

46. Medzinárodná chemická olympiáda

23. júl 2014

Hanoj, Vietnam

PRAKTICKÁ ČASŤ



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

Country:	SLOVAKIA
Name as in passport:	
Student Code:	
Language:	Slovak

Chemistry: The flavor of life

VŠEOBECNÉ POKYNY

Bezpečnosť

- **Bezpečnosť práce** je prioritou v laboratóriu. Musíte dodržiavať pravidlá bezpečnosti práce podľa stanov MChO. **Ochranné okuliare a laboratórny plášť** musíte mať v laboratóriu **NEPRETRŽITE**.
- Ak nedodržíte pravidlá bezpečnosti práce, **prvý krát budete upozornený**. Pri druhom upozornení už musíte opustiť laboratórium a za praktickú časť nezískate žiadne body.
- **Jesť, piť a fajčiť** v laboratóriu, **ochutnávať** chemikálie **je prísne zakázané**.
- Pipetovať ústami je prísne zakázané.
- Odpadné kvapaliny a tuhé látky dávajte do označených **odpadových nádob**. Na každom stole je k dispozícii odpadová nádoba (plastová) osobitne na organický a anorganický odpad. Použité kapiláry odhodte do odpadového koša.
- V prípade nebezpečenstva sa riadte pokynmi dozoru v laboratóriu.

Sút'ážné pokyny

- Toto zadanie praktickej časti má **28 strán** s **3** praktickými úlohami. Periodická tabuľka prvkov je na konci tejto brožúrky. Z brožúrky neoddeľujte žiadne strany.
- Na vyriešenie **praktických úloh 1, 2 a 3** máte **5 hodín**. Okrem toho máte **30 minút** na prečítanie brožúrky, než bude vydaný **pokyn START**.
- **NEZAČNITE** pracovať, kým nebude vydaný **pokyn START**.
- Po vydaní **pokynu STOP** musíte **okamžite ukončiť** prácu. **Ak tak neurobíte, môžete byť diskvalifikovaný**.
- Po vydaní **pokynu STOP** **ostaňte na svojom pracovnom mieste**. Dozor v laboratóriu skontroluje vaše pracovné miesto. Musí na ňom **zostať**:
 - o Brožúrka praktickej časti (táto brožúrka),
 - o Vaša zodpovedajúca TLC platnička v Petriho miske označená vašim kódom (úloha 2).
- **Neopustite laboratórium**, kým na to nedostanete pokyn od dozoru v laboratóriu.
- Niektoré laboratórne sklo môžete potrebovať opakovane. V takom prípade ho opatrne opláchnite v najbližšom umývadle.
- Ak je to potrebné, môžete požiadať o **nahradenie chemikálií a laboratórnych pomôcok**. Prvá položka vám bude poskytnutá bez penalizácie, za každú ďalšiu vám **strhnú 1 bod** z celkových 40 bodov za praktickú časť. Doplnenie stričky s vodou sa poskytuje bez straty bodov.

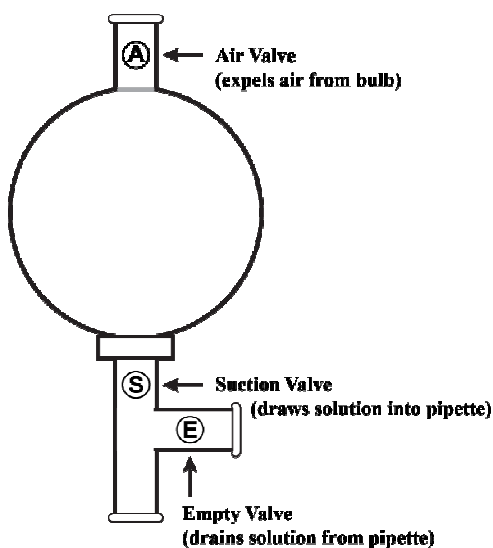
Poznámky

- Na vyplnenie **rámčiekov s odpoveďami** v tejto brožúrke použite iba poskytnuté pero. Na **vyplnenie rámčiekov s odpoveďami** nepoužite ceruzku. Použite len poskytnutú kalkulačku a pravítko.
- Všetky výsledky musia byť napísané do zodpovedajúcich rámčiekov a s preukázaným spôsobom výpočtu. Výsledky uvedené na inom mieste nebudú hodnotené. Ak potrebujete

urobiť **orientačné výpočty**, apod., použite zadnú stranu hárkov papiera. Tieto však **nebudú hodnotené!**

- Výsledky uveďte na primeraný počet platných číslíc a vždy uvádzajte zodpovedajúce jednotky.
- Ak potrebujete prestávku na občerstvenie alebo toaletu, požiadajte dozor v laboratóriu.
- Pred samotnou prácou si **prečítajte celý postup úlohy**.
- Ak máte nejasnosti, môžete na požiadanie dostať oficiálnu anglickú verziu úloh.

Pozor: Pipetovať ústami je prísne zakázané. Na to máte k dispozícii pipetovací balónik. Obrázok znázorňuje návod na jeho použitie.



Návod na použitie pipetovacieho balónika.

Balónik je usposobený aj pre rôzne priemery pipiet.

Návod na použitie teplomera

1. Stlačte tlačidlo **[ON/OFF]** na zobrazenie teploty v stupňoch Celzia.
2. Do meraného roztoku vložte nerezovú sondu (aspoň 5 cm).
3. Počkajte na ustálenie hodnoty na displeji (hodnota sa nemení počas 3 sekúnd) a odčítajte hodnotu.
4. Na vypnutie teplomera znova stlačte tlačidlo **[ON/OFF]**. Nerezovú sondu opláchnite destilovanou vodou.

Chemistry: The flavor of life

Zoznam chemikálií

Koncentrácia vyznačená na štítku je približná. Presné hodnoty sú uvedené v tabuľke.

