

# PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19  
Celoštátne kolo

**Pavol Tarapčík**

---

Maximálne 25 bodov (57 pb (pomocných bodov), 1 pb = 0,4386 b  
Doba riešenia: 110 minút

## Úloha: Chelatometrické stanovenie mangánu vo vzorke horniny

Vzorka neznámej horniny obsahuje uhličitaný horčíka, vápnika, mangánu a železa. Zistíte hmotnostný zlomok mangánu v hornine.

### Laboratórne sklo a zariadenie

byreta 25 cm<sup>3</sup> v stojane, titračná banka 250 cm<sup>3</sup> (2x), odmerné banky 100 cm<sup>3</sup> (2x), 250 cm<sup>3</sup>, kadičky 150 cm<sup>3</sup> (3x), kadička široká 250 cm<sup>3</sup> (2x), odmerný valec 25 až 50 cm<sup>3</sup>,

pipetovací balónik, okuliare, pipety nedielikované 10 cm<sup>3</sup>, 25 cm<sup>3</sup>, byretový lievnik, plastová Pasteurova pipeta (2x), hodinové sklíčko, sklenená tyčinka, špachtľa, lyžička, strička s deionizovanou vodou.

indikátorový pH papierik

### Chemikálie

Vzorka – roztok v odmernej banke s označením „Výluh z horniny po úprave“ a uvedenou pôvodnou hmotnosťou vzorky horniny.

Roztok Chelatónu 3 s približnou koncentráciou  $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Neznámy čistý (99,999%) kov a oxid tohto kovu získaný tak, že sa daný kov rozpustil v kyseline dusičnej, roztok sa odparil do sucha a zvyšok sa prežíhal.

kyselina dusičná zriedená 1:3; amoniak zriedený 1:3

materiál na úpravu pH – urotropín (tuhý), chlorid amónny 5 mol/l

indikátor xylenolová oranžová a Eriochromová čerň T

## **1. Štandardizácia roztoku chelatónu.**

Na stole máte k dispozícii roztok chelatónu s koncentráciou, ktorej presnú hodnotu máte zistiť. Okrem toho máte čisté látky, o ktorých viete, že jedna látka je kov zo skupiny Cd, Mn, Pb, Zn a druhá je čistý oxid toho istého kovu.

Experiment 1: Hmotnosť kovu  $m_1$  (hodnota uvedená na štítku) rozpustíte v minimálnom množstve kyseliny dusičnej (zriedenej vodou v pomere 1:3). Získaný roztok prelejte kvantitatívne do odmernej banky a doplňte po značku ( $V_1$ , 100 cm<sup>3</sup>). Na titráciu pipetujte 10,00 cm<sup>3</sup> ( $V_2$ ), pomocou roztoku amoniaku a urotropínu upravte pH na hodnotu cca 5,5 a pridajte indikátor xylenolovú oranžovú. Titrujte roztokom chelatónu z fialovočervenej do čisto žltej farby. Zaznamenajte spotrebovaný objem ( $V_3$ ). Titráciu podľa potreby zopakujte.

Experiment 2: Hmotnosť oxidu kovu  $m_2$  (hodnota uvedená na štítku) rozpustíte v minimálnom množstve kyseliny dusičnej (zriedenej vodou v pomere 1:3). Získaný roztok prelejte kvantitatívne do odmernej banky a doplňte po značku ( $V_4$ , 100 cm<sup>3</sup>). Na titráciu pipetujte 10,00 cm<sup>3</sup> ( $V_5$ ), pomocou roztoku amoniaku a urotropínu upravte pH na hodnotu cca 5,5 a pridajte indikátor xylenolovú oranžovú. Titrujte roztokom chelatónu, zaznamenajte spotrebovaný objem do zmeny sfarbenia roztoku ( $V_6$ ). Titráciu podľa potreby zopakujte.

**Identifikujte neznámy kov a určte koncentráciu roztoku chelatónu.**

## **2. Stanovenie mangánu vo vzorke horniny**

V tejto časti práce použijete roztok v odmernej banke označenej „Výluh z horniny po úprave“. Na banke je aj označenie hmotnosti pôvodnej vzorky horniny použitej na jeho prípravu –  $m_3$ .

