

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/2020
Krajské kolo

Pavol Tarapčík, Jozef Sochr, Martin Němeček

Maximálne: 25 bodov
Doba riešenia: 125 minút

Stanovenie acetónu jodometricky

Princíp – V zásaditom prostredí reaguje acetón kvantitatívne s prebytkom jódu (s jódnanom) na jodoform. Nezreagovaný jód sa titruje tiosíranom.

Potrebné chemikálie:

látka	forma	množstvo	H-vety	P-vety
roztok I ₂ , približne 0,05 mol dm ⁻³	roztok	250 cm ³	312, 332, 400	273, 280
roztok Na ₂ S ₂ O ₃ , 0,05 mol m ⁻³	roztok	250 cm ³	315, 319, 335	261 305+351+338
roztok KIO ₃ , asi 0,018 mol dm ⁻³ presne známa koncentrácia	roztok	100 cm ³	272, 315, 319, 335	220, 261 305+351+338
NaOH, 4 mol dm ⁻³ roztok	roztok	100 cm ³	314	280, 301+330+331 305+351+338 303+361+353
HCl, (1:2) t.j. 4 mol dm ⁻³ roztok	roztok	100 cm ³	290, 315, 319, 335	261, 305+351+338
škrobový indikátor	roztok	50 cm ³	-	-
KI, M _r (KI) = 166,0	tuhý	5 g	372	314
NaHCO ₃ , M _r (NaHCO ₃) = 84,01	tuhý	5 g	319	305+351+338
acetón (vodný roztok v uzavretej skúmavke), M _r (CH ₃ COCH ₃) = 58,08	roztok		225, 319, 336	210, 261, 305+351+338
deionizovaná/destilovaná voda				

Pomôcky:

byreta 25 cm³, pipeta nedelená 5, 10, 20, 25 cm³, odmerný valec 5, 50 cm³, odmerná banka 2x 250 cm³, 2x 10 cm³, kadička 250 cm³, 2x 50 až 100 cm³ Erlenmayerova banka so zátkou 3x 250 cm³, byretový lievik, hodinové sklo 2x, sklenená tyčinka, kvapkadlá, lapák, stojan, špachtľa, balónik, pH papierik, filtračný papier, strička s deionizovanou vodou.

Postup

Dôkladne si prečítajte zadanie úlohy – postup práce a odpoved'ový hárok.

1. Štandardizácia roztoku tiosíranu

Do Erlenmayerovej banky so zábrusom odmerajte 50 cm^3 destilovanej vody, 0,5 až 1 g KI (odhadom $1/5$ až $1/10$ dodaného množstva – tuhú látku na časti rozdeľte približne na hodinovom sklíčku špachtľou), 8 ml roztoku kyseliny chlorovodíkovej 4 mol dm^{-3} a 1 g NaHCO_3 (odhadom $1/5$ dodaného množstva). Po skončení šumenia pridajte **vhodné** (V_1) množstvo roztoku jodičnanu draselného. Roztok takto pripraveného jódu titrujte odmerným roztokom tiosíranu za odfarbovania na bledožlté sfarbenie. Pridajte 3 cm^3 škrobového indikátora a dotitrujte do vymiznutia modrého sfarbenia. Meranie podľa potreby zopakujte viackrát (V_2).

(**Vhodné** množstvo určte na základe predpokladaných spotrieb. V odpoved'ovom hárku uveďte zdôvodnenie svojej voľby tohto množstva. Ak neviete určiť V_1 , požiadajte dozor o túto hodnotu. Nezáiskate však body za túto časť úlohy.)

Vypočítajte presnú koncentráciu pripraveného odmerného roztoku tiosíranu.

2. Štandardizácia roztoku jódu tiosíranom

Do Erlenmayerovej banky napipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ (V_3) roztoku jódu, pridajte asi 25 cm^3 destilovanej vody, titrujte roztokom tiosíranu do bledožltého sfarbenia titračného roztoku. Pridajte 3 cm^3 roztoku škrobu a dotitrujte do zmiznutia modrého sfarbenia. Meranie podľa potreby zopakujte viackrát (V_4).

Vypočítajte presnú koncentráciu roztoku jódu.

3. Stanovenie acetónu vo vzorke

Vzorku – roztok obsahujúci acetón – kvantitatívne preneste do 100 cm^3 odmernej banky $V_0(\text{acetón})$ a doplňte po značku deionizovanou vodou. K $10,00 \text{ cm}^3$ $V(\text{acetón})$ tohto roztoku pridajte v jódovej banke 5 cm^3 roztoku NaOH 4 mol dm^{-3} , dôkladne zmes premiešajte a pridajte $25,00 \text{ cm}^3$ $V(I_2)$ roztoku jódu s koncentráciou blízkou $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Banku uzavrite. Reakčnú zmes dobre premiešajte a nechajte reagovať asi 5 minút za občasného premiešania a potom nechajte stáť ďalších 10 minút. (v sústave sa môžu objaviť žlté kryštáliky).