Chemikália/Činidlo	Množstvo	Umiestnenie	Označenie na štítku	Bezpečnosť
Praktická úloha 1				
0,100 mol/l KI roztok	120 ml	Sklená fľaška	0.1 M KI	H320
Roztok #A1 obsahuje KI, Na ₂ S ₂ O ₃ , a škrobový indikátor v destilovanej vode	40 ml	Sklená fľaška	Solution #A1	H314, H302, H315, H319
Roztok #B1 obsahuje Fe(NO ₃) ₃ , HNO ₃ v destilovanej vode	40 ml	Sklená fľaška	Solution #B1	H314, H315, H319, H335
Roztok #A2-1 obsahuje 5,883×10 ⁻⁴ mol/l Na ₂ S ₂ O ₃ , KNO ₃ , a škrobový indikátor v destilovanej vode	360 ml	Sklená fľaška	Solution #A2-1	H314 H272
Roztok #B2 obsahuje 0,1020 mol/l Fe(NO ₃) ₃ a HNO ₃ v destilovanej vode.	100 ml	Sklená fľaška	Solution #B2	H314, H272, H315, H319
Destilovaná voda	1 l	Sklená fľaša	H ₂ O (Practical Problem 1)	
Praktická úloha 2				
Artemizín	1,000 g	Sklená fľaštička	Artemisinin	
Tetrahydridoboritan sodný, NaBH ₄	0,53 g	Sklená fľaštička	NaBH ₄	H301-H311
CH ₃ OH	20 ml	Sklená fľaška	Methanol	H225, H301
<i>n</i> -Hexán	30 ml	Fľaša	<i>n</i> -Hexane	H225
Ceričité detekčné činidlo pre TLC	3 až 5 ml	Fľaša	Ceri reagent	
CH ₃ COOH	1 ml	1,5 ml vial	Acetic Acid	H226, H314
Etyl-acetát	5 ml	Sklená fľaška	Ethyl acetate	
Vrecko s NaCl na sol'ný kúpeľ	0,5 kg	Ľadový kúpeľ	NaCl bag	
CaCl ₂ v sušiacom uzávere	5 až 10 g	Rúrka	CaCl ₂	H319
Praktická úloha 3				
~ 30 %hm. H ₂ SO ₄ , vodný roztok	40 ml	Fľaša	~30 %wt. H ₂ SO ₄	H314
1,00×10 ⁻² mol/l KMnO ₄ , vodný roztok	50 ml	Fľaša	~0,01 M KMnO ₄	H272, H302,
2,00×10 ⁻³ mol/l EDTA, vodný roztok	40 ml	Fľaša	2.00×10 ⁻³ M EDTA	H319
pH = 9 až 10 pufer, vodný roztok NH ₄ Cl + NH ₃	40 ml	Fľaša	pH = 9-10 Buffer Solution	H302 , H319
~20 % hm. NaOH, vodný roztok	20 ml	Plastová fľaša	~20 %wt. NaOH,	H314
~3 mol/l H ₃ PO ₄ , vodný roztok	15 ml	Fľaša	~3 M H ₃ PO ₄	H314
Indikátor: ETOO, tuhý v KCl	asi 0,5 g	Plastová fľaša	ETOO	H301

Zoznam laboratórneho skla a zariadenia

Úloha	Položka na každom pracovnom mieste	Množstvo
Praktické úlohy 1 až 3	Magnetické miešadlo so zahrievaním	1
	Magnetické miešadielko (umiestnené v zostave Kit #1)	1
	Plastová strička naplnená destilovanou vodou (podľa potreby znova naplňte z 1 litrovej sklenej fľaše destilovanou vodou)	1
	1 litrová sklená kadička na anorganické odpadové tekutiny	1
	250-ml Erlenmayerova banka na organické odpadové tekutiny	1
	Stojan na pipety s:	1
	1-ml dielikovaná pipeta	1
	5-ml dielikovaná pipeta (Jedna pre úlohu 1; ďalšia označená 'MeOH' pre úlohu 2)	2
	10-ml dielikovaná pipeta	1
	10-ml nedielikovaná pipeta	1
	25-ml dielikovaná pipeta	1
	Pasteurova pipeta a savička	2
	Sklená špachtľa	2
	Kefka na čistenie	1
	Dlhá sklená tyčinka na miešanie	1
	Sklený lievik	1
	Vrecko s papierovými obrúskami	1
	Okuliare	1
	Digitálny teplomer	1
	Pipetovací balónik (trojcestný, s adaptérom na veľké a malé pipety)	1
KIT # 1	Praktická úloha 1 (KIT # 1)	
	Digitálne stopky	1
	Izolačná platňa na platničku magnetického miešadla označená I.P.	1
	100-ml sklené kadičky	6
KIT # 2	Praktická úloha 2 (KIT # 2)	
	5-ml odmerný valec	1
	50-ml odmerný valec	2
	100-ml dvojhrdlová banka s okrúhlym dnom s plastovou zátkou (v nádobe na ľadový kúpeľ)	1
	100-ml Erlenmayerova (kužeľová) banka	1
	Sušič vlasov	1
	Petriho miska s viečkom obsahujúca 1 TLC platničku, 2 kapiláry v papierovom držiaku	1
	Plastová nádoba na ľadový kúpeľ	1
	Stojan a lapák	1

	TLC vyvíjacia komôrka so skleným viečkom	1
	Pinzety	2
	Kovová špachtľa	1
	Maličké skúmavky pre TLC (v kontajneri)	2
	Uzatváracie vrečko (obsahujúce vatú, kruh filtračného papiera, hodinové sklíčko pre úlohu 2 označené BIELYM kódom študenta)	1
	Prázdna Petriho miska s viečkom	1
KIT # 3	Praktická úloha 3 (KIT # 3)	
	50-ml sklené kadičky (na plnenie roztokov EDTA a KMnO_4 do byriet)	2
	25-ml byrety s MODRÝMI značkami	1
	25-ml byrety s HNEDÝMI značkami	1
	250 ml sklené kadičky	2
	250 ml Erlenmayerova banka (kónická banka)	2
	100 ml odmerná banka so zátkou	2
	10 ml sklený odmerný valec	1
	100 ml sklený odmerný valec	1
	Byretový stojan so svorkou	1
	Kotúčik pH papiera	1
	Uzatvárateľné vrečko (obsahujúce veľký kruh filtračného papiera do skleného lievika)	1
	Materiál na stoloch pre použitie všetkými:	
	Elektronické váhy s rozlíšením 0,1-mg (pre 6 až 8 študentov)	

Výmena alebo poskytnutie ďalších chemikálií	Podpis dozoru v laboratóriu	Podpis študenta	Penalta
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

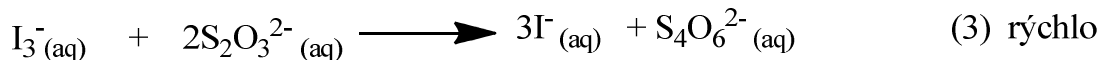
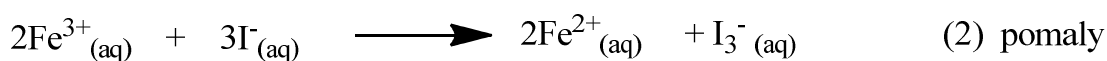
**Pozor: Experimenty MUSÍTE robiť postupne v poradí: úloha 1, 2 a 3
(je to z dôvodu vhodného riadenia teploty magnetického miešadla).**

