

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

56. ročník, školský rok 2019/20

Kategória A

Domáce a školské kolo

PRAKTICKÉ ÚLOHY



PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Domáce a školské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 25 bodov Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

Cieľom domáceho a školského kola je získanie a preukázanie hlbokých vedomostí o všeobecných chemických princípoch odmernej analýzy. Prípravná činnosť sa má venovať spôsobom vykonania a vyhodnotenia analytického experimentu, riešiteľ úloh chemickej olympiády má vedieť riešiť zadania obsahujúce aj zložitejšiu stechiometriu a aj priame a nepriame spôsoby stanovenia.

K vedomostiam potrebným pri riešení úloh analytickej praxe patria všeobecne chemické, ale aj matematické a fyzikálnochemické poznatky. Tieto sa získajú domácou prípravou štúdiom vhodnej literatúry. Ako pomôcka, čo všetko si treba pri príprave všímať, slúži 3. úloha, v ktorej je vybraté množstvo otázok týkajúcich sa analytických činností v laboratóriu a niektorých analytických metód. Vzhľadom na zameranie praktických úloh sú aj tieto úlohy zamerané najmä na využitie redoxných reakcií.

Cieľom praktickej činnosti v domácom/školskom kole CHO je nacvičenie laboratórnych operácií typických pre odmernú analýzu. Na to využite praktickú prácu. Prípravná činnosť sa má venovať aj spôsobom vyhodnotenia analytického experimentu. O laboratórnej práci a jej primárnych výsledkoch treba viesť dôkladný záznam. Tam patria

- prípravné výpočty,
- chemické princípy (rovnice) merania a súvisiacich javov,
- postup pri práci a záznam pozorovania,
- prehľadne usporiadané namerané hodnoty,
- spracovanie nameraných hodnôt – výpočty,
- závery.

Odporúčaná literatúra:

M. Čakrt a spol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, Alfa, 1989.

A. Purdešová a kol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 2016.

P. Tarapčík a kol.: *Zbierka príkladov z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 1995.

J. Labuda a kol.: *Analytická chémia*, Bratislava, STU, 2014.

Skriptá *Analytická chémia I a II*, Bratislava, STU, 1996, upravené do elektronickej podoby sú k dispozícii na webovej stránke Ústavu analytickej chémie FCHPT STU <http://www.chtf.stuba.sk/kalch/eAC.php>.

Úloha 1a Syntéza komplexnej zlúčeniny šťaveľan – Fe³⁺ (1,5 b)

Oxalátový komplex Fe(III) je zaujímavý pre svoju fotocitlivosť. Používa sa v chemickej aktinometrii, ktorou sa určuje počet fotónov, ktoré prešli danou sústavou. Pri ožiarení svetlom sa zelené kryštály postupne rozkladajú a menia na žltlooranžový produkt.

Chemikálie:

Mohrova soľ (hexahydrát síranu amónno-železnatého), kyselina sírová (zriedená 1:3), kyselina šťaveľová (v kvalite p.a.), šťaveľan draselný, peroxid vodíka, deionizovaná/destilovaná voda, etanol.

Pomôcky:

kadičky, odmerné valce, kvapkadlá, zahrievanie (elektrická platňa alebo kahan a keramická sieťka, analytický filtračný lievnik a filtračný papier alebo odsávačka s filtračnou fritou, predvažovačky s presnosťou na miligramy alebo analytické váhy.

Postup - Syntéza:

Zmiešajte v kadičke asi 1 g Mohrovej soli (M_r 392,14) + 3 cm³ vody + 4 kvapky 1:3 zriedenej kyseliny sírovej, za premiešavania pridajte 5 cm³ 1 mol.dm⁻³ kyseliny šťaveľovej a zahrejte do varu. Zmes nechajte pomaly ochladnúť – tuhá látka klesne na dno. Dekantujte kvapalinu a tuhú látku premyte 3 cm³ horúcej vody (80 °C), zopakujte premytie.

Zrazenina je komplex – Fe(II)-šťaveľan

Opište vlastnosti produktu.

Pridajte k zrazenine $2 \text{ cm}^3 2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, zmes zahrejte na vodnom kúpeli na $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a opatrne pridajte $2 \text{ cm}^3 6 \text{ \% H}_2\text{O}_2$. Potom pridajte do banky $1,5 \text{ cm}^3 1 \text{ mol.dm}^{-3}$ kyseliny šťaveľovej a zahrejte do varu. Varte 1 minútu.

