

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2021/22

Kategória A

Celoštátne kolo

PRAKTICKÉ ÚLOHY



PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Celoštátne kolo

Jozef Sochr

25 bodov Doba riešenia: 150 minút

Úloha: Chemický rozbor vzorky mosadze

Mosadz ako zliatina kovov medi a zinku má v priemysle široké uplatnenie pri výrobe chladičových rúrok, dychových hudobných nástrojov, dekoračných predmetov a súčiastok do čerpadiel. Je dobrým vodičom tepla, odoláva korózii a nie je feromagnetická, čo uľahčuje mechanické oddelenie mosadzného odpadu od iných kovov či zliatin pri recyklácii. V závislosti od zloženia môže nadobúdať červeno-zlaté alebo striebристо-biele zafarbenie, pričom farebnosť a iné vlastnosti sa mierne líšia v závislosti od pomeru medi a zinku, prípadne prímеси, ktorou môže byť legovací prvok, napríklad cín, hliník, kremík, mangán, nikel alebo olovo v malých množstvách.

Vašou úlohou je pozorne sledovať zmeny počas experimentov a zistiť obsah medi, zinku, prípadne prímеси v rozpustenej vzorke mosadze na základe komplexometrických titrácií. Do odpovedového hárku zapíšete všetky informácie a údaje získané počas titrácie a vyriešite jednotlivé úlohy.

Potrebné chemikálie:

látka	forma	množstvo	H-vety	P-vety
síran zinočnatý heptahydrát	štandardná látka	presne uvedené na liekovke	302, 318, 410	270, 273, 280
chelátón III	odmerný roztok	250 cm ³	332	261, 271, 304+340
tlmivý roztok pH 10	roztok	50 cm ³	-	-
urotropín	tuhý	5 g	228, 317	210, 280, 302+352
tiomočovina	tuhý	5 g	302, 351, 361	201, 202, 264, 301+312, 308+313
indikátor murexid	tuhý	0,5 g	-	-
indikátor xylenolová oranž	tuhý	0,5 g	-	-
deionizovaná/destilovaná voda		700 cm ³	-	-

Laboratórne zariadenie:

odmerné banky: 100 cm³, 250 cm³, 500 cm³

titračné banky: 3x250 cm³; kadičky: 4x50 až 100 cm³

pipeta nedielikovaná: 10, 20 cm³ a 50 cm³; byreta 25 cm³, stojan a držiak na byretu

odmerný valec 10 cm³, 50cm³

byretový lievik, kvapkadlo, hodinové sklíčka, sklená tyčinka, strička s vodou, lyžičky, špachtlička

filtračný papier (nastrihané kúsky), prúžky všeobecného indikátora, pipetovací balónik
tuhé chemikálie a zásobné roztoky látok sú v príslušných nádobách v digestore a
v označených nádobách na pracovnom stole

Princíp:

Vo vašej vzorke sú prítomné kationy kovov: medi, zinku, prípadne bližšie nešpecifikovanej prímеси. Kvantitatívne zloženie majoritných zložiek v analyzovanej zmesi sa vykoná titráciami s odmerným roztokom disodnej soli EDTA (chelátón III). Najprv sa stanoví sumárne látkové množstvo reagujúcich iónov, potom sa meďnaté ióny maskujú pridaním tiomočoviny (tvorí sa bezfarebný komplex) a stanoví sa látkové množstvo zinočnatých iónov.

Úprava vzorky:

Vzorka tuhej mosadze (hmotnosť m_1 uvedená na nádobe) s obsahom Cu a Zn sa previedla do roztoku rozpúšťaním v malom objeme koncentrovanej kyseliny dusičnej. Po rozpustení sa vzniknutý roztok kvantitatívne preniesol do odmernej banky s objemom 100 cm³, ktorú máte na pracovnom stole. Banku so vzorkou doplňte po značku deionizovanou/destilovanou vodou a roztok dôkladne premiešajte.

Príprava štandardného roztoku síranu zinočnatého:

Štandardná látka – heptahydrát síranu zinočnatého s presne známou hmotnosťou – je v označenej liekovke na pracovnom stole. Obsah liekovky kvantitatívne preneste do odmernej banky s objemom 250 cm³. Banku doplňte po značku deionizovanou/destilovanou vodou a dôkladne ju premiešajte.

Príprava odmerného roztoku chelátónu III a jeho štandardizácia:

- 1) Pripravte odmerný roztok chelátónu III: pipetujte 50,00 cm³ zásobného roztoku chelátónu III do odmernej banky s objemom 500 cm³, doplňte po značku deionizovanou/destilovanou vodou a obsah dôkladne premiešajte.
- 2) Odmerným roztokom chelátónu III prepláchnite a naplňte byretu.

- 3) Do titračnej banky napipetujte $20,00 \text{ cm}^3$ (V_1) pripraveného štandardného roztoku síranu zinočnatého. Prídavkom približne pol lyžičky tuhého urotropínu upravte pH roztoku na hodnotu 5 – 5,5. Pridajte na špičku lyžičky tuhý indikátor xylenolovú oranž (ďalej len XO), zmes premiešajte do rozpustenia zložiek a skontrolujte jej sfarbenie (pri správnom pH je vzorka ružovofialová).
- 4) Zmes titrujte roztokom chelatónu III. Počas titrácie kontrolujte pomocou prúžku všeobecného indikátora pH zmesi a udržiajte ju na predpísanej hodnote. V titrácii pokračujte, kým sa neobjaví odlišné zafarbenie roztoku.
- 5) Opakujte titráciu toľkokrát, koľkokrát to považujete za potrebné.
- 6) Určte priemernú/akceptovanú spotrebu (V_2) chelatónu III.
- 7) Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu III v mol dm^{-3} .

Stanovenie obsahu kovov vo vzorke mosadze

- a) Pipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ (V_3) pripraveného roztoku vzorky do titračnej banky. Zmes zriedte približne 50 cm^3 destilovanej/deionizovanej vody a upravte pH roztoku na hodnotu 7 až 7,5 pomocou amoniakálneho tlmivého roztoku. Pridajte indikátor murexid a titrujte odmerným roztokom chelatónu III, kým zmes nezmení zafarbenie (spotreba V_4). Počas titrácie kontrolujte a udržiavajte konštantnú hodnotu pH. V odpovedovom hárku opíšte všetky farebné zmeny, ku ktorým došlo pri úprave a titrácii vzorky. Po ukončení titrácie roztok vylejte.
- b) Do titračnej banky pipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ (V_3) pripraveného roztoku vzorky a pridajte približne 50 cm^3 destilovanej/deionizovanej vody. Postupne pridávajte tuhú tiomočovinu, kým nedosiahnete potrebnú zmenu zafarbenia zmesi. Následne upravte pH roztoku pridaním tuhého urotropínu na hodnotu približne 5 až 5,5. pH roztoku kontrolujte pomocou prúžku všeobecného indikátora. Pridajte indikátor XO (titrovaná zmes má mať fialovočervené sfarbenie) a titrujte odmerným roztokom chelatónu III, kým zmes nezmení zafarbenie (spotreba V_5). Počas titrácie kontrolujte a udržiavajte konštantnú hodnotu pH.
- c) Titrácie v kroku a) resp. b) opakujte toľkokrát, koľkokrát to považujete za potrebné pre určenie čo najpresnejšej akceptovanej hodnoty.
- d) Určte priemerné/akceptované spotreby (V_4 , V_5) odmerného roztoku chelatónu III.
- e) Vypočítajte hmotnostný zlomok medi, zinku a neidentifikovaných inertných prísad v pôvodnej vzorke mosadze.
- f) Vyriešte úlohy v odpovedovom hárku.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Celoštátne kolo

Samuel Andrejčák, Lucia Feriancová, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: 150 minút + 40 minút zahrievanie

Príprava erytrozínu B

Vašou úlohou bude pripraviť erytrozín B jedнокrokovou syntézou z fluoresceínu. Reakcia predstavuje štvornásobnú elektrofilnú aromatickú jodáciu za bázických podmienok (schéma 1). Pri izolácii produktu využijete extrakciu, oddestilovanie rozpúšťadla a zrážanie nepolárnym rozpúšťadlom. Produkt predstavuje svetlo-oranžovú látku, ktorá má vlastnosti acidobázického indikátora a používa sa ako farbivo.

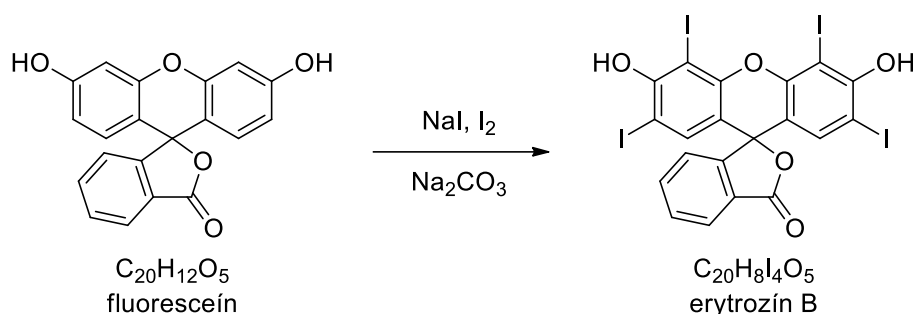


Schéma 1: Syntéza erytrozínu B elektrofilnou aromatickou substitúciou fluoresceínu.

Materiál a pomôcky:

2 x 50 ml banka s okrúhlym dnom, 1 x 10 ml, 1 x 50 ml a 3 x 25 ml odmerný valec, 2 x 50 ml, 1 x 200 ml kadička, 1 x 100 ml Erlenmeyerova banka, 3 x vialka (liekovka), 1 x Petriho miska, magnetické miešadlo s ohrevom, magnetické miešadielko, spätný chladič, 2 x hadica na chladič, Liebigov chladič, 2 x filtračný lievik, oddeľovací lievik so zátkou, 2 x stojan, 2 x lapák, 2 x svorka, 1 x kovový kruh, odsávací banka s manžetou, teplomer so zábrusom, fritu s porozitou S3, zdroj vákua (vodná výveva, membránová pumpa), 3 x Pasteurova pipeta, olejový kúpeľ, kancelárska spinka, filtračný papier, ceruzka, pravítko, pinzeta, 2 x kapiláry na TLC, 2 x TLC platnička, špachtľa, lyžička, nožnice, ochranné okuliare, laboratórny plášť, rukavice.

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
Fluoresceín , 0,25 g v označenej liekovke (do reakcie) a 0,05 g v označenej liekovke (pre TLC)	319	264, 280, 305/351/338, 337/313
Lugolov roztok , v označenej spoločnej nádobe (5% jódu a 15% jodidu draselného v destilovanej vode)	-	-
Uhličitan sodný – nasýtený vodný roztok , v označenej spoločnej nádobe	-	-
Kyselina sírová – 20 % vodný roztok , v spoločnej označenej fľaši	290, 314	234, 280, 301/330/331, 303/361/353, 304/340/310, 305/351/338
terc-Butyl(metyl)éter , v spoločnej označenej fľaši	225, 315	210, 302/352
Destilovaná alebo deionizovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
Benzín lekárenský , ďalej uvádzaný ako hexán , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu pre TLC	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
Etyl-acetát , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu pre TLC	225, 319, 336	210, 305/351/338, 370/378, 403/235
Tiosíran sodný – 10 % vodný roztok , v označenej spoločnej nádobe	-	-
Síran sodný bezvodý , v spoločnej označenej fľaši	-	-
Petroléter , ďalej uvádzaný ako pentán , v spoločnej označenej fľaši	225, 304, 336, 411	210, 233, 240, 273, 310/310, 331

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

Výstražné upozornenia (H-vety)

H 225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
H 290	Môže byť korozívna pre kovy.
H 304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
H 314	Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
H 315	Dráždi kožu.
H 319	Spôsobuje vážne podráždenie očí.
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. Nefajčiť.
- P 233** Nádobu uchovávať tesne uzavretú.
- P 234** Uchovávať iba v pôvodnej nádobe.
- P 240** Uzemniť a upevniť nádobu a plniace zariadenie.
- P 261** Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P 264** Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 280** Noste ochranné rukavice/ ochranný odev/ ochranné okuliare/ ochranu.
- P 301/310** PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.
- P 301/312/330** PO POŽITÍ: Okamžite volajte Národné toxikologické informačné centrum alebo lekára. Vypláchnite ústa.
- P 301/330/331** PO POŽITÍ: vypláchnite ústa. NEVYVOLÁVAJTE zvracanie.
- P 302/352** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- P 304/340/310** PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.
- P 305/351/338** Po zasiahnutí očí: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P 331** Nevyvolávajte zvracanie.
- 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 403/235** Uchovávať na dobre vetranom mieste. Uchovávať v chlade.

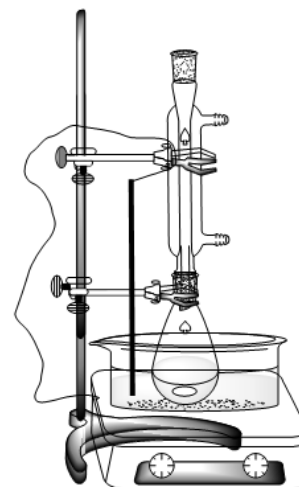
Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti. V inom prípade manipuluje s chemikáliami kompetentný odborný dozor, podľa pokynov v postupe.

Pracovný postup

I. Uskutočnenie reakcie

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom uchytenej do lapáka na stojane pridajte 0,25 g fluoresceínu z označenej liekovky (na prenesenie použite preložený papier na váženie), vložte magnetické miešadielko a odmerným valcom prilejte 12 ml nasýteného vodného roztoku uhličitanu sodného. Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom a zapnite miešanie. Po rozpustení fluoresceínu pridajte odmerným valcom 15 ml Lugolovho roztoku a na odmernú banku nasadíte spätný chladič bez zapojenia vody. Reakčnú zmes ponorte do olejového kúpeľa, zapnite miešanie, kúpeľ zohrievajte na 120 °C a keď zmes začne vriť, nechajte ju miešať 40 minút pri teplote varu rozpúšťadla (obrázok 1).

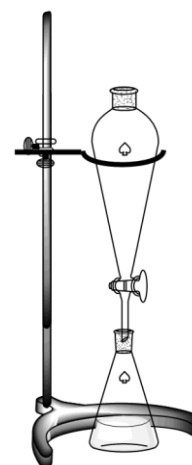


Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu.

Po uplynutí tejto doby vypnite zahrievanie a miešanie, banku zdvihnite nad olejový kúpeľ a nechajte reakčnú zmes voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Následne obsah banky preneste do 200 ml kadičky a pomocou Pasteurovej pipety pomaly pridajte 15 ml 20 % roztoku H_2SO_4 , pričom ku koncu pridávania pozorujte vznik červenej zrazeniny v roztoku. (Pozor! Pridávaním kyseliny sa generuje CO_2 , zmes treba počas pridávania priebežne miešať!)

II. Extrakcia

Do roztoku so zrazeninou pridajte 30 ml *terc*-butyl(metyl)éteru, premiešajte a počkajte, kým sa vypadnutá zrazenina opäť nerozpustí. Vzniknutú dvojfázovú zmes preneste cez filtračný lievik do oddeľovacieho lievika, ktorý umiestnite do kruhu na stojane a podložte ho Erlenmeyerovou bankou (obrázok 2). Následne pridajte 25 ml destilovanej vody, lievik uzavrite, obráťte ústím dohora, pretrepte a potom otvorte kohút na uvoľnenie tlaku (pri otváraní smeruje spodný otvor lievika nahor, počas pretrepávania lievikom na nikoho nemierte!). Lievik umiestnite späť do kruhu, odzátkujte ho a počkajte, pokiaľ sa nevytvorí jasné rozhranie medzi vodnou (spodná vrstva) a organickou fázou (horná vrstva). Následne vodnú vrstvu vypustíte do 100 ml kadičky. Opäť pridajte k organickej fáze 25 ml čistej destilovanej vody a extrakciu



Obrázok 2: Aparatúra pre extrakciu.

zopakujte. Organickú vrstvu premyte rovnakým postupom jedenkrát s 25 ml 10 % roztokom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Po vypustení vodnej vrstvy organickú vrstvu vylejte cez vrchný otvor lievika do čistej 50 ml kadičky.

Pridajte dve lyžičky bezvodého Na_2SO_4 , zmes premiešajte a nechajte stáť do vyčistenia roztoku. Následne zmes prefiltrujte do čistej 50 ml banky s okrúhlym dnom cez filtračný lievik so skladaným filtračným papierom (banku so sušidlom premyte s 10 ml čistého *tert*-butyl(metyl)éteru, dôkladne premiešajte a prefiltrujte).

III. Destilácia

Banku s roztokom odovzdajte dozoru, ktorý Vám rozpúšťadlo odparí na rotačnej vákovej odparke. Destilačný zvyšok rozpustíte v 2 ml *tert*-butyl(metyl)éteru pridaného Pasteurovou pipetou a vyzrážajte produkt pomalým pridávaním pentánu pomocou Pasteurovej pipety. Pridávajte pentán, kým pozorujete zrážanie produktu. Produkt odsajte za zníženého tlaku cez fritu na odsávacej banke s manžetou, nechajte presávať 5 minút vzduchom a produkt špachtľou preneste na filtračný papier.

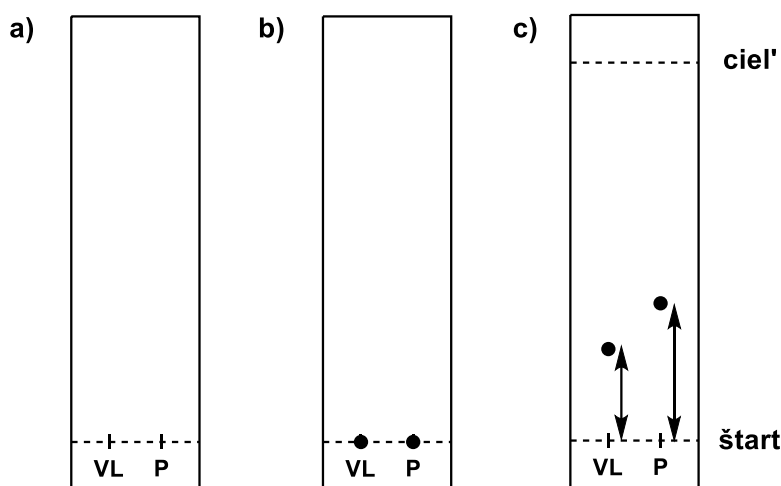
IV. TLC analýza

Vzorku východiskového fluoresceínu v samostatnej liekovke rozpustíte v malom množstve acetónu (približne 0,5 ml, čo zodpovedá polovičnej dávke Pasteurovou pipetou) a tiež rozpustíte vzorku produktu v acetóne (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. 4a). Kapilármi naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený VL) a Vášho produktu (označený P) (obr. 4b). 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 nalejte do nej pripravenú elučnú zmes hexán:etyl-acetát 1:1 do výšky približne 0,5 cm. Zakryte Petriho miskou a nechajte postáť 2 min pre nasýtenie vzduchu nad eluentom 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. Platničku nechajte samovoľne usušiť a zaznačte viditeľné škvrny (obr. 4c). Stanovte hodnoty R_F pre obe škvrny Vášho produktu.

Nad čiaru cieľa napíšte ceruzkou Vaše štartové číslo v krúžku.

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



Obrázok 4: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

Poznámky

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia. Pri práci používajte tiež ochranné rukavice.

Úloha 1 (12,0 b)

Produkt na filtračnom papieri v Petriho miske označenej Vaším štartovým číslom spolu s označenou vyvolanou TLC platničkou odovzdajte dozoru. Body Vám budú pridelené podľa hmotnosti vysušeného produktu, jeho čistoty a stanovenia R_F .

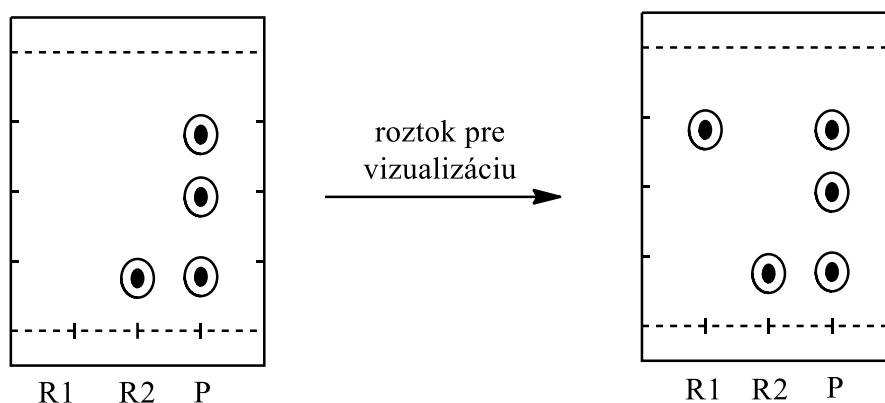
Úloha 2 (1,8 b)

- Určte stechiometrické koeficienty pre východiskové látky (fluoresceín a I_2), resp. ich pomer v akom reagujú. Vypočítajte rozsah reakcie pre východiskové látky a určte limitujúcu látku (Lugolov roztok predstavuje 5 % roztok jódu, ktorého hustotu považujte za $1,00 \text{ g cm}^{-3}$). Na základe limitujúcej látky vypočítajte teoretický výťažok produktu. Pre výpočty použite nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{I}) = 127$, $A_r(\text{Na}) = 23$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.
- Vypočítajte percentuálny výťažok produktu, ak by ste izolovali 0,45 g produktu.
- Vypočítajte konverziu limitujúcej východiskovej látky, ak by ste reakciu predčasne ukončili a izolovali jej 0,15 g.

- d) Druhá zložka Lugolovho roztoku predstavuje jodid sodný v trojnásobnom množstve oproti jódu. Napíšte jeho funkciu a vysvetlenie podporte rovnicou reakcie.
- e) Na poslednú reakciu ste použili 10 % vodný roztok tiosíranu sodného. Napíšte jeho funkciu a vysvetlenie podporte rovnicou reakcie.

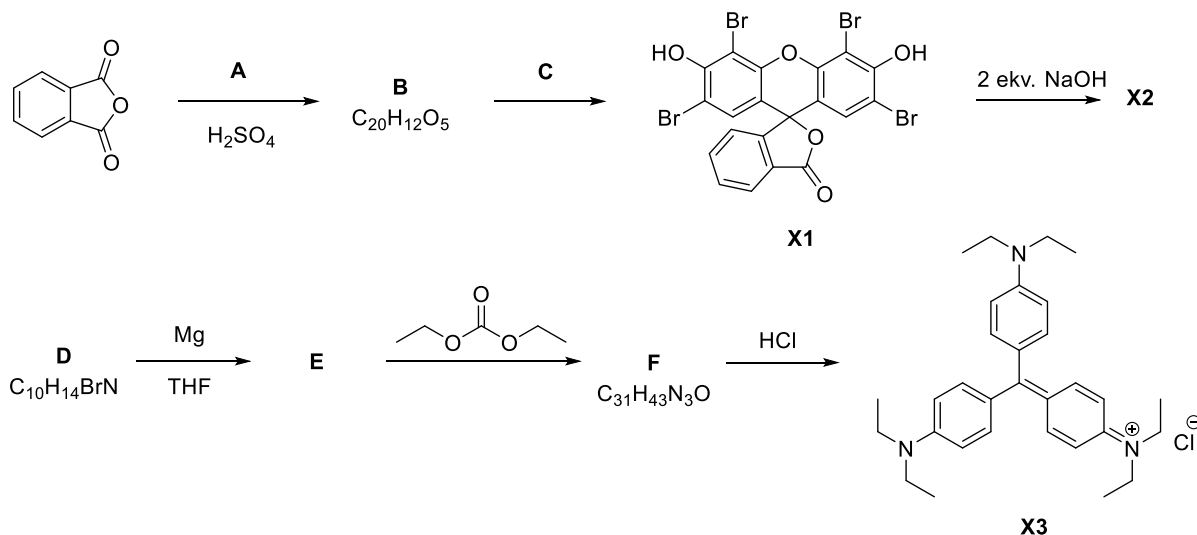
Úloha 3 (0,5 b)

- a) Určte, ktorá zo škvŕn na nižšie uvedenej TLC platničke zodpovedá produktu.
- b) Vypočítajte R_F hodnoty na nižšie uvedenej TLC platničke pre oba reaktanty a produkt.
- c) Uvedte aspoň jeden príklad roztoku, ktorý sa používa ako vizualizačné činidlo v prípade, že zlúčeninu nie je vidieť pod UV-lampou.



Úloha 4 (0,7 b)

Zlúčeniny **X2** a **X3** sa používajú ako farbivá do náplní pier – **X2** (červená), **X3** (modrá). Doplňte reaktanty a medziprodukty **A – F** pre syntézu týchto farbív. Taktiež napíšte iónový tvar **X2**, ktorý vzniká z **X1** v bázičkom prostredí.



Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Lucia Feriancová, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.,
Ing. Jozef Sochr, PhD.

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

Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD.

Slovenská komisia chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2022
