF	kalijev hidrogenftalat
DI	deionizirana voda

1 Uvod

Vina so kompleksne mešanice različnih spojin. Vsebujejo različne organske kisline, ki v odvisnosti od njihovega pKa-ja tvorijo v večji ali manjši meri soli. Vinska kislina je ena izmed najbolj pogostih kislin v vinu, ki skupaj s kalijevim ionom tvori kalijev hidrogentartrat (kasneje KHT). Neobdelano vino pri sobni temperaturi je prenasičeno s kalijevim hidrogentartratom, kar je tudi vzrok za nadaljno kristalizacijo in pojav vinskega kamna (mešana kalijeva in kalcijeva sol vinske kisline) in motnosti. Dokler KHT kristalizira v čisti obliki, ne vpliva na senzorično vrednost vina in njegovo kakovost. Težava se pojavi, kadar kristalizira skupaj s taninskimi snovmi, kar znatno pokvari okus in videz vina [1,2].

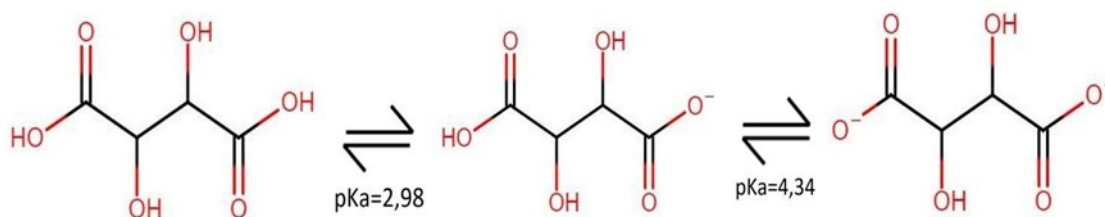
Pri proizvodnji vino dodatno stabilizirajo in se s tem izognejo nastanku vinskega kamna. Najbolj pogosto uporabljena metoda za stabilizacijo vin je hladna metoda, ki izkorišča topnost KHT pri različnih temperaturah.

1.1 Pregled literature

1.1.1 Kalijev hidrogentartrat

Vinska kislina je ena izmed najbolj značilnih kislin v nezrelem grozdju in moštu. Ob koncu vegetativne rasti lahko njena koncentracija doseže tudi do 15 g/L. Vinska kislina se v odvisnosti od pH-ja vin, pojavlja v treh ionizacijskih oblikah:

- v nedisociirani kot H_2T ;
- v disociirani kot HT^- (prva stopnja disociacije);
- v disociirani kot HT^{2-} (druga stopnja disociacije).



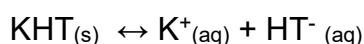
Slika 1: Struktura vinske kisline, hidrogentartratnega in tartratnega aniona

Kalijev hidrogentartrat je sol vinske kisline, ki nastane pri prvi stopnji nevtralizacije dikarboksilne kisline s kalijevim hidroksidom. Kristalizira v ortorombnem kristalnem sistemu s specifično gostoto okrog 2 g/cm³. KHT se uporablja kot primarni standard puferskih raztopin s pH 3,557 pri 25 °C [3, 4].

1.1.2 Topnost kalijevega hidrogentartrata

Topnost je kemijska lastnost snovi, ki se nanaša na sposobnost raztapljanja topljenca v topilu. Izmerimo jo glede na največjo raztopljeno količino topljenca v raztopini, ko se vzpostavi ravnotežje. Nastala raztopina se imenuje nasičena raztopina [5,6].

Topnostna ravnotežja predstavljajo heterogena ravnotežja med slabo topno oborino topljenca in raztopljenih ionov v nasičeni raztopini. Topnostno ravnotežje za KHT predstavimo z naslednjo ravnotežno reakcijo:



Ravnotežje ovrednotimo s pomočjo konstante ravnotežja.

$$K = \frac{a(\text{K}^{+}) \cdot a(\text{HT}^{-})}{a(\text{KHT}_{(s)})}, \quad (1)$$

Aktivnost trdne snovi je po definiciji 1, zato lahko zgornjo enačbo zapišemo v obliki:

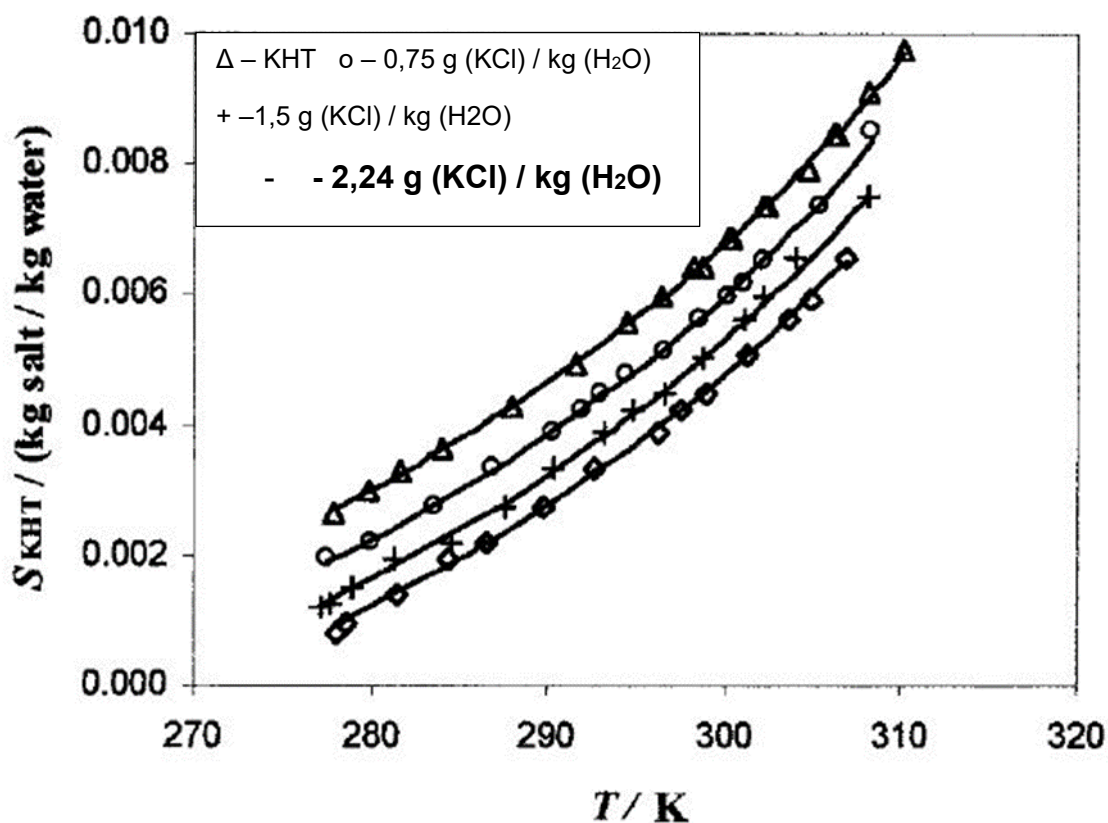
$$K \cdot a(\text{KHT}_{(s)}) = K_{sp} = a(\text{K}^{+}) \cdot a(\text{HT}^{-}), \quad (2)$$

K_{sp} je termodinamska konstanta, ki se imenuje topnostni produkt. Ko je v vinu vrednost K_{sp} presežena, se začnejo izločati kristali kalijevega hidrogentartrata. Velikokrat se hkrati izločajo primesi kalcijevega hidrogentartrata in polipeptidov [1, 5].

Kalijev hidrogentartrat je slabo topna organska sol, ki ima topnost pri 20 °C v vodi 5,7 g/L. Topnost KHT je odvisna od temperature, polarnosti topila, sestave raztopine, pH-ja topila in prisotnosti zaščitnih koloidov [3].

Vpliv temperature

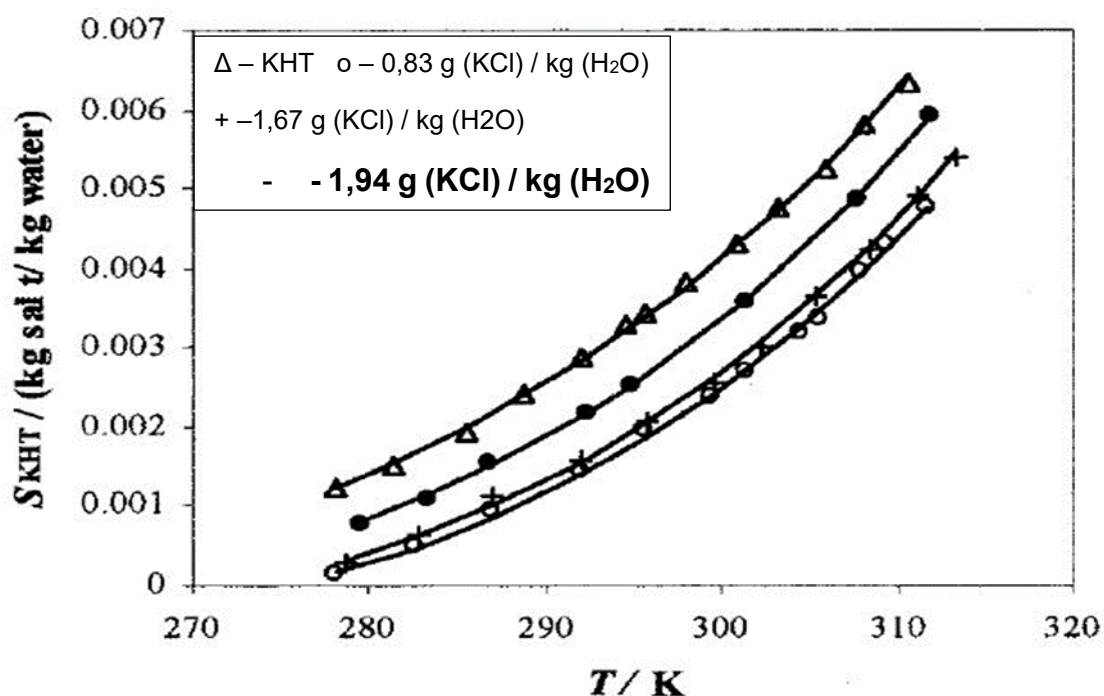
Topnost, kot funkcijo temperature, lahko prikažemo s topnostnimi krivuljami, ki so za vsako snov različne. Tako kot v večini primerov, topnost kalijevega hidrogentartrata z naraščajočo temperaturo narašča. Razliko v topnosti zaradi temperature izkoriščajo pri hladni stabilizaciji vin [3, 7].



Slika 2: Prikaz odvisnosti topnosti KHT v vodni raztopini od temperature in primerjava topnosti KHT v prisotnosti različnih koncentracij KCl. Večja kot je količina raztopljenega KCl, manjša je topnost [7].

Vpliv polarnosti topila

Merilo za polarnost topila je vrednost njegove dielektrične konstante. Ravno ta najbolj vpliva na topnost ionskih spojin. Z večanjem vrednosti dielektrične konstante se topnost povečuje. Dielektrična konstanta alkoholne zmesi je manjša kot dielektrična konstanta vode, zato se topnost kalijevega hidrogentartrata v vinu oz. v prisotnosti alkohola zmanjšuje. Topnost KHT pri 20 °C v 10 % (m/m) etanolni raztopini je 2,9 g/L [4].



Slika 3: Prikaz odvisnosti topnosti KHT v 10 % (m/m) raztopini etanola od temperature in primerjava topnosti KHT v prisotnosti različnih koncentracij KCl. Dodatek KCl ima enak vpliv kot pri vodi [7].

Vpliv sestave raztopine

Vpliv kemijske sestave topila na topnost lahko obravnavamo preko efekta skupnega iona ter ionske moči raztopine oz. elektrolitnega učinka [5, 8].

