PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Celoštátne kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 25 bodov (55 pb (pomocných bodov), 1 pb = 0,4545 b
Doba riešenia: 150 minút

Úloha: Stanovenie jodičnanu draselného a kyseliny chlorovodíkovej v zmesi

Laboratórne sklo a pomôcky

váhy (0,01 g), byreta 25 cm^3 v stojane, 2x jódová banka 250 cm^3 so zátkou, odmerná banka 500 cm^3, odmerný valec 10 až 25 cm^3, kadičky 3x 100 až 150 cm^3, lyžička, pipetovací balónik, pipeta nedielikovaná 10, 20 cm^3, byretový lievik, plastové Pasteurove pipety (2x), plastová lyžička, hodinové sklíčko 2x, sklená tyčinka, strička s deionizovanou vodou.

Chemikálie

Vzorka obsahujúca jodičnan draselný v zmesi s kyselinou chlorovodíkovou v odmernej banke 100 cm^3; KIO_3 – tuhá látka, presne odvážené množstvo v liekovke; $Na_2S_2O_3$ – roztok v 250 cm^3 odmernej banke; KI, $NaHCO_3$ – tuhé látky; HCl – roztok kyseliny chlorovodíkovej zriedený 1:3; škrob – indikátorový roztok-

1. <u>Príprava štandardného roztoku KIO_3</u>

KIO_3 z liekovky preneste kvantitatívne do kadičky a rozpustite v deionizovanej vode. Roztok preneste kvantitatívne do 500 cm^3 odmernej banky a doplňte po značku deionizovanou vodou.

Vypočítajte presnú koncentráciu KIO_3 v pripravenom štandardnom roztoku.

2. <u>Príprava odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$</u>

Banku s roztokom $Na_2S_2O_3$ doplňte po značku deionizovanou vodou a dôkladne zhomogenizujte.

3. <u>Štandardizácia odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$</u>

Do jódovej banky dajte 50 cm^3 deionizovanej vody, pridajte 0,5 g KI, 10 cm^3 HCl (zriedenej 1 : 3). Po malých častiach za miešania pridajte 0,5 g $NaHCO_3$. Po ukončení „šumenia“ pridajte pipetou 20 cm^3 štandardného roztoku KIO_3. Potom roztok zrieďte

asi na 150 cm^3 deionizovanou vodou a titrujte ihneď odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do slabožltého sfarbenia. Následne pridajte 3 cm^3 indikátora – škrobového mazu a roztok dotitrujte (do vymiznutia modrého sfarbenia).
Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

Vypočítajte koncentráciu látkového množstva tiosíranu sodného v roztoku.

<u>Postup merania</u>

<u>Príprava roztoku vzorky</u>

Poskytnutú vzorku v odmernej banke doplňte deionizovanou vodou po značku.

<u>Krok 1</u>

Do jódovej banky nalejte 10 cm^3 deionizovanej vody, pridajte 0,5 g KI, 10 cm^3 HCl (zriedenej 1 : 3). Po malých častiach a za stáleho miešania pridajte 0,5 g $NaHCO_3$. Po ukončení „šumenia“ pridajte pipetou 10 cm^3 roztoku vzorky. Potom roztok zrieďte asi na 150 ml deionizovanou vodou a titrujte ihneď odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do slabožltého sfarbenia. Následne pridajte 3 cm^3 indikátora – škrobového mazu a roztok dotitrujte (do vymiznutia modrého sfarbenia).

Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

<u>Krok 2</u>

Do jódovej banky nalejte 10 cm^3 deionizovanej vody, napipetujte 10 cm^3 roztoku vzorky a pridajte 0,5 g KI. Banku uzavrite a nechajte stáť 10 minút na tmavom mieste. Potom roztok zrieďte deionizovanou vodou asi na 150 cm^3 a titrujte odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do slabožltého sfarbenia. Následne pridajte 3 cm^3 indikátora – škrobového mazu a roztok dotitrujte (do vymiznutia modrého sfarbenia).

Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

Vyhodnotenie

Vypočítajte látkové koncentrácie HCl a KIO_3 v roztoku, ktorý vznikol doplnením vzorky v odmernej banke.
Vypočítajte hmotnosti HCl a KIO_3 v dodanej vzorke.
Vyplňte odpoveďový hárok.

Poznámka: Pri výpočtoch použite nasledujúce hodnoty molárnych hmotností: M (KIO_3) = 214,001 g mol^{-1}, M (HCl) = 36,461 g mol^{-1}, M (KI) = 166,003 g mol^{-1}, M ($Na_2S_2O_3$) = 158,108 g mol^{-1}, M ($NaHCO_3$) = 84,007 g mol^{-1}.