Po otvorení banky spláchnite jód zo zátky, zábrusu a stien do banky destilovanou vodou. Potom okyslite roztok kyselinou chlorovodíkovou (4 mol dm^{-3}), skontrolujte aciditu indikátorovým papierikom a titrujte prebytok jódu roztokom $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ tiosíranu do slabozltého sfarbenia titračného roztoku. Pridajte 3 cm^3 roztoku škrobu a dotitrujte do zmiznutia modrého sfarbenia. Meranie podľa potreby zopakujte viackrát (V_5). Vypočítajte hmotnosť acetónu v analyzovanej vzorke.

4. Vyplňte odpoved'ový hárok

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Krajské kolo

Samuel Andrejčák

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: 140 minút + 30 minút zahrievanie

Reakcia benzaldehydu s dimedónom

V tomto kole chemickej olympiády bude Vašou úlohou uskutočniť aldolovú kondenzáciu medzi benzaldehydom a dimedónom, nasledovanú konjugovanou adíciou ďalšieho ekvivalentu dimedónu za vzniku príslušného produktu (Schéma 1.). Produktom reakcie je biela kryštalická látka, ktorú je po izolácii ešte potrebné prečistiť rekryštalizáciou.

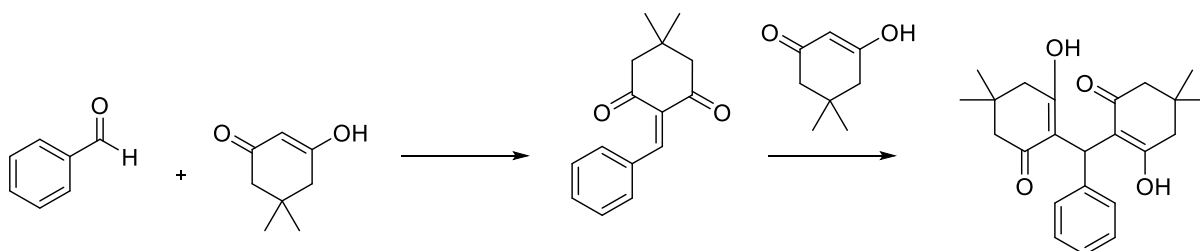


Schéma 1: Aldolová kondenzácia benzaldehydu a dimedónu s následnou konjugovanou adíciou ďalšej molekuly dimedónu.

Materiál a pomôcky:

2 x 50 ml banka s okrúhlym dnom, 50 ml a 10 ml odmerný valec, magnetické miešadlo s ohrevom, magnetické miešadielko, stojan, lapák menší a väčší, 2 svorky, spätný chladič, 2 x hadica na chladič, 100 ml Erlenmeyerova banka, pipeta, nádoba na olejový kúpeľ, kancelárska spinka, 2 x Pasteurova pipeta, savička, 1 ml striekačka s ihlou, 1 x 50 ml kadička, frita S2, odsávací banka s manžetou, zdroj zníženého tlaku (membránová pumpa alebo vodná výveva), 3 x liekovka, Petriho miska, filtračný papier, ceruzka, pravítko, pinzeta, kapiláry na TLC, 2 x TLC platnička, UV lampa, nádoba na ľadový kúpeľ, ľad

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
Benzaldehyd , v označenej spoločnej nádobe v digestore	302/312, 315	264, 270, 280, 301/312/330, 302/352/312
Dimedón , 1 g v označenej liekovke (do reakcie) a malé množstvo v označenej liekovke (pre TLC)	-	-
Etanol 95 % , v označenej fľaši v digestore	225, 319	210, 233, 280, 303/361/353, 337/313. 370/378
Destilovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
Benzín lekárenský ďalej uvádzaný ako hexán (zložka eluentu na TLC hexán:etyl-acetát 1:1),	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
Etyl-acetát , zložka eluentu na TLC hexán:etyl-acetát 1:1	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235
Acetón , v označenej fľaši alebo stričke	225, 319, 336	210, 233, 261, 280, 303/361/353, 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 302/312** 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 261** Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P 264** Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
- P 270** Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 280** Noste ochranné okuliare/ ochranu tváre.
- P 337/313** Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.
- 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 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 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 403/235** Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.

Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní látok do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.