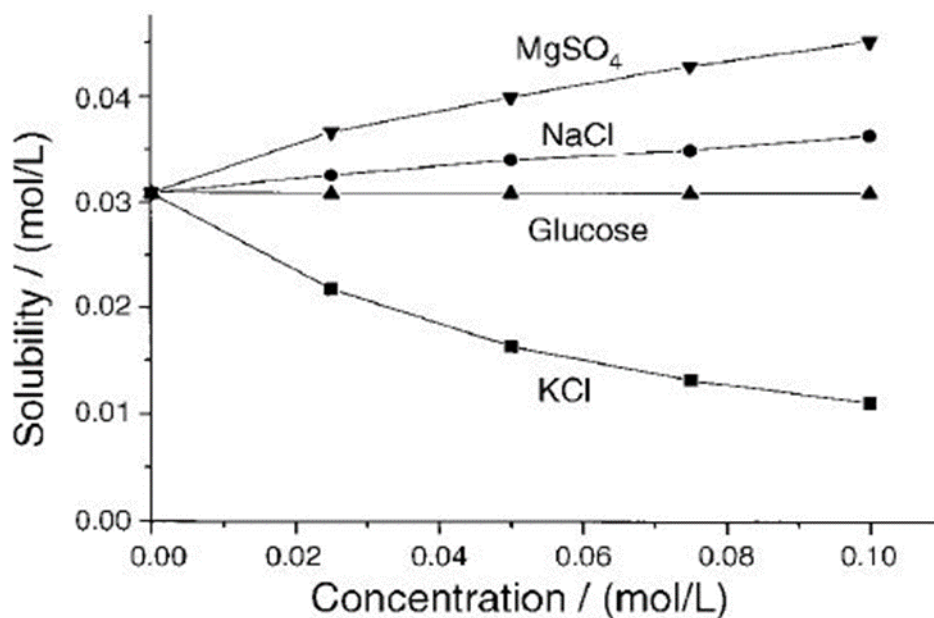
Efekt skupnega iona opazimo, ko se ionska spojina raztopi v raztopini, ki že vsebuje vsaj enega izmed ionov, ki jih najdemo v soli (Sliki 2 in 3). Pri ravnotežnem procesu raztapljanja KHT nastajajo $K^{+}_{(aq)}$ in $HT^{-}_{(aq)}$ ioni. Ker je konstanta ravnotežja K_{sp} odvisna od temperature raztopine in ne od koncentracije komponent v raztopini po načelu LeChateliera, potem prisotnost skupnega iona povzroči, da je topnost ionske soli nižja v primerjavi s topnostjo v čisti vodi [5,8].

Prisotnost dodatnih elektrolitov preko zvišanja ionske moči raztopine (μ) znatno vpliva na topnost [5].

$$\mu = \frac{1}{2} ([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + \dots), \quad (3)$$

Ionska moč je odvisna od koncentracije disociiranih ionov in njihovega naboja, ni pa odvisna od vrste iona. Vpliv ionske moči na topnost lahko razložimo s pomočjo Debye-Hückelove teorije. Elektrolitni učinek izhaja iz elektrostatičnih privlačnih in

odbojnih sil med ioni elektrolita ter ioni, ki sodelujejo v ravnotežju. Te sile povzročajo, da je vsak ion iz disociiranega reaktanta obdan s plastjo raztopine, ki vsebuje ione elektrolita z nasprotnim nabojem. Rezultat elektrolitnega sloja je zmanjšanje splošne privlačnosti med ioni disociiranega reagenta, kar vodi do povečanja topnosti [5].



Slika 4: Vpliv elektrolitov in neelektrolitov na topnost KHT [8].

Iz slike 4 je razvidno da neelektroliti, kot je glukoza, ne vplivajo na topnost.

K_{sp} je definiran kot produkt aktivnosti K^+ in HT^- (enačba številka 2). Aktivnost (a), predstavlja merilo za efektivno koncentracijo ionov in je odvisna od ionske moči raztopine. Definirana je kot produkt množinske koncentracije iona in aktivnostnega koeficienta γ_x [5].

$$a(K^+) = [K^+] \cdot \gamma(K^+), \quad (4)$$

$$a(HT^-) = [HT^-] \cdot \gamma(HT^-), \quad (5)$$

Vrednosti aktivnostnih koeficientov se spreminjajo na ta način, da zagotovijo konstantno vrednost K_{sp} . Ko se ionska moč povečuje, se γ_x zmanjšuje [5].

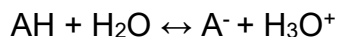
$$-\log \gamma_x = \frac{0.51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha_x \sqrt{\mu}}, \quad (6)$$

α_x = efektivni premer hidratiranega iona v nanometri

Enačba številka 6 velja za vodne raztopine pri 25 °C in vrednost ionske moči do 0,1 M [5].

Vpliv pH

pH temelji na disociacijskem ravnotežju kislin in je definiran s pomočjo koncentracije oksonijevih ionov [1, 5].



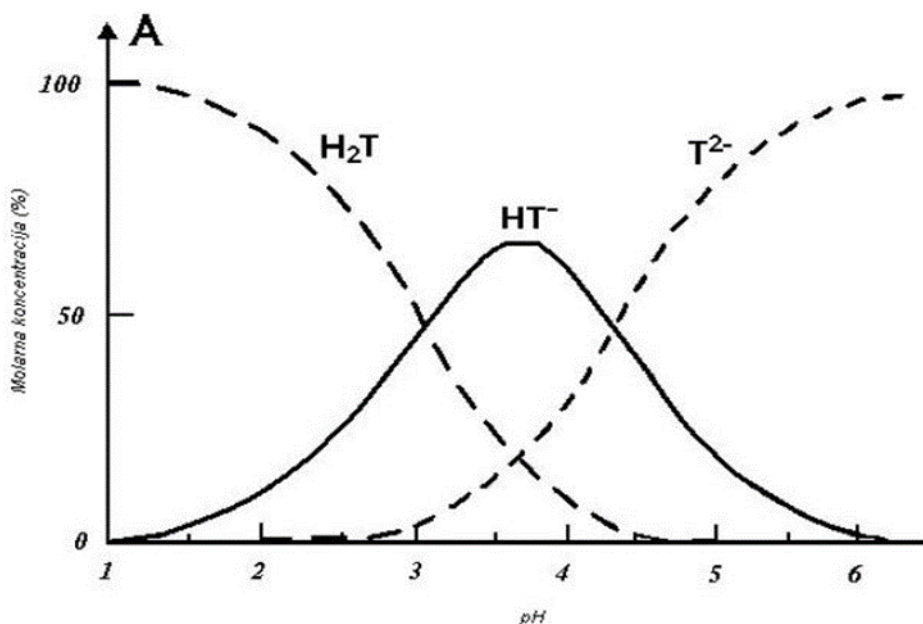
Stopnja disociacije in pH sta odvisna od konstante ravnotežja K_a , ki je definirana kot [3, 6]:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}, \quad (7)$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+], \quad (8)$$

Vina, zaradi prisotnosti različnih šibkih kislin in njihovih konjugiranih baz, predstavljajo puferne raztopine. pH vin določimo eksperimentalno [1].

pH vpliva tudi na obliko vinske kisline. Iz slike 5 je razvidno, da je pri pH 3,7 koncentracija hidrogentartratnega iona največja, kar vpliva na topnost kalijevega hidrogentartrata tako, da je takrat najmanjša. Z dodatkom baze hidrogentartratni ion nevtraliziramo, z dodatkom kisline pa ravnotežje obrnemo v smeri nedisociirane oblike vinske kisline (H_2T) [3].



Slika 5: Graf odvisnosti množinske koncentracije H_2T , HT^- in T^{2-} od pH raztopine [3].

Vpliv zaščitnih koloidov

Koloidne raztopine se od navadnih raztopin razlikujejo v velikosti dispergiranih delcev, ki so razpršeni v drugem mediju. Koloidni delci so veliki od 0,1 do 10 μm , zato jih z navadnimi filtri ne moremo odstraniti. Odstranimo jih lahko z ultrafiltracijo [1].

Makromolekularni koloidi so sestavljeni iz makromolekul, običajno iz polisaharidov ali proteinov, v katerih so le kovalentne vezi. Na splošno so to nabiti delci, ki so lahko posledica disociacije kislinske oz. bazične funkcionalne skupine. Nekatere od teh snovi imajo zaščitno vlogo in se imenujejo zaščitni koloidi. Ti lahko vplivajo na topnost KHT [1].

Pri procesu kristalizacije se lahko kristali KHT povežejo z manjšimi količinami fenolnih spojin, manoproteinov in polisaharidov. Nabiti delci v vinu lahko motijo kristalizacijo in rast kristalov. Rast kristalov lahko zaviramo z vezavo hidrogentartratih ionov s pozitivno nabitimi beljakovinami, kot so manoproteini. Na ta način zmanjšamo količino prostih hidrogentartratih ionov, povečamo topnost in preprečimo kristalizacijo, tudi ko so koncentracije KHT višje od produkta topnosti. Tako kot HT^- , se kalijeve ioni lahko povežejo s pektinom in dosežemo isti učinek [1, 2].

1.1.3 Stabilizacija vin

Kristalizacijo kalijevega hidrogentartrata in nastanek kristalov lahko preprečimo, in s tem tudi stabiliziramo vino, na več načinov [1, 2]:

- hladna stabilizacija;
- ionska izmenjava;
- elektrodializa.

Hladna stabilizacija

Hladna stabilizacija je proces pri katerem izkoriščamo topnost KHT pri različnih temperaturah. Proces stabilizacije poteka v treh stopnjah [1,9]:

- hlajenje vina do temperature blizu ledišča vina;
- ohranjanje vina na isti temperaturi, od 8 do 10 dni za bela vina in do nekaj tednov za rdeča vina;
- hladna filtracija vin.

Temperaturo stabilizacije lahko izračunamo s pomočjo enačbe [1, 2]:

$$temperatura (^{\circ}C) = - \frac{\text{delež alkohola}}{2} - 1, \quad (9)$$

Na velikost izločenih kristalov vpliva hitrost hlajenja. V primeru počasnega gradientnega ohlajanja dobimo večje kristale, ki jih lahko odstranimo s filtracijo, vendar je obarjanje nepopolno. Hitro hlajenje povzroči popolno obarjanje in nastanek drobnih kristalov. Le teh ne moremo filtrirati, ker se lahko pri majhni spremembi temperature takoj raztopijo [1, 2].

Zaradi zamudnosti metode in nizkih temperatur se povečuje stopnja tveganja za oksidativni stres vin, saj se kisik bolje raztaplja pri nizkih temperaturah. Osnovno hladno stabilizacijo vin lahko z dodatkom večje količine KHT (400 g/hL) spremenimo v hitro hladno stabilizacijo. Dodani kristali KHT služijo kot kristalizacijska jedra za nadaljnjo kristalizacijo. Pri hitri stabilizaciji vin se čas stabilizacije skrajša na štiri ure za rdeča vina oz. manj za bela. Prednost hitre stabilizacije je tudi zvišanje temperature hlajenja na 0 °C, kar zmanjša celotno energijsko porabo [1].

Ionska izmenjava

Reakcije ionske izmenjave se izvajajo z uporabo netopnih polimernih smol, ki so aktivirane z različnimi funkcionalnimi skupinami. Ločimo kationsko in anionsko izmenjavo. Pri anionski izmenjavi je ionski izmenjevalec lahko sestavljen iz kvartarne amonijeve soli ali terciarne aminske soli. Ionski izmenjevalec pri kationski izmenjavi je pa lahko sulfonska (-SO₃H) ali karboksilna kislina. Sproščanje vodikovih ionov pri kationski izmenjavi in sproščanje hidroksidnih ionov pri anionski izmenjavi vpliva na pH vin. [1].

Elektrodializa

Elektrodializa je metoda za odstranjevanje ionov z uporabo selektivnih membran, ki so prepustne za ione z določenim nabojem. Kationske membrane prepuščajo le katione, anionske pa anione. Ioni se pod vplivom električnega polja premikajo na eno ali drugo stran membrane. Elektrodializa poteka v elektrodializni celici, ki je sestavljena iz dveh delov, ločenih z izmenično razporejenimi anionskimi in kationskimi membranami. Pri procesu elektrodialize se v prvem delu celice koncentracija ionov zmanjšuje, v drugem pa povečuje. Vino z zmanjšano količino ionov izteka iz prvega dela celice. S pomočjo elektrodialize lahko odstranimo znatni delež nabitih ionov iz raztopine [1, 2].