Nechajte zmes ochladnúť na laboratórnu teplotu.

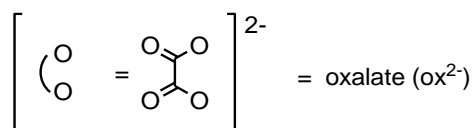
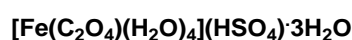
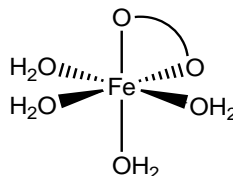
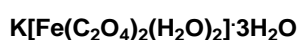
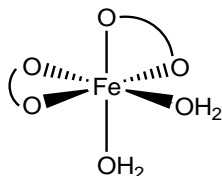
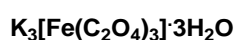
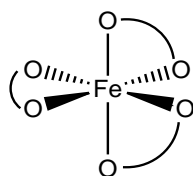
Odfiltrujte zrazeninu a filtrát ochladte v kúpeli ľad-voda, pridajte 8 cm^3 etanolu a miešajte. Tuhý produkt odfiltrujte, vysušte na vzduchu alebo medzi filtračnými papiermi.

Opíšte vlastnosti produktu.

Určite získanú hmotnosť (m_1).

Úloha 1b Analýza komplexnej zlúčeniny šťaveľan – Fe^{3+} (3,75 b)

Predchádzajúcim postupom môžu vzniknúť tri komplexy:



Na základe stanovenia manganometrickou titráciou určte, ktorá zo štruktúr je výsledkom syntézy.

Chemikálie:

kyselina šťaveľová (v kvalite p.a.), manganistan draselný, kyselina sírová (zriedená 1:3), deionizovaná/destilovaná voda.

Pomôcky:

kadičky, odmerné valce, kvapkadlá, zahrievanie (elektrická platňa alebo kahan a keramická sieťka, predvažovačky s presnosťou na miligramy alebo analytické váhy, titračné banky (Erlenmeyerove banky), byreta, byretový lievik, nedielikované pipety, odmerné banky.

Poznámky:

- a) pri manganometrických pokusoch používajte deionizovanú/destilovanú vodu, ktorá sa krátko povarila a uzavretá ochladila.
- b) roztok manganistanu draselného sa odporúča pripraviť aspoň 24 hodín pred jeho použitím.

Postup

1. Príprava štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej

Pripravte 250,00 cm³ asi 0,025 mol.dm⁻³ roztoku kyseliny šťaveľovej.

Vypočítajte potrebnú hmotnosť dihydrátu kyseliny šťaveľovej (**základná látka**) na prípravu tohto roztoku. Odvážte presne vypočítané množstvo a rozpustite ho v deionizovanej prevarenej a ochladenej vode. V odmernej banke doplňte roztok po značku deionizovanou vodou. Vypočítajte presnú koncentráciu vami pripraveného odmerného roztoku.

2. Príprava odmerného roztoku KMnO₄

Pripravte 250 cm³ asi 0,015 mol.dm⁻³ roztoku KMnO₄.

Vypočítajte potrebnú hmotnosť manganistanu draselného na prípravu tohto roztoku. Odvážte približne vypočítané množstvo a rozpustite ho v prevarenej a ochladenej deionizovanej vode.

3. Štandardizácia odmerného roztoku KMnO₄

Do titračnej banky pipetujte 25 cm³ štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej, pridajte 2 cm³ H₂SO₄ (zriedená 1:3) a zahrejte pod bod varu (teplota nesmie prekročiť 90 °C). Titrujte za horúca manganistanom draselným do prvého postrehnuteľného ružového sfarbenia, ktoré je trvalé (aspoň 30 s). Farebná zmena nastane jednou kvapkou KMnO₄. Pri titrácii sa pridáva prvý mililiter po kvapkách, aby sa stihol roztok odfarbovať. Roztok musí byť počas titrácie horúci. Titráciu zopakujte minimálne trikrát, určte reprezentatívnu hodnotu spotreby odmerného roztoku pri titrácii a vypočítajte skutočnú koncentráciu vami pripraveného roztoku manganistanu draselného.

Poznámka: Pred experimentom vypočítajte predpokladanú spotrebu odmerného roztoku.