PRAKTICKÁ ČASŤ

Praktická úloha 1 14 % z celkového počtu bodov	Kód:		Podúloha	1	2	3	4	5	6	Spolu
	Hodnotil		Pomocné body	2	4	50	2	2	10	70
			Hodnotenie							

Úloha 1. Oxidácia jodidu železitými iónmi – štúdium kinetiky založené na reakcii tiosíranových chemických hodín

Chemické hodiny sú bežne používané demonštračné experimenty pre ich vizuálny efekt. Oxidácia jodidu železitými iónmi v slabo kyslom prostredí je reakcia, ktorá sa dá použiť na realizáciu chemických hodín. V prítomnosti tiosíranu a škrobu môžeme reakcie prebiehajúce v chemických hodinách vyjadriť rovnicami:



Reakcia (1) je rýchla vratná rovnováha, ktorá v reakčnej zmesi slúži ako rezervoár železitých a tiosíranových iónov. Jód vznikajúci reakciou (2) vo forme trijodidových iónov (I_3^-) sa ihneď spotrebuje reakciou s tiosíranom (3). Teda v prítomnosti tiosíranu jód v reakčnej zmesi neostáva. Keď sa tiosíran úplne spotrebuje, trijodidové ióny sa začnú hromadiť a detegujú sa reakciou so škrobom (4).

Kinetika reakcie (2) sa dá ľahko skúmať metódou začiatočných rýchlostí. Stačí zmerať čas medzi zmiešaním dvoch zmesí a náhlou farebnou zmenou.

Reakčnú rýchlosť oxidácie jodidu železitými iónmi (reakcia 2) môžeme definovať:

$$v = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (5)$$

Začiatočnú reakčnú rýchlosť môžeme aproximovať:

$$v_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (6)$$

kde $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ je zmena koncentrácie železitých iónov na začiatku reakcie. Ak je Δt zmeraný čas, potom $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ je zmena koncentrácie železitých iónov od momentu zmiešania zmesi až po úplné spotrebovanie tiosíranu (predpokladáme, že reakčná rýchlosť nezávisí od koncentrácie tiosíranu). Na základe stechiometrie reakcií môžeme napísať:

$$-\Delta[\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (7)$$

a teda:

$$v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (8)$$

Začiatočná koncentrácia tiosíranu je konštantná a výrazne nižšia ako koncentrácia železitých a jodidových iónov. Odvođený výraz nám umožňuje určiť začiatočnú reakčnú rýchlosť zmeraním času do náhlejšej zmeny farby, Δt .

Rýchlosť reakcie vzhľadom na Fe^{3+} je prvého poriadku, vašou úlohou bude určiť poriadok vzhľadom k I^- . To znamená, že začiatočnú reakčnú rýchlosť reakcie môžeme napísať:

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0[\text{I}^-]_0^y \quad (9)$$

kde k je rýchlostná konštanta a y je poriadok reakcie vzhľadom na I^- .

Predpokladáme, že reakčná rýchlosť nezávisí od koncentrácie tiosíranu a reakciu medzi Fe^{3+} a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ môžeme zanedbať. Vašou úlohou bude pozorne sledovať farebnú zmenu chemických hodín a určiť poriadok reakcie vzhľadom na I^- a rýchlostnú konštantu reakcie chemických hodín.

Experimentálne usporiadanie

Návod na použitie stopiek

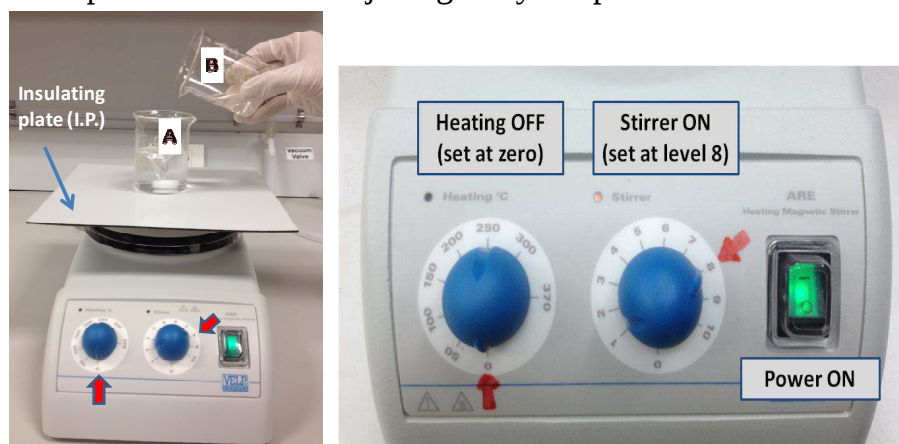
1. Stlačte tlačidlo [MODE], kým sa na displeji neobjaví **00:00:00**
2. Stopky spustíte tlačidlom [START/STOP].
3. Na zastavenie merania času použite znova tlačidlo [START/STOP].
4. Pre vynulovanie displeja stlačte tlačidlo [SPLIT/RESET].

UPOZORNENIA

- Destilovanú vodu používajte len z vášho pracovného stola (zo stričky a zo 1-litrovej sklenej fľaše), vyhnite sa tak zmenám teploty.
- Funkcia ohrevu magnetického miešadla musí byť **VYPNUTÁ** (ako je na obrázku 1 dole) a uistite sa, že vyhrievacia platňa miešadla nie je teplá predtým, než začnete experiment. Položte izolačnú platňu (označená I.P.) na platňu miešadla pre lepšiu izoláciu.
- Stopky spustíte ihneď ako zmiešate roztoky #A a #B. Stopky zastavte ihneď ako roztok náhle zmení farbu do tmavomodra.
- Miešadielko (vyberte ho pinzetou) a kadičky opláchnite destilovanou vodou a vysušte obrúskami pre opätovné použitie.

Všeobecný postup

Roztok #A (obsahujúci $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KNO_3 a škrob) dajte najprv do kadičky a miešajte miešadielkom. Rýchlosť miešania nastavte na stupeň 8, ako je na obrázku č. 1. Roztok #B (obsahujúci $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a HNO_3) rýchlo pridajte do roztoku #A a **súčasne spustíte stopky. Merajte čas do momentu náhle zmeny farby roztoku do tmavomodra.** Teplotu roztoku zmerajte digitálnym teplomerom.