Roztok vznikol postupom uvedeným v nasledujúcom odseku:

Rozpustilo sa  $m_3$  pôvodnej horniny (minimálne množstvo kyseliny dusičnej (1:3, voda). K roztoku vzorky sa pridali 2 g kyseliny vínnej. Roztok (príliš kyslý) sa opatrne alkalizoval prídavkom amoniaku (1:3). V mieste pridania amoniaku vznikala zrazenina, ktorá sa miešaním rozpustí. Ak vznikol trvalý zákal, rozpustil sa prídavkom kyseliny dusičnej. K zmesi sa pridal fluorid sodný (4 g), pridalo sa za špachtľu kyseliny askorbovej a zmes sa nechala pol hodiny stáť. Zrazenina sa odfiltrovala a premyla dôkladne vodou. Filtrát sa zachytával priamo do odmernej banky ( $V_7$ , 250 cm<sup>3</sup>).

Spojené filtráty máte v banke „Výluh z horniny po úprave“. Doplňte banku po značku deionizovanou vodou. Odoberte na titráciu 25,00 cm<sup>3</sup> pipetou (V<sub>8</sub>). Pridajte indikátor eriochrómová čerň T a upravte pH prídavkom 20 cm<sup>3</sup> amoniakálneho pufra (pripravte si ho z dodaných zložiek). Titrujte roztokom chelatónu do čisto modrej. Zaznamenajte spotrebovaný objem do zmeny sfarbenia roztoku (V<sub>9</sub>) a vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

**Vypočítajte hmotnostný zlomok mangánu v pôvodnom tuhom materiáli.**

**3. Vyhodnotenie** - Vyplňte odpoveďový hárok.

---

**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 2019



# PRAKTICKÁ ČASŤ – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda - kategória A - šk. rok 2018/2019  
Celoštátne kolo

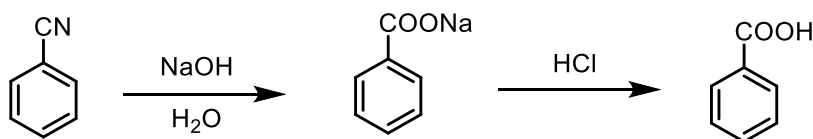
Samuel Andrejčák, Martin Putala

---

Maximálne 15 bodov  
Doba riešenia: 100 minút + 50 minút zahrievanie

## Príprava kyseliny benzoovej (benzénkarboxylovej)

Kyselina benzoová predstavuje dôležitú východiskovú látku v mnohých syntézach. Spolu s jej soľami sa používa aj ako konzervačná látka, pretože dokáže inhibovať rast kvasiniek, baktérií a plesní. Vašou úlohou je pripraviť kyselinu benzoovú v poradí už tretím rôznym spôsobom (na základe predchádzajúcich kôl) a to bázickou hydrolyzou benzonitrilu.



### Materiál a pomôcky:

100 a 50 ml banka s okrúhlym dnom, stojan, magnetické miešadielko, magnetické miešadlo, olejový kúpeľ, kovový laboratórny kruh, 2x lapák, 2x svorka, oddeľovací lievik so zátkou, filtračný lievik, spätný chladič, 2x liekovka, 100 ml kadička, 100 ml Erlenmayerova banka, 25 a 10 ml odmerný valec, odsávací banka s manžetou, fritá, 2x Pasteurova pipeta, savička, nádoba na ľadový kúpeľ, ľad, špachtľa, zdroj vákua (vodná výveva), filtračný papier, 2x TLC platnička, kapiláry na TLC, ceruzka, pravítko, 2x hadica.