4. Stanovenie šťaveľanu v komplexe

Syntetizovaný komplex z Úlohy 1a rozpustíte (250 mg do 250 ml) vo vode (odmerná banka), na titráciu odoberte 20 cm³ roztoku, okyslíte ho 7 cm³ roztoku (1:3) kyseliny sírovej a zmes zahrejte pod bod varu (teplota nesmie prekročiť 90 °C). Titrujte za horúca manganistanom draselným do prvého postrehnuteľného ružového sfarbenia, ktoré je trvalé (aspoň 30 s). Farebná zmena nastane jednou kvapkou KMnO₄. Roztok musí byť počas titrácie horúci. Titráciu zopakujte minimálne trikrát, určte reprezentatívnu hodnotu spotreby odmerného roztoku pri titrácii.

Vypočítajte hmotnosť šťaveľanu v komplexe.

Vyhodnotenie:

Napíšte chemickú reakciu pri prvom kroku syntézy.

Vypočítajte % šťaveľanu v syntetizovanom konečnom produkte.

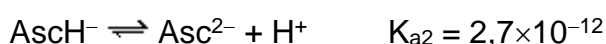
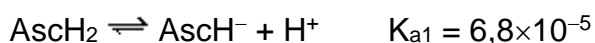
Ktoré z troch ponúknutých zložení produktu zodpovedá výsledkom analýzy?

Aká je teoretická hmotnosť produktu (*m₂*)?

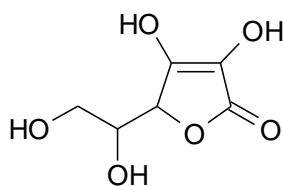
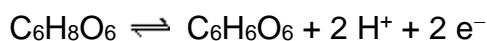
Vypočítajte výťažok získaného produktu.

Úloha 2 TITRÁCIA KYSELINY ASKORBOVEJ JODIČNANOM DRASELNÝM (12,25 b)

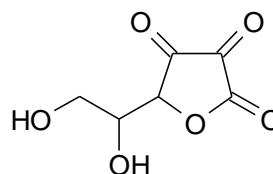
Kyselina askorbová (vitamín C, C₆H₈O₆, ďalej označená ako AscH₂) je slabá kyselina, ktorá disociuje v dvoch krokoch takto:



Kyselina askorbová sa ľahko oxiduje na **kyselinu dehydroaskorbovú**, čo vyjadruje nasledujúca polreakcia:

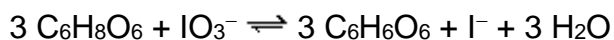


Kyselina askorbová (C₆H₈O₆)

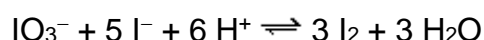


Kyselina dehydroaskorbová (C₆H₆O₆)

Typickým titračným činidlom používaným pri redoxnej titracii kyseliny askorbovej je jodičnan draselný, KIO_3 . Ak sa titrácia robí v prostredí $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl , reakcia prebieha nasledovne:



Koniec titrácie sa prejaví tak, že nadbytočný jodičnan reaguje okamžite s jodidovými aniónmi, prítomnými v roztoku, pričom sa uvoľní jód, ktorý sfarbí pridaný škrobový roztok na modro:



Chemikálie:

jodičnan draselný,
kyselina chlorovodíková, zriedená 1:5,
indikátorový roztok škrobu,
kyselina askorbová.

Pomôcky:

byreta so stojanom a byretovým lievikom,
odmerná banka, odmerný valec,
titračné (Erlenmeyerove) banky,
kvapkadlo, striekačka (polyetylénová fľaša stláčacia) s deionizovanou vodou,
pipeta, balónik na plnenie pipety.

Postup

1. Príprava odmerného roztoku KIO_3

Pripravte 250 cm^3 asi $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku KIO_3 .

Vypočítajte potrebnú hmotnosť jodičnanu draselného na prípravu tohto roztoku. Odvážte na analytických váhach približne vypočítané množstvo a rozpustite ho v deionizovanej vode. Preneste ho kvantitatívne do odmernej banky, doplňte po značku a premiešajte. Vypočítajte presnú látkovú koncentráciu pripraveného roztoku.