Obrázok 1. Aparatúra použitá na štúdium kinetiky chemických hodín.

1. Cvičné meranie na pozorovanie farebných zmien

V tejto časti nie je potrebné presné meranie objemov – stačí použiť značky na kadičkách.

- Nalejte asi 20 ml roztoku #A1 (obsahujúci KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a škrob vo vode) do 100 ml kadičky obsahujúcej miešadielko. Dajte kadičku na izolačnú platňu položenú na magnetickom miešadle.
- Nalejte asi 20 ml roztoku #B1 (obsahujúci $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a HNO_3 vo vode) do druhej 100 ml kadičky.
- Rýchlo nalejte roztok #B1 do roztoku #A1 a súčasne spustite stopky. Zastavte stopky keď sa zmení farba zmesi. Tento čas nie je potrebné zaznamenávať. Odpovedzte na nasledujúce otázky.

Podúloha 1.1: Napíšte molekulový vzorec reaktantu limitujúceho reakciu chemických hodín.

--

Podúloha 1.2: Ktoré ióny alebo zlúčeniny spôsobujú sfarbenie roztokov pri tomto experimente? Krížikom označte políčko so správnou odpoveďou.

Farba	Zlúčenina
Fialová	☐ Fe^{3+} ☐ $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ ☐ Fe^{2+} ☐ škrob-I_5^- ☐ I_3^-
Tmavomodrá	☐ Fe^{3+} ☐ $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ ☐ Fe^{2+} ☐ škrob-I_5^- ☐ I_3^-

2. Stanovenie poriadku reakcie vzhľadom na Γ (y) a rýchlostnej konštanty (k)

V tejto časti zmeriame Δt pre rôzne začiatkové koncentrácie KI podľa nižšie uvedenej tabuľky. Stanovenia opakujte podľa potreby pre každú koncentráciu KI.

Pomôcka: Používajte 25 ml dielikovanú pipetu na roztok #A2-1, 10 ml dielikovanú pipetu na KI, 5 ml dielikovanú pipetu na #B2 a jednu z byriet na vodu (byretu doplňte zo stričky pre každé meranie).

- Pripravte 55 ml roztoku #A2 do 100 ml kadičky s miešadielkom a položte na izolačnú platničku na miešadle. Roztok #A2 obsahuje roztok #A2-1, KI a destilovanú vodu (v tabuľke nižšie nájdete objemy pre každú zložku)
- Do druhej 100 ml kadičky dajte 5 ml roztoku #B2.
- Rýchlo nalejte pripravený roztok #B2 do roztoku #A2. Stopkami zmerajte čas (Δt) do farebnej zmeny.
- Zmerajte teplotu roztoku.

Podúloha 1.3: Do tabuľky zapíšte nameraný čas (Δt) pre každé meranie. (NIE JE nutné mať vyplnené všetky tri stĺpce pre merania) Pre každú koncentráciu KI napíšte vašu prijatú hodnotu ($\Delta t_{\text{prijatá}}$) a teplotu. Budete hodnotení len na základe hodnôt $\Delta t_{\text{prijatá}}$ a $T_{\text{prijatá}}$.

Č.	55 ml roztoku #A2									$\Delta t_{prijatá}$ (s)	$T_{prijatá}$ (°C)
	#A2-1 (ml)	H ₂ O (ml)	0,100M KI (ml)	Meranie 1		Meranie 2		Meranie 3			
				Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)		
1	20,4	31,6	3,0								
2	20,4	30,1	4,5								
3	20,4	28,6	6,0								
4	20,4	27,4	7,2								
5	20,4	25,6	9,0								

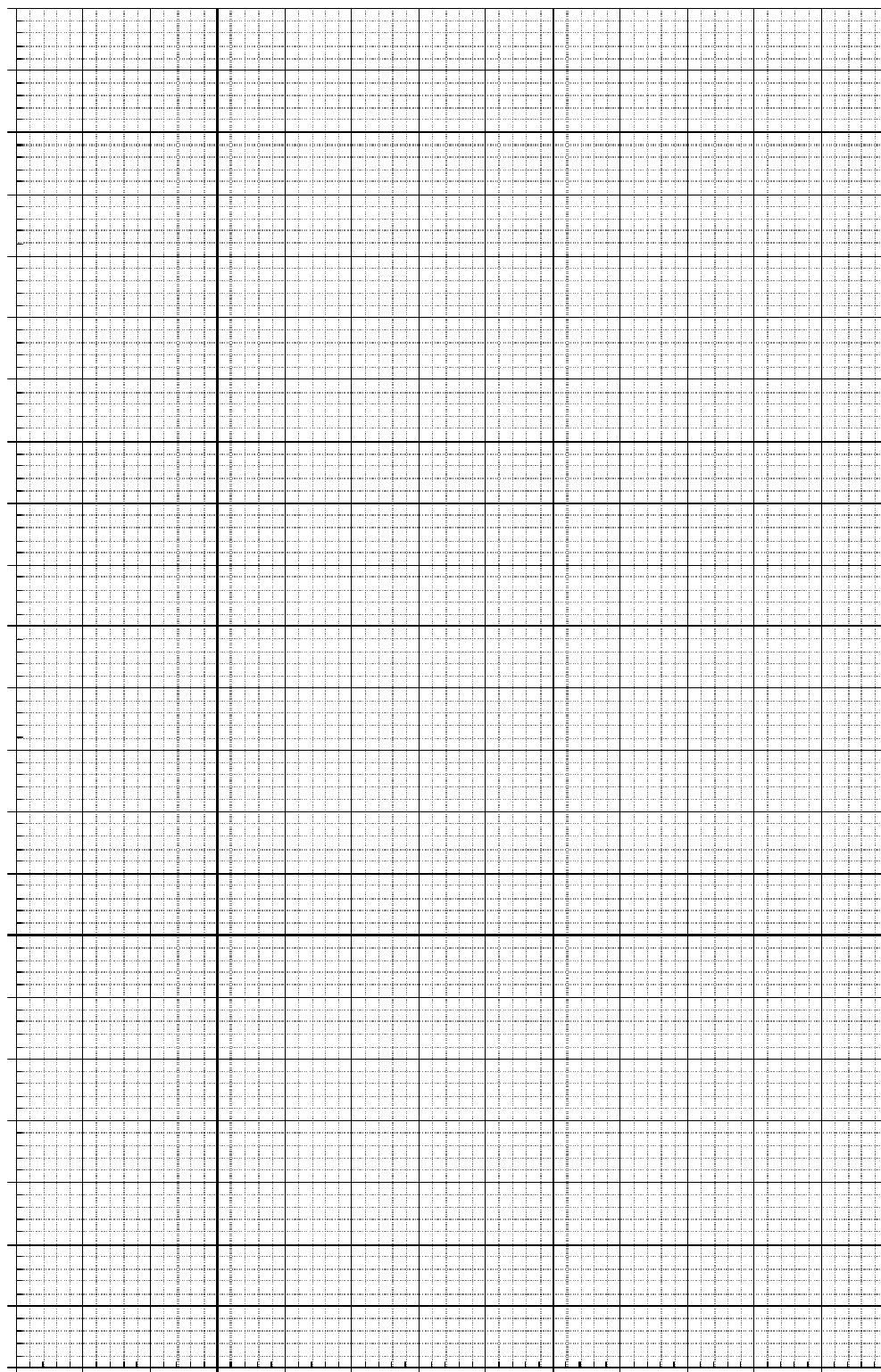
Ak ste spokojní s nameranými údajmi úlohy 1, predtým, než údaje vyhodnotíte, veľmi sa odporúča začať úlohu 2, pretože v nej reakcia prebieha jednu hodinu.