## Chemikálie:

chemikálie, obal	H-veta*	P-veta*
<b>Benzonitril</b> , 1 ml v označenej liekovke	302/312	301/312/330
<b>Destilovaná voda</b> , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
<b>Hydroxid sodný</b> , 5 % vodný roztok	315, 319	302/352, 305/351/338
<b>Kyselina chlorovodíková</b> , 10 % vodný roztok	290, 315, 319, 335	260, 280, 305/351/338
<b>Benzín lekárenský</b> (zložka eluentu na TLC), ďalej uvádzaný ako <b>hexán</b>	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
<b>Etyl-acetát</b> (zložka eluentu na TLC, rozpúšťadlo pre extrakciu)	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235
<b>Acetón</b> , v označenej stričke alebo fľaši	225, 319,336	210, 233, 261, 280, 303/361/353, 370/378

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

### Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 225** Veľmi horľavá kvapalina a pary.
- H 290** Môže byť korozívna pre kovy.
- H 302/312** Zdraviu škodlivý pri požití alebo pri styku s kožou.
- H 304** Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
- H 315** Dráždi kožu.
- H 319** Spôsobuje vážne podráždenie očí.
- H 335** Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
- H 336** Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
- H 373** Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii.
- H 411** Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

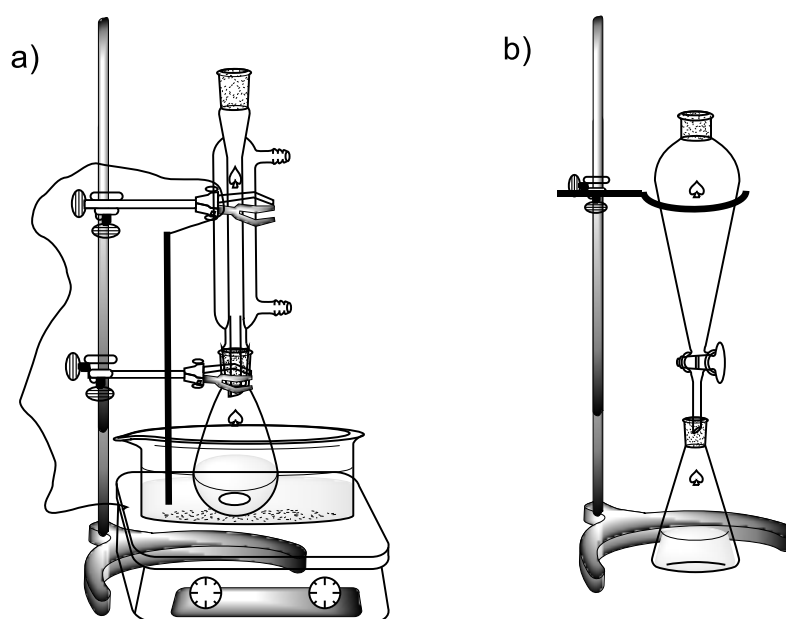
### Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávať mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
- P 233** Nádobu uchovávať tesne uzavretú.
- P 260** Nevdychujte prach/ dym/ plyn/ hmlu/ výpary/ rozprášenú tekutinu.
- P 261** Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.

- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 280** Noste ochranné rukavice/ ochranný odev.
- P 301/310** PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
- P 301/312/330** PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára. Vypláchnite ústa.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Vyzlečte všetky kontaminované časti odevu. Pokožku ihneď opláchnite vodou.
- P 305/351/338** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 403/235** Uchovávajúte na dobre vetranom mieste. Uchovávajúte v chlade.

### Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami (roztok hydroxidu sodného a roztok kyseliny chlorovodíkovej) len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.



**Obrázok 1:** Aparatúra a) pre reakciu a pre rekryštalizáciu, b) pre extrakciu.

## **Pracovný postup**

### ***Hydrolyza benzonitrilu***

Z označenej liekovky odoberte Pasteurovou pipetou 1 – 2 kvapky benzonitrilu do druhej liekovky na TLC analýzu. Zvyšok benzonitrilu preneste do 100 ml banky s okrúhlym dnom. Následne pridajte odmerným valcom 25 ml 5 % roztoku hydroxidu sodného a nakoniec vložte do banky magnetické miešadieko. Banku uchytte do menšieho lapáka na stojan, umiestnite na ňu vzdušný chladič (spätný chladič bez zapojenia vody) a jemne ho prichyťte väčším lapákom tak, aby manipulácia s celou aparátúrou bola závislá iba od spodného lapáka (obr. 1a). Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom spolu s olejovým kúpeľom a banku s chladičom do kúpeľa ponorte (obr. 1a) (dbajte na to aby sa do kúpeľa nedostala voda, v takom prípade informujte dozor), zapnite ohrev a zahrievajte až po bod varu reakčnej zmesi po dobu 50 minút. Po tomto čase vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa, odpojte chladič a zmes nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu.