1.1.4 Čiščenje vinskega kamna

Kristali kalijevega hidrogentartrata, pridobljene iz vina, vsebujejo dodatne nečistoče, ki so prisotne v vinu. Tako dobljene kristale lahko očistimo s pomočjo prekristalizacije. S prekristalizacijo izkoriščamo topnost različnih snovi in njeno odvisnost od temperature. Osnova metode je priprava vroče nasičene raztopine, ki jo ohlajamo. Prekristaliziran produkt je v splošnem čistejši od surove spojine. To je posledica manjše koncentracije nečistoč v raztopini, kar pomeni, da pri znižanju temperature večinoma ne kristalizirajo. Na splošno lahko rečemo, da nečistoče ne kristalizirajo, kadar imajo podobno ali večjo topnost od glavne spojine [10].

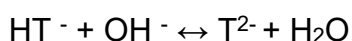
Proces čiščenja lahko izboljšamo z dodatkom aktivnega oglja, ki ima vlogo adsorbenta. Pri tem izkoriščamo proces adsorpcije. Adsorpcija je reverzibilni pojav, pri katerem se plinske molekule ali molekule topljenca zbirajo na površini trdne snovi. Snov, ki se adsorbira, imenujemo adsorbat, snov na katero se adsorbira, pa adsorbent. Do adsorpcije pride zaradi polja sil okoli vsakega iona, atoma ali molekule trdne snovi. Večja kot je aktivna površina adsorbenta in močnejše kot so privlačne sile, bolj je izražena adsorpcija. Pri procesu prekristalizacije z aktivnim ogljem se nečistoče in del KHT adsorbirajo, preostanek KHT pa kristalizira v čisti obliki [11].

1.1.5 Nevtralizacijska volumetrična titracija

Titracije temeljijo na določanju količine reagenta znane koncentracije, ki je potrebna, da kvantitativno in stehiometrično reagira z analitom. Pri volumetričnih titracijah je merjena količina volumen dodanega reagenta (titranta), ki je standardizirana raztopina določene kemikalije. O nevtralizacijski titraciji govorimo, kadar gre za titracijo kisline z bazo ali obratno. V reakcijski raztopini poteka reakcija med oksonijevimi in hidroksidnimi ioni, kar je tudi vzrok za spremembo pH-ja [5, 12].

Potek titracije ponazarjamo s titracijskimi krivuljami, ki predstavljajo spremembo pH-ja v odvisnosti od volumna dodanega titranta [5].

Pri titraciji šibke kisline z močno bazo, kot je titracija KHT z NaOH, moramo upoštevati, da je kislina, v tem primeru KHT, le delno protolizirana in v ravnotežju s svojim konjugiranim parom. Reakcijo ponazorimo z naslednjim zapisom:



Zaradi nastanka puferske raztopine bo pH v končni točki višji od 7 [5].

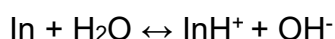
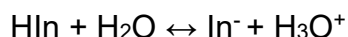
Indikacija in določitev končne točke

Pri titrimetrijski analizi je najbolj pomembna ekvivalentna točka, pri kateri je množina titranta ekvivalentna množini analita. Eksperimentalno je ne moremo določiti, zato je le ta teoretični pojem. V praksi položaj ekvivalentne točke lahko ocenimo samo z opazovanjem nekaterih fizikalnih sprememb v okolici le te. Točka, v kateri pride do te spremembe, se imenuje končna točka titracije. Razlika med ekvivalentno in končno točko titracije predstavlja napako titracije [5].

Končno točko lahko določimo na različne načine [5, 12]:

- z barvnimi indikatorji:

Indikatorji so spojine, ki spremenijo barvo v območju ekvivalentne točke. Barva nekaterih naravnih in sintetičnih spojin je odvisna od pH-ja raztopin, v katerih so raztopljene. Kislinsko-bazni indikatorji so šibke organske kisline ali baze, katerih nedisociirana oblika se od diisociirane razlikuje v barvi. Ravnotežne reakcije ponazorimo z naslednjimi kemijskimi reakcijami [5]:



pH, pri katerem pride do spremembe barve, lahko izračunamo z naslednjo enačbo [5]:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}, \quad (10)$$

Človeško oko ni prav dosti občutljivo na barvne razlike v raztopini. Povprečni opazovalec spremembo barve zazna v zelo omejenem območju koncentracijskih razmerij, zato lahko zapišemo, da indikator HIn pokaže svojo čisto kislinsko barvo, kadar je izpolnjen naslednji pogoj [5]:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}, \quad (11)$$

in svojo čisto bazično barvo [3]:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}, \quad (12)$$

- potenciometrično:

Med titracijo zasledujemo potencialno razliko med referenčno in indikatorsko elektrodo. Ekvivalentna točka je v najbolj strmem delu titracijske krivulje. Za večjo

natančnost si pomagamo s prvim oz. drugim odvodom titrationske krivulje. Potenciometrična indikacija je veliko bolj natančna v primerjavi z barvno, saj je indikatorska elektroda občutljiva le na aktivnosti analita v raztopini [5].

Steklena elektroda

Steklena elektroda se uporablja za merjenje pH vrednosti. Njen glavni del predstavlja steklena membrana, tj. nepravilna mreža tetraedrov SiO_4 , ki ne prepušča oksonijevih ionov. Na površini steklene membrane so izpostavljene – O- skupine, ki iz raztopine vežejo oksonijeve ione, kar povzroči presežek pozitivnega naboja. To razliko potencialov merimo. Potencial polčlena določamo z enačbo [11, 12]:

$$E = E_{ind} - E_{ref}, \quad (13)$$

Nernstova enačba za potencial steklene elektrode se glasi [10]:

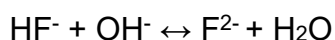
$$E = konst. - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{notr.}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{zun.}}, \quad (14)$$

V praksi pH merimo s kombinirano stekleno elektrodo, ki vsebuje še referenčno elektrodo in jo lahko ponazorimo z naslednjim izrazom [12]:



1.1.6 Standardizacija

Standardizacija je postopek s katerim ugotavljamo koncentracije raztopin snovi, posredno s titracijo s primarnimi standardi. V primeru hidroksidov je standardizacija obvezna, ker so higroskopni in vežejo nase CO_2 . Raztopine natrijevega hidroksida standardiziramo s pomočjo kalijevega hidrogenftalata ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Reagirajo v stehiometričnem razmerju 1:1. To je primer titracije šibke kisline z močno bazo. Kot indikator se uporablja fenolftaleina, ki spremeni brezbarvno raztopino v rožnato [5,12]. Reakcijo ponazorimo z naslednjim zapisom:



Napake, narejene pri standardizaciji, se prenesejo na vse analize opravljene s takšnim standardom. Naključne napake povzročajo porazdelitev merskih rezultatov okoli določene vrednosti. Popravimo jih lahko z večjim številom paralelk, kar nam v nadaljevanju omogoči statistično obdelavo podatkov. Porazdelitev merskih rezultatov opišemo z Gaussovo krivuljo. Natančnost rezultata ponazorimo s standardnim odmikom [5, 12].

2 Namen dela

Namen diplomskega dela je bila določitev topnosti kalijevega hidrogentartrata, KHT iz belega in rdečega vinskega kamna v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola s pomočjo nevtralizacijske titracije pri različnih temperaturah; opredelitev vpliva nečistoč v realnih vzorcih na topnost ter preverjanje uspešnosti čiščenja vinskih kamnov z metodo prekristalizacije brez ali z uporabo aktivnega oglja.

Pri primerjavi topnosti KHT v vodi in 12,5 % (V/V) raztopini etanola predvidevam, da bo topnost v etanolu manjša, saj ima dielektrična konstanta znatni vpliv na topnost.

Pri primerjavi topnosti čistega KHT, KHT iz vinskega kamna belega vina in KHT iz vinskega kamna rdečega vina predvidevam, da bo topnost KHT iz vinskih kamnov iz rdečega in belega vina manjša, zaradi vsebnosti nečistoč in večje kompleksnosti vzorcev.

Pri čiščenju vinskih kamnov predvidevam, da bo čiščenje bolj uspešno z uporabo aktivnega oglja, saj aktivno oglje deluje kot adsorbent z veliko aktivno površino. Poleg tega sem predvidevala, da se bo topnost KHT iz vinskih kamnov po čiščenju približala topnosti čistega KHT.

3 Eksperimentalni del

3.1 Kemikalije in vzorce

Pri delu sem uporabljala naslednje kemikalije:

- $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, približno 0,07 M in 0,05 M,
- $\text{EtOH}_{(\text{aq})}$, 12,5 % (V/V),
- kalijev hidrogenftalat,
- fenolftalein.

Pri eksperimentalnem delu sem uporabila tri vzorce:

- VZOREC 1: čisti kalijev hidrogentartrat, Carlo Erba reagents;
- VZOREC 2: vinski kamen belega vina, Rumeni muškat, Vinakoper;
- VZOREC 3: vinski kamen rdečega vina, Refošk, Vinakoper.

3.2 Aparature in pribor

- analizna tehtnica, Axis standard, ALN 220,
- merilne pipete (10 mL, 25 mL, 15 mL),
- volumetrične bučke (200 mL, 500 mL),
- steklena časa (250 mL),
- steklena erlenmajerica (250 mL),
- stekleni erlenmajerici z obrusom (100 mL, 250 mL),
- steklena bireta (25 mL),
- gumijasti zamašek,
- pH meter, Hanna Plus pH Tester,
- grelnik in magnetno mešalo, IKA RCT basic,
- magnetno mešalo, IKA topolino,
- termometer,
- terilnica,
- filter papir, beli trak
- Hirschev lij,
- vakumska črpalka,

- lij,
- stojalo za lij,
- steklena palčka,
- puhalka z deionizirano vodo.

3.3 Priprava 12,5 % (V/V) raztopina etanola

Za določitev topnosti v alkoholnem mediju sem uporabljala 12,5 % (V/V) raztopino etanola. Raztopino sem pripravila tako, da sem v 200 mL bučko odmerila 25 mL čistega etanola in do oznake razredčila z DI vodo.

3.4 Priprava raztopin vzorcev za določitev topnosti kalijevega hidrogenartrata v vodi

V 250 mL čašo sem natehtala potrebno količino vzorca za pripravo nasičene raztopine in dodala 50 mL DI vode. Vzorce rdečega in belega vinskega kamna sem najprej homogenizirala. S pomočjo magnetnega mešala sem raztopino 30 minut intenzivno mešala pri konstantni temperaturi, ki sem jo nadzorovala z termometrom. Pri določanju topnosti pri višjih temperaturah na istem magnetnem mešalu, sem raztopino tudi segrevala. Pri vsaki temperaturi sem pripravila tri raztopine, iz vsake raztopine pa analizirala po dva 15 mL alikvota.

Tabela 1: Potrebna količina čistega kalijevega hidrogenartrata za pripravo 50 mL nasičene vodne raztopine pri različnih temperaturah.

T [°C]	sobna	30	40	50
m _{KHT} [mg]	350-360	420-430	595-605	865-875

Tabela 2: Potrebna količina belega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene vodne raztopine pri različnih temperaturah.

T [°C]	sobna	30	40	50
m _{KHT} [mg]	360-370	460-475	650-675	900-920

Tabela 3: Potrebna količina rdečega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene vodne raztopine pri različnih temperaturah.

T [°C]	sobna	30	40	50
m _{KHT} [mg]	425-450	550-560	750-770	1215-1230

3.5 Priprava raztopin vzorcev za določitev topnosti kalijevega hidrogentartrata v 12,5 % (V/V) raztopini etanola

V erlenmajerico z obrusom sem natehtala potrebno količino vzorca za pripravo 50 mL nasičene raztopine. Erlenmajerico sem zaprla z gumijastim zamaškom, na katerem je bil tesno nameščen termometer. Raztopino vzorca sem s pomočjo magnetnega mešala intenzivno mešala 30 minut pri konstantni temperaturi. Pri določanju topnosti pri višjih temperaturah na istem magnetnem mešalu, sem raztopino tudi segrevala. Za določitev topnosti pri sobni temperaturi in temperaturi 30 °C sem uporabila 250 mL, za ostale temperature pa 100 mL erlenmajerico. Pri vsaki temperaturi sem pripravila tri raztopine, iz vsake raztopine pa analizirala po dva 15 mL alikvota.