2. Titrácia neznámej vzorky

Neznámu vzorku roztoku v čistej 200 ml odmernej banke doplňte po značku deionizovanou vodou a roztok dobre premiešajte. Odpipetujte 25,00 ml tohto roztoku do titračnej banky. Pomocou odmerného valca pridajte 25 ml zriedeného roztoku HCl a roztok dobre premiešajte krúživým pohybom. Pridajte asi 40 kvapiek škrobového roztoku a titrujte roztokom jodičnanu draselného do trvalého modrého sfarbenia. Zaznamenajte konečný objem titrantu. Titráciu zopakujte minimálne trikrát. Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu kyseliny askorbovej v mg C₆H₈O₆ na cm³ roztoku.

Úloha 3 Všeobecné chemické a súvisiace otázky/problémy s uplatnením v praxi analytickej chémie. (7,5 b)

V rámci domáceho štúdia vyriešte nasledujúce podúlohy s využitím vhodnej literatúry a iných zdrojov informácií.

A) Rovnice redoxných reakcií doplňte pravé strany, vyčíslite rovnice a uveďte analytický význam/využitie daného deja

Doplňte a vyčíslite $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}^- \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{BrO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{CrO}_4^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite kyselina askorbová (C₆H₈O₆) + Ce⁴⁺ + ... \longrightarrow

Doplňte a vyčíslite $\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}^+$ (Ag-katal.) \longrightarrow

Doplňte a vyčíslite $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \longrightarrow$

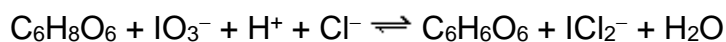
Doplňte a vyčíslite $\text{I}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{I}_3^- + \text{OH}^- \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{HIO} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{OH}^- \longrightarrow$

Doplňte a vyčíslite $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

Vyčíslite rovnicu z úlohy 2, ktorá platí pre titráciu v prostredí 5 mol.dm⁻³ HCl



B) Všeobecne – odmerná analýza:

Uvedte, aký je rozdiel medzi pojmami „koncový bod titrácie“ a ekvivalentný bod titrácie“.

Vysvetlite, kedy je potrebné použiť spätnú titráciu.

Opíšte podrobne postup merania objemu pomocou nedelenej pipety.

Opíšte podrobne postup merania objemu pomocou odmernej banky.

Pri príprave odmerného roztoku sa presne navážené množstvo základnej látky rozpúšťalo za tepla. Experimentátor neochladil tento roztok pred jeho prenesením do odmernej banky. Zdôvodnite, ako sa to prejaví na koncentrácii pripraveného roztoku.

Pri napíňaní byrety zostala pod kohútom vzduchová bublina, ktorá sa pri titrácii vytlačila von. Uvedte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Pri napíňaní byrety zostala pod kohútom vzduchová bublina, ktorá pri titráciách zostala pod kohútom. Uvedte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Pri napíňaní byrety zostala nad stupnicou na stene byrety kvapka odmerného roztoku, ktorá pri titrácii stiekla nadol. Uvedte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Pri priamom titračnom stanovení experimentátor prepláchol byretu pred meraním destilovanou vodou a nepremyl ju odmerným roztokom. Vysvetlite, sa to prejaví na výsledkoch experimentu.

Pri priamom titračnom stanovení experimentátor pri príprave odmerného roztoku nepremiešal dostatočne odmerný roztok v odmernej banke. Uvedte, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu.

Pri priamom titračnom stanovení experimentátor použil nevysušenú titračnú banku. Vysvetlite, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu.

Definujte, čo je v analytickej chémii základná látka.

Pri práci s nižšími koncentráciami treba robiť tzv. slepý pokus. Vysvetlite, aké sú na to dôvody.

Pri opakovaných experimentoch z viacerých výsledkov získavate jeden reprezentatívny. Opíšte, ako ho určíte.

C) Redoxné reakcie v odmernej analýze:

Pri štandardizácii roztoku manganistanu pomocou kyseliny šťaveľovej nebola pridaná do titračnej banky kyselina sírová. Vysvetlite, aký to má vplyv na výsledok merania.

Napište polreakciu priebehu redukcie manganistanu v kyslom prostredí a v neutrálnom prostredí.

Napište, v akej chemickej forme je kyselina šťaveľová ako základná látka.

Vysvetlite, prečo sa titrácia pri štandardizácii manganistanového odmerného roztoku pomocou kyseliny šťaveľovej robí za horúca.

Zdôvodnite, prečo sa roztok kyseliny šťaveľovej nesmie variť.