### ***Izolácia produktu***

Vychladený roztok preneste cez filtračný lievik do oddeľovacieho lievika, ktorý umiestnite do kruhu na stojane (obr. 1b). Pridajte 20 ml etyl-acetátu, lievik uzavrite a pretrepávajte so súčasným otváraním kohúta na uvoľnenie tlaku (počas pretrepávania lievikom na nikoho nemierte!). Lievik umiestnite späť do kruhu, odzátkujte ho a počkajte pokiaľ sa nevytvorí jasné rozhranie medzi vodnou (spodná vrstva) a organickou fázou (horná vrstva). Následne vodnú vrstvu vypustite do 100 ml Erlenmayerovej banky a organickú vrstvu vylejte cez vrchný otvor lievika do 100 ml kadičky. Vodnú vrstvu nalejte naspäť do oddeľovacieho lievika a extrahujte ďalšími 20 ml etyl-acetátu. Spojené organické extrakty v kadičke odložte. Erlenmayerovu banku s vodnou fázou ponorte do ľadového kúpeľa v plastovej miske (ľad vám poskytne dozor) a pridávajte Pasteurovou pipetou 10 % roztok kyseliny chlorovodíkovej až pokým sledujete tvorbu bielych kryštálov kyseliny benzoovej. Produkt odsajte cez fritu na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku a raz ho premyte 10 ml studenej vody. Odložené organické extrakty po úspešnej izolácii produktu vylejte do nádoby na organický odpad.



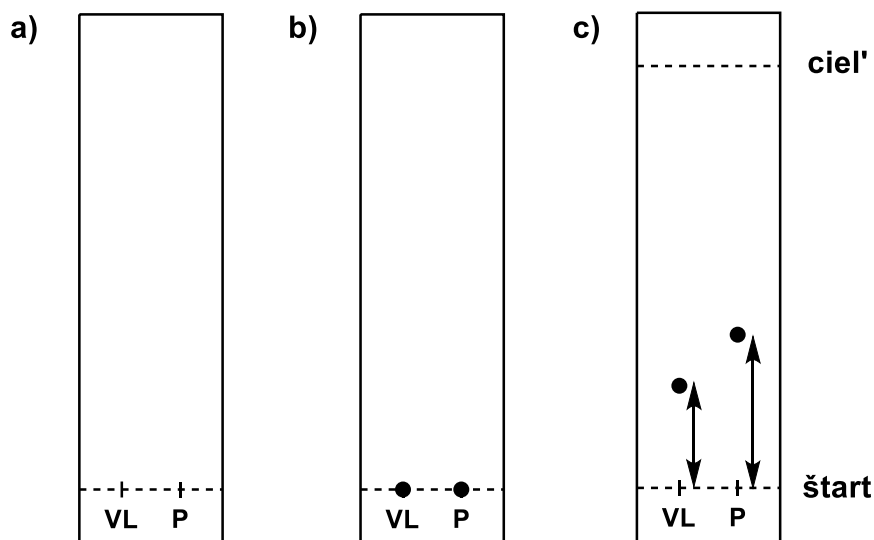
### **Rekryštalizácia produktu**

Izolovaný produkt preneste do čistej 50 ml banky s okrúhlym dnom s magnetickým miešadlom a pridajte 10 ml vody. Banku upevnite do lapáka na stojane. Pod banku dajte miešadlo s ohrevom spolu s olejovým kúpeľom a nasadte na ňu vzdušný chladič (spätný chladič bez zapojenia vody) (obr. 1a). Zmes v banke zahrievajte až po bod varu zmesi v banke. V prípade, že sa produkt celý nerozpustil, opatrne pridajte cez chladič Pasteurovou pipetou ďalšiu vodu (2 ml – dve celé Pasteurove pipety) a zmes nechajte opäť zovrieť. Proces opakujte až pokiaľ sa všetok produkt nerozpustí a pridajte ešte 1 ml vody (jednu celú Pasteurovu pipetu). Následne vypnite ohrev, banku nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu a potom ju vložte do ľadového kúpeľa v plastovej miske (ľad vám poskytne dozor). Keď už nebudete pozorovať vypadávanie bielych kryštálov, odsajte ich cez fritu s odsávacou bankou a manžetou. Po odsatí roztoku nechajte produkt 10 minút sušiť presávaním vzduchu, preneste na vopred odvážený a označený filtračný papier.