Tabela 4: Potrebna količina čistega kalijevega hidrogentartrata za pripravo 50 mL nasičene etanolne raztopine pri različnih temperaturah.

T [°C]	sobna	30	40	50
m _{KHT} [mg]	310-320	360-370	560-570	810-820

Tabela 5: Potrebna količina belega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene etanolne raztopine pri različnih temperaturah.

T [°C]	sobna	30	40	50
m _{KHT} [mg]	350-360	410-430	610-620	850-860

Tabela 6: Potrebna količina rdečega vinskega kamna za pripravo 50 mL nasičene etanolne raztopine pri različnih temperaturah.

T [°C]	Sobna	30	40	50
m _{KHT} [mg]	350-360	430-450	620-650	850-860

3.6 Priprava in standardizacija raztopin natrijevega hidroksida

Za določitev topnosti KHT sem kot titrant uporabila standardizirano raztopino $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. Glede na različno topnost KHT pri različnih temperaturah sem uporabljala raztopine NaOH različnih koncentracij.

Približno 0,05 M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ sem pripravila tako, da sem v čašo natehtala približno 1 g trdnega NaOH , dodala malo deionizirane vode in mešala toliko časa, da se je raztopil ves NaOH . Vsebino čaše sem kvantitativno prenesla v 500 mL bučko in razredčila z DI vodo do oznake.

Približno 0,07 M NaOH sem pripravila na enak način kot 0,05 M NaOH , le da sem zatehtala približno 1,4 g trdnega NaOH .

Pred izvedbo titracije sem $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ standardizirala s kalijevim hidrogenftalatom. V 250 mL erlenmajerico sem zatehtala 100 – 160 mg KHF, dodala približno 50 mL DI vode in titriral z raztopino natrijevega hidroksida. Kot indikator sem uporabila fenolftalein. Standardizacijo sem izvajala dnevno, v dveh paralelkah.

Enačbe za izračun množinske koncentracije $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, povprečne koncentracije in standardnega odmika:

$$c = \frac{m_{\text{KHF}}}{M_{\text{KHF}} \cdot V_k}, \quad (15)$$

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^N c_i}{N}, \quad (16)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (c_i - \bar{c})^2}{N - 1}}, \quad (17)$$

3.7 Določitev topnosti

3.7.1 Titracija raztopin vzorcev čistega kalijevega hidrogentartrata

15 mL raztopine vzorcev sem odpipetirala v 250 mL erlenmajerico, dodatno razredčila z vodo, ohladila do sobne temperature in dodala nekaj kapljic indikatorja – fenolftaleina. S 25 mL bireto sem raztopine titriral do spremembe barve indikatorja, iz brezbarvne v blede rožnato.

- **Titracija vodnih raztopin**

Raztopine vzorcev pri sobni temperaturi in temperaturi 30 °C sem titriral z 0,0562 M NaOH(aq). Raztopine vzorcev pri temperaturi 40 °C in 50 °C sem titriral pa z 0,07893 M NaOH(aq).

- **Titracija etanolnih raztopin**

Za določitev topnosti pri sobni temperaturi sem uporabila 0,0560 M NaOH(aq). Raztopine vzorcev pri temperaturi 31 °C in 41 °C sem titriral z 0,0564 M NaOH(aq). Raztopine vzorcev pri temperaturi 51 °C sem titriral pa 0,0564 M NaOH(aq).

3.7.2 Titracija raztopin vzorcev vinskega kamna belega vina

Za določitev topnosti KHT iz belega vinskega kamna sem pripravila tri nasičene raztopine. Analizirala sem po dva 15 mL alikvota iz vsake raztopine. Postopek titracije raztopin vzorcev belega vinskega kamna je enak opisanemu postopku v poglavju 3.7.1.

- **Titracija vodnih raztopin**

Raztopine vzorcev za določitev topnosti pri sobni temperaturi, temperaturi 31 °C in temperaturi 40 °C sem titriral z 0,05629 M NaOH(aq). Raztopine vzorcev pri temperaturi 51 °C sem titriral z 0,0777 M NaOH(aq).

- **Titracija etanolnih raztopin**

Za določitev topnosti pri sobni temperaturi sem uporabila 0,0553 M NaOH(aq). Za določitev topnosti pri vseh ostalih temperaturah sem uporabila 0,0548 M NaOH(aq).

3.7.3 Titracija raztopin vzorcev vinskega kamna rdečega vina

Za določitev topnosti KHT v vinskem kamnu rdečega vina sem uporabila potenciometrično nevtralizacijsko titracijo. Titrant sem s 25 mL bireto v dodatkih po 0,5 mL dodajala v 15 mL alikvotne raztopine vzorca. Raztopine sem sproti mešala s pomočjo magnetnega mešala. pH sem spremljala s kombinirano stekleno elektrodo.

Kalibracija pH metra:

pH meter sem dnevno kalibrirala s pomočjo treh pufrov, pri pH = 4, pH = 7 in pH = 10.

- Titracija vodnih raztopin

Topnost KHT pri sobni temperaturi in temperaturi 30 °C sem določila s titracijo s 0,0572 M NaOH(aq). Za določitev topnosti pri 41 °C in 51 °C sem uporabila 0,0568 M NaOH(aq). Končne volumne sem izračunala s pomočjo drugega odvoda titracijske krivulje.

- Titracija etanolnih raztopin

Topnost pri sobni temperaturi in temperaturi 31 °C sem določila s titracijo z 0,0564 M NaOH(aq). Za določitev topnosti pri ostalih temperaturah sem uporabila 0,0562 M NaOH(aq).

3.8 Prekristalizacija in titracijske krivulje

3.8.1 Prekristalizacija

Vzorci vinskih kamnov iz rdečega in belega vina sem prekristalizirala z in brez uporabe aktivnega oglja. Za filtracijo sem v obeh primerih uporabila filtrni papir z belim trakom.

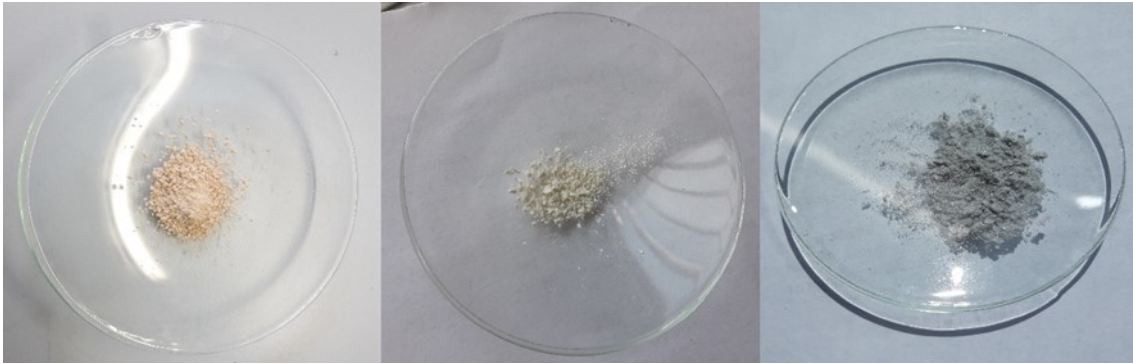
Postopek prekristalizacije

350 mg trdnega vzorca sem raztopila v 30 mL vode in raztopino segrela na približno 40 °C, da se je vse raztopilo. Segreto raztopino sem ohladila na ledeni kopeli in nastalo oborino odfiltrirala s pomočjo Hirschev-ega lija.

Pri prekristalizaciji z aktivnim ogljem sem uporabila enak postopek, le da sem dodala še 30 mg aktivnega oglja.



Slika 6: Neprekristaliziran vzorec vinskega kamna rdečega vina – levo, vzorec po navadni prekristalizaciji – v sredini in vzorec po prekristalizaciji z aktivnim ogljem – desno.



Slika 7: Neprekristaliziran vzorec vinskega kamna belega vina - levo, vzorec po navadni prekristalizaciji – v sredini in vzorec po prekristalizaciji z aktivnim ogljem – desno.

3.8.2 Titracijske krivulje

Najprej sem pripravila raztopine vsakega vzorca tako, da sem 150 mg vzorca raztopila v 30 mL vode pri sobni temperaturi.

Na isti način sem pripravila še raztopine prekristaliziranih vzorcev in vzorcev prekristaliziranih s pomočjo aktivnega oglja.

Vse pripravljene raztopine sem titriral z 0,0562 M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ter primerjala titracijske krivulje in stopnjo čistosti. Titrant sem dodajala v dodatkih po 0,5 mL in s kombinirano stekleno elektrodo sem prosti spremljala pH.

4 Rezultati in razprava

4.1 Standardizirane raztopine natrijevega hidroksida

Množinske koncentracije natrijevega hidroksida, povprečne koncentracije ter standardni odklik sem izračunala po enačbah številke 15, 16 in 17.

Tabela 7: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin čistega KHT pri sobni temperaturi in temperaturi 31 °C.

Paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1547	13,55	0,05591
2.	0,1579	13,70	0,05644

Izračun koncentracije $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (pri ostalih primerih je postopek računanja enak):

$$c_1 = \frac{0,1547 \text{ g}}{204,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,01355 \text{ L}} = 0,05591 \text{ mol/L}$$

$$\bar{c} = \frac{(0,05591 + 0,05644) \text{ mol/L}}{2}$$

$$c(\text{NaOH}) = \bar{c} = 0,05617 \text{ mol/L} \quad s = 0,00038 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0562 \pm 0,0004) \text{ mol/L}$$

Tabela 8: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin čistega KHT pri temperaturi 41 °C in 50 °C.

Paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1637	10,15	0,078974
2.	0,1772	11,00	0,078881

$$\bar{c} = 0,078928 \text{ mol/L}$$

$$s = 0,000066 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,07893 \pm 0,00007) \text{ mol/L}$$

Tabela 9: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin čistega KHT pri sobni temperaturi.

Paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1229	10,65	0,05651
2.	0,1385	12,20	0,05559

$$\bar{c} = 0,05605 \text{ mol/L} \quad s = 0,00065 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0560 \pm 0,0006) \text{ mol/L}$$

Tabela 10: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin čistega KHT pri temperaturi 31 °C in 41 °C.

paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1363	12,05	0,05539
2.	0,1625	14,55	0,05469

$$\bar{c} = 0,05504 \text{ mol/L} \quad s = 0,00049 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0550 \pm 0,0005) \text{ mol/L}$$

Tabela 11: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin čistega KHT pri temperaturi 51 °C.

paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1372	11,95	0,05622
2.	0,1540	13,35	0,05649

$$\bar{c} = 0,05635 \text{ mol/L} \quad s = 0,00019 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0564 \pm 0,0002) \text{ mol/L}$$

Tabela 12: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna belega vina pri sobni temperaturi in temperaturi 31 °C in 40 °C.

paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1489	12,95	0,056302
2.	0,1402	12,20	0,056272

$$\bar{c} = 0,056287 \text{ mol/L} \quad s = 0,000022 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,05629 \pm 0,00002) \text{ mol/L}$$

Tabela 13: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna belega vina pri temperaturi 51 °C.

paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1366	8,60	0,07778
2.	0,1474	9,30	0,07761

$$\bar{c} = 0,07769 \text{ mol/L} \quad s = 0,00012 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0777 \pm 0,0001) \text{ mol/L}$$

Tabela 14: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna belega vina pri sobni temperaturi.

Paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1277	11,25	0,05558
2.	0,1415	12,60	0,05499

$$\bar{c} = 0,05529 \text{ mol/L} \quad s = 0,00042 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0553 \pm 0,0004) \text{ mol/L}$$

Tabela 15: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna belega vina pri temperaturi 34 °C, 42 °C in 51 °C.

Paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1488	13,25	0,05499
2.	0,1505	13,50	0,05459

$$\bar{c} = 0,05479 \text{ mol/L} \quad s = 0,00028 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0548 \pm 0,0003) \text{ mol/L}$$

Tabela 16: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri sobni temperaturi in temperaturi 30 °C.

Paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1402	11,90	0,05769030
2.	0,1446	12,50	0,05664479

$$\bar{c} = 0,05716755 \text{ mol/L} \quad s = 0,00073928 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0572 \pm 0,0007) \text{ mol/L}$$

Tabela 17: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji vodnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri temperaturi 41 °C in 51 °C.

paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1352	11,60	0,05707
2.	0,1434	12,40	0,05663

$$\bar{c} = 0,05684 \text{ mol/L} \quad s = 0,00031 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0568 \pm 0,0003) \text{ mol/L}$$

Tabela 18: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri sobni temperaturi in temperaturi 31 °C.

paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1243	10,85	0,05610
2.	0,1214	10,50	0,05661

$$\bar{c} = 0,05636 \text{ mol/L} \quad s = 0,00037 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0564 \pm 0,0004) \text{ mol/L}$$

Tabela 19: Standardizacija raztopine NaOH, za uporabo pri titraciji etanolnih raztopin vinskega kamna rdečega vina pri temperaturi 42 °C in 50 °C.

paralelka	m_{KHF} [g]	V_k [mL]	c [mol/L]
1.	0,1552	13,60	0,05588
2.	0,1344	11,65	0,05649

$$\bar{c} = 0,05619 \text{ mol/L} \quad s = 0,00043 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaOH}) = (0,0562 \pm 0,0004) \text{ mol/L}$$

4.2 Topnost čistega kalijevega hidrogenartrata, kalijevega hidrogenartrata iz vinskega kamna belega vina in kalijevega hidrogenartrata iz vinskega kamna rdečega vina

Maso KHT v 50 mL raztopini in topnost kalijevega hidrogenartrata sem izračunala iz volumnov končnih točk, V_k po enačbi:

$$m_{KHT} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_k \cdot 50 \text{ mL} \cdot M}{15 \text{ mL}}, \quad (18)$$

$$t_i = \frac{m_{KHT}}{0,050}, \quad (19) \quad \bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i}{N}, \quad (20)$$

- Topnost čistega kalijevega hidrogenartrata v vodi

Tabela 20: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 23 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	7,85	0,27658	5,532
2.	7,90	0,27835	5,567
3.	7,95	0,28011	5,602
4.	7,95	0,28011	5,602
5.	7,85	0,27658	5,532
6.	7,85	0,27658	5,532

Primer izračuna (pri ostalih vzorcih sem uporabila enak izračun):

$$M_{KHT} = 188,177 \text{ g/mol}$$

$$m_{KHT} = \frac{0,0562 \text{ mol/L} \cdot 0,00785 \text{ L} \cdot 50 \text{ mL} \cdot 188,177 \text{ g/mol}}{15 \text{ mL}} = 0,27658 \text{ g}$$

$$t_i = \frac{0,27658 \text{ g}}{0,05 \text{ L}} = 5,532 \text{ g/L}$$

$$\bar{t} = 5,561 \text{ g/L}$$

$$s = 0,034 \text{ g/L}$$

$$t_{23^\circ\text{C}} = (5,56 \pm 0,03) \text{ g/L}$$

Tabela 21: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 31 °C.

paralelka	V _k . [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	11,15	0,39286	7,857
2.	11,15	0,39286	7,857
3.	11,05	0,38933	7,787
4.	11,10	0,39109	7,821
5.	11,10	0,39109	7,821
6.	11,10	0,39109	7,821

$$\bar{t} = 7,827 \text{ g/L}$$

$$s = 0,026 \text{ g/L}$$

$$t_{31^\circ\text{C}} = (7,83 \pm 0,03) \text{ g/L}$$

Tabela 22: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 41 °C.

paralelka	V _k . [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	11,75	0,58172	11,634
2.	11,85	0,58667	11,733
3.	11,75	0,58172	11,634
4.	11,75	0,58172	11,634
5.	11,75	0,58172	11,634
6.	11,85	0,58667	11,733

$$\bar{t} = 11,667 \text{ g/L}$$

$$s = 0,051 \text{ g/L}$$

$$t_{41^\circ\text{C}} = (11,67 \pm 0,05) \text{ g/L}$$

Tabela 23: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v vodi pri temperaturi 50 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	16,80	0,83173	16,635
2.	16,90	0,83668	16,734
3.	16,90	0,83668	16,734
4.	16,80	0,83173	16,635
5.	16,75	0,82926	16,585
6.	16,80	0,83173	16,635

$$\bar{t} = 16,660 \text{ g/L}$$

$$s = 0,061 \text{ g/L}$$

$$t_{50^\circ\text{C}} = (16,66 \pm 0,06) \text{ g/L}$$

- Topnost čistega kalijevega hidrogentartrata v 12,5 % (V/V) raztopini etanola

Tabela 24: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 23 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	5,00	0,17578	3,516
2.	4,95	0,17403	3,481
3.	4,90	0,17227	3,445
4.	4,90	0,17227	3,445
5.	4,95	0,17403	3,481
6.	4,85	0,17051	3,410

$$\bar{t} = 3,463 \text{ g/L}$$

$$s = 0,037 \text{ g/L}$$

$$t_{23^\circ\text{C}} = (3,46 \pm 0,04) \text{ g/L}$$

Tabela 25: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 31 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	6,75	0,23303	4,661
2.	6,75	0,23303	4,661
3.	6,70	0,23130	4,626
4.	6,70	0,23130	4,626
5.	7,00	0,24166	4,833
6.	7,00	0,24166	4,833

$$\bar{t} = 4,71 \text{ g/L}$$

$$s = 0,10 \text{ g/L}$$

$$t_{31^\circ\text{C}} = (4,7 \pm 0,1) \text{ g/L}$$

Tabela 26: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti čistega KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 41 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	10,15	0,35041	7,008
2.	10,10	0,34868	6,974
3.	10,20	0,35213	7,043
4.	10,25	0,35386	7,077
5.	9,85	0,34005	6,801
6.	9,95	0,34350	6,870

$$\bar{t} = 6,97 \text{ g/L}$$

$$s = 0,11 \text{ g/L}$$

$$t_{41^\circ\text{C}} = (7,0 \pm 0,1) \text{ g/L}$$

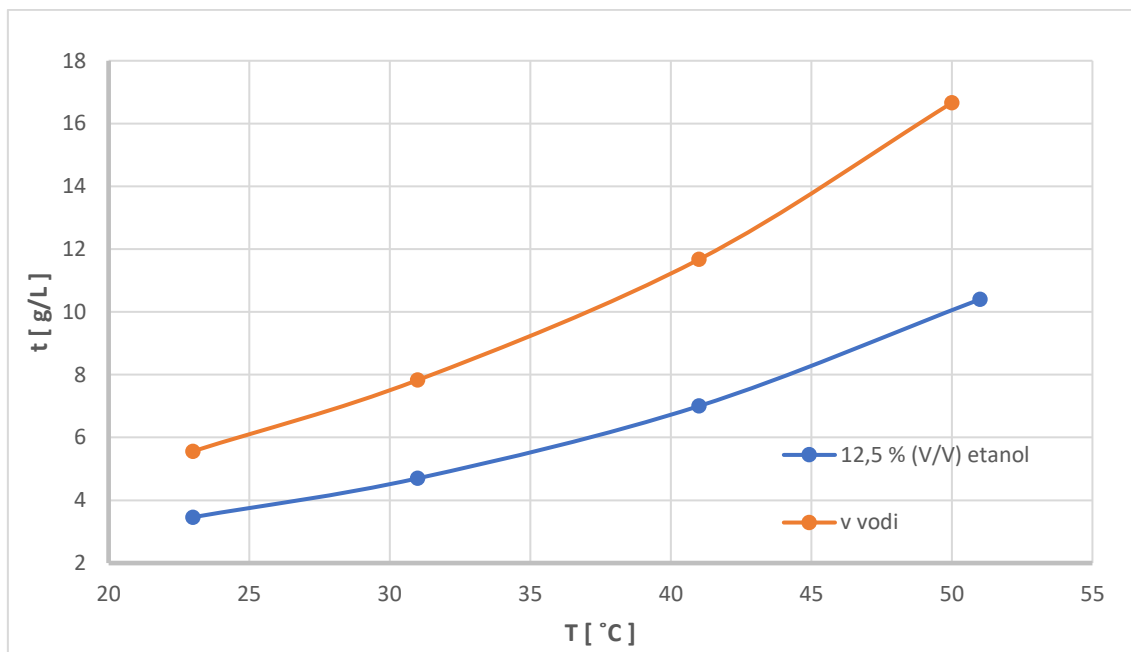
Tabela 27: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT v etanolni raztopini pri temperaturi 51 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	14,50	0,51254	10,251
2.	14,60	0,51608	10,322
3.	14,95	0,52845	10,569
4.	14,90	0,52668	10,534
5.	14,65	0,51784	10,357
6.	14,70	0,51961	10,392

$$\bar{t} = 10,40 \text{ g/L}$$

$$s = 0,12 \text{ g/L}$$

$$t_{51^\circ\text{C}} = (10,4 \pm 0,1) \text{ g/L}$$



Slika 8: Odvisnost topnosti čistega KHT v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola od temperature.

- **Topnost kalijevega hidrogentartrata iz vinskega kamna belega vina v vodi**

Tabela 28: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 23 °C.

paralelka	V _k [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	7,75	0,27362	5,472
2.	7,75	0,27362	5,472
3.	7,90	0,27892	5,578
4.	8,00	0,28245	5,649
5.	7,75	0,27362	5,472
6.	7,85	0,27716	5,543

$$\bar{t} = 5,531 \text{ g/L}$$

$$s = 0,073 \text{ g/L}$$

$$t_{23^\circ\text{C}} = (5,53 \pm 0,07) \text{ g/L}$$

Tabela 29: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 31 °C.

paralelka	V _k . [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	10,95	0,38661	7,732
2.	10,75	0,37954	7,591
3.	11,10	0,39190	7,838
4.	11,10	0,39190	7,838
5.	11,15	0,39367	7,873
6.	11,20	0,39543	7,909

$$\bar{t} = 7,80 \text{ g/L}$$

$$s = 0,12 \text{ g/L}$$

$$t_{31^{\circ}\text{C}} = (7,8 \pm 0,1) \text{ g/L}$$

Tabela 30: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 40 °C.

paralelka	V _k . [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	15,65	0,55255	11,051
2.	15,75	0,55608	11,122
3.	15,65	0,55255	11,051
4.	15,80	0,55784	11,157
5.	15,75	0,55608	11,122
6.	15,85	0,55961	11,192

$$\bar{t} = 11,116 \text{ g/L}$$

$$s = 0,057 \text{ g/L}$$

$$t_{40^{\circ}\text{C}} = (11,12 \pm 0,06) \text{ g/L}$$

Tabela 31: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v vodi pri temperaturi 51 °C.

paralelka	V _k . [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	17,25	0,84066	16,813
2.	17,20	0,83822	16,764
3.	17,10	0,83335	16,667
4.	17,10	0,83335	16,667
5.	16,90	0,82360	16,472
6.	16,80	0,81873	16,375

$$\bar{t} = 16,63 \text{ g/L}$$

$$s = 0,17 \text{ g/L}$$

$$t_{51^{\circ}\text{C}} = (16,6 \pm 0,2) \text{ g/L}$$

- **Topnost kalijevega hidrogentartrata iz vinskega kamna belega vina v 12,5 % (V/V) raztopini etanola**

Tabela 32: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 25 °C.

paralelka	V _k [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	5,20	0,18033	3,607
2.	5,25	0,18536	3,707
3.	5,20	0,18359	3,672
4.	5,30	0,18712	3,742
5.	5,50	0,19419	3,884
6.	5,40	0,19065	3,813

$$\bar{t} = 3,74 \text{ g/L}$$

$$s = 0,10 \text{ g/L}$$

$$t_{25^\circ\text{C}} = (3,7 \pm 0,1) \text{ g/L}$$

Tabela 33: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 34 °C.

