

# PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2020/21  
Krajské kolo

**Jozef Sochr**

25 bodov

Doba riešenia: 150 minút

## Úloha: Určenie zloženia zmesi obsahujúcej oxidy železa

Železo poskytuje pri reakcii s kyslíkom viaceré oxidy, z nich sú známe FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Vzorka, ktorú budete analyzovať, je niektorý z týchto oxidov alebo ich zmes. Okrem nich by vzorka mohla obsahovať aj soli alkalických kovov (sodíka, draslíka). Na stanovenie železa v oxidačnom stupni II a III použijete komplexotvornú titráciu s chelatónom III. Katióny Fe<sup>II</sup> a Fe<sup>III</sup> sa viažu chelatónom III pri rozdielnych hodnotách pH. Pri pH ≈ 1 – 2 sa tvorí chelatonát železitý ( $\log \beta = 25,1$ ) a pri pH ≈ 5 – 6 sa tvorí chelatonát železnatý ( $\log \beta = 14,3$ ). Ako indikátor sa pri týchto kovoch používa tiron. Stanovenie ovplyvňujú látky, ktoré s kationmi železa vytvárajú stabilnejšie komplexy ako chelatón.

Na základe nameraných a dodaných údajov sa vypočíta zloženie pôvodného materiálu pred rozpustením mokrou cestou. Pri riešení treba predpokladať, že látkové množstvo ekvimolárne prítomného FeO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zodpovedá látkovému množstvu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### Potrebné chemikálie:

látka	forma	množstvo	H-vety	P-vety
chelatón III	zásobný roztok	-	332	261, 271, 304+340
síran horečnatý	tuhý	údaj na liekovke	-	-
kyselina chlorovodíková	roztok	1 cm <sup>3</sup>	290, 315, 319, 335	261, 305+351+338
Schwarzenbachov tlmivý roztok	roztok	50 cm <sup>3</sup>		
indikátor EČT	tuhý	0,5 g	315, 319, 335, 411, 412	261, 264, 271, 273, 280, 302+352, 304+340, 305+351+338, 312, 321, 332+313, 337+313, 362, 391, 403+233, 405, 501
Indikátor tiron	tuhý	0,5 g	315, 319	264, 280, 302+352, 305+351+338, 332+313, 337+313
deionizovaná/destilovaná voda			-	-

**Laboratórne zariadenie:**

odmerné banky: 1 x 100 cm<sup>3</sup>, 2 x 200 cm<sup>3</sup>,  
titračné banky: 3 x 250 cm<sup>3</sup>; kadičky: 250 cm<sup>3</sup>, 3 x 50 až 100 cm<sup>3</sup>,  
pipeta nedielikovaná: 2 x 20 cm<sup>3</sup>; byreta 25 cm<sup>3</sup>, stojan a držiak na byretu,  
odmerný valec 10 cm<sup>3</sup>, 50 cm<sup>3</sup>,  
byretový lievik, kvapkadlo, hodinové sklíčka, sklenená tyčinka, strička s vodou, lyžičky,  
filtračný papier (nastrihané kúsky), pipetovací balónik,  
chemikálie dodané ako roztoky sú v príslušných nádobách v digestore.

**Princíp:**

Vo vašej vzorke sú prítomné katióny železa, ktoré vznikli rozpustením príslušných oxidov v hornine. Kvantitatívne a kvalitatívne zloženie analyzovanej zmesi sa vykoná titráciami s odmernými roztokmi EDTA a síranu horečnatého.

**Úprava vzorky:**

Dodanú vzorku rozpustených oxidov železa kvantitatívne preneste do odmernej banky s objemom 200 cm<sup>3</sup>, opatrne pomocou plastového kvapkadla okyslite 2 – 3 kvapkami koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, doplňte po značku deionizovanou/destilovanou vodou a dôkladne premiešajte.

**Príprava roztoku základnej látky MgSO<sub>4</sub>:**

- 1) Tuhý heptahydrát síranu horečnatého (s presnou hmotnosťou uvedenou na liekovke,  $m_1$ ), rozpustíte v destilovanej/deionizovanej vode a kvantitatívne premiestnite do odmernej banky s objemom 100 cm<sup>3</sup>.
- 2) Banku doplňte deionizovanou/destilovanou vodou po značku a premiešajte.

**Príprava odmerného roztoku chelatónu III a jeho štandardizácia:**

- 1) Pomocou odmerného valca odmerajte 20 cm<sup>3</sup> pripraveného zásobného roztoku chelatónu III umiestneného v digestore. Obsah odmerného valca vylejte do 200 cm<sup>3</sup> odmernej banky, doplňte po rysku deionizovanou/destilovanou vodou a banku dôkladne premiešajte.
- 2) Vami pripraveným roztokom chelatónu III prepláchnite a naplňte byretu.

- 3) Do titračnej banky napipetujte  $20,00 \text{ cm}^3$  ( $V_1$ ) pripraveného roztoku síranu horečnatého, pridajte indikátor eriochrómovú čerň T a  $10 \text{ cm}^3$  Schwarzenbachovho tlmivého roztoku ( $\text{pH} = 10$ ).
- 4) Zmes titrujte roztokom chelatónu III, kým sa neobjaví odlišné zafarbenie roztoku.
- 5) Vykonajte potrebný počet paralelných titrácií.
- 6) Určte priemernú/akceptovanú spotrebu ( $V_2$ ) chelatónu III.
- 7) Vypočítajte koncentráciu odmerného roztoku chelatónu III v  $\text{mol dm}^{-3}$ .

### **Stanovenie oxidov železa vo vzorke**

- 1) Napipetujte  $20,00 \text{ cm}^3$  ( $V_3$ ) pripraveného roztoku vzorky do titračnej banky, pridajte približne  $50 \text{ cm}^3$  destilovanej vody. Pridajte indikátor tiron na špičku lyžičky. Titrujte roztokom chelatónu III, kým zmes nezmení zafarbenie (spotreba  $V_4$ ). Roztok v titračnej banke nevyliievajte!
- 2) Do titračnej banky z predošlého kroku pridajte asi 1 g urotropínu a miešajte niekoľko sekúnd. Pomocou prúžku všeobecného indikátora overte zmenu  $\text{pH}$  na hodnotu 5 – 6.
- 3) Zmes titrujte odmerným roztokom chelatónu III, kým zmes nezmení zafarbenie (spotreba  $V_5$ ).
- 4) Vykonajte potrebný počet paralelných titrácií.
- 5) Určte priemerné/akceptované spotreby ( $V_4, V_5$ ) odmerných roztokov chelatónu III.
- 6) Vypočítajte obsah oxidov železa vo vzorke horniny v mg.
- 7) Vyplňte odpoveďový hárok.

# PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

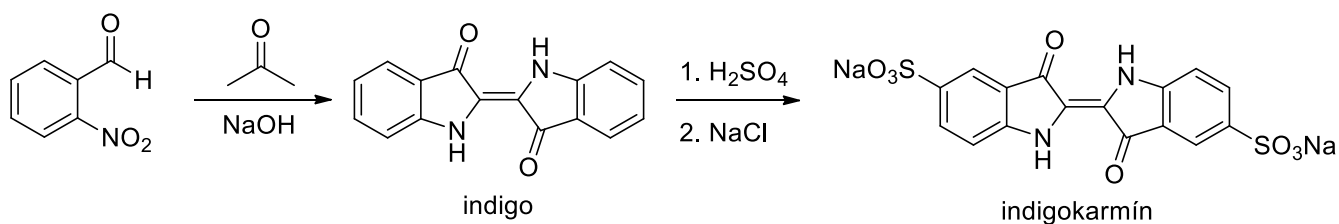
**Samuel Andrejčák, Lucia Feriancová, Martin Putala**

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: 130 minút + 30 minút zahrievanie

## Príprava indigokarmínu

Vašou úlohou je pripraviť indigokarmín dvojestupňovou syntézou. V prvom kroku pripravíte indigo, pričom budete vychádzať z 2-nitrobenzaldehydu, ktorý reaguje s acetómom v bázičkom prostredí. Takto pripravené indigo podrobíte sulfonácii kyselinou sírovou s následným vyžrážaním produktu vo forme sodnej soli (Schéma 1). Produkt predstavuje tmavomodrú kryštalickú látku, ktorá má vlastnosti acidobázičného indikátora.



*Schéma 1: Dvojestupňová syntéza indigokarmínu.*

### Materiál a pomôcky:

2 x 50 ml banka s okrúhlym dnom, 2 x 5 ml, 1 x 10 ml, 1 x 25 ml odmerný valec, 4 x 50 ml kadička, 5 x vialka (liekovka), 2 x Petriho miska, magnetické miešadlo s ohrevom, magnetické miešadielko, stojan, lapák, svorka, odsávací banka s manžetou, fritra s porozitou S3, Büchnerov lievnik, zdroj vaku (vodná výveva, membránová pumpa), 2 x Pasteurova pipeta, vodný kúpeľ, ľadový kúpeľ, kancelárska spinka, filtračný papier, ceruzka, pravítko, pinzeta, kapiláry na TLC, TLC platnička, UV lampa, ľad, špachtľa, lyžička, nožnice, ochranné okuliare, laboratórny plášť, rukavice.

## Chemikálie:

chemikálie, obal	H-veta*	P-veta*
<b>2-Nitrobenzaldehyd</b> , 0,5 g v označenej liekovke (do reakcie) a 0,05 g v označenej liekovke (pre TLC)	302, 315, 319, 335, 412	273, 301/312/330, 302/352, 305/351/338
<b>Acetón</b> , v spoločnej označenej fľaši	225, 319, 336	210, 233, 240, 241, 242, 305/351/338
<b>Kyselina sírová 98%</b> , v označenej fľaši s ktorou manipuluje iba pedagogický dozor!	290, 314	280, 301/330/331, 303/361/353, 305/351/338/310
<b>Hydroxid sodný 5% vodný roztok</b> , v označenej spoločnej nádobe	290, 314	234, 280, 301/330/331, 303/361/353, 304/340/310, 305/351/338
<b>Chlorid sodný nasýtený vodný roztok</b> , v spoločnej označenej fľaši	-	-
<b>Propán-2-ol</b> , v spoločnej označenej fľaši	225, 319, 336	210, 233, 240, 241, 242, 305/351/338
<b>Destilovaná alebo deionizovaná voda</b> , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
<b>Benzín lekárenský</b> , ďalej uvádzaný ako <b>hexán</b> , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu pre TLC	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
<b>Etyl-acetát</b> , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu pre TLC a pre extrakciu	225, 319, 336	210, 305/351/338, 370/378, 403/235
<b>Glukóza</b> , v označenej spoločnej nádobe	-	-

\* 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 302** Škodlivý po požití.
- 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 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.
- H 412** Škodlivý 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** Nádobu uchovávajte tesne uzavretú.
- P 234** Uchovávajte iba v pôvodnej nádobe.
- P 240** Uzemnite/upevnite nádobu a plniace zariadenie.
- P 241** Používajte elektrické/ventilačné/osvetľovacie zariadenie do výbušného prostredia.
- P 242** Používajte iba neiskriace prístroje.
- P 261** Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 280** Noste ochranné rukavice/ ochranný odev/ ochranné okuliare/ ochranu.
- 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 305/351/338/310** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní. Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
- 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 do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti. V inom prípade manipuluje s chemikáliami kompetentný odborný dozor podľa pokynov v postupe.

## **Tipy k samotnej práci:**

Všetky studené rozpúšťadlá a roztoky, ktoré budete potrebovať si dajte v kadičke ochladiť do ľadového kúpeľa v dostatočnom predstihu pred ich použitím. Taktiež vodný kúpeľ na ohrievanie reakčnej zmesi si dajte zohrievať na požadovanú teplotu v dostatočnom predstihu.

## **Pracovný postup**

### ***I. Príprava indiga***

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom uchytenej do lapáka na stojane pridajte 0,5 g 2-nitrobenzaldehydu z označenej liekovky (nechajte si malé množstvo na TLC analýzu, pár kryštálov), vložte magnetické miešadielko a odmerným valcom prilejte 5 ml acetónu. Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom a zapnite miešanie. Po rozpustení 2-nitrobenzaldehydu pomaly po kvapkách pridajte Pasteurovou pipetou 8 ml 5 % roztoku NaOH (reakčná zmes sa samovoľne zahrieva!) a reakčnú zmes nechajte miešať pri laboratórnej teplote 10 minút. Po uplynutí tejto doby vypnite miešanie a banku preneste do ľadového kúpeľa. Po ochladení (približne 5 minút) prefiltrujte vzniknutý produkt cez fritu na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku. Produkt premyte najskôr destilovanou vodou (2 x 10 ml) a potom propán-2-olom (2 x 5 ml). Premývanie uskutočnite tak, že najprv odpojte zdroj podtlaku (vodná výveva, pumpa), nalejte do frity rozpúšťadlo, špachtľou premiešajte, odsajte a opakujte. Následne nechajte zrazeninu 5 minút sušiť presávaním vzduchu.

### ***II. Príprava indigokarmínu***

Izolované indigo z prvého kroku preneste do čistej 50 ml banky s okrúhlym dnom uchytenej do lapáka na stojane. Vložte magnetické miešadielko a odborný dozor v laboratóriu vám do banky pridá 3 ml koncentrovanej kyseliny sírovej. Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom a vodným kúpeľom. Reakčnú zmes miešajte pri 90 °C po dobu 30 minút. Po uplynutí tejto doby vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa a nechajte voľne vychladnúť. Následne banku vložte do ľadového kúpeľa. Po ochladení (približne