

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

---

# CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

**60. ročník, školský rok 2023/2024**

**Kategória B**

**Domáce kolo**

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

# ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 60. ročník – školský rok 2023/2024

## Domáce kolo

### Martin Vavra

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

## Úvod

Otázky jubilejného 60. ročníka chemickej olympiády budú zamerané na prvky 16. skupiny periodickej sústavy chemických prvkov, najmä kyslík a síru.

Kyslík je najrozšírenejší prvok na Zemi a nachádza sa vo veľkej miere nielen v atmosfére a hydrosfére, ale aj v litosfére. Jeho prítomnosť v atmosfére vo forme jednoduchej molekuly je dôležitou podmienkou pre život na Zemi.

Síra má na Zemi oveľa menšie zastúpenie. Nachádza sa najmä v litosfére a bežne sa vyskytuje aj v hydrosfére ako súčasť niektorých vo vode rozpustných minerálnych látok. Prítomnosť zlúčenín síry v atmosfére je veľmi nežiadúca a škodlivá pre životné prostredie.

Úlohy v jednotlivých kolách budú zamerané na nasledujúce okruhy:

- kyslíkaté kyseliny síry
- príprava roztokov
- minerály a ich zloženie
- hmotnostný zlomok
- voda a jej vlastnosti
- základy chemických výpočtov

## Odporúčaná literatúra

1. Segľa, P. a kol.: *Anorganická chémia*, Slovenská chemická knižnica, Bratislava, 2019.
2. Gažo, J. a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, Alfa, Bratislava, 1981.
3. Voľne dostupná odborná literatúra.

## Úloha 1 (10 b)

- a) Síra vytvára veľké množstvo kyslíkatých kyselín. Z tých jednoduchých sú najznámejšie kyselina sírová a kyselina siričitá. Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce týchto dvoch kyslíkatých kyselín. Vypočítajte hmotnostný zlomok kyslíka a síry v oboch kyselinách.  $A_r(\text{H}) = 1,0079$ ;  $A_r(\text{O}) = 15,999$ ;  $A_r(\text{S}) = 32,066$ .
- b) Voda v kvapalnom skupenstve je nevyhnutná pre život. Dôležitosť a význam vody podčiarkuje aj skutočnosť, že jej teplota varu a teplota topenia sa stali základom pre teplotnú škálu Celziovej stupnice. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec molekuly vody.

Voda má najvyššiu hustotu pri teplote 4 °C, kedy sa pri atmosférickom tlaku nachádza v kvapalnom skupenstve. Znížením teploty stuhne na ľad, ktorý má nižšiu hustotu ako kvapalná voda. Z tohto dôvodu ľadové kryhy na vode plávajú a neklesajú na dno. Vysvetlite popísanú anomáliu.

- c) Síra vytvára mnoho stabilných zlúčenín, a niektoré z nich sa nachádzajú aj voľne v prírode. Sú známe pod svojimi triviálnymi, resp. mineralogickými názvami. Systematicky pomenujte a uveďte triviálny (mineralogický) názov nasledujúcich zlúčenín:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

## Úloha 2 (9 b)

- a) Zložité sulfidy nachádzajú svoje využitie v solárnych paneloch. Vypočítajte, koľko gramov čistej medi, india, gália a síry potrebujeme na prípravu 100,0 g zložitého sulfidu so stechiometrickým vzorcom  $\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2$ .  
 $A_r(\text{S}) = 32,066$ ;  $A_r(\text{Cu}) = 63,546$ ;  $A_r(\text{Ga}) = 69,723$ ;  $A_r(\text{In}) = 114,818$ .
- b) Kyslík sa vyskytuje v prírode v podobe dvoch stabilných jednoduchých látok. Napíšte ich názov a chemický vzorec.  
V prípade síry boli pripravené cyklické reťazce s rôznym počtom atómov s odlišnou kryštálovou štruktúrou. Napíšte názvy dvoch kryštalických alotropických modifikácií zložených z jednoduchých molekúl cyklooktasíry a vzorec tejto molekuly. Vysvetlite pojem alotropická modifikácia.

## Úloha 3 (11 b)

- a) Síra vytvára dva stabilné oxidy. Napíšte ich vzorce a pomenujte ich. Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce týchto jednoduchých molekúl. Aký charakter majú tieto oxidy z hľadiska acidobázických vlastností?
- b) Vypočítajte hmotnosť modrej skalice a objem vody, ktorý potrebujeme na prípravu 250 g 3,00 %-ného vodného roztoku síranu meďnatého?  
 $A_r(\text{H}) = 1,0079$ ;  $A_r(\text{O}) = 15,999$ ;  $A_r(\text{S}) = 32,066$ ;  $A_r(\text{Cu}) = 63,546$ .
- c) Kyselina sírová patrí ku kyselinám, ktoré majú silné oxidačné účinky. Za tepla dokáže koncentrovaná  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zoxidovať aj meď, ktorá patrí k ušľachtilým kovom. Reakciou čistej medi v nadbytku koncentrovanej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vzniká najskôr oxid meďnatý a v druhom kroku síran meďnatý. Pri oxidácii medi sa uvoľňuje plynný oxid siričitý. Zapište uvedenú chemickú reakciu, pričom uvažujte priamo vznik síranu meďnatého.  
Po pridaní vody môžeme voľnou kryštalizáciou získať kryštály  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Vypočítajte, koľko gramov pentahydrátu síranu meďnatého môžeme získať a aký objem  $\text{SO}_2$  (uvažujte normálne podmienky) sa uvoľní úplným rozkladom 251 mg práškovej medi v nadbytku koncentrovanej kyseliny sírovej za tepla. Vypočítajte, aký objem koncentrovanej 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c = 17,966 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) zreagoval s uvedeným množstvom medi za vzniku síranu meďnatého.  
 $A_r(\text{H}) = 1,0079$ ;  $A_r(\text{O}) = 15,999$ ;  $A_r(\text{S}) = 32,066$ ;  $A_r(\text{Cu}) = 63,546$ .

# ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 60. ročník – školský rok 2023/2024

## Domáce kolo

Mgr. Peter Šramel, PhD.,<sup>1</sup> Ing. Juraj Malinčík, PhD.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

<sup>2</sup>Van't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

Súťažné úlohy v tomto školskom roku budú zamerané na základné reakcie a vlastnosti aromatických uhľovodíkov a ich derivátov (elektrofilné aromatické substitučné reakcie: halogenácie, nitrácie, sulfonácie, Friedelove-Craftsove alkylácie a acylácie, indukčný a mezomérny efekt substituentov na aromatických systémoch a ich vplyv na rýchlosť a regioselektivitu daných reakcií). Pre úspešné riešenie úloh sa vyžaduje aj znalosť názvoslovía organických zlúčenín (základných typov derivátov).

### Literatúra:

1. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN, Bratislava, 2004.
2. P. Zahradník, V. Lisá: *Organická chémia I (učebnica pre gymnáziá)*, SPN, Bratislava, 2006.
3. P. Zahradník, M. Kollárová: *Prehľad chémie 2*, SPN, Bratislava, 1996.

### Úloha 1 (8,5 b)

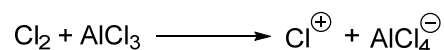
Základným predstaviteľom aromatických uhľovodíkov je benzén. Obsahuje šesťčlánkový kruh, v ktorom sú všetky atómy uhlíka  $sp^2$  hybridizované a majú po jednom  $p$ -orbitále orientovanom v smere kolmom na rovinu kruhu. Prekryvom týchto  $p$ -orbitálov dochádza k výraznej konjugácii, ktorej následkom zaniká rozdiel medzi jednoduchými a dvojíťmi väzbami. Všetkých šesť väzieb je rovnocenných, pričom ich dĺžka je 0,139 nm, čo je hodnota presne na pomedzí jednoduchej a dvojitej väzby.

Najdôležitejším dôsledkom tejto konjugácie je výnimočná stabilita benzénu, ktorá sa prejavuje napr. v tom, že benzén (ako aj väčšina aromatických zlúčenín) neposkytuje adičné reakcie typické pre alkeny alebo alkíny.

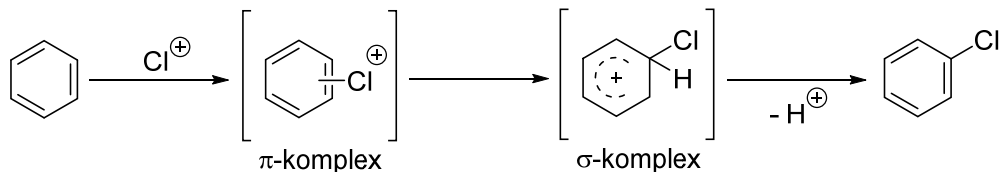
Typickými reakciami pre aromatické uhľovodíky sú **elektrofilné aromatické substitúcie**. Ide o reakcie s elektrofilnou časticou (častice s celým alebo parciálnym kladným nábojom). Dochádza pri nich k nahradeniu vodíka elektrofilom, pričom aromatický charakter kruhu sa obnovuje. Ak nie je elektrofilné činidlo dostatočne polárne, na vytvorenie elektrofilnej častice možno použiť katalyzátor (najčastejšie Brønstedovu alebo Lewisovu kyselinu).

Ako príklad možno uviesť mechanizmus chlorácie benzénu:

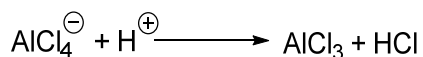
1. Elektrofilná častica  $Cl^+$  vzniká z molekuly  $Cl_2$  pôsobením Lewisovej kyseliny  $AlCl_3$ .



2. Elektrofíl  $\text{Cl}^+$  reaguje s  $\pi$ -elektrónmi benzénu, pričom dôjde k vytvoreniu tzv.  $\pi$ -komplexu. Potom dochádza k vytvoreniu  $\sigma$ -väzby medzi elektrofilom a jedným z uhlíkov benzénového kruhu. Vzniká tzv.  $\sigma$ -komplex s kladným nábojom delokalizovaným vo zvyšku benzénového kruhu. Po následnom odštiepení  $\text{H}^+$  sa obnoví aromatický systém.

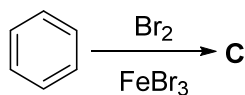
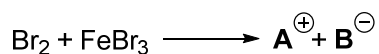


3. Obnovenie katalyzátora.



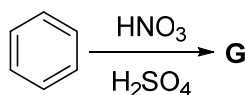
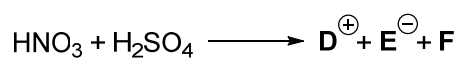
Doplňte a pomenujte produkty nižšie uvedených elektrofilných aromatických substitúcií benzénu. V rámci každej reakcie uveďte aj spôsob vytvorenia elektrofilnej častice.

a)



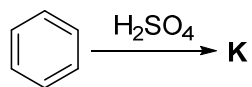
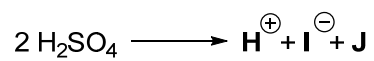
$\text{A}^+$	$\text{B}^-$	<b>C</b> (štruktúra + názov)

b)



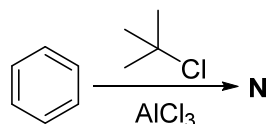
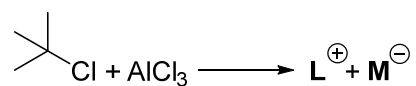
$\text{D}^+$	$\text{E}^-$	<b>F</b>	<b>G</b> (štruktúra + názov)

c)



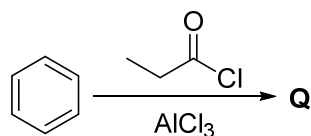
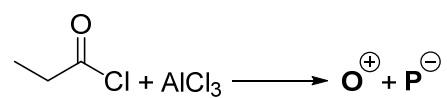
$\text{H}^{\oplus}$	$\text{I}^{\ominus}$	J	K (štruktúra + názov)

d)



$\text{L}^{\oplus}$	$\text{M}^{\ominus}$	N (štruktúra + názov)

e)



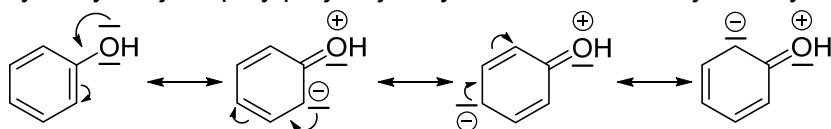
$\text{O}^{\oplus}$	$\text{P}^{\ominus}$	Q (štruktúra + názov)

## Úloha 2 (10 b)

Substituent na benzénovom jadre svojim elektrónovým a stérickým pôsobením ovplyvňuje rýchlosť ďalšej elektrofilnej aromatickej substitúcie a polohu, v ktorej prednostne prebieha. Je to spôsobené tým, že svojim indukčným (I), resp. mezomérnym (M) efektom zvyšuje alebo znižuje elektrónovú hustotu v aromatickom systéme celkovo, ako aj v jednotlivých polohách. Elektrofil sa najrýchlejšie viaže na ten uhlík aromatického systému, kde je elektrónová hustota najvyššia.

Ak má substituent elektrónodonný charakter, má kladný indukčný (+I) alebo kladný mezomérny (+M) efekt. V takomto prípade dochádza k zvýšeniu elektrónovej hustoty v aromatickom systéme a tým k jeho **aktivácii**. Elektrofilná substitúcia prebieha rýchlejšie a elektrofilná častica sa viaže prednostne do polohy *orto* a *para* vzhľadom na pôvodný substituent.

Takéto substituenty označujeme ako **substituenty 1. triedy**. Spomedzi substituentov s +I efektom ide o alkylové a arylové skupiny, skupiny nesúce záporný náboj  $-O^-$ ,  $-S^-$  alebo elektropozitívne skupiny, napr.  $-Li$ . Substituenty s +M efektom zvyčajne obsahujú heteroatóm s voľným(i) elektrónovým(i) párom(mi) bezprostredne viazaný na aromatický systém, napr.  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-SH$ ,  $-SR$ . Hoci tieto skupiny vykazujú aj -I efekt, +M efekt prevláda nad indukčným. Na príklade mezomérnych štruktúr fenolu je ilustrované, ako sa +M efekt hydroxylovej skupiny prejavuje zvýšením elektrónovej hustoty v polohách *orto* a *para*.

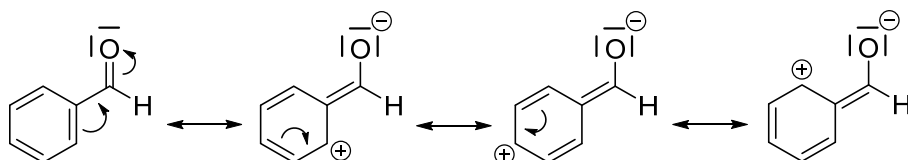


Špecifickou skupinou sú halogénové substituenty  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$  a  $-I$ , ktoré vzhľadom na prevládanie ich záporného indukčného efektu (-I) nad kladným mezomérnym (+M) aromatický systém slabo deaktivujú. Pre orientáciu ďalšej substitúcie je ale rozhodujúci mezomérny efekt, vďaka ktorému orientujú elektrofilnú aromatickú substitúciu prevažne do polôh *orto* a *para*.

Ak má substituent elektrónakceptorný charakter, má len záporný indukčný (-I) alebo aj záporný mezomérny efekt (-M). Vtedy dochádza k zníženiu elektrónovej hustoty v aromatickom systéme a tým k jeho **deaktivácii**. Elektrofilná aromatická substitúcia prebieha pomalšie a elektrofilná častica sa prednostne viaže do polohy *meta* vzhľadom na pôvodný substituent.

Takéto substituenty označujeme ako **substituenty 2. triedy**. Ide o skupiny, ktorých atóm priamo viazaný na aromatický systém neobsahuje voľné elektrónové páry a je zároveň viazaný násobnou väzbou na atóm s vyššou elektronegativitou, napr.  $-CHO$ ,  $-COOR$ ,  $-COOH$ ,  $-COR$ ,  $-SO_3H$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ , prípadne skupiny nesúce kladný náboj  $-NR_3^+$ .

Na príklade mezomérnych štruktúr benzaldehydu je ilustrované, ako sa -M efekt aldehydovej skupiny prejavuje znížením elektrónovej hustoty v polohách *orto* a *para*.



**Vychádzajúc z vyššie uvedených informácií o vplyve elektrónových vlastností substituentov na aromatický systém:**

a) znázorníte elektrónodonný mezomérny efekt aminoskupiny tým, že nakreslíte mezoméne štruktúrne vzorce anilínu,

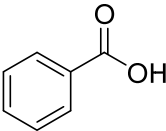
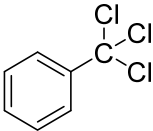
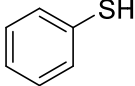
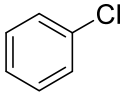
b) na základe príslušných mezomérnych vzorcov vysvetlite, do ktorých polôh na benzénovom jadre orientuje aminoskupina naviazanie elektrofilnej častice.

**Doplňte nasledujúcu tabuľku:**

c) uveďte názov, resp. štruktúrny vzorec jednotlivých zlúčenín

d) uveďte, či daný substituent benzénové jadro aktivuje, resp. deaktivuje

e) uveďte, či daný substituent orientuje elektrofilnú substitúciu prednostne do polôh *orto* a *para*, resp. *meta*

Názov	Štruktúra	Aktivujúci, resp. deaktivujúci účinok substituenta	Orientácia príslušným substituentom do polôh <i>o</i> , <i>p</i> , resp. <i>m</i>
			
nitrobenzén			
			
<i>N,N,N</i> -trimetylbenzénamóniový kation			
			
izopropylbenzén (kumén)			
			
fenylester kys. octovej (fenyl-acetát)			

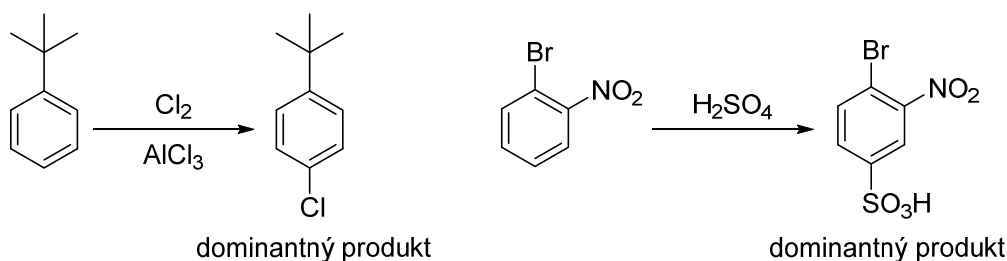


### Úloha 3 (7 b)

Regioselektivita elektrofilnej aromatickej substitúcie je okrem elektrónových vlastností substituentov ovplyvňovaná aj ich stérickými nárokmi. Tiež platí, že v prípade, že sa na aromatickom jadre nachádza viacero substituentov, elektrofilná substitúcia je riadená predovšetkým aktivujúcim, resp. viac aktivujúcim substituentom, prípadne ich kombinovaným (synergickým) vplyvom.

Ako príklad možno uviesť elektrofilnú chloráciu *tert*-butylbenzénu. Vieme, že *tert*-butylová skupina orientuje svojím elektrónodonným vplyvom vstup ďalšieho substituenta do polôh *orto* a *para*. Avšak vzhľadom na objemnosť *tert*-butylovej skupiny, hlavným produktom reakcie bude 1-*tert*-butyl-4-chlórbenzén, teda produkt *para*-substitúcie. Poznámka: pre abecedné poradie predpôň sa nezohľadňuje štruktúrne predpona *tert*.

Ďalším príkladom je elektrofilná sulfonácia 1-bróm-2-nitrobenzénu. Bróm predstavuje slabo deaktivujúcu skupinu orientujúcu naviazanie elektrofilu do polôh *orto* a *para*, v tomto prípade do polôh 4 a 6 (poloha 2 nie je dostupná). Nitro skupina je silne deaktivujúca skupina, ktorá orientuje vstup elektrofilu do polohy *meta*, v tomto prípade opäť do polôh 4 a 6. To znamená, že polohy 4 a 6 sú synergicky aktivované efektom oboch pôvodných substituentov. Ak uvažujeme, že substitúcia bude prebiehať len do prvého stupňa, hlavným produktom reakcie bude kyselina 4-bróm-3-nitrobenzénsulfónová, pretože poloha 6 je pre substitúciu stéricky dostupnejšia.



#### Doplňte nasledujúcu tabuľku:

- uvedte názov, resp. štruktúrny vzorec jednotlivých zlúčenín
- pre každú zo zlúčenín uvedte štruktúru jedného hlavného produktu reakcie s  $\text{Cl}_2 / \text{AlCl}_3$  (do prvého stupňa) berúc do úvahy elektrónové a zároveň stérické vlastnosti prítomných substituentov
- jednotlivé hlavné produkty pomenujte

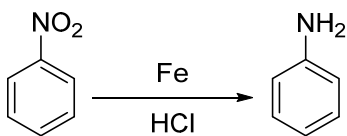
Názov	Štruktúra	Štruktúra hlavného produktu reakcie s $\text{Cl}_2 / \text{AlCl}_3$	Názov hlavného produktu
1-bróm-4-metoxybenzén			

fenylamid kyseliny benzoovej			
propylester kyseliny benzoovej			

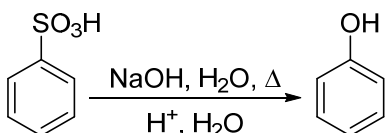
#### Úloha 4 (4,5 b)

Niektoré substituenty sa na aromatický kruh nedajú zaviesť priamo, preto sa pripravujú modifikáciou iných substituentov. Nejde už o elektrofilné aromatické substitúcie.

Dôležitou reakciou je redukcia nitroskupiny za prítomnosti Fe/HCl, pomocou ktorej možno pripraviť anilín, resp. iné aromatické amíny.

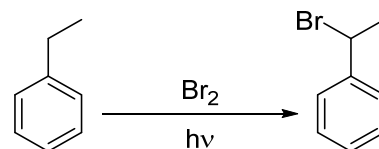


Ďalšou dôležitou reakciou je príprava fenolov z arylsulfónových kyselín alkalickým tavením.

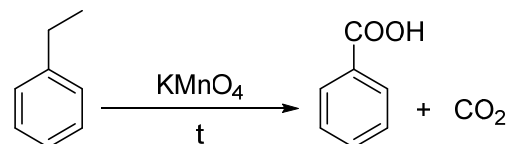


Uhlíkový reťazec naviazaný na aromatický kruh poskytuje reakcie typické pre alkány, ako napr. radikálová halogenácia. Produktom takejto reakcie je vždy halogén-

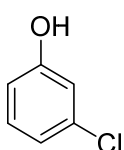
derivát, ktorý má bróm naviazaný na uhlíku vedľa aromatického kruhu.



Oxidácia uhlíkového reťazca naviazaného na aromatický kruh tiež prebieha radikálovým mechanizmom. Pri energetickej oxidácii sa oxiduje uhlík priamo naviazaný na benzénový kruh, bočný reťaz sa štiepi a vzniká benzoová kyselina. Aby sa uhlík vedľa aromatického jadra mohol oxidovať, musí byť na ňom naviazaný minimálne jeden vodík.



Vychádzajúc z benzénu navrhnete prípravu nižšie uvedenej zlúčeniny (nakreslite reakčné schémy) a pomenujte ju:



# PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 60. ročník – školský rok 2023/2024

## Domáce kolo

### Pavel Májek

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

Maximálne 40 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

## Stanovenie čistoty oxidu zinočnatého

### Úvod

Na úspešné riešenie praktickej časti kategórie B v šesťdesiatom ročníku CHO je potrebné si naštudovať komplexometrické rovnováhy a titrácie. Zamerajte sa najmä na chelátometriu: jednotlivé typy titrácií, indikáciu koncového bodu titrácie, vplyv pH a využitie maskovania pri stanovení látok.

### Literatúra

1. J. Kmeťová, M. Skoršepa, P. Mäčko: Chémia pre 2. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 6. ročník gymnázia s osemročným štúdiom, Vydavateľstvo Expol Pedagogika, s.r.o., Bratislava, 2012, ISBN 978-80-8091-271-0
2. [http://pdf.truni.sk/download?kch/prilohy/LabCv\\_AnalCh.pdf](http://pdf.truni.sk/download?kch/prilohy/LabCv_AnalCh.pdf); Inštruktážna prednáška k úlohám z analytickej chémie
3. [http://pdf.truni.sk/download?kch/prilohy/prezentaciaCHO\\_2.pdf](http://pdf.truni.sk/download?kch/prilohy/prezentaciaCHO_2.pdf); Inštruktážna prednáška k úlohám z analytickej chémie
4. <http://pdf.truni.sk/download?e-skripta/analchem>; ANALYTICKÁ CHÉMIA
5. [www.titrations.info/complexometric-titration-end-point-detection](http://www.titrations.info/complexometric-titration-end-point-detection); Complexometric titration - methods of the end point detection
6. [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Demos\\_Techniques\\_and\\_Experiments/General\\_Lab\\_Techniques/Titration/Complexation\\_Titration](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Demos_Techniques_and_Experiments/General_Lab_Techniques/Titration/Complexation_Titration); Complexation Titration
7. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Quantifying\\_Nature/Volumetric\\_Chemical\\_Analysis\\_\(Shiundu\)/14.4%3A\\_Complex\\_ion\\_Equilibria\\_and\\_Complexometric\\_Titrations](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Quantifying_Nature/Volumetric_Chemical_Analysis_(Shiundu)/14.4%3A_Complex_ion_Equilibria_and_Complexometric_Titrations); 14.4: Complex ion Equilibria and Complexometric Titrations
8. <https://www.pharmskool.com/2022/03/complexometric-titrations-types-indicators-advantages-disadvantages-applications.html>
9. <https://slideplayer.com/slide/11539404/>; Chapter 11, EDTA titrations

Poznámka: *Informácie na webových stránkach, ktoré sú uvedené v literatúre, boli dostupné ku dňu 23. 10. 2023.*

## Experimentálna úloha: (28 b)

### Stanovenie čistoty oxidu zinočnatého

Oxid zinočnatý je biely prírodný prášok, nerozpustný vo vode, s protizápalovými a mierne antibakteriálnymi účinkami. Vďaka týmto vlastnostiam sa používa vo farmácii a v kozmetike. ZnO je najúčinnjší UV filter v opaľovacích krémoch. Má významné použitie v technickej praxi ako prísada do mnohých materiálov a produktov vrátane gumy, plastov, keramiky, skla, cementu, mazív, farieb, masť, lepidiel, tmelov, pigmentov, potravín, batérií, špeciálnych magnetov a retardérov horenia.

Súťažnou úlohou domáceho kola CHO, kategórie B, je stanovenie čistoty oxidu zinočnatého. Po reakcii ZnO s minerálnou kyselinou sa rozpustná zinočnatá soľ analyzuje chelátometricky.

- a) Príprava 250 cm<sup>3</sup> 0,02 mol dm<sup>-3</sup> odmerného roztoku chelatónu 3: Na prípravu roztoku chelatónu 3 (Na<sub>2</sub>EDTA, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O, M<sub>r</sub> = 372,2369) sa diferenčne na analytických váhach odváži vypočítané množstvo dihydrátu chelatónu 3; rozpustí sa v kadičke a kvantitatívne preniesie do 250 cm<sup>3</sup> odmernej banky. Po doplnení po značku deionizovanou vodou a premiešaní sa vypočíta presná koncentrácia pripraveného štandardného roztoku.

*Poznámka:* Rozpúšťanie Na<sub>2</sub>EDTA možno urýchliť miernym zahriatím roztoku, max. teplota  $t \leq 40$  °C. Po zriedení deionizovanou vodou a ochladení možno roztok kvantitatívne preniesť do odmernej banky.

- b) Príprava 250 cm<sup>3</sup> roztoku vzorky oxidu zinočnatého: Na prípravu 250 cm<sup>3</sup> vzorky Zn<sup>2+</sup> roztoku sa diferenčne na analytických váhach naváži presne cca 0,35 g (max. 0,38 g) práškového oxidu zinočnatého do 100 - 150 cm<sup>3</sup> kadičky. Do kadičky sa pridá 10 cm<sup>3</sup> deionizovanej vody, 25 cm<sup>3</sup> roztoku HCl (1 : 4) a vzorka sa za opatrného miešania rozpustí. Potom sa roztok zriedi s 50 cm<sup>3</sup> deionizovanej vody a kvantitatívne sa preniesie do 250 cm<sup>3</sup> odmernej banky, doplní po značku a premieša.

*Príprava byrety na titráciu:* 25 cm<sup>3</sup> byreta sa po premytí deionizovanou vodou a odmerným roztokom Na<sub>2</sub>EDTA doplní roztokom po značku, čím je pripravená na odmerné stanovenie.

- c) Stanovenie čistoty oxidu zinočnatého

Do každej z troch titračných baniek sa odpipetuje 25 cm<sup>3</sup> roztoku vzorky Zn<sup>2+</sup> a pridá sa odmerným valcom 20 cm<sup>3</sup> deionizovanej H<sub>2</sub>O. Potom sa pridá 10 cm<sup>3</sup> 1 mol dm<sup>-3</sup> octanového tlmivého roztoku (pH = 5,5) a tuhý indikátor xylenolová oranžová (na špičku špachtle). V prípade, že roztok v titračnej banke je po pridaní indikátora pred titráciou žltý, pridávajú sa opatrne po kvapkách zriedený amoniak (1 : 1) dovtedy, až roztok zmení farbu na fialovú. Po premiešaní sa roztok Zn<sup>2+</sup> soli za intenzívneho miešania titruje z *fialového* do *žltého* sfarbenia.

Z priemernej hodnoty spotreby roztoku Na<sub>2</sub>EDTA sa vypočíta látková koncentrácia a čistota (hmotnostný zlomok) oxidu zinočnatého;  $M(\text{ZnO}) = 81,3794 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 1 (2 b)

Na akom princípe sú založené komplexometrické titrácie? Vymenujte hlavné druhy komplexotvorných reakcií.

### Úloha 2 (2 b)

Vysvetlite, v akom pomere látkových množstiev reaguje EDTA ( $H_4Y$ ) s kationmi dvojmocných, trojmocných a štvormocných kovov.

### Úloha 3 (2 b)

$Na_2EDTA$  p.a. dosahuje čistotu základnej látky, v mnohých prípadoch je však potrebné odmerný roztok štandardizovať. Vymenujte minimálne dva prvky a dve čisté látky, ktorými možno  $Na_2EDTA$  štandardizovať.

### Úloha 4 (2 b)

Vysvetlite princíp indikácie metalochromného indikátora v chelátometrii; ako vzor použite indikáciu koncového bodu pri stanovení čistoty  $ZnO$  chelátometricky, indikátor xylenolová oranžová.

### Úloha 5 (4 b)

1,500 g vzorky zliatiny Woodovho kovu, ktorá obsahuje  $Bi$ ,  $Pb$ ,  $Sn$  a  $Cd$  sa po uvedení do roztoku doplnila na objem 500 ml. Na stanovenie sa pipetovalo 25,00 ml vzorky. Po úprave na  $pH = 1 - 2$  bola spotreba  $0,0250 \text{ mol dm}^{-3} Na_2EDTA$  na xylenolovú oranžovú (XO) 7,25 ml. Selektívnym maskovaním a ďalšou úpravou  $pH$  s urotropínom sa po zmene farby indikátora XO titráciou stanovilo olovo. Určite obsah bizmutu a olova vo vzorke, ak celková spotreba  $Na_2EDTA$  bola 10,80 ml.

### Pomôcky

Byreta  $25 \text{ cm}^3$ , pipeta  $25 \text{ cm}^3$ , odmerná banka  $250 \text{ cm}^3$  2 ks, titračná banka  $250 \text{ cm}^3$  3 ks, kadičky:  $150 \text{ cm}^3$  a  $100 \text{ cm}^3$ , odmerný valec:  $10 \text{ cm}^3$  a  $25 \text{ cm}^3$ , strička, sklenená tyčinka, byretový lievnik, laboratórny stojan, svorky, lapák.

### Chemikálie a roztoky

$ZnO$ , [H400, H410],

$Na_2EDTA \cdot 2H_2O$  [H290, H302, H305, H313, H318, H332, H335, S26, S36, S37, S39],

roztok  $HCl$ ; zriedený (1 : 4) [H290, H314, H318, H335],

roztok  $NH_3$ , zriedený (1 : 1) [H225, H301, H311, H314, H331, H370],

octanový tlmivý roztok, ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $pH = 5,5$ ),

indikátor: xylenolová oranžová, tuhý,

deionizovaná voda.

---

Autori: RNDr. Martin Vavra, PhD., Mgr. Peter Šramel PhD., Ing. Juraj Malinčík, PhD., Ing. Pavel Májek, PhD.

Recenzenti: Ing. Simona Herdová, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., Ing. Mária Kopáčová

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2023