paralelka	V _k [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	7,60	0,26119	5,224
2.	7,60	0,26119	5,224
3.	8,30	0,28525	5,705
4.	8,20	0,28181	5,636
5.	7,75	0,26635	5,327
6.	7,85	0,26978	5,396

$$\bar{t} = 5,42 \text{ g/L}$$

$$s = 0,21 \text{ g/L}$$

$$t_{34^\circ\text{C}} = (5,4 \pm 0,2) \text{ g/L}$$

Tabela 34: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 42 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	11,15	0,38319	7,664
2.	11,20	0,38491	7,698
3.	11,15	0,38319	7,664
4.	11,25	0,38663	7,733
5.	11,10	0,38148	7,630
6.	11,05	0,37976	7,595

$$\bar{t} = 7,664 \text{ g/L}$$

$$s = 0,049 \text{ g/L}$$

$$t_{42^\circ\text{C}} = (7,66 \pm 0,05) \text{ g/L}$$

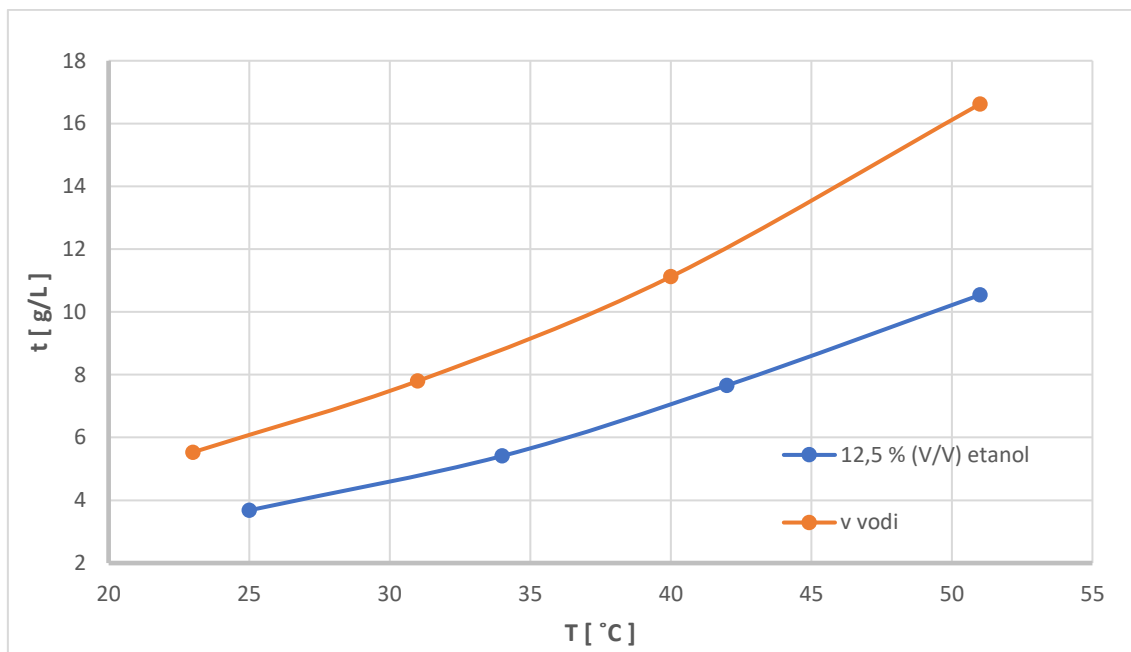
Tabela 35: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 51 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	15,15	0,52066	10,413
2.	15,25	0,52410	10,482
3.	15,70	0,53957	10,791
4.	15,60	0,53613	10,723
5.	15,25	0,52410	10,482
6.	15,10	0,51895	10,379

$$\bar{t} = 10,54 \text{ g/L}$$

$$s = 0,17 \text{ g/L}$$

$$t_{51^\circ\text{C}} = (10,5 \pm 0,2) \text{ g/L}$$



Slika 9: Odvisnost topnosti KHT iz vinskega kamna belega vina v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola od temperature.

- **Topnost kalijevega hidrogentartrata iz vinskega kamna rdečega vina v vodi**

Tabela 36: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 24 °C.

paralelka	V_k [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	7,2555	0,26017	5,203
2.	7,2707	0,26072	5,214
3.	7,7450	0,27773	5,555
4.	7,7395	0,27753	5,551
5.	7,2242	0,25905	5,181
6.	7,2177	0,25882	5,176

$$\bar{t} = 5,31 \text{ g/L}$$

$$s = 0,19 \text{ g/L}$$

$$t_{24^\circ\text{C}} = (5,3 \pm 0,2) \text{ g/L}$$

Tabela 37: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 30 °C.

paralelka	Vk. [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	8,7639	0,31426	6,285
2.	8,7802	0,31485	6,297
3.	8,7793	0,31481	6,296
4.	8,7671	0,31438	6,288
5.	9,2336	0,33110	6,622
6.	9,2227	0,33071	6,614

$$\bar{t} = 6,40 \text{ g/L}$$

$$s = 0,17 \text{ g/L}$$

$$t_{30^\circ\text{C}} = (6,4 \pm 0,2) \text{ g/L}$$

Tabela 38: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 41 °C.

paralelka	Vk. [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	14,7064	0,52442	10,488
2.	14,7055	0,52439	10,488
3.	14,7592	0,52630	10,526
4.	14,7500	0,52598	10,520
5.	15,2540	0,54395	10,879
6.	15,2424	0,54353	10,871

$$\bar{t} = 10,63 \text{ g/L}$$

$$s = 0,19 \text{ g/L}$$

$$t_{41^\circ\text{C}} = (10,6 \pm 0,2) \text{ g/L}$$

Tabela 39: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v vodi pri temperaturi 51 °C.

paralelka	Vk. [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	22,2087	0,79195	15,839
2.	22,2030	0,79175	15,835
3.	22,7284	0,81048	16,210
4.	22,7332	0,81065	16,213
5.	22,7363	0,81076	16,215
6.	22,7287	0,81049	16,210

$$\bar{t} = 16,087 \text{ g/L}$$

$$s = 0,19 \text{ g/L}$$

$$t_{51^\circ\text{C}} = (16,1 \pm 0,2) \text{ g/L}$$

- **Topnost kalijevega hidrogentartrata iz vinskega kamna rdečega vina v 12,5 % (V/V) raztopini etanola**

Tabela 40: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 24 °C.

paralelka	V _k [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	5,0971	0,18018	3,604
2.	5,1278	0,18127	3,625
3.	5,2742	0,18644	3,729
4.	5,2801	0,18665	3,733
5.	5,2544	0,18574	3,715
6.	5,2533	0,18570	3,714

$$\bar{t} = 3,687 \text{ g/L}$$

$$s = 0,057 \text{ g/L}$$

$$t_{24^\circ\text{C}} = (3,69 \pm 0,06) \text{ g/L}$$

Tabela 41: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina, v etanolni raztopini pri temperaturi 31 °C.

paralelka	V _k [mL]	m _{KHT} [g]	t [g/L]
1.	6,7704	0,23933	4,787
2.	7,0961	0,25085	5,017
3.	6,7713	0,23936	4,787
4.	6,7648	0,23913	4,783
5.	7,0553	0,24940	4,988
6.	7,0396	0,24885	4,977

$$\bar{t} = 4,89 \text{ g/L}$$

$$s = 0,11 \text{ g/L}$$

$$t_{31^\circ\text{C}} = (4,9 \pm 0,1) \text{ g/L}$$

Tabela 42: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz rdečega vinskega kamna v etanolni raztopini pri temperaturi 42 °C.

paralelka	Vk. [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	10,7419	0,37857	7,571
2.	10,7391	0,37847	7,569
3.	10,7244	0,37795	7,559
4.	10,7111	0,37749	7,550
5.	10,2540	0,36138	7,228
6.	10,2535	0,36136	7,227

$$\bar{t} = 7,45 \text{ g/L}$$

$$s = 0,17 \text{ g/L}$$

$$t_{42^\circ\text{C}} = (7,5 \pm 0,2) \text{ g/L}$$

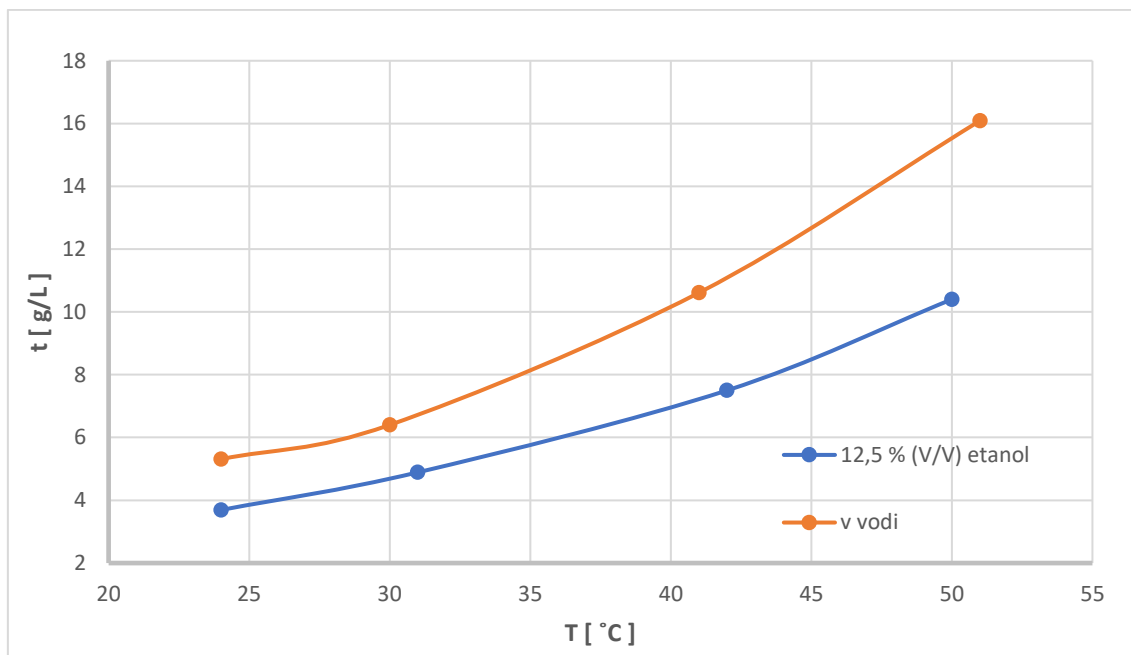
Tabela 43: Volumni končnih točk, preračunane mase in topnosti KHT iz rdečega vinskega kamna v etanolni raztopini pri temperaturi 50 °C.

paralelka	Vk. [mL]	m_{KHT} [g]	t [g/L]
1.	14,6030	0,51465	10,293
2.	14,6071	0,52088	10,418
3.	14,6843	0,52363	10,473
4.	14,6622	0,52284	10,457
5.	14,2640	0,50864	10,173
6.	14,4937	0,51684	10,337

$$\bar{t} = 10,36 \text{ g/L}$$

$$s = 0,11 \text{ g/L}$$

$$t_{50^\circ\text{C}} = (10,4 \pm 0,1) \text{ g/L}$$



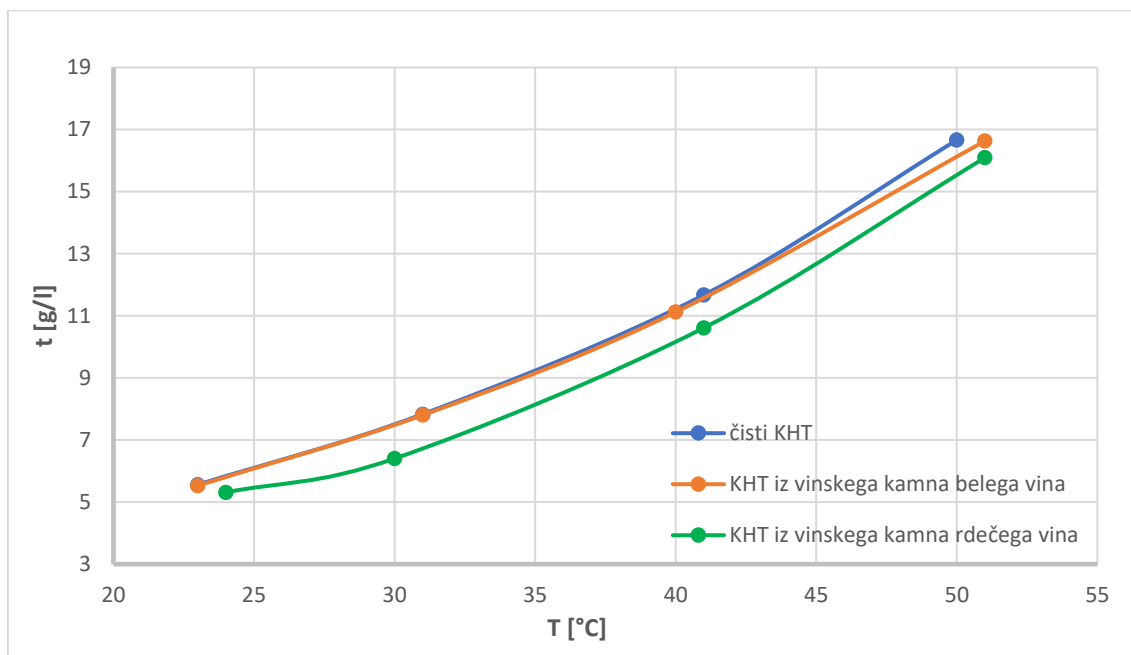
Slika 10: Odvisnost topnosti KHT iz vinskega kamna rdečega vina v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola od temperature.