Vysvetlite, ako sa zabráni oxidácii chloridov manganistanom pri manganometrickom stanovení železa v prostredí HCl?

Definujte funkčnú oblasť redoxného vizuálneho dvojfarebného indikátora.

Vyhľadajte v tabuľkách štandardné redoxné potenciály pre redukciu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ a I_2/I^- . Rozhodnite, čo je v tejto dvojici silnejším oxidovadlom? Vysvetlite prečo je možné jodometrické stanovenie medi vo forme Cu^{2+} .

Chemikálie použité v úlohe 1 a 2 s označením klasifikácie rizikových vlastností

Mohrova soľ (hexahydrát síranu amónno-železnateho)

H315 Dráždi kožu.

H319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.

H335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

kyselina sírová (zriedená 1:3)

H290 Môže byť korozívna pre kovy.

H314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.

kyselina šťaveľová (1 mol.dm⁻³)

H302+H312 Zdraviu škodlivý pri požití alebo pri styku s kožou.

H318 Spôsobuje vážne poškodenie očí.

šťaveľan draselný (2 mol.dm⁻³)

H302+H312 Zdraviu škodlivý pri požití alebo pri styku s kožou.

peroxid vodíka (6 %)

H302 Škodlivý po požití.

H318 Spôsobuje vážne poškodenie očí.

H412 Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

etanol

H225 Veľmi horľavá kvapalina a pary.

H319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.

manganistan draselný

H272 Môže prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.

H302 Škodlivý po požití.

H410 Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

jodičnan draselný

H272 Môže prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.

H315 Dráždi kožu.

H319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.

H335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

kyselina chlorovodíková, zriedená 1:5

H290 Môže byť korozívna pre kovy.

H314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.

H335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

kyselina askorbová nie je klasifikovaná ako nebezpečná látka

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Domáce a školské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 120 minút (160 s prečistením benzaldehydu) + 90 minút reakcia

Úvod

Úlohy z organickej syntézy v praktickej časti tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na kondenzačné reakcie aldolového typu.

Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti z izolácie, čistenia (ako sú extrakcia, filtrácia za normálneho a zníženého tlaku, kryštalizácia), identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín (ako sú tenkovrstvová chromatografia, NMR a IČ spektroskopia).

Tak isto ako v minulom ročníku, aj v tomto ročníku CHO už bude organická syntéza hodnotenou súčasťou krajského kola CHO.

Odporúčaná literatúra:

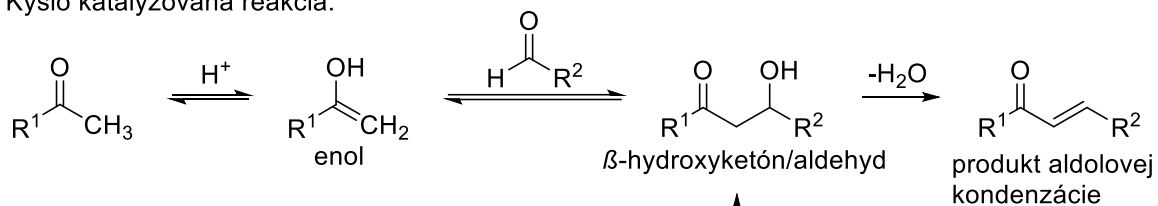
Ľubovoľná príručka praktickej organickej syntézy, napr.:

- a) P. Elečko, M. Mečiarová, M. Putala, M. Sališová, J. Šraga: Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Univerzita Komenského, Bratislava, 1998.
- b) P. Magdolen, M. Mečiarová, V. Poláčková, E. Veverková: Praktikum z organickej chémie, Univerzita Komenského, Bratislava, 2016.

Príprava chalkónu ((*E*)-1,3-difenyprop-2-enónu)

Aldolová kondenzácia je kondenzačná reakcia (vzniká komplexnejšia organická zlúčenina a uvoľňuje sa voda), pri ktorej enol alebo enolátový anión reaguje s karbonylovou zlúčeninou za vzniku β -hydroxyaldehydu alebo β -hydroxyketónu (tento krok predstavuje aldolovú reakciu) a následne dochádza k dehydratácii, čím vzniká konjugovaný enál alebo enón (aldolová kondenzácia) (schéma 1).