PRAKTICKÁ ČASŤ – ORGANICKÁ SYNTÉZA

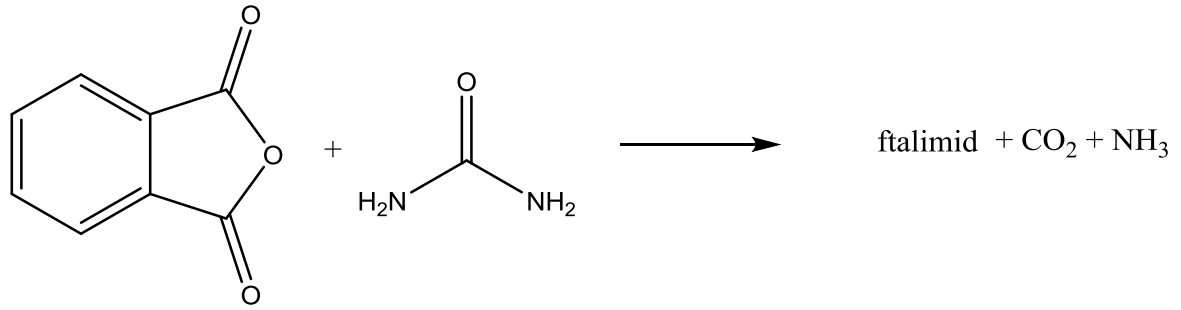
Chemická olympiáda – kategória A – šk. rok 2017/2018
Celoštátne kolo

Martin Putala, Samuel Andrejčák

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 140 minút

PRÍPRAVA FTALIMIDU

Vašou úlohou je pripraviť ftalimid reakciou anhydridu kyseliny ftalovej a močoviny. Reakciu uskutočníte bez použitia rozpúšťadla, čo je uplatnením princípu tzv. zelenej chémie – minimalizácie dopadu chémie na životné prostredie.



Materiál a pomôcky:

50 ml banka s guľatým dnom, 100 ml banka s guľatým dnom, 2x lapák, 2x svorka, vzdušný spätný chladič, stojan, magnetické miešadlo s ohrevom, olejový kúpeľ, špachtľa, frita, odsávacia banka, gumová manžeta, magnetické miešadielko, plastová Pasteurova pipeta, ľadový kúpeľ, filtračný papier, 100 ml kadička, 50 ml kadička zakrytá hodinovým sklíčkom, 2 x platnička pre tenkovrstvovú chromatografiu (TLC), kapiláry pre TLC, zdroj vákua (napr. vodná výveva), rukavice, ochranné okuliare, strička s destilovanou vodou, ceruzka, pravítko, predvažovačky (pre spoločné použitie), UV lampa (pre spoločné použitie v digestore).

Chemikálie

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
anhydrid kys. ftalovej, 1,95 g v označenej liekovke	302, 315, 317,318, 334, 335	261, 280, 284, 304+340+312, 305+351+338, 342 + 311
močovina, 1,0 g v označenej liekovke a vzorka pre TLC v označenej liekovke	-	-

destilovaná voda, v označenej stričke alebo fľaši	-	-
ľadová kyselina octová, v pôvodnej nádobe (v digestore)	226, 314,	210, 260, 280, 303/361/353 305/351/338, 370/378
acetón (v digestore)	225, 319, 336	210, 280, 304/340/312, 305/351/338, 337/313, 403/235
benzín lekárenský (zložka eluentu na TLC v digestore), ďalej uvádzaný ako **hexán**	225, 304, 315, 336, 361, 373, 411	210, 261, 273, 301+310, 305+351+338
etyl-acetát (zložka eluentu na TLC v digestore)	225, 319, 336	210,261,305+351+338
manganistan draselný, 1 % roztok v 0,5 M H_2SO_4 pre detekciu TLC (v digestore)	272,302,410	220, 273, 501

* - zdroj: karty bezpečnostných údajov na http://www.sigmaaldrich.com pre koncentrované látky

Výstražné upozornenia (H-vety)

H225 Veľmi horľavá kvapalina a pary.

H226 Horľavá kvapalina a pary.

H272 Môže prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.

H302 Škodlivý po požití.

H304 Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.

H314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.

H315 Dráždi kožu

H317 Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu.

H318 Spôsobuje vážne poškodenie očí.

H319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.

H334 Pri vdýchnutí môže vyvolať alergiu alebo príznaky astmy, alebo dýchacie ťažkosti.