Podúloha 1.4: Vyplňte tabuľku a z výsledkov zostrojte graf.

Pomôcka: Dáta v grafe by v čo najväčšej miere mali využiť poskytnutý priestor.

Číslo	1	2	3	4	5
$\ln[I^-]_0$ (M)	- 5,30	- 4,89	- 4,61	- 4,42	- 4,20
$\Delta t_{\text{prijatá}}$ (s)					
$\ln \Delta t_{\text{prijatá}}$ (s)					

$\ln(\Delta t_{\text{accepted}} / \text{s})$



$\ln([I^-]_0 / \text{M})$

Podúloha 1.5: Bodmi preložte priamku a použite ju na určenie poriadku reakcie vzhľadom na I^- (y).

y =

Podúloha 1.6: Vyplňte tabuľku a vypočítajte k pre každú koncentráciu jodidu. Vpíšte vašu prijatú hodnotu rýchlostnej konštanty spolu so zodpovedajúcimi jednotkami. Nezabudnite, že poriadok reakcie vzhľadom na Fe^{3+} je rovný jednej.

Č.	$\Delta t_{\text{prijatá}}$ (s)	$[Fe^{3+}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[I^-]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[S_2O_3^{2-}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	k
1			5,0		
2			7,5		
3			10,0		
4			12,0		
5			15,0		
$k_{\text{prijatá}} = \dots\dots\dots$					

Praktická úloha 2 13 % z celkového počtu bodov	Kód:		Podúloha	1	2	3	4	5	Spolu
	Hodnotil		Pomocné body	35	15	20	4	2	76
			Hodnotenie						

Praktická úloha 2. Syntéza derivátu artemizínínu

Artemizínín (tiež známy ako Quinghaosu) je liečivo proti malárii izolované z vietnamskej žltokvetej rastliny *Artemisia annua* L. Toto liečivo je vysoko účinné proti *Plasmodium falciparum*, ktorý je rezistentný ku chlorokvínu. Avšak artemizínín je málo rozpustný ako v oleji, tak vo vode, a preto je potrebné pripraviť jeho nové deriváty, ktoré by vylepšili aplikovateľnosť tohto liečiva. Redukcia artemizínínu podľa schémy č. 1 je zaujímavou možnosťou, ako pripraviť nový derivát artemizínínu.

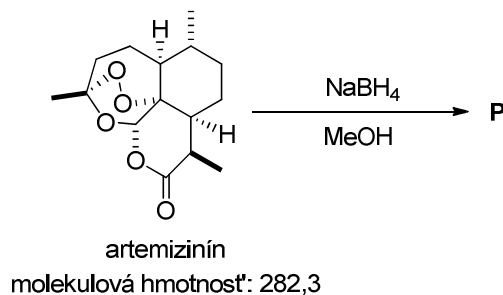
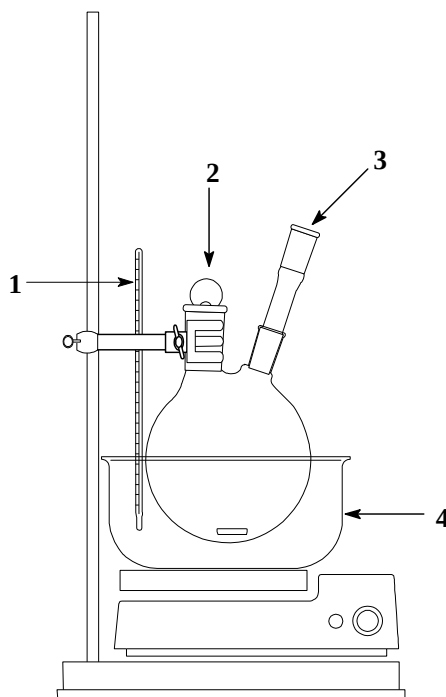


Schéma č. 1

V tejto praktickej úlohe zredukujete artemizínín na produkt **P** a overíte jeho čistotu pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC).

Aparatúra

- Aparatúra je zobrazená na obrázku č. 2.1.
- Poloha dvojhrdlovej banky s guľatým dnom sa nastaví posúvaním držiaka na stojane.



1: digitálny teplomer; 2: plastová zátka; 3: sušiaci uzáver s CaCl_2 ; 4: ľadový kúpeľ

Obrázok č. 2.1. Aparatúra pre úlohu 2

Postup

1. časť: Syntéza derivátu artemizininu

1. Pripravte ľadový kúpeľ s teplotou medzi -20 a -15 °C zmiešaním ľadu a chloridu sodného v plastovej nádobe (približný pomer NaCl : drvený ľad = 1 naberačka : 3 naberačky). Teplotu sledujte pomocou digitálneho teplomera. Ľadový kúpeľ postavte na magnetické miešadlo, medzi kúpeľ a miešadlo položte vrstvu troch papierových obrúskov.
2. Na užšie hrdlo dvojhrdlovej banky s okrúhlym dnom nasadíte sušiaci uzáver s CaCl_2 a druhé hrdlo uzavrite plastovou zátkou.
3. Do tejto suchej banky s okrúhlym dnom vložte magnetické miešadielko a banku uchytenú na stojane ponorte do ľadového kúpeľa. Teplotu sledujte pomocou digitálneho teplomera.
4. Odložte si maličké množstvo (asi 2 mg) artemizininu na TLC analýzu, otvorte zátku a pridajte do banky 1 gram artemizininu cez hrubšie hrdlo.
5. Cez sklený lievik vlejte 15 ml metanolu (odmeraného pomocou 50 ml odmerného valca). Hrdlo uzavrite zátkou a zapnite miešanie na magnetickom miešadle (Miešanie nastavte na stupeň 4). Zapnite stopky, aby ste mali prehľad o čase.
6. Asi po 5 minútach miešania zátku otvorte a opatrne po malých častiach počas 15 minút špachtľou pridávajte 0,53 g NaBH_4 . Medzi jednotlivými dávkami uzatvárajte hrdlo zátkou. (Pozor: rýchle pridanie NaBH_4 spôsobuje vedľajšie reakcie a vykypenie zmesi). V miešaní pokračujte ešte 50 minút. Teplotu v ľadovom kúpeli