Kyslo katalyzovaná reakcia:



Bázicky katalyzovaná reakcia:

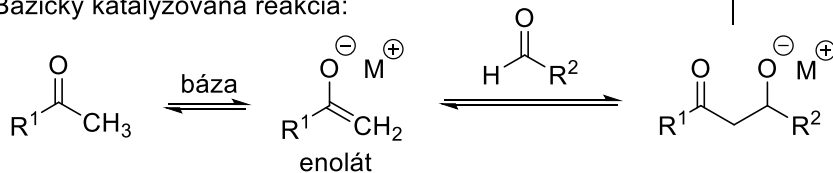


Schéma 1: Aldolová kondenzácia za bázických alebo kyslých podmienok.

V tomto kole chemickej olympiády bude Vašou úlohou pripraviť chalkón aldolovou kondenzáciou pomocou benzaldehydu a acetofenónu bázickou katalýzou (schéma 2).

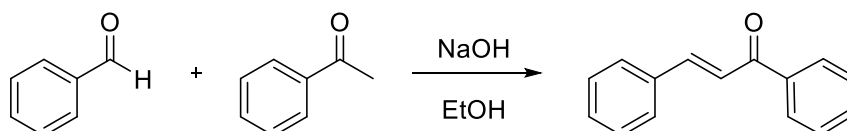


Schéma 2: Reakcia benzaldehydu a acetofenónu v bázických podmienkach za vzniku chalkónu.

Materiál a pomôcky:

Miešadlo s ohrevom alebo elektrický varič, predvažovačky, lyžička, 2 x 5 ml striekačka (alebo delená pipeta a pipetovací balónik), 2 x 100 ml Erlenmeyerova banka, 2 x 50 ml banka s okrúhlym dnom a zábrusom, 1 x 5 ml odmerný valec, 1 x 50 ml odmerný valec, stojan, lapáky, svorky, spätný chladič, vodný kúpeľ, Pasteurova pipeta, 3 x 50 ml kadička, odsávací banka s manžetou, frita (alebo Büchnerov lievnik, filtračný papier, nožnice), zdroj vákua (membránová alebo vodná výveva), ľadový kúpeľ (miska alebo kadička s ľadovou drťou a NaCl), magnetické miešadielko alebo varné kamienky, špachtľa, filtračný papier, ochranné okuliare, ochranné rukavice, strička s destilovanou vodou, teplomer.

Poznámka: Laboratórne sklo je možné použiť aj v iných veľkostiach podľa dostupnosti miestneho vybavenia.

Chemikálie:

chemikálie, obal	H-veta*	P-veta*
Acetofenón, v označenej liekovke	302, 319	264, 270, 280, 301/312/330, 337/313, 501
Benzaldehyd, v označenej liekovke	302/312, 315	264, 270, 280, 301/312/330, 302/352/312, 501
Destilovaná voda, v označenej stričke alebo fľaši	-	-
Hydroxid sodný, 5 % vodný roztok	315, 319	302/352, 305/351/338
Etanol 95%, v označenej fľaši	225, 319	210, 233, 280, 303/361/353, 337/313, 370/378
Uhličitan draselný, v označenej nádobe	315, 319, 335	305/351/338

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

Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 225** Veľmi horľavá kvapalina a pary.
- H 302** Škodlivý po požití.
- H 302/312** Zdraviu škodlivý pri požití alebo pri styku s kožou.
- H 315** Dráždi kožu.
- H 319** Spôsobuje vážne podráždenie očí.
- H 335** Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

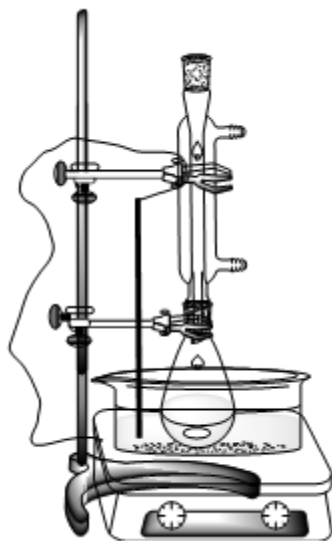
Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávejte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
- P 233** Nádobu uchovávejte tesne uzavretú.
- P 264** Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
- P 270** Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
- P 280** Noste ochranné rukavice/ ochranný odev/ ochranné okuliare/ ochranu tváre.
- P 301/312/330** PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára. Vypláchnite ústa.
- P 302/352** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody a mydla.
- P 302/352/312** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody. Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.

- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- 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 337/313** Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť
- P 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 501** Zneškodnite obsah/ nádobu v zariadení schválenom pre likvidáciu odpadov.

Poznámka k bezpečnosti práce:

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



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu (bez kúpeľa) a pre rekryštalizáciu (s kúpeľom)

Postup na prečistenie benzaldehydu (ak je to potrebné):

V 100 ml Erlenmeyerovej banke sa rozpustí 8,0 g uhličitanu draselného v 20 ml vody a pridá sa približne 5 ml benzaldehydu. Obsah banky sa poriadne zamieša a naleje do 50 ml odmerného valca, pričom sa počas 30 minút vytvorí 2 vrstvy. Z vrchnej benzaldehydovej vrstvy sa odoberie pipetou alebo striekačkou 1,3 ml benzaldehydu a

pridá sa do 100 ml čistej Erlenmeyerovej banky. Týmto postupom sa od benzaldehydu oddelí jeho oxidačný produkt, kyselina benzoová. Nepoužitý benzaldehyd opatrne prelejte do nádoby, ktorú následne uzavrite a uchovajte pre ďalšie použitie.

Aldolová kondenzácia:

Do lapáku na stojan uchyťte 50 ml banku s okrúhlym dnom a nalejte 5 ml 5 % roztoku NaOH. Do banky pridajte 4 ml 95 % etanolu a magnetické miešadielko alebo varné kamienky, aby ste zabránili utajenému varu. Zmes premiešajte. Následne pridajte 1,50 ml acetofenónu a 1,30 ml prečisteného (podľa potreby) benzaldehydu a na banku nasadte spätný chladič so zapojením vody vzostupne (obr. 1) (v prípade nedostupnosti rozvodu vody použite vzdušný chladič). Pod banku dajte magnetické miešadlo a reakčnú zmes miešajte 90 minút pri laboratórnej teplote (obr. 1). Po uplynutí tejto doby preneste banku do ľadového kúpeľa (nádoba s ľadom a vodou, poprípade aj NaCl) na 30 minút. Na odsávaciu banku s manžetou nasadte fritu alebo Büchnerov lievik s vhodne vystrihnutým filtračným papierom zvlhčeným vodou. Zapojte zdroj vákuu, odfiltrujte vzniknutý produkt a premyte ho 10 ml vody a následne 10 ml vychladeného etanolu.

Rekryštalizácia produktu

Izolovaný produkt preneste do čistej 50 ml banky s okrúhlym dnom s magnetickým miešadielkom a pridajte 2 ml etanolu. Banku upevnite do lapáku na stojane, pod ňu umiestnite miešadlo s ohrevom a vodným kúpeľom. Nasadte na banku spätný chladič so zapojením vody vzostupne (v prípade nedostupnosti rozvodu vody použite vzdušný chladič, čo predstavuje spätný chladič bez zapojenia vody) (obr. 1). Zmes v banke zahrievajte až do varu. V prípade, že sa produkt celý nerozpustil, opatrne pridajte cez chladič Pasteurovou pipetou ďalšie množstvo etanolu (0,5 ml – približne polovica objemu natiahnutého savičkou do Pasteurovej pipety) a zmes nechajte opäť zovrieť. Proces opakujte, pokým sa všetok produkt nerozpustí. *Upozornenie: pri pridávaní etanolu buďte opatrní, keďže kryštalizácia produktu je veľmi citlivá aj na menší nadbytok rozpúšťadla a môže značne predĺžiť čas potrebný na tvorbu kryštálov (v prípade veľkého zriedenia sa nemusia kryštály vytvoriť vôbec).* Následne vypnite ohrev, banku nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu a potom ju vložte do chladiaceho kúpeľa na 30 minút (nádoba s ľadom, vodou a NaCl). Kryštály izolujte buď filtráciou cez fritu alebo Büchnerov lievik s predváženým filtračným papierom. Po

odsatí roztoku, nechajte produkt ešte 10 minút dosušiť presávaním vzduchu. Ak ste použili fritu, produkt opatrne preneste na vopred odvážený filtračný papier. V prípade, že ste použili Büchnerov lievik, opatrne vyberte filtračný papier aj s produktom. Produkt odvážte v prítomnosti dozoru.