Iz slike 8, 9 in 10 je razvidno, da topnost kalijevega hidrogenetartrata narašča s temperaturo. Primerjava med vodno raztopino in etanolno raztopino pokaže, da je topnost v etanolni raztopini znatno manjša. Zmanjšanje topnosti lahko razložimo s pomočjo dielektrične konstante. Voda kot topilo ima večjo dielektrično konstantno kot 12,5 % (V/V) raztopino etanola, kar pomeni, da se je z dodatkom etanola zmanjšala polarnost topila. Topnost ionske spojine je izrazito odvisna od polarnosti topila.

Pri določanju topnosti KHT v realnih vzorcih sem dobila višje standardne odmike zaradi kompleksnosti vzorcev in dodatne interference zaradi kompleksnega matriksa. Pri določanju topnosti v etanolni raztopini sem prav tako dobila višje standardne odmike. Kljub še tako skrbni pripravi in izvedbi eksperimenta je med eksperimentom lahko prišlo do hlapenja etanola pri višjih temperaturah in s tem do večjih razlik med rezultati med paralelnimi določitvami.

4.3 Primerjava topnosti realnih vzorcev vinskega kamna v vodi

Iz slike 11 je razvidno, da sta topnosti čistega kalijevega hidrogenatratata in KHT iz vinskega kamna belega vina enaki. Nečistoče, ki so prisotne v vinskem kamnu belega vina očitno ne vplivajo na topnost KHT, ki je glavna sestavina samega kamna.

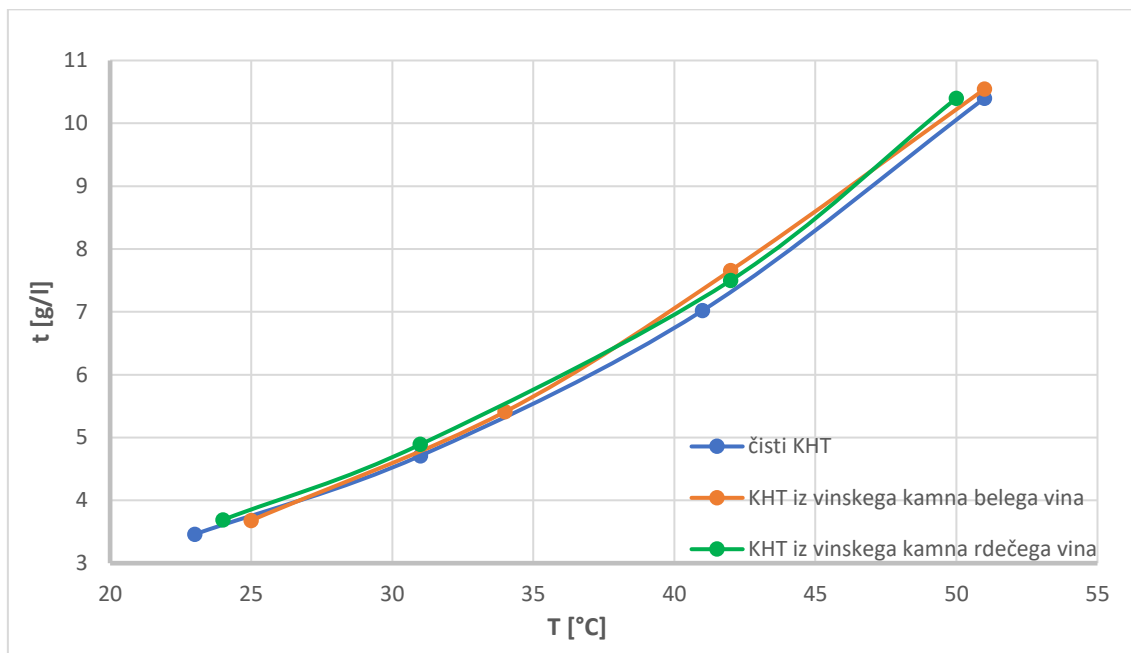


Slika 11: Primerjava topnosti realnih vzorcev v vodi.

Topnost KHT iz vinskega kamna rdečega vina je nekoliko manjša od topnosti čistega KHT. Manjšo topnost lahko pripišemo primesem, ki so v realnem vzorcu. Rdeča vina so bolj bogata z naravnimi barvili, taninskimi snovmi in resveratrolom, zato lahko KHT kristalizira z več primesmi, ki lahko različno vplivajo na topnost.

4.4 Primerjava topnosti realnih vzorcev vinskega kamna 12,5 % (V/V) raztopini etanola

V primerjavi s topnostjo v vodi, iz slike 12, je razvidno, da se topnost čistega KHT, KHT iz vinskega kamna belega in rdečega vina v 12,5 % (V/V) raztopini etanola, praktično ne razlikuje.

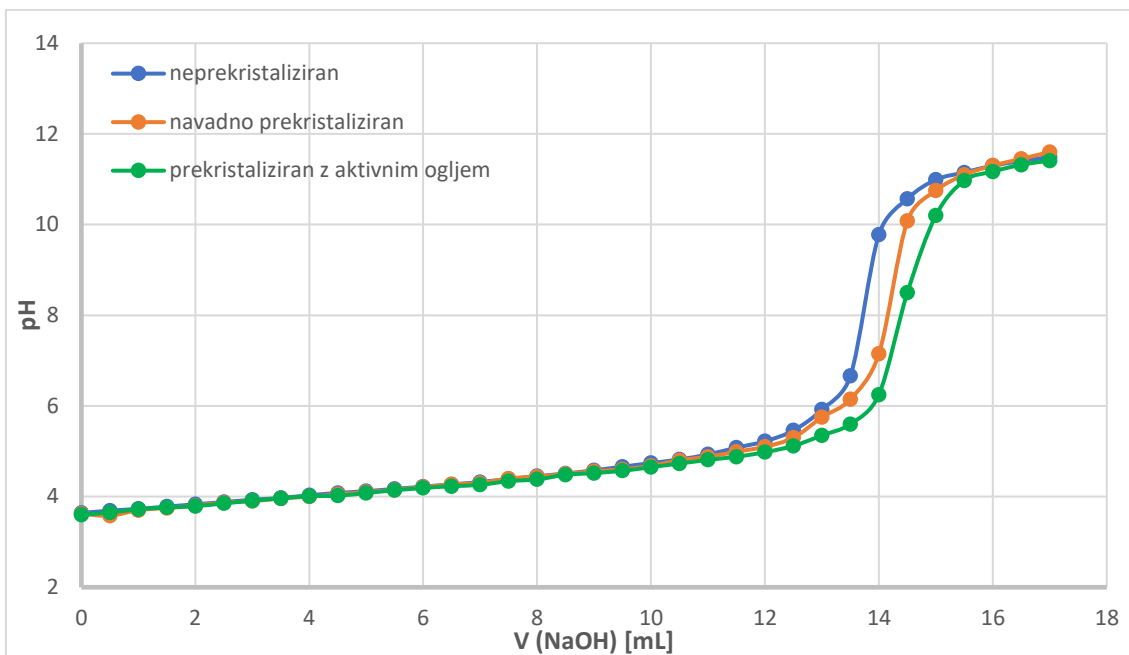


Slika 12: Primerjava topnosti realnih vzorcev v 12,5 % (V/V) raztopini etanola.

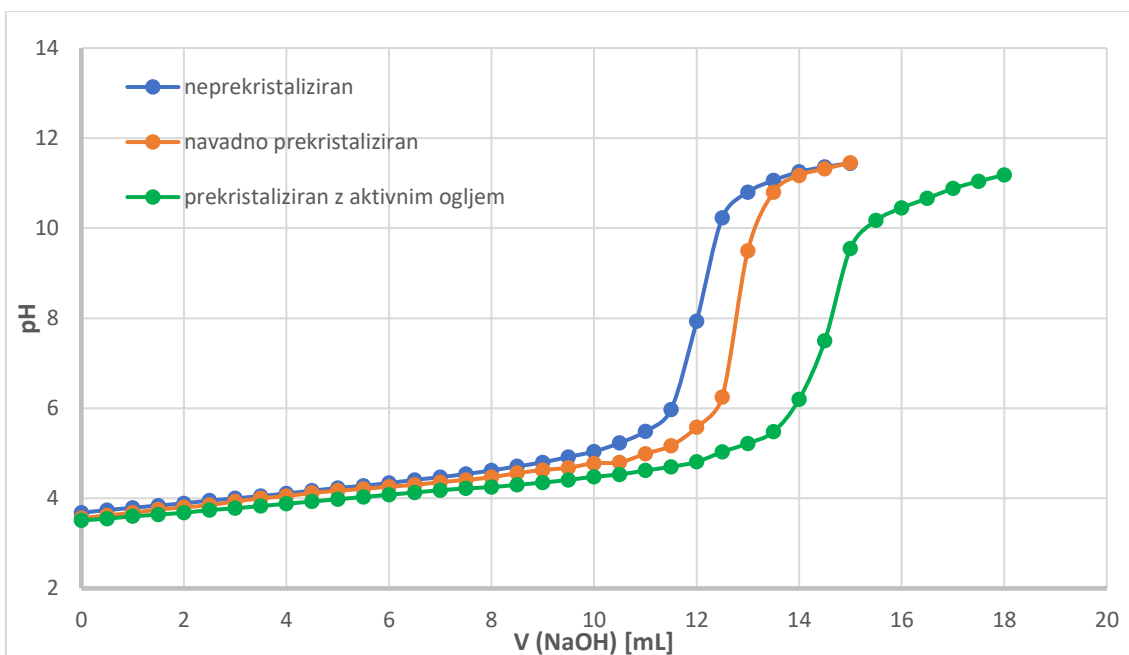
Glede na to, da se je topnost KHT iz rdečega vinskega kamna dodatno zmanjšala v vodi, v alkoholnem mediju pa ne, bi bilo potrebno pogledati kemijsko sestavo rdečih in belih vinskih kamnov ter topnost prisotnih primesi.