udržiujte pod $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; v prípade potreby odlejte časť kvapaliny a pridajte čerstvú zmes NaCl a drveného ľadu. V ľadovom kúpeli ochlaďte fľaštičku, ktorá obsahuje 1 ml kyseliny octovej.

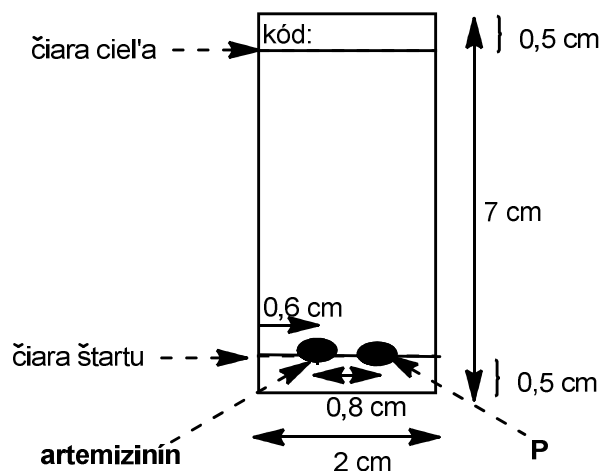
Kým čakáte na ukočenie reakcie, odporúča sa, aby ste dokončili výpočty v úlohe 1, odpovedali na nižšie uvedené otázky a pripravili si ďalšie experimentálne stupne.

7. Do 100 ml kónickej banky pripravte 50 ml studenej destilovanej vody (*ochladenej v ľadovom kúpeli*). 50 ml odmerným valcom odmerajte asi 20-22 ml *n*-hexánu a ochlaďte ho v ľadovom kúpeli. Po ukončení reakcie reakčnú banku udržiujte v ľadovom kúpeli pri teplote pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Odoberte uzáver s CaCl_2 a zátku a do reakčnej banky postupne pridávajte z fľaštičky asi 0,5 ml studenej kyseliny octovej, kým pH bude medzi 6 a 7 (kvapku reakčnej zmesi nanášajte na pH papierik pomocou sklenej tyčinky). Za miešania počas 2 minút pomaly pridajte 50 ml studenej destilovanej vody. V reakčnej zmesi vypadne biela zrazenina.
8. Zostavte aparatúru na filtráciu odsávaním. Do Büchnerovho lievika vložte filtračný papier, zvlhčite ho vodou a pripojte vákuum. Reakčnú zmes preneste na filter a z reakčnej banky špachtľou vyberte miešadielko. Produkt trikrát premyte 10 ml dávkami studenej vody (*ochladenej v ľadovom kúpeli*). Potom produkt dvakrát premyte 10 ml dávkami studeného *n*-hexánu (*ochladeného v ľadovom kúpeli*). Produkt na filtri presušte pokračovaním v odsávaní. Asi po 5 minútach opatrne preneste predsušený prášok na hodinové sklíčko označené vašim kódom a vložte ho do označenej Petriho misky. **Ked' nepotrebuje odsávať, zavrite vákuový kohút!** *Poznámka: Váš produkt dozor v laboratóriu neskôr zozbiera, dosuší a odváži.*

Podúloha 2.1. Výt'azok určí dozor v laboratóriu po skončení experimentu.

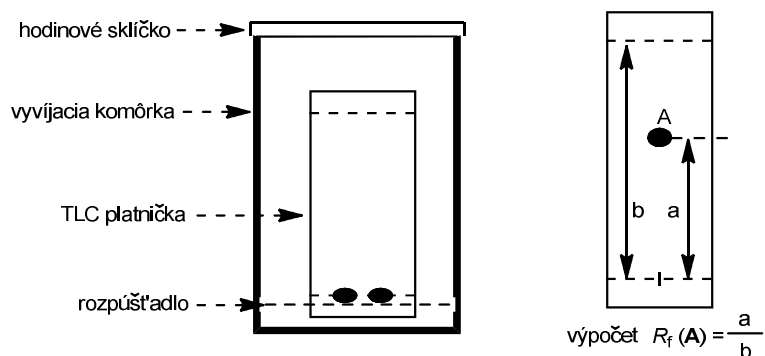
2. časť. TLC analýza produktu

1. Pred použitím skontrolujte vašu TLC platničku. Nepoužitú poškodenú platničku vám vymenia na požiadanie bez penalizácie. Ceruzkou opatrne nakreslite čiaru štartu a tiež čiaru cieľa – čiaru, presne po ktorú vyviniete platničku, **presne tak, ako je zobrazené na obrázku č. 2.2**. Svoj kód študenta napíšte ceruzkou na vrch TLC platničky.



Obrázok č. 2.2. Návod na prípravu TLC platničky

2. Asi 1 mg artemizinínu (za hrot špachtle) rozpustíte v označenej maličknej skúmavke v asi 0,5 ml metanolu (použijete 5 ml dielikovanú pipetu). Asi 1 mg produktu rozpustíte v označenej maličknej skúmavke v asi 1 ml metanolu.
3. Naneste škrvny roztoku artemizinínu a roztoku produktu na TLC platničku použitím dvoch rozdielnych kapilár tak, aby pripravená platnička zodpovedala zobrazeniu na obrázku č. 2.2.
4. Pripravte TLC vyvíjaci komôrku. S použitím 5 ml odmerného valca pripravte 5 ml zmesi *n*-hexán/etyl-acetát (7/3, objemové diely) ako eluenta. Túto zmes *n*-hexán/etyl-acetát nalejte do komôrky (Poznámka: Hladina rozpúšťadla nemá dosiahnuť na škrvny nanesené na platničku, ako je ukázané na obrázku). Komôrku prikryte, premiešajte a nechajte stáť 2 minúty.