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. Pri práci používajte ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, Hustota benzaldehydu je $1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a acetofenónu $1,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (10 b)

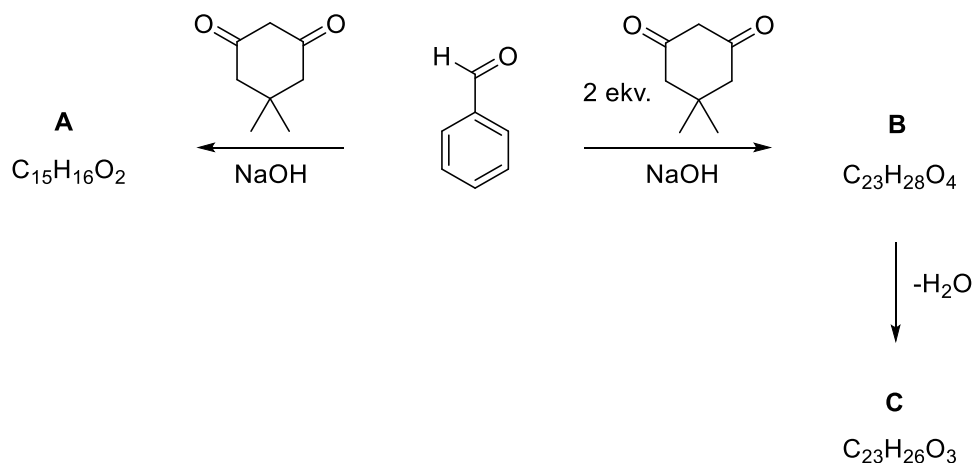
Uveďte hmotnosť získaného suchého produktu v gramoch.

Úloha 2 (0,5 b)

Vypočítajte teoretický výťažok produktu v gramoch a Váš výťažok v percentách.

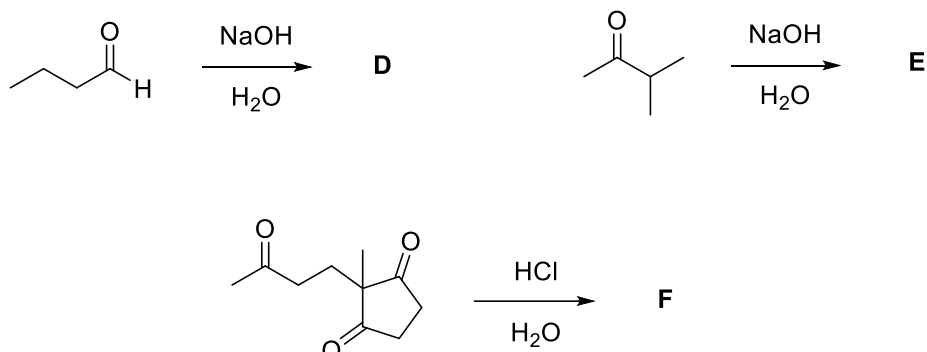
Úloha 3 (1,2 b)

Benzaldehyd reaguje s dimedónom (5,5-dimetylcyklohexán-1,3-dión) za vzniku rôznych produktov v závislosti od pridaného množstva dimedónu do reakcie. Podľa nasledovnej schémy nakreslite štruktúrne vzorce **A** – **C**. Zlúčenina **C** obsahuje 4 cykly.



Úloha 4 (1,2 b)

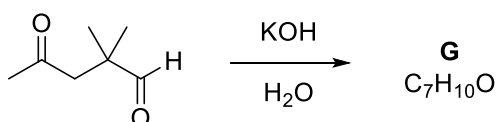
Nakreslite štruktúrne vzorce produktov aldolovej kondenzácie **D – F**.



Úloha 5 (0,7 b)

Vyriešte štruktúru produktu **G**, pričom viete, že v infračervenom spektre obsahuje signál pri 1710 cm^{-1} a k dispozícii máte taktiež výpis ^1H NMR spektra. Priradte signály v NMR spektre príslušným vodíkom a napíšte akej funkčnej skupine zodpovedá signál v infračervenom spektre

δ_{H} : 7,3 (d, 1H, $J = 5,5\text{ Hz}$); 6,8 (d, 1H, $J = 5,5\text{ Hz}$); 2,1 (s, 2H); 1,2 (s, 6H) ppm.



Úloha 6 (1,4 b)

Napíšte reakčný mechanizmus vami uskutočnenej syntézy chalkónu ((*E*)-1,3-difenyprop-2-enónu).

Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., doc. RNDr. Martin Putala, PhD., Samuel Andrejčák

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