### **Tenkvrstvá chromatografia (TLC)**

Vzorku východiskovej látky a produktu (na hrote špachtle) rozpustíte samostatne v liekvočkách 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. 2a). Kapilármi 3-krát naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený **VL**) a Vášho produktu (označený **P**) (obr. 2b) a to tak, že látku nanesiete na platničku raz, necháte rozpúšťadlo odpariť (nepozorujete vlhkú škvrnu). Tento postup zopakujte ešte 2-krát na to isté miesto pre jednu látku. Ako vyvíjaciú nádobu použijete 50 ml kadičku: nalejte do nej zmes hexán:etyl-acetát (5:1) do výšky približne 0,5 cm, platničku opatrne vložte pinzetou do kadičky a zakryte Petriho miskou. 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. 2c – ilustračný príklad). Platničku nechajte samovoľne usušiť. Ceruzkou zaznačte škvrny viditeľné pod UV lampou a vypočítajte  $R_F$  hodnoty podľa nasledujúceho vzorca.

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



**Obrázok 2:** Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

**Produkt v označenom filtračnom papieri a označenú TLC platničku odovzdajte doзору!**

### **Poznámky**

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte dioptrické okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia (kontaktné šošovky nie sú povolené). Dlhé vlasy majte zopnuté do vrkoča. Pri práci používajte ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti:  $A_r(\text{C}) = 12$ ,  $A_r(\text{H}) = 1$ ,  $A_r(\text{O}) = 16$ ,  $A_r(\text{Na}) = 23$ . Hustota benzonitrilu je  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$  a 5 % roztoku hydroxidu sodného  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$ .

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

### Úloha 1 (10 b)

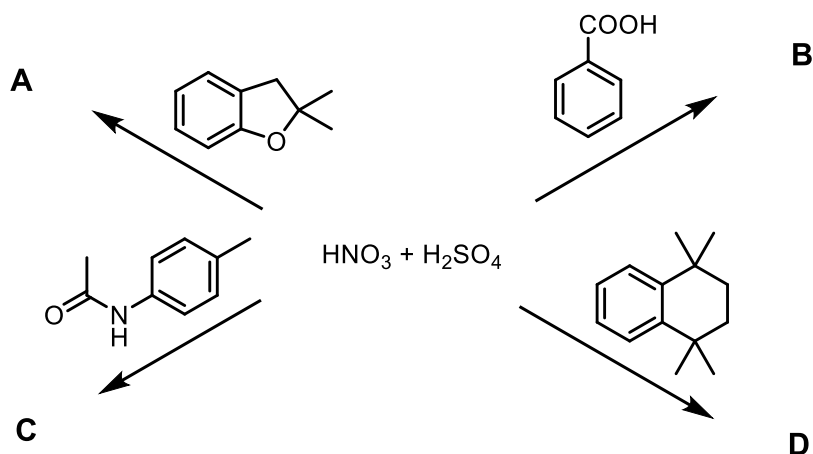
Body Vám budú pridelené podľa hmotnosti vysušeného produktu, jeho teploty topenia a na základe vyhodnotenia platničky TLC. Uveďte  $R_f$  hodnotu východiskovej látky (**VL**) a produktu (**P**).

### Úloha 2 (1,0 b)

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

### Úloha 3 (0,9 b)

Napíšte hlavné produkty nitrácie do prvého stupňa pre zlúčeniny **A-D**. Pomenujte zlúčeninu **B** substitučným názvom.