Obrázok č. 2.3. TLC platnička umiestnená v TLC vyvíjacej komôrke a návod pre výpočet R_f hodnoty pre zlúčeninu A.

5. TLC platničku vložte do TLC vyvíjacej komôrky. Rozpúšťadlovú zmes nechajte vystúpiť do úrovne dopredu nakreslenej čiary cieľa. (*Poznámka: Odporúča sa, aby ste zatiaľ, kým čakáte na vyvíjanie TLC, zopodvedali nižšie uvedené otázky.*)
6. Keď rozpúšťadlo dosiahne čiaru cieľa, pinzetou vyberte TLC platničku a vysušte ju sušičom na vlasy nastavenom na stupeň 1.
7. Kúsok vaty ponorte do ceričitého detekčného činidla, *ale tak, aby pinzeta nedošla do kontaktu s detekčným roztokom, pretože kov s ním reaguje*. Opatrne vatou naneste detekčné činidlo na celú TLC platničku.
8. TLC platničku zohrejte sušičom na vlasy nastaveným na stupeň 2 (**Pozor: Nenastavte sušič vlasov na bez ohrevu - COLD**), kým sa na nej neobjavia modré škvrny artemizíninu a produktu.
9. Požiadajte dozor v laboratóriu, aby odfotil vašu finálnu TLC platničku spolu s kódom študenta.
10. Vizualizované škvrny ohraničte ceruzkou a vypočítajte R_f hodnoty artemizíninu a produktu (*podľa návodu na obrázku č. 2.3*). Vašu TLC platničku odložte do Petriho misky.

Podúloha 2.2: Do tabuľky vpíšte R_f hodnoty.

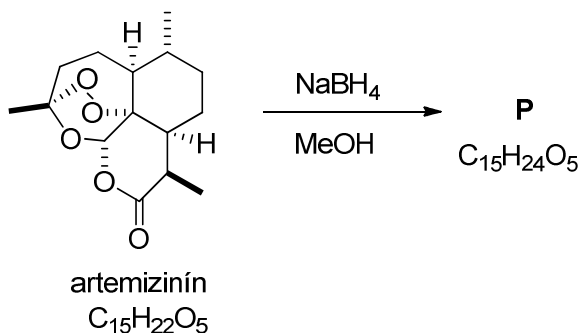
R_f , artemizínin	R_f , produkt	R_f artemizínin/ R_f produkt
-----	-----	-----

Podúloha 2.3: Krížikom označte políčko, ktoré zodpovedá celkovému počtu všetkých škvŕn, ktoré sa objavili na vyvolanej TLC platničke:

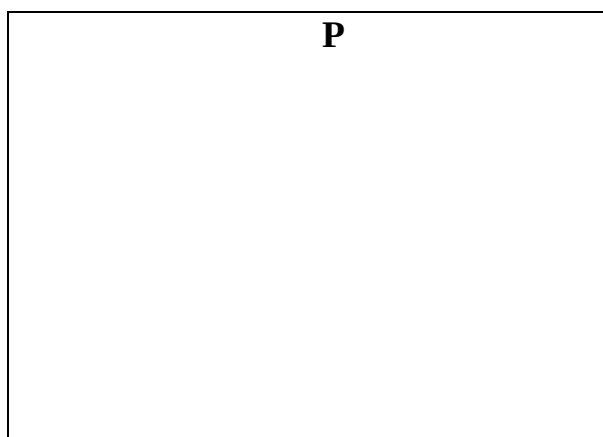
1 ☐	2 ☐	3 ☐	4 ☐	5 ☐
----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

3. časť. Identifikácia produktu reakcie P

Redukciou artemizininu vznikajú dva stereoizoméry (**P**). Pri porovnaní ^1H NMR spektra (v CDCl_3) jedného z týchto izomérov so spektrom artemizininu sa zistilo, že sa objavil jeden nový signál pri $\delta_{\text{H}} = 5,29$ ppm ako dublet a ešte jeden nový signál ako široký singlet pri $\delta_{\text{H}} = 2,82$ ppm.



Podúloha 2.4: Navrhnite štruktúrny vzorec **P**. (Nemusíte znázorniť jeho stereochémiu).



Podúloha 2.5: **P** je zmes dvoch stereoizomérov. V akom stereochemickom vzťahu sú? Krížikom označte políčko so správnou odpoveďou.

Z/E izoméry	enantioméry	diastereoméry	konštitučné izoméry
☐	☐	☐	☐

Praktická úloha 3 13 % z celkového hodnotenia	Kód:		Podúloha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Spolu
	Hodnotil:		Pomocné body	0	25	2	25	3	4	3	2	5	2	71
			Hodnotenie											

Praktická úloha 3. Analýza hydratovanej podvojnej soli šťaveľanu zinočnato-železnatého

Hydratovaná podvojná soľ šťaveľan zinočnato-železnatý je známy prekurzor pri syntéze zinkového feritu, ktorý sa široko používa v mnohých typoch elektronických zariadení pre svoje zaujímavé magnetické vlastnosti. Takéto podvojné soli však môžu mať rôzne zloženie a môžu obsahovať rôzne množstvo vody v závislosti na tom, ako boli syntetizované.

Budete analyzovať vzorku čistej podvojnej soli hydratovaného šťaveľanu zinočnato-železnatého (**Z**), s cieľom určiť jej empirický vzorec.

Postup

Koncentrácia štandardizovaného roztoku KMnO_4 je uvedená v laboratóriu na tabuli.

Prineste čistú 250 ml kadičku dozoru v laboratóriu, ktorý je pri váhach. Dostanete vzorku látky **Z** na analýzu. Odvážte presne hmotnosť medzi 0,7 až 0,8 g látky **Z** (**m**, g) na odvažovacom papieri. Odvážené množstvo preneste ihneď kvantitatívne do 250 ml kadičky na analýzu a jeho hmotnosť zaznamenajte do nasledujúcej tabuľky.

Podúloha 3.1: Odobratá hmotnosť vzorky látky **Z**.