H335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest

H336 Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

H361 Podozrenie z poškodzovania plodnosti.

H373 Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii.

H410 Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

H411 Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

P210 Uchovávajte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.

P220 Uchovávajte/skladujte mimo odevov/horľavých materiálov.

P280 Noste ochranné okuliare/ ochranu tváre.

P303+P361+P353 PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.

P304+P340+P312 PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.

P305+P351+P338 PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.

P260 Nevdychujte prach/ dym/ plyn/ hmlu/ pary/ aerosóly.

P261 Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.

P273 Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.

P280 Noste ochranné rukavice/ ochranný odev/ ochranné okuliare/ ochranu tváre.

P284 Používajte ochranu dýchacích ciest.

P301+P310 PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.

P337 + P313 Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.

P342 + P311 Pri sťaženom dýchaní: volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.

P370 + P378 V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.

P403 + 235 Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.

P501 Zneškodnite obsah/ nádobu v zariadení schválenom pre likvidáciu odpadov.

Postup

Syntéza

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom pridajte 1,95 g anhydridu kyseliny ftalovej a 1,00 g močoviny (nechajte si malé množstvo na TLC chromatografiu). Banku uchyťte do lapáku na stojan, nasaďte vzdušný chladič a reakčnú zmes zahrievajte na olejovom kúpeli prednastavenom na 150 °C. Reakčná zmes sa začne pomaly taviť a následne reagovať, pričom začiatok reakcie pozorujete tvorením jemných kryštálov po stenách banky a prebehnutie reakcie náhlym zväčšením objemu reakčnej zmesi. Po prebehnutí reakcie vypnite ohrev, reakčnú zmes vytiahnite z kúpeľa a nechajte vychladnúť na laboratórnu teplotu. Vzniknutú pórovitú zmes navlhčite trochou vody a opatrne rozdrvte špachtľou. Dostanete kašovitú hmotu, ktorú odsajte na frite za zníženého tlaku a nechajte 10 minút sušiť prúdom vzduchu.

Rekryštalizácia produktu

Vysušený produkt preneste do 100 ml banky s okrúhlym dnom spolu s magnetickým miešadielkom. Zostavte aparatúru na rekryštalizáciu so vzdušným chladičom, cez ktorý pridajte z kadičky pridajte 5 ml ľadovej kyseliny octovej, zapnite ohrev na 140 °C (v olejovom kúpeli) a za miešania priveďte roztok do mierneho varu. V prípade, že sa tuhá látka celá nerozpustila, pridajte plastovou Pasteurovou pipetou cca 2 ml kyseliny a znova nechajte zovrieť, takto pokračujte až do úplného rozpustenia tuhej látky a následne pridajte ešte malé množstvo kyseliny. Odstavte ohrev a sústavu nechajte vychladnúť na laboratórnu teplotu a následne banku preneste do ľadového kúpeľa. Keď už nebudete pozorovať vypadávanie kryštálov, produkt odsajte na frite cez odsávačku pod zníženým tlakom. Nechajte pár minút sušiť vzduchom a produkt preneste na dopredu odvážený filtračný papier. Produkt na filtračnom pepieri odvážte.

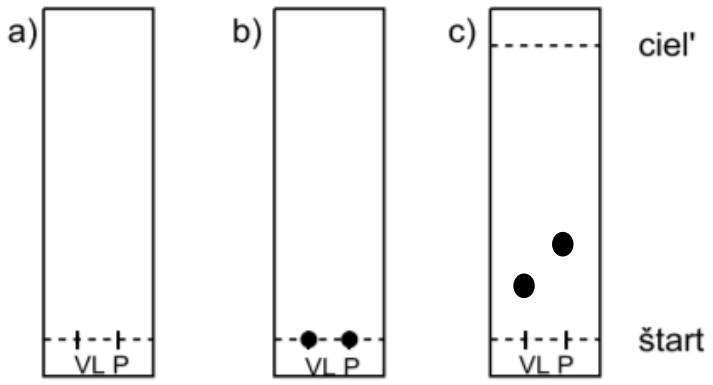
Tenkovrstvová chromatografia (TLC)