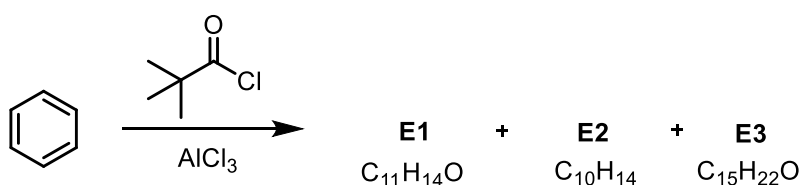
### Úloha 4 (1,5 b)

Vyriešte štruktúry produktov **E1-E3** Friedelovej-Craftsovej acylácie, pričom máte k dispozícii výpis  $^1\text{H}$  NMR spektier. Priradte signály v NMR spektre príslušným vodíkom. Vysvetlite vznik produktu **E2**.

**E1**,  $\delta_{\text{H}}$ : 7,80-7,35 (m, 5H); 1,35 (s, 9H) ppm

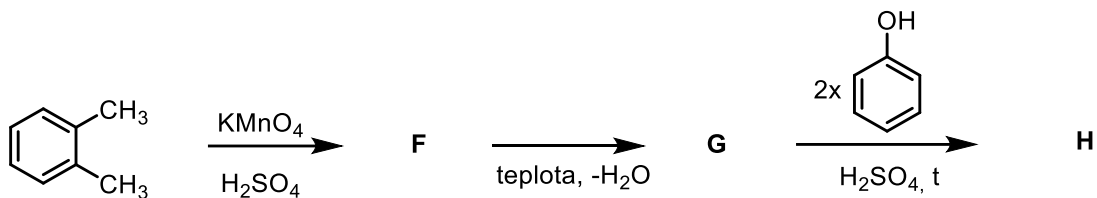
**E2**,  $\delta_{\text{H}}$ : 7,46-7,01 (m, 5H); 1,31 (s, 9H) ppm

**E3**,  $\delta_{\text{H}}$ : 7,73 (d, 2H); 7,40 (d, 2H), 1,36 (s, 9H), 1,31 (s, 9H) ppm



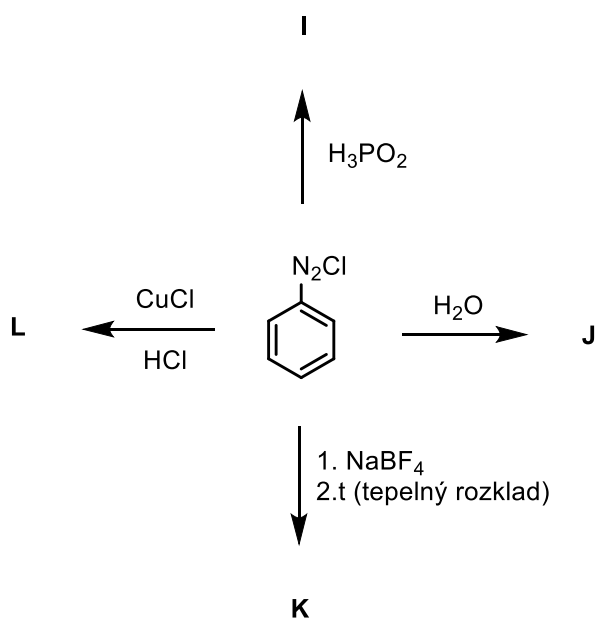
### Úloha 5 (0,6 b)

Základné deriváty benzénu sa dajú využiť na syntézu komplexných molekúl ako sú napríklad indikátory. Nasledujúca schéma predstavuje syntézu fenolftaleínu. Vyriešte štruktúry **F-H**.



### Úloha 6 (1,0 b)

Ďalším výhodným spôsobom zavádzania funkčných skupín na benzénové jadro je využitie aréndiazóniových solí ( $\text{Ar-N}_2^+\text{X}^-$ ). Navrhnete syntézu benzéndiazóniumchloridu z benzénu (možné v troch krokoch). Vyriešte štruktúru produktov **I-L**.



Charakteristickou reakciou pre diazóniové soli je aj kopulácia, kedy diazóniová soľ reaguje s ďalším aktivovaným aromatickým systémom. Navrhnete štruktúru produktu **M**.