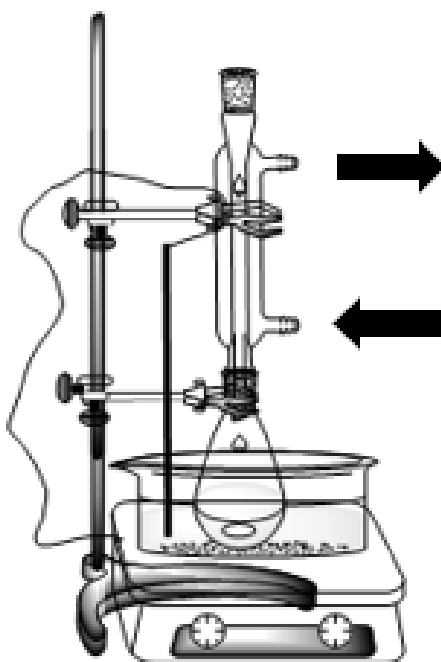
Postup na prečistenie benzaldehydu (vykonať deň pred samotnou súťažou):

V 100 ml Erlenmeyerovej banke sa rozpustí 8,0 g uhličitanu draselného v 20 ml vody a pridá sa 5 ml benzaldehydu. Obsah banky sa poriadne zamieša a naleje do 50 ml odmerného valca, pričom sa počas 30 minút vytvoria 2 vrstvy. Z vrchnej vrstvy sa Pasteurovou pipetou odoberie 3 ml čistého benzaldehydu, ktorú následne uzavrite a uchovajte pre ďalšie použitie. Postup je možné modifikovať vzhľadom na iné potrebné množstvo benzaldehydu v rámci počtu študentov.

Pracovný postup

Aldolová kondenzácia a následná konjugovaná adícia

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom pridajte 1,0 g dimedónu z označenej liekovky a prilejte odmerným valcom 10 ml 95% etanolu a 5 ml destilovanej vody. Následne striekačkou pridajte 0,30 ml prečisteného benzaldehydu zo spoločnej nádoby a nakoniec vložte do banky magnetické miešadielko. Banku uchyťte do menšieho lapáka na stojan, umiestnite na ňu spätný chladič so zapojením vody vzostupne a jemne ho prichyťte väčším lapákom (Obr. 1). Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom spolu s kúpeľom (na kúpeľ použite silikónový olej a vložte do neho kancelársku spinku, dbajte o to, aby sa do neho nedostala voda a po ukončení práce ho nevyliavajte do výlevky), zapnite ohrev a zahrievajte až do varu reakčnej zmesi po dobu 30 minút. Po tomto čase vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa, odpojte chladič a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Následne vložte banku do ľadového kúpeľa na 20 minút. Produkt odsajte cez fritu na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku. Zachytený produkt premyte 5 ml vychladeného 95% etanolu a nechajte ho sušiť na frite 3 minúty presávaním vzduchu.



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu a rekryštalizáciu so zapojením vody vzostupne.

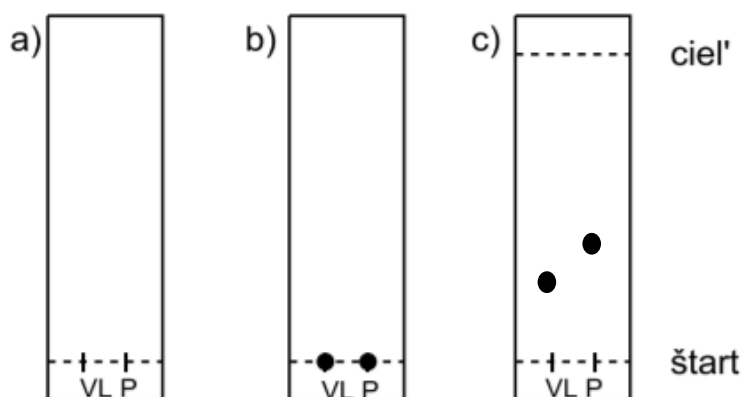
Rekryštalizácia produktu

Izolovaný produkt preneste do 50 ml banky s okrúhlym dnom s magnetickým miešadlom a pridajte 10 ml 95% etanolu. Banku upevnite do lapáka na stojane, pod ktorú dajte miešadlo s ohrevom spolu s vodným alebo olejovým kúpeľom a nasadíte na ňu spätný chladič (so zapojením vody vzostupne) (Obr. 1). Zmes v banke zahrievajte až po var rozpúšťadla. V prípade, že sa produkt celý nerozpustil, opatrne pridajte cez chladič Pasteurovou pipetou ďalší etanol (3 ml) a zmes nechajte opäť zovrieť. Proces opakujte až pokiaľ sa všetok produkt nerozpustí. Následne vypnite ohrev a banku nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu a potom ju vložte do ľadového kúpeľa na 20 minút. Produkt odsajte cez fritu s odsávacou bankou a manžetou za zníženého tlaku. Po odsatí produkt na frite premyte 5 ml vychladeného 95% etanolu a nechajte 5 minút sušiť presávaním vzduchu, preneste na vopred odvážený a označený filtračný papier.