Hmotnosť vzorky, <i>m</i> (g)	Podpis dozoru v laboratóriu
-----	-----

Analýza látky Z

- Pomocou 100 ml odmerného valca, odmerajte asi 30 ml roztoku H_2SO_4 s koncentráciou 30 % hm. a pridajte ho do 250 ml kadičky, v ktorej je vaša presne odvážená vzorka látky Z. Na urýchlenie rozpustenia vašej vzorky môžete použiť zahrievanie zmesi na miešadle, **dajte však pozor, aby nedošlo k varu.** *Nemôžete použiť digitálny teplomer, pretože kyselina by ho mohla poškodiť.* Po tom, ako sa tuhá látka rozpustí, odstráňte kadičku z vyhrievania na miešadle a ochladte na približne laboratórnu teplotu. Po ochladení roztok kvantitatívne prenesť do 100 ml odmernej banky. Doplňte destilovanou vodou po značku 100 ml. Tento roztok nazveme ako roztok C.
- použite príslušne označenú kadičku na naliatie štandardizovaného roztoku KMnO_4 do byrety dielikovanej **hnedými** značkami.
- použite ďalšiu príslušne označenú kadičku na naliatie štandardizovaného roztoku EDTA do byrety dielikovanej **modrými** značkami.

Titrácia s KMnO_4

- a) Pomocou 5 ml dielikovanej pipety odoberte 5,00 ml roztoku C do 250 ml Erlenmayerovej banky.
- b) Do tejto Erlenmayerovej banky pridajte asi 2 ml roztoku H_2SO_4 s koncentráciou 30 % hm., asi 3 ml roztoku 3,0 mol/l H_3PO_4 , a asi 10 ml destilovanej vody. Zahrejte zmes na platni miešadla, **ale dajte pozor, aby nedošlo k varu.**
- c) Titrujte horúci roztok štandardizovaným roztokom KMnO_4 , zaznamenajte hodnoty odčítané z byrety do nasledujúcej tabuľky. V koncovom bode titrácie sa v roztoku postrehne bledoružové sfarbenie. Opakujte titráciu podľa potreby a uveďte do tabuľky vami prijatý objem spotrebovaného roztoku KMnO_4 (V_1 ml).

Podúloha 3.2: Zaznamenajte objemy spotreby štandardizovaného roztoku KMnO_4

(Nemusíte vyplniť celú tabuľku)

	Titrácia č.			
	1	2	3	4
Počiatkový údaj z byrety s KMnO_4 , ml				
Konečný údaj z byrety s KMnO_4 , ml				
Spotrebovaný objem roztoku KMnO_4 , ml				

Prijatý objem, $V_1 = \rule{1.5cm}{0.4pt}$ ml

Podúloha 3.3: Mohol by sa použiť vodný roztok HCl alebo HNO_3 namiesto roztoku H_2SO_4 na rozpustenie vzorky látky Z a na následné analýzy?

HCl	ÁNO ☐	NIE ☐
HNO_3	ÁNO ☐	NIE ☐

Titrácia s EDTA

- Očistite obe 250 ml kadičky pre ďalšiu časť experimentu. Napipetujte 10,00 ml roztoku C do 250 ml kadičky. Zahrejte a premiešavajte tento roztok na platničke miešadla, **ale dajte pozor, aby nedošlo k varu**. Do tejto kadičky pridajte asi 15 ml 20% roztoku NaOH a nechajte ju na platničke počas asi 3 až 5 min., aby sa dokončilo zrážanie železa ako hydroxidu, a aby sa premenili všetky ióny Zn^{2+} na iónový komplex $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.
- Pomocou skleného lievika a veľkého kruhu kvantitatívneho filtračného papiera, prefiltrujte horúcu suspenziu priamo do 250 ml Erlenmayerovej banky. **V tomto bode pracujte pozorne s objemami, pretože z filtrátu pripravujete štandardný roztok s objemom presne 100 ml.** Po prefiltrovaní, pripravte trochu horúcej

destilovanej vody v 250 ml kadičke (asi 50 ml). Premyte zrazeninu na filtračnom papieri (najmenej 5 krát) malými podielmi (asi 5 ml) horúcej destilovanej vody. Ochladzte filtrát a potom ho kvantitatívne preneste do 100 ml odmernej banky pomocou skleného lievika. Pridajte destilovanú vodu na doplnenie po 100 ml značku. Tento roztok budeme označovať ako roztok **D**.

- Napipetujte 10,00 ml roztoku **D** do 250 ml Erlenmayerovej banky. Pridajte asi 10 ml roztoku amoniakálneho pufru ($pH = 9$ až 10) a malé množstvo indikátora ETOO (eriochrómová čerň) pomocou sklenej špachtle. Dobre premiešajte, čím sa získa purpurový roztok. Titrujte tento roztok štandardizovaným roztokom $2,00 \times 10^{-3}$ mol/l EDTA, zaznamenajte hodnoty odčítané z byrety do nasledujúcej tabuľky. V koncovom bode titrácie sa farba roztoku zmení na modrú. Opakujte titráciu podľa potreby a uveďte vami prijatý objem spotrebovaného roztoku EDTA (V_2 ml) do tabuľky.

Podúloha 3.4: Zaznamenajte objemy spotrebovaného roztoku EDTA

(Nemusíte vyplniť celú tabuľku)

	Titrácia č.			
	1	2	3	4
Počiatočný údaj z byrety s EDTA, ml				
Konečný údaj z byrety s EDTA, ml				
Spotrebovaný objem roztoku EDTA, ml				

Prijatý objem, $V_2 =$ _____ ml

Určenie empirického vzorca látky Z

Podúloha 3.5: Vypočítajte počet mólov Zn^{2+} , $n_{\text{Zn}^{2+}}$, v 100 ml roztoku C.

$n_{\text{Zn}^{2+}}$ (mol):

Podúloha 3.6: Uved'te rovnice oxidačno-redukčných reakci, ktoré sa uplatňujú pri titrácii s KMnO_4 , v iónovom tvare.

Podúloha 3.7: Vypočítajte počet molov Fe^{2+} , $n_{\text{Fe}^{2+}}$, v 100 ml roztoku C.

[POTREBUJETE PRESNÚ KONCENTRÁCIU KMnO_4 UVEDENÚ NA TABULI V LABORATÓRIU]

V_1 , ml =

$n_{\text{Fe}^{2+}}$ (mol):

Podúloha 3.8: Vypočítajte počet mólov $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$, v 100 ml roztoku C.

$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \dots\dots\dots$

Podúloha 3.9: Vypočítajte počet mólov vody, $n_{\text{H}_2\text{O}}$, v pôvodnej vzorke látky Z použitej na analýzu.

Podúloha 3.10: Uved'te empirický vzorec látky Z:

PERIODICKÁ TABUĽKA PRVKOV

1	1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	18 2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Prechodné prvky										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.98	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (97.9)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)
7	87 Fr (223.0)	88 Ra	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (292)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

6 Lantanoidy

58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.0
--------------------------	--------------------------	--------------------------	----------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

7 Aktinoidy

90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237.1)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (260.1)
--------------------------	--------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------