4.5 Prekristalizacija in titracijske krivulje

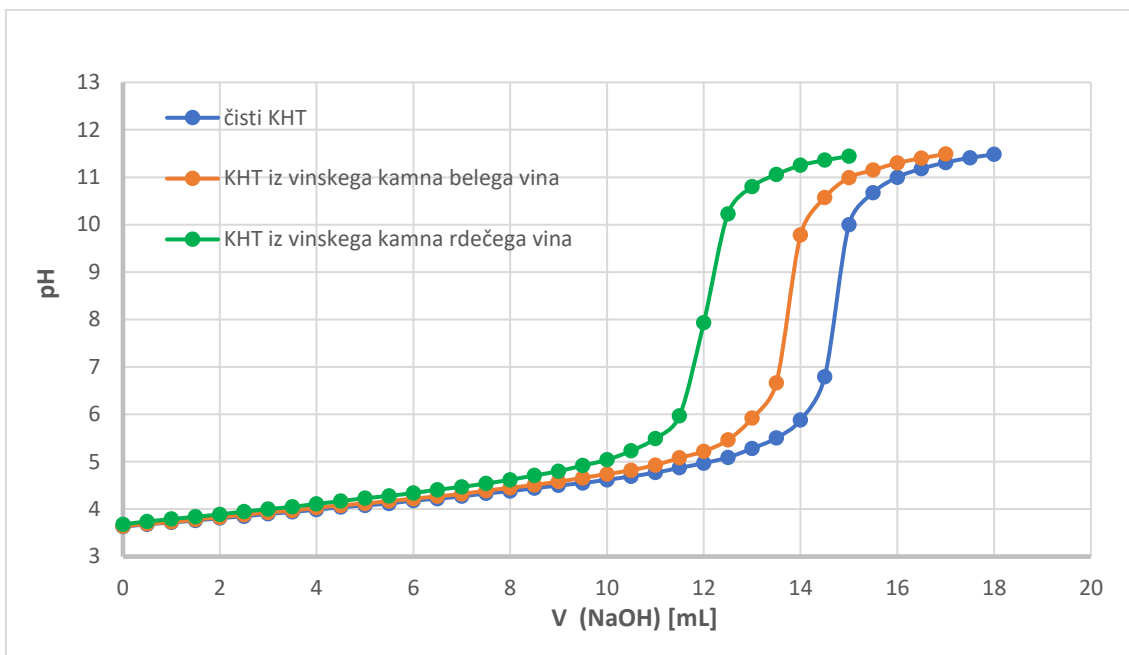
Iz slike 15, 16 in 17 je razvidno, da se delež kalijevega hidrogentartrata v vzorcih rdečega in belega vinskega kamna razlikuje. V vinskem kamnu rdečega vina je manjši. To je verjetno posledica višje vsebnosti kvasovk v rdečem vinskem kamnu [2]. Vsebnost KHT lahko povečamo s prekristalizacijo, kot je razvidno iz slik 13 in 14. S to metodo namreč odpravimo nečistoče, ki pri prekristalizaciji zaradi boljše urejenosti kristalov, ne kristalizirajo s KHT.



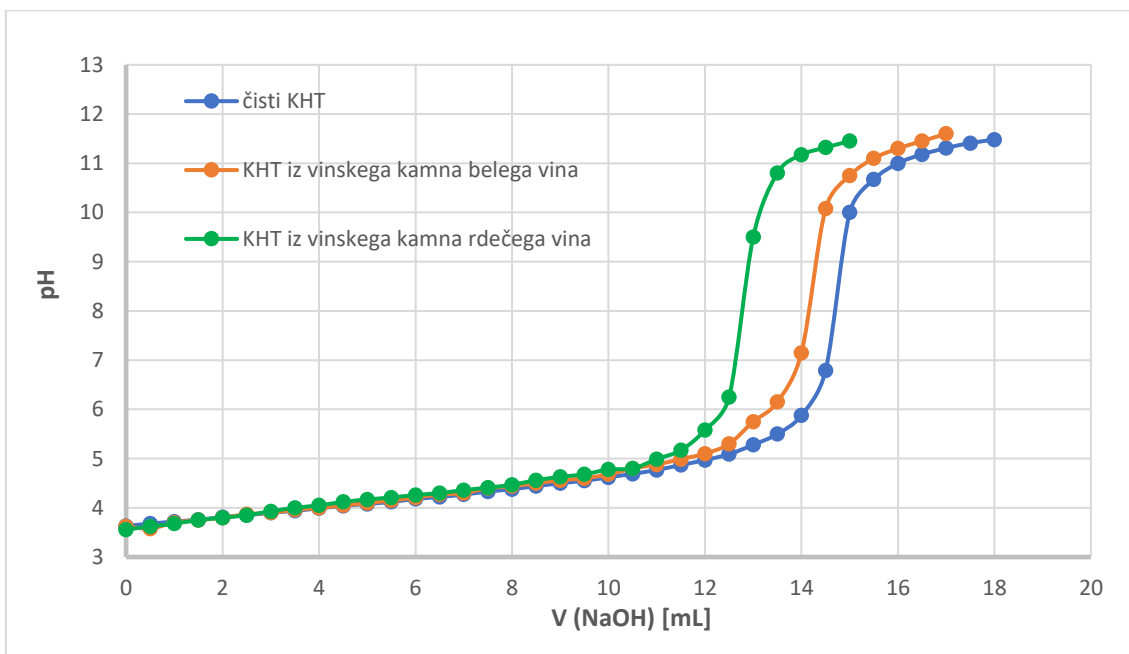
Slika 13: Titracijske krivulje neprekristaliziranega KHT iz vinskega kamna belega vina, KHT po navadni prekristalizaciji in KHT po prekristalizaciji z ogljem.



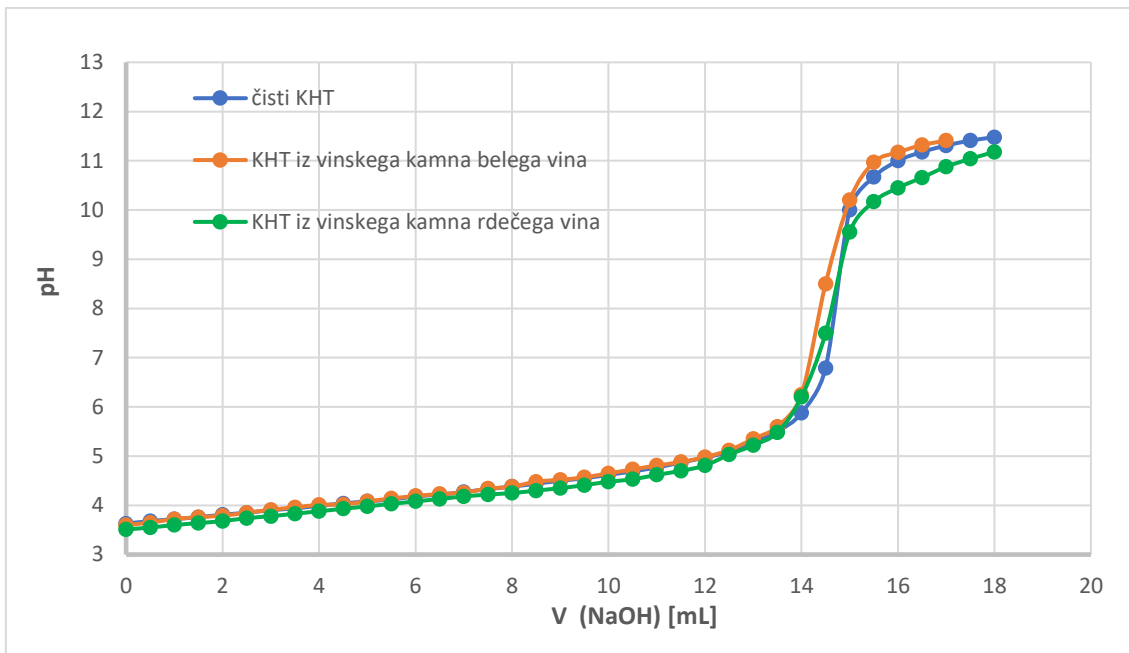
Slika 14: Titracijske krivulje neprekristaliziranega KHT iz vinskega kamna rdečega vina, KHT po navadni prekristalizaciji in KHT po prekristalizaciji z ogljem.



Slika 15: Primerjava titracijskih krivulj KHT realnih vzorcev pred prekrystalizacijo.



Slika 16: Primerjava titracijskih krivulj KHT realnih vzorcev po navadni prekrystalizaciji.



Slika 17: Primerjava titracijskih krivulj KHT realnih vzorcev po prekrystalizaciji z aktivnim ogljem.

Glede učinek čiščenja, tako kot je razvidno iz slike 16 in 17, je prekrystalizacija v prisotnosti oglja bolj učinkovita, saj oglje deluje kot adsorbent in se skoraj vse prisotne nečistoče adsorbirajo na njegovo površino [11].

5 Zaključek

Vinski kamen je kristalizacijski produkt vin, ki povzroča težave pri izdelavi vin. Zaradi tega morajo vina pri proizvodnji stabilizirati. Največji delež vinskega kamna predstavlja kalijev hidrogentartrat, ki je slabo topna sol vinske kisline. Na topnost in kristalizacijo vplivajo temperatura, vsebnost alkohola, pH, koloidi in sestava topila.

Pri eksperimentu sem ugotovila, da topnost KHT v vodi in v 12,5 % (V/V) raztopini etanola narašča z naraščajočo temperaturo. Topnost v 12,5 % (V/V) raztopini etanola se je znižala za približno 2 g, kar potrjuje vpliv dielektrične konstante na topnost. Pri določanju topnosti KHT iz realnih vzorcev sem ugotovila, da se nečistoče v belem in rdečem vinskem kamnu razlikujejo in različno vplivajo na topnost. Topnost kalijevega hidrogentartrata iz belega vinskega kamna je praktično enaka topnosti čistega KHT. Kljub temu, da je topnost KHT iz rdečega vinskega kamna v 12,5 % (V/V) raztopini etanola enaka čistemu, se je v vodi dodatno znižala za približno 1 g. Vzrok za to je verjetno razlika v topnosti prisotnih nečistoč, ki vplivajo na topnost KHT.

Ugotovila sem, da je vsebnost KHT v vinskih kamnih različna, in sicer približno 85 % v rdečem in približno 95 % v belem vinskem kamnu.

Pri prekristalizaciji sem ugotovila, da je le ta bolj učinkovita v prisotnosti aktivnega oglja, kar se vidi kot izginjanje rdeče barve kristaliziranih kristalov.

6 Literatura

- [1] P. Ribereau – Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu: Handbook of enology, The chemistry of wine stabilization and treatments. Druga izdaja. Chichester: Wiley, 2016, str. 3 – 39, 285 – 298, 369 – 382.
- [2] R. S. Jackson: Wine science principles and applications. Tretja izdaja. Burlington: Elsevier, 2008, str. 274 – 321, 425 – 452, 644 – 669.
- [3] Stabilizacija vin na vinski kamen – 2. del: Mehanizem izločanja tartratov, predvidevanje in učinki. WineAndWeather.ne
<http://www.wineandweather.net/?tag=hidrogen-tartrat> (pridobljeno 6.11. 2019).
- [4] S. Mate: Kinetika izločanje vinskega kamna. Ljubljana: Biotehniška fakulteta UL 2008, diplomsko delo.
- [5] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch: Fundamentals of analytical chemistry. Deveta izdaja. Belmont: Brooks/ Cole, 2013, str 197 – 204, 235 – 241, 302 – 317, 322 – 354.
- [6] Ian J. McNaught, Gavin D. Peckham: The effect of hydrolysis on determining the solubility product of potassium bitartrate. J. Chem. Educ. 2009, 86, 330-331.
- [7] Paula Sousa, Ana M. C. Lopes: Solubilities of potassium hydrogen tartrate and potassium chloride in water + ethanol mixtures. J. Chem. Eng. Data. 2001, 46, 1362 – 1364.
- [8] Charles J. Marzocco: The effect of salts and nonelectrolytes on the solubility of potassium bitartrate. J. Chem. Educ. 1998, 75, 1628-1629.
- [9] A. Versari, D. Barbanti, G.P. Parpinello, S. Galassi: Effect of refrigeration on the potassium bitartrate stability and composition of Italian wines. Ital. J. Food Sci. 2002, 14, 45-52.
- [10] D. Dolenc: Praktikum iz organske kemije. Prva izdaja. Ljubljana: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo UL, 2016. str 50 – 56.
- [11] M. Bončina, J. Cerar, A. Godec, B. Hrivar Lee, A. Jamnik, J. Lah, A. Lajovic, M. Lukšič, Č. Podlipnik, I. Prislán, J. Reščič, B. Šarac, M. Tomšič, G. Vesnaver: Fizikalna kemija, Praktikum. Prva izdaja. Ljubljana: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo UL, 2016. str 62 – 64, 182 – 186.
- [12] H. Prosen, I. Kralj Cigič, M. Strlič: Praktikum iz analize kemije. Prva izdaja. Ljubljana: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo UL, 2014. str 34 – 38, 57 – 64, 77 – 81.