Tenkvrstvá chromatografia (TLC)

Vzorky východiskovej látky a produktu rozpustíte 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). Nanášanie zrealizujte nasledovne: naneste látku na platničku raz a nechajte ju adsorbovať na povrch platničky (nastáva keď už nevidíte škvŕnu po roztoku) a tento postup zopakujte ešte 2-krát na to isté miesto pre jednu látku. 50 ml kadičku použite ako vyvíjajúcu nádobu: nalejte do nej zmes hexán:etyl-acetát (1:1) do výšky 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 pinzetou a čiarou označte cieľ, t. j. líniu pokiaľ vystúpilo rozpúšťadlo (obr. 2c – ilustračný príklad). Platničku nechajte samovoľne usušiť. Zaznačte škvŕny, ktoré je vidieť pod UV lampou.

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



Obrázok 2: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

Produkt na označenom filtračnom papieri a označenú TLC platničku odovzdajte doзору.

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: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$. Hustota benzaldehydu je $1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 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.

Úloha 2 (1,0 b)

Vypočítajte R_F hodnotu východiskovej látky (VL) a produktu (P).

Úloha 3 (1,0 b)

Vypočítajte teoretický výťažok v gramoch a praktický výťažok v percentách.

Úloha 4 (0,5 b)

K dispozícii máte výpis ^1H NMR spektra vami pripraveného produktu. Priradíte jednotlivé signály príslušným vodíkom.

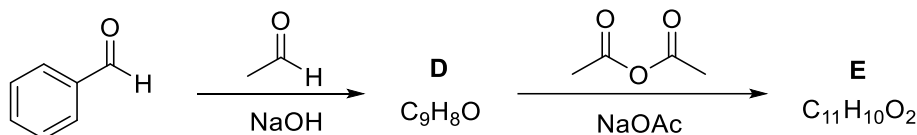
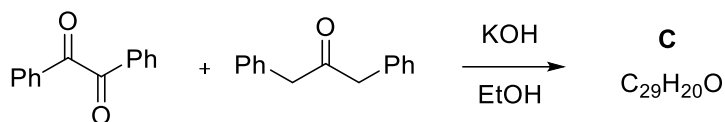
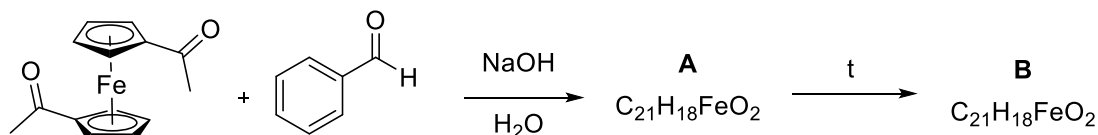
δ_{H} : 12,00 (s, 2H); 7,20-7,40 (m, 5H); 5,61 (s, 1H); 2,44 (s, 8H); 1,17 (s, 12H) ppm.

Úloha 5 (0,5 b)

Dimedón podlieha keto-enol tautomerizácii, kde medzi týmito formami sa ustáli určitá rovnováha. Enolická forma vytvára dimér stabilizovaný vodíkovými väzbami. Nakreslite dimérnu formu dimedónu a pomenujte monomérnu keto formu substitučným názvom.

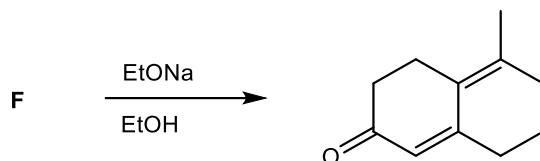
Úloha 6 (1,5 b)

Vyriešte štruktúry produktov **A-E** jednotlivých reakcií.



Úloha 7 (0,5 b)

Navrhnite štruktúru zlúčeniny **F**, ktorej následná aldolová kondenzácia vedie k uvedenému produktu. Pomocou elementárnej analýzy sa zistilo, že zlúčenina **F** obsahuje 66,64 % uhlíka a 9,15 % vodíka, ako ďalší prvok obsahuje zlúčenina iba kyslík.



Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Jozef Sochr, Martin Němeček, 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 2020