Vzorky východiskovej látky a produktu rozpustite v malom množstve acetónu (približne 0,5 ml, čo zodpovedá polovičnej dávke Pasteurovou pipetou). Na TLC platničku narysujte ceruzkou opatrne čiaru (aby sa nepoškodil jej povrch) 1 cm od spodného okraja (obr. 1a). Kapilárami viackrát naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený VL), a Vášho produktu (označený P) (obr. 1b). 50 ml kadičku použite ako vyvíjaciu nádobu: nalejte sa do nej zmes hexán:etyl-acetát (1:1) do výšky 0,5 cm, platničku opatrne vložte do kadičky a zakryte hodinovým sklíčkom. Keď rozpúšťadlo vystúpi na vzdialenosť asi 1 cm pod horný okraj, platničku vyberte z kadičky a čiarou označte cieľ, t. j. pokiaľ vystúpilo rozpúšťadlo (obr. 1c)). Platničku nechajte samovoľne usušiť. Zaznačte viditeľné škvrny pod UV lampou a ďalej platničku vyvolajte v roztoku $KMnO_4$: uchopte platničku pinzetou, namočte do roztoku $KMnO_4$, hneď vytiahnite a vysušte teplovzdušnou pištoľou, pričom vyznačte aj škvrny viditeľné po vyvolaní $KMnO_4$.

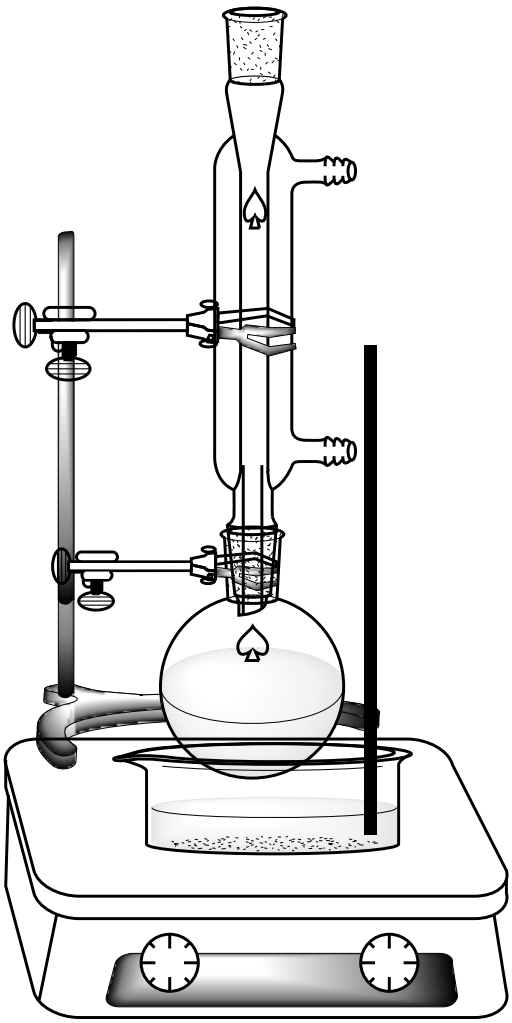
Poznámky

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia. Pri práci používajte tiež ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: A_r(C) = 12, A_r(H) = 1,0, A_r(N) = = 14, A_r(O) = 16. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

$$R_F = \frac{\text{vzdialenosť (štart-stred škvrny) v cm}}{\text{vzdialenosť (štart-cieľ) v cm}}$$



Obrázok 1: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).



Obrázok 2: Reakčná aparatúra

Úloha 1 (8 b)

a) Uveďte hmotnosť získaného produktu v miligramoch.

b) Uveďte R_F hodnoty pre východiskovú látku (močovinu) a produkt.

Čistota produktov bude kontrolovaná a hodnotená podľa nameranej teploty topenia. Hmotnosť produktov pre hodnotenie výťažku bude opätovne zvážená po ich usušení.

Úloha 2 (0,5 b)

Určte ktorá z východiskových látok je limitujúca pre rozsah reakcie, vypočítajte teoretický výťažok reakcie v gramoch a percentuálny výťažok vášho produktu.

Úloha 3 (1,9 b)

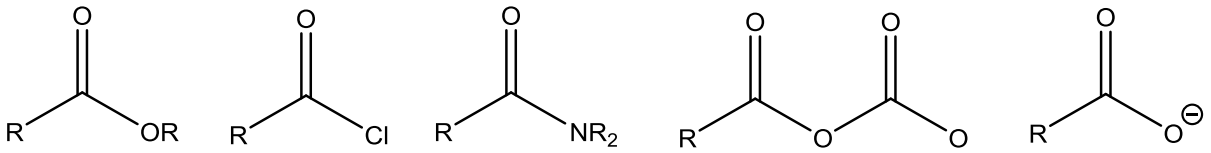
Napíšte úplnú reakčnú schému, vami uskutočnenej reakcie a taktiež napíšte jej mechanizmus.

Úloha 4 (1,1 b)

Jednou z najbežnejších reakcií s derivátmi karboxylových kyselín je nukleofilná substitúcia na karbonylovom uhlíku.

a) Napíšte jej všeobecnú reakčnú schému.

b) Zoraďte dané deriváty a anión kyseliny podľa reaktivity voči nukleofilným časticiam vzostupne.



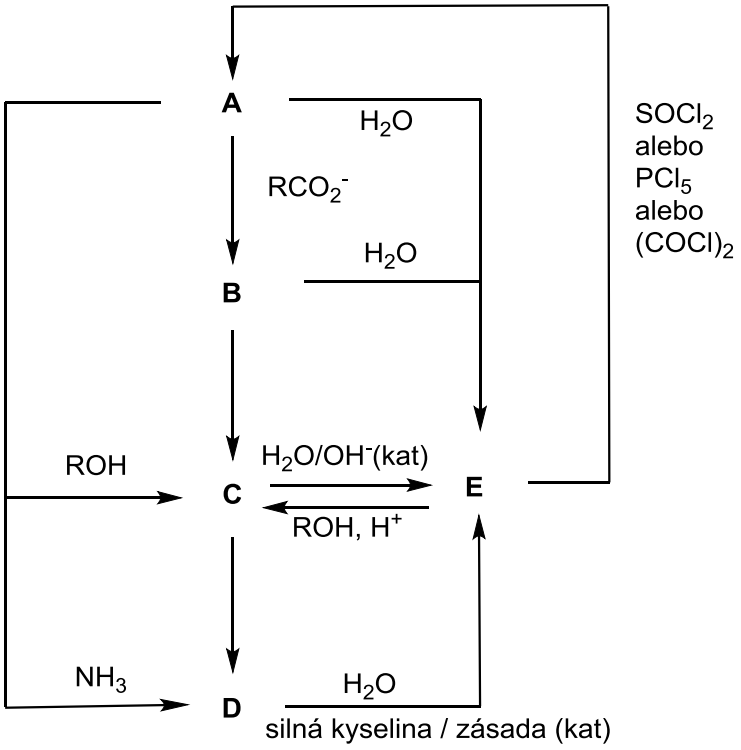
c) Vysvetlite slovne a pomocou rezonančných štruktúr najnižšiu reaktivitu derivátu (anión od kyseliny nepovažujte za derivát), ktorý ste určili v úlohe **b**.

Úloha 5 (0,7 b)

V chemickom laboratóriu sa často stretnete s tým že potrebujete rozlíšiť dve látky, ktoré sú si veľmi podobné na základe určitej charakteristickej vlastnosti. Vašou úlohou je navrhnúť, ako by ste od seba odlíšili anhydrid kyseliny ftalovej a ftalimid na základe ^{1}H NMR spektroskopie.

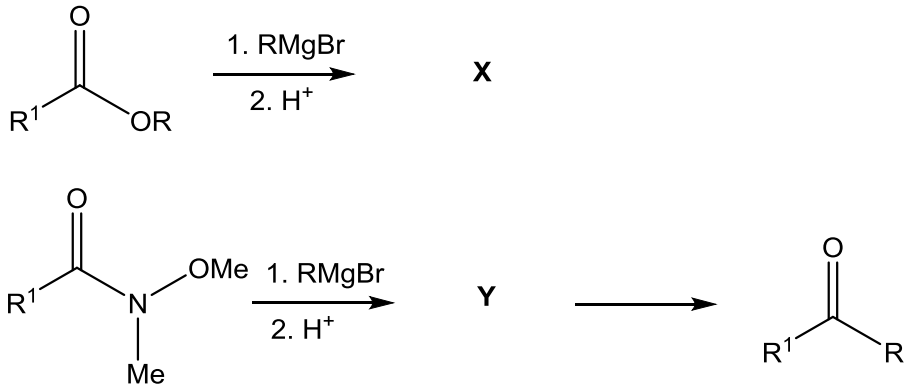
Úloha 6 (2 b)

Vyriešte nasledovnú schému doplnením zlúčenín **A-E**, pričom viete, že to môžu byť deriváty karboxylových kyselín alebo kyselina samotná. (Postačí všeobecný zápis ako je zobrazený v úlohe 4b.)



Úloha 7 (0,8 b)

Spomedzi derivátov karboxylových kyselín sú známe tzv. Weinrebove amidy, ktoré majú špecifické reakčné vlastnosti. Vysvetlite prečo v prvom prípade reakcia prebieha inak ako v druhom prípade. Nakreslite štruktúru produktu **X** a intermediátu **Y**.



Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Samuel Andrejčák, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.
Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.
Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD.
Slovenská komisia chemickej olympiády
Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2018