

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Celoštátne kolo

Rastislav Serbin

25 bodov
Doba riešenia: 125 minút

STANOVENIE OBSAHU PEROXIDU VODÍKA VO VZORKE

Celkový obsah železa (suma železa vo všetkých prítomných chemických či oxidačných stupňoch) v železnej rude je dôležitý údaj pre potreby výroby surového železa, ako aj pre určenie ceny dovezenej rudy. K niekoľkým z najviac používaných metód priemyselného stanovenia celkového obsahu železa patrí aj gravimetria a manganometria. Aby pri gravimetrii došlo ku kvantitatívnemu a selektívnemu vyžrážaniu celkového obsahu železa, na zoxidovanie rezíduí dvojmocného železa sa používa prídavok nadbytku peroxidu vodíka. Nezreagovaný zvyšok pri následnom zrážaní železa však predstavuje problém a preto je pre ďalšiu stratégiu stanovenia potrebné vedieť aj množstvo nezreagovaného peroxidu vodíka.

Vašou úlohou dnes bude manganometrickou titráciou stanoviť množstvo peroxidu vodíka vo vzorke.

V kyslom prostredí a v prítomnosti malého množstva katalyzátora Mn^{2+} sa peroxid vodíka (ďalej len H_2O_2) ľahko oxiduje manganistanom draselným (ďalej len $KMnO_4$).

Potrebné chemikálie:

látka	forma	množstvo	H-vety	P-vety
roztok $KMnO_4$, $\sim 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ $M_r(KMnO_4) = 158,034$	roztok	250 cm^3 v tmavej fľaši	272, 302, 314, 318, 361d, 373, 400, 410	220, 273, 280
vzorka roztok H_2O_2 , < 3% v/v $M_r(H_2O_2) = 34,02$	roztok	objem v skúmavke	271, 302, 332, 314, 315, 318, 335, 412	280, 302+352 305+351+338
H_2SO_4 , 2 mol dm^{-3}	roztok	100 cm^3	290, 315, 319	280 302+352 305+351+338 337+313
roztok $MnSO_4$, 10% w/w $M_r(MnSO_4) = 151,001$	roztok	100 cm^3 (pre všetkých)	318, 373, 411 319, 335	260, 273 305+351+338 314, 391
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, 0,05 mol dm^{-3} $M_r = 126,07$	tuhá, roztok	100 cm^3	302+312 318	270, 280, 310 305+351+338
deionizovaná/destilovaná voda				

Chemikálie dodané ako roztoky resp. kvapaliny sú v príslušných nádobách (H_2SO_4 2 mol dm^{-3} , katalyzátor Mn^{2+}) a sú umiestnené v digestore.

Pomôcky: kadičky 2 x 100 cm³ (alebo 100 cm³ + jedna menšia), 1 x 150 cm³, odmerné valce 10 cm³, 20 cm³, byreta 25 cm³, nedelená pipeta 10 cm³ a 25 cm³, odmerná banka 100 cm³ a 250 cm³, titračné banky 2 x 250 cm³, teplomer (digitálny, alebo rýchlobežka so stupnicou aspoň 120 °C), varič (stačí aj miešadlo s ohrevom), striekačka na destilovanú vodu, lievik na byretu, balónik, gumové zátky, lab. stojan, krížová svorka, lapák pre byretu, filtračný papier (kúsky na stojan), sklenená tyčinka, malá plastová, resp. sklenená Pasteurova pipeta, handrička na uchopenie horúcej odmernej banky

Rada: Úlohy 1a) a 1b) nie je nutné realizovať v poradí ako sú uvedené v texte. Prispôbte preto svoju prácu tak, aby ste minimalizovali straty času rôznymi prestojmi, napr. čakanie na uvoľnenie variča a podobne. Výpočty odporúčam robiť až po ukončení laboratórnej práce, resp. v prestojoch.

1. a) Štandardizácia odmerného roztoku KMnO₄ na kyselinu šťaveľovú

Presne odvážené a pripravené množstvo kryštalického dihydrátu kyseliny šťaveľovej (**m₁**) pre prípravu 100 cm³ (**V₁**) roztoku (COOH)₂ 0,05 mol dm⁻³ (**c₁**) rozpustíte v malom objeme destilovanej vody v kadičke. Roztok kvantitatívne prelejte do odmernej banky 100 cm³ a doplňte po značku destilovanou vodou. V odpovedovom hárkú vypočítajte hodnotu návažku dihydrátu kyseliny šťaveľovej (**m₁**).

Zo zásobného roztoku kyseliny šťaveľovej do titračnej banky odpipetujte presne 10 cm³ (**V₂**). Obsah banky zriedte na celkový objem cca 50 cm³ destilovanou vodou a pridajte približne 10 cm³ H₂SO₄ 2 mol dm⁻³. Roztok zahrejte na 80 °C. Roztok nesmie presiahnuť túto teplotu, preto ju priebežne kontrolujte teplomerom. Keď banku uchopíte v hornej časti jej hrdla, nepopáľte sa, prípadne použite kúsok handričky. Horúci roztok titrujte odmerným roztokom KMnO₄ do slaboružového sfarbenia stáleho aspoň 30 s. Stanovenie podľa potreby opakuje. Spotrebu odmerného roztoku KMnO₄ (**V₃**) si zaznamenajte. Na výpočet presnej koncentrácie KMnO₄ (**c₂**) použite akceptovanú spotrebu (**V₃**) odmerného činidla.

1. b) Stanovenie reziduálneho obsahu H₂O₂ vo vzorke

Vzorku peroxidu vodíka (**VZORKA**) kvantitatívne prelejte do odmernej banky 250 cm³ (**V₄**). Prípadné mierne bublinkovanie je prirodzené. Obsah odmernej banky doplňte po značku destilovanou vodou a banku zazátkujte. Obsah banky veľmi jemne, ale dôkladne premiešajte, nepretrepávajte (opačne ako Bondovo Martini – pozn. red.), za súčasného držania zátky palcom ruky, v ktorej banku držíte. Z takto pripraveného roztoku vzorky do titračnej banky odpipetuje presne 25 cm³ (**V₅**). Pridajte 10 cm³ destilovanej vody, 20 cm³ H₂SO₄ 2 mol dm⁻³ a kvapkadlom pridajte 1 kvapku katalyzátora Mn²⁺. Bez zbytočného odkladu titrujte odmerným roztokom KMnO₄ (**c₂**). Reakcia môže prebiehať pomalšie ako ste zvyknutí. Titrujte do slaboružového sfarbenia stáleho aspoň 30 s. Spotrebu (**V₆**) si zaznamenajte. Vypočítajte hmotnosť peroxidu vodíka (**m₂**) prítomného vo vzorke.

2. Odpovedzte na nasledujúce otázky.

- a) Napíšte reakcie, ak ste ich pri výpočtoch ešte neuviedli / resp. nepotrebovali uviesť
- 1.) manganometrické stanovenie H_2O_2
 - 2.) redukcia Fe^{3+} na zinkom naplnenej kolóne
 - 3.) manganometrické stanovenie Fe^{2+}
 - 4.) štandardizácia KMnO_4 na kyselinu šťaveľovú
- b) Prečo prítomnosť Mn^{2+} vo vzorke neruší manganometrické stanovenie peroxidu vodíka?
- c) Prečo pri tomto stanovení nebolo vhodné namiesto H_2SO_4 použitie HCl ?
- d) Akú manganometrickú metódu pre stanovenie celkového obsahu železa poznáte a aké redukčné činidlo sa pri nej používa?
- e) Odmerné činidlo KMnO_4 $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ bolo pred súťažou štandardizované na roztok kyseliny šťaveľovej s koncentráciou $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítajte interval vhodných pipetovaných objemov roztoku kyseliny šťaveľovej na štandardizáciu, ak chceme, aby predpokladané spotreby KMnO_4 boli medzi 10 až 15 cm^3 !

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Celoštátne kolo

Martin Puffler, Peter Dudáš, Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: 105 minút + 30 minút miešanie + 75 minút destilácia

Vašou úlohou je uskutočniť reakciu 4-brómtoluénu s horčíkom za katalýzy tris(acetylacetonátom) železitým v suchom éteri (Schéma 1). Produkt predstavuje bielu kryštalickú látku, ktorá sa izoluje s využitím extrakcie, filtrácie, destilácie a nakoniec sa prečistí jednoduchou chromatografiou cez krátku vrstvu silikagélu. Čistota produktu bude vyhodnotená pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC) a teploty topenia.

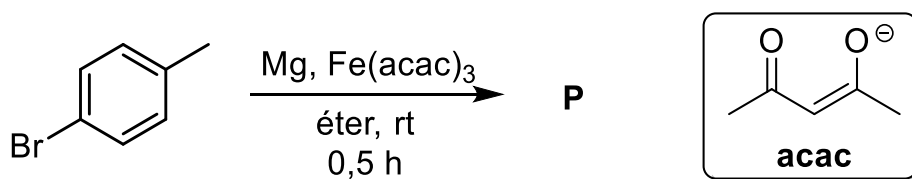


Schéma 1: Reakcia 4-brómtoluénu v prítomnosti horčíka katalyzovaná železitým katalyzátorom.

Materiál a pomôcky:

kategória	pomôcka	počet	
sklo	slzovitá banka 50 ml	1	
	banka s okrúhlym dnom 100 ml	2	
	odmerný valec 100 ml	1	
	Petriho miska	1	
	Liebigov chladič	1	
	kadička 50 ml	2	
	nádoba na kúpeľ	1	
	Pasteurova pipeta	1	
	delená skúmavka 25 ml	5	
	teplomer so zábrusom	1	
	frita S2	1	
	oddeľovací lievnik so zátkou 100 ml	1	
	kapiláry na TLC	2	
	liekovka	5	
	Erlenmeyerova banka 100 ml	2	
	filtračný lievnik	1	
	sklená tyčinka	1	
	kov	stojan	2
		lapák	2
svorka		2	
pinzeta		1	
lyžička		1	
stojan na skúmavky		1	
kovový kruh		1	
prístroje	miešadlo s ohrevom	1	
	váhy	1	
	UV lampa	1	
kancelárske pomôcky	kancelárska spinka	1	
	ceruzka	1	
	pravítko	1	
	nožnice	1	
ochranné pomôcky	ochranné okuliare	1	
	ochranné rukavice (na spoločnom stole)	1	
	vlastný laboratórny plášť	1	
iné	savička	1	
	septum	2	
	skladaný filtračný papier	1	
	magnetické miešadielko	1	
	TLC platnička	5	
	hadice	1	
	striekačka 20 ml	1	
	ihla	1	

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*	Piktogram
4-brómtoluén , 1,0 g v guľatej banke a 0,05 g v liekovke VL (pre TLC)	332, 411	261, 271, 273, 304/340/312, 391, 501	 !
tris(acetylacetonát) železitý , 43 mg v označenej liekovke	302/312/332, 318	261, 280, 301/312, 302/352/312, 304/340/312, 305/351/338	 !
horčík , 160 mg v označenej liekovke	-	-	-
nasýtený vodný roztok NaHCO₃ , v spoločnej označenej fľaši	-	-	-
benzín lekárenský , ďalej uvádzaný ako hexán , v spoločnej označenej fľaši	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338	 !
éter , 80 ml v označenej fľaši pre štvoricu (suchý) a v spoločnej označenej fľaši (bez sušenia)	224, 302, 336	210, 233, 240, 241, 301/312, 403/233	 !
síran horečnatý bezvodý , 5 g v označenej liekovke + v spoločnej označenej nádobe	-	-	-
kyselina chlorovodíková, 10 % vodný roztok , 10 ml v spoločnej označenej fľaši	290, 315, 319, 335	234, 261, 264, 271, 302/352, 305/351/338	 !
jód , v spoločnej označenej nádobe	302/312/332, 315, 319, 335, 400	273, 280, 301/312, 302/352/312, 304/340/312, 314	 !
silikagél , 2,7 g v označenej liekovke	-	-	-
produkt , 0,05 g v liekovke označenej P pre štvoricu	315, 319, 335	261, 305/351/338	 !

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

Výstražné upozornenia (H-vety)

H 224	Mimoriadne horľavá kvapalina a pary.
H 225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
H 290	Môže byť korozívna pre kovy.
H 302	Škodlivý po požití.
H 302/312/332	Zdraviu škodlivý pri požití, styku s kožou alebo pri vdýchnutí.
H 304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
H 315	Dráždi kožu.
H 318	Spôsobuje vážne poškodenie očí.
H 319	Spôsobuje vážne podráždenie očí.
H 332	Škodlivý pri vdýchnutí.
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 400	Veľmi toxický pre vodné organizmy.
H 411	Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

P 210	Uchovávajte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
P 233	Uchovávajte iba v pôvodnom balení.
P 234	Nádobu uchovávajte tesne uzavretú.
P 240	Uzemnite a upevnite nádobu a plniace zariadenie.
P 241	Používajte elektrické/ ventilačné/ osvetľovacie zariadenie do výbušného prostredia.
P 261	Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
P 264	Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
P 271	Používajte iba na voľnom priestranstve alebo v dobre vetranom priestore.
P 273	Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
P 280	Noste ochranné okuliare/ ochranu tváre.
P 301/310	PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
P 301/312	PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.
P 302/352	PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody.
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 304/340/312	PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
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 314	Ak pociťujete zdravotné problémy, vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.
P 370/378	V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
P 390	Zozbierajte uniknutý produkt.
P 403/233	Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Nádobu uchovávajte tesne uzavretú.
P 403/235	Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.
P 501	Zneškodnite obsah/ nádobu v zariadení schválenom pre likvidáciu odpadov.

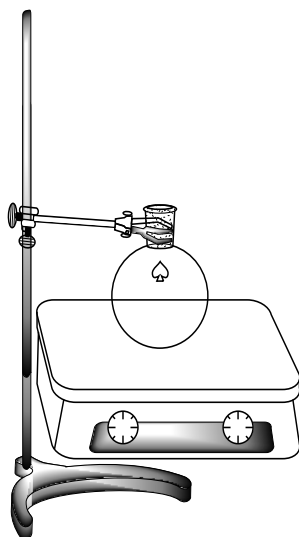
Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti. Počas celého experimentu žiaci pracujú v laboratórnom plášti, v rukaviciach a pod dozorom učiteľa. Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia.

Pracovný postup

I. Uskutočnenie reakcie

Do 50 ml slzovitej banky uchytenej do lapáka na stojane (obrázok 1), ktorá obsahuje 1,0 g 4-brómtoluénu a kryštálik jódu (cca 10 mg), pridajte 43 mg tris(acetylacetonátu) železitého a 160 mg horčíka z označených liekoviek. Následne pomocou injekčnej striekačky a ihly pridajte 20 ml suchého éteru z označenej spoločnej nádoby určenej pre štvoricu a nakoniec magnetické miešadielko. Na banku s reakčnou zmesou nasadíte septum (bez toho, aby ste jeho okraje naťahovali na hrdlo banky). Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom. Takto pripravenú reakčnú zmes nechajte miešať pri laboratórnej teplote 30 minút (rýchlosť miešania nastavte na hodnotu 400 rpm). Na začiatku reakcie môže dôjsť k miernemu samovoľnému zahriatiu reakčnej zmesi, čo sa prejaví kondenzovaním rozpúšťadla na stenách banky. Reakcia je sprevádzaná postupnou zmenou farby z červenej cez oranžovožltú až po čiernu farbu.



Obrázok 1: Aparatúra pre uskutočnenie reakcie.

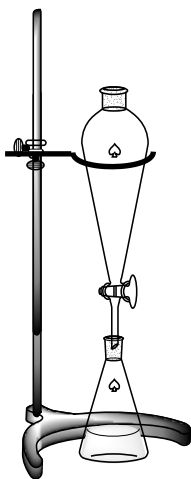
II. Ukončenie reakcie

Po 30 minútach z banky odstráňte septum, pomaly pridajte Pasteurovou pipetou 10 ml 10 % HCl. (**Pozor!** Pri pridávaní reakčná zmes začne výrazne šumieť.) Reakčná zmes nadobudne svetložltú farbu a nechajte ju miešať (rýchlosť miešania nastavte na 700 rpm), pokiaľ nezreaguje všetok horčík (keď už v roztoku nebudete pozorovať žiadne tuhé častice).

III. Extrakcia

Roztok reakčnej zmesi prelejte cez lievik do oddeľovacieho lievika, ktorý umiestnite do kovového kruhu upevneného na stojane a podložte ho 100 ml Erlenmeyerovou bankou (obrázok 2). Guľatú reakčnú banku ešte vymyte s 10 ml éteru (bez sušenia), éterový roztok pridajte do oddeľovacieho lievika, ten uzavrite zátkou, obráťte ústím dohora, pretrepte a potom otvorte kohút na uvoľnenie tlaku (**Pri otváraní nasmerujte spodný otvor lievika nahor, počas pretrepávania lievikom na nikoho nemierte!**). Lievik umiestnite naspäť do kruhu, odzátkujte a počkajte, pokiaľ sa vytvorí jasné rozhranie medzi vodnou (spodná) a organickou vrstvou (horná). Následne vodnú vrstvu vypustite do 100 ml Erlenmeyerovej banky. Do organickej vrstvy prilejte 10 ml nasýteného vodného roztoku NaHCO_3 a opäť extrahujte (**POZOR!, zmes v dôsledku generovania CO_2 šumí, kohút počas pretrepávania oddeľovacím lievikom treba často otvárať na uvoľnenie tlaku!**). Vodnú vrstvu vypustite do Erlenmeyerovej banky s vodnou vrstvou z predošlej extrakcie. Organickú vrstvu prelejte cez vrchný otvor oddeľovacieho lievika do druhej čistej 100 ml Erlenmeyerovej banky. Následne spojené vodné vrstvy prelejte do oddeľovacieho lievika a 2-krát extrahujte s 15 ml éteru zo spoločnej fľaše (bez sušenia) (**POZOR!, môže opäť šumieť!**). Po každej extrakcii prelejte organickú vrstvu k predošlej organickej vrstve z predchádzajúcej extrakcie. Do spojenej organickej vrstvy pridajte 5 g bezvodého MgSO_4 , premiešajte a nechajte postáť po dobu 5 minút. Po tejto dobe zmes opäť premiešajte a pokiaľ sušiacie činidlo nie je sypké, pridajte ďalšiu lyžičku MgSO_4 a nechajte postáť ďalších 5 minút.

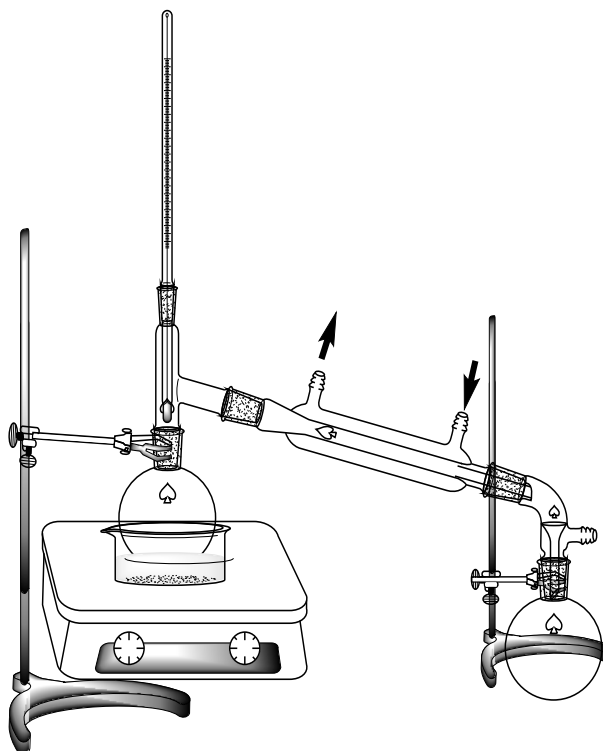
Zostrojte aparatúru na filtráciu cez lievik za atmosférického tlaku. Do kruhu na stojane vložte lievik podložený čistou 100 ml guľatou banku uchytenou do lapáku na stojane. Do lievika vložte roztvorený skladaný filtračný papier. Organickú vrstvu so sušidlom prefiltrujte, filtrát zachytávajte do podloženej banky. Nakoniec Erlenmeyerovu banku ešte premyte s 5 ml éteru zo spoločnej fľaše (bez sušenia) a éterový roztok po prefiltrovaní pridajte k predchádzajúcemu filtrátu.



Obrázok 2: Aparatúra pre extrakciu.

IV. Destilácia

Do 100 ml guľatej banky s filtrátom pridajte magnetické miešadielko a banku upevnite do lapáka na stojane nad magnetické miešadlo tak, aby bola čiastočne ponorená v olejovom kúpeli (hladina filtrátu by mala byť približne vo výške alebo pod hladinou olejového kúpeľa). Na druhý stojan upevnite do lapáku druhú 100 ml banku s okrúhlym dnom tak, aby bola vo výške a vzdialenosti vhodnej na zapojenie Liebigovho chladiča do oboch baniek. Zapojte chladič na prívod vody (vzostupný prietok) a nasadte teplomer (obrázok 3). Zapnite miešanie a ohrev nastavte na 80 °C, pričom destilácia začína, keď teplota na teplomere v Liebigovom chladiči dosiahne teplotu približne 40 °C. Počas destilácie bude teplota na teplomere stúpať až po približne 70 °C, preto **postupne** primerane zvyšujte teplotu ohrevu (maximálna teplota ohrevu je 120 °C). Destilujte, až kým teplota na teplomere výrazne klesne pod hodnotu 70 °C, čo indikuje, že bolo oddestilované všetko rozpúšťadlo. (Kvapalina v destilačnej banke sa síce ďalej zohrieva, ale nevie, preto teplota v oblasti teplomera klesne.) Následne odpojte chladič, aparatúru zdvihnite, aby destilačná banka nebola ponorená v kúpeli a nechajte ju samovoľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Počas chladnutia banky s destilačným zvyškom vykonajte TLC analýzu.

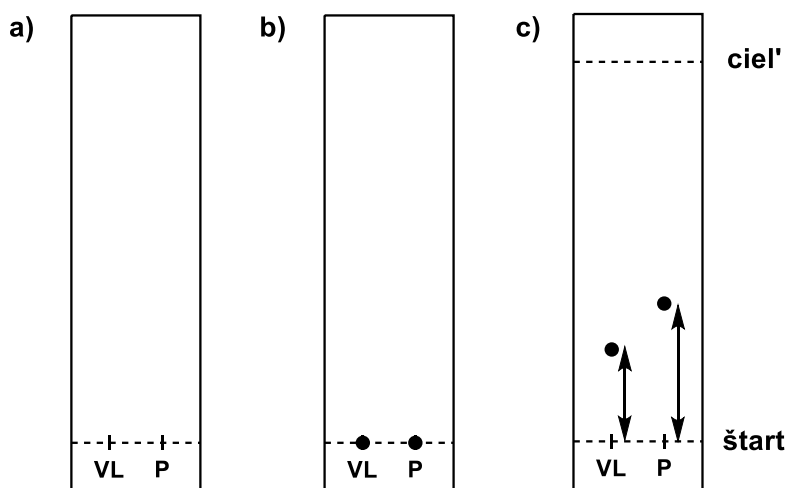


Obrázok 3: Aparatúra pre destiláciu so zapojením vody vzostupne.

V. TLC analýza štandardov

Vzorky východiskovej látky (4-brómtoluénu) a štandard produktu zvlášť 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 (obrázok 4a). Jednou kapilárou naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený **VL**) a druhou štandard produktu (označený **P**) (obrázok 4 b). Pri nanášaní nechajte látku vsiaknuť na povrch platničky a po odparení rozpúšťadla zopakujte nanášanie ešte dvakrát na to isté miesto pre jednu látku.

Ako vyvíjaciú nádobu použite 50 ml kadičku a preneste do nej toľko hexánu, aby hladina nebola vyššie ako je štart na TLC platničke. Zakryte Petriho miskou a nechajte postáť 2 min pre nasýtenie vzduchu nad hexánom jeho parami. Platničku opatrne vložte pinzetou do kadičky a kadičku opäť 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 (obrázok 4c). Platničku nechajte samovoľne vyschnúť. Ceruzkou vyznačte viditeľné škvrny pod UV lampou. Nad čiaru cieľa napíšte ceruzkou Vaše štartové číslo v krúžku a po uplynutí súťažného času nechajte TLC platničky na svojom pracovnom mieste.



Obrázok 4: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

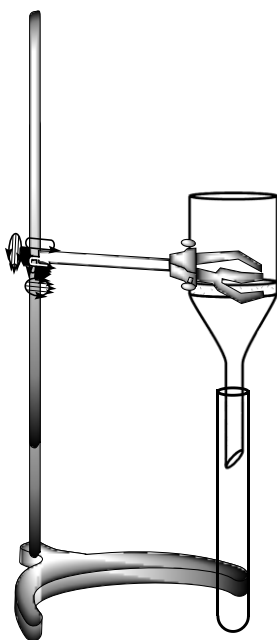
$$R_F = \frac{\text{vzdialenosť (štart – stred škvrny) v cm}}{\text{vzdialenosť (štart – cieľ) v cm}}$$

VI. Príprava chromatografie cez malú vrstvu silikagélu na fritě

Do destilačného zvyšku pridajte odmerným valcom 5 ml hexánu, krúživým pohybom zhomogenizujte a vyberte magnetické miešadielko. Zostrojte aparatúru na chromatografiu (obrázok 5). Do lapáka na stojane uchyťte fritu, nasypťte do nej silikagél z označenej liekovky tak, aby vytvoril rovný povrch a pod fritu umiestnite delenú skúmavku. Na silikagél pomaly nanášajte pomocou Pasteurovej pipety hexán po stenách frity dovtedy, pokiaľ nie je celý silikagél ponorený a je nad ním aspoň 2 cm vrstva hexánu. Po nanesení hexánu treba silikagél sklenou tyčinkou jemne premiešať, aby sa z neho uvoľnili všetky bublinky. Následne jemne poklepte prstami po stenách frity, aby sa povrch silikagélu vyrovnal do vodorovnej hladiny.

VII. Uskutočnenie chromatografie

Keď nad silikagélom ostane vrstva hexánu len pár milimetrov (t. j. rozhranie kvapaliny je takmer vo výške vrstvy silikagélu), vymeňte skúmavku pod fritou za novú označenú číslom jeden a začnite nanášať roztok hexánu s reakčnou zmesou. Nanášajte pomaly Pasteurovou pipetou po stenách frity tak, aby sa hladina silikagélu nenarušila. Roztok s reakčnou zmesou nechajte takmer celý pretiecť, aby sa jej obsah naadsorboval na povrch silikagélu (zároveň dbajte na to aby silikagél nevyschol). Následne pridávajte pomocou Pasteurovej pipety ďalší hexán a udržiujte jeho hladinu tak, aby neklesla pod 1 cm od horného okraja. Pretečený hexánový roztok zachytávajte do skúmaviek označených poradovým číslom, ktoré vymieňajte po každých 20 ml zachyteného roztoku.

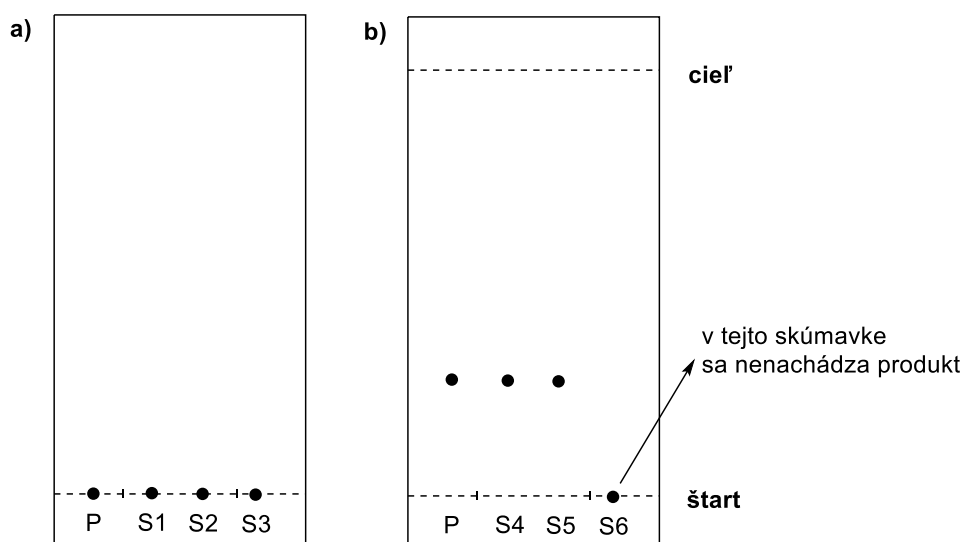


Obrázok 5: Aparatúra na chromatografiu.

Na TLC platničku naneste na osobitné miesta vzorky z prvých troch rôznych skúmaviek označených poradovým číslom (označenie **SX**, pričom **X** predstavuje poradové číslo skúmavky), ako aj štandard produktu (označený **P**) (obrázok 6a). Ak sa vo vzorke z danej skúmavky nachádza na TLC platničke po vyvolaní škvrna v rovnakej výške ako je škvrna štandardu produktu, prelejte jej obsah do predom odváženej 100 ml guľatej banky označenej Vaším štartovným číslom. Týmto spôsobom zachytávajú hexánový roztok do skúmaviek so súbežnou TLC analýzou až pokým na TLC platničke už nepozorujete škvrnu vo výške štandardu produktu (obrázok 6b). Všetky TLC platničky označujte svojim štartovným číslom, tak ako aj vopred odváženú 100 ml guľatú banku, z ktorej následne dozor odparí rozpúšťadlo a získa váš produkt. TLC platničky ako aj banku s roztokom produktu odovzdajte dozoru. (V prípade, že nestihnete skúmavky preliať do predtým odváženej 100 ml guľatej banky, do odpovedového hárka napíšte čísla skúmaviek, v ktorých sa produkt nachádza).

Poznámky

Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{Mg}) = 24$, $A_r(\text{Br}) = 80$, $A_r(\text{Fe}) = 56$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.



Obrázok 6: Modelový príklad TLC po chromatografii cez malú vrstvu silikagélu na frite: a) po nanesení vzoriek, b) po vyvolaní.

Úloha 1 (11,5 b)

Produkt v skúmavkách alebo v 100 ml banke označených Vaším štartovným číslom nechajte na svojom mieste. Pokiaľ nestihnete svoj produkt preliať do banky, čísla skúmaviek zapíšete do odpovedového hárka pod dohľadom dozoru. Body Vám budú pridelené podľa hmotnosti vysušeného produktu a jeho čistoty na základe teploty topenia.

Úloha 2 (0,4 b)

Pomocou údajov z elementárnej analýzy uvedených nižšie vypočítajte sumárny vzorec (C_xH_y) produktu **A**. Molárna hmotnosť produktu je 182 g/mol.

produkt **A**: 92,31% uhlík; 7,69% vodík;

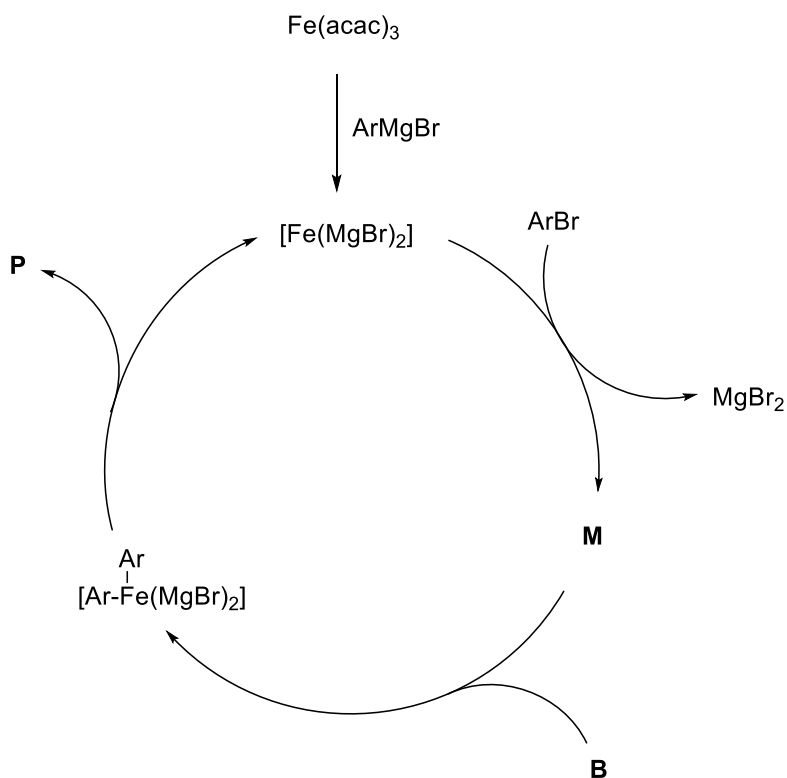
Úloha 3 (1,5 b)

Do tabuľky zapíšete údaje, ktoré sú známe z textu pracovného postupu. Následne vypočítajte všetky chýbajúce údaje. Dodržujte jednotky uvedené v hlavičke tabuľky. Pri výpočte ekvivalentov priradte hodnotu 1,0 pre zlúčeninu s najnižším látkovým množstvom.

	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)
4-brómtoluén				
horčík				
Fe(acac) ₃				
produkt P (teor. výťažok)				
izolované množstvo produktu (v gramoch):				
relatívny výťažok produktu:				

Úloha 4 (0,6 b)

Do navrhnutého katalytického cyklu doplňte vzorce pre medziprodukt **M**, činidlo **B** a produkt **P**, ak viete, že reakcia komplexu $[\text{Fe}(\text{MgBr})_2]$ s 1-bróm-4-metylbenzénom (ArBr) je oxidačná adícia, reakcia **M** s **B** je tiež oxidačná adícia a vznik produktu **P** je redukčná eliminácia.



Úloha 5 (1,0 b)

Pomocou ^1H NMR spektra určte štruktúru produktu **P**. Po určení štruktúry priradte jednotlivé signály príslušným vodíkom pričom viete, že pomery hodnôt integrálov pre jednotlivé signály zodpovedajú počtu ekvivalentných vodíkov. Zapište výpis z ^1H NMR spektra vo forme δ_{H} : chemický posun (multiplicita, počet vodíkov) pre všetky signály produktu (vzorka bola meraná v deuterovanom chloroforme). Vysvetlite nízky počet signálov pre atómy vodíka.

Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Peter Dudáš, Martin Puffler, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., RNDr. Rastislav Serbin, PhD.

Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Recenzenti: doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD., RNDr. Peter Troška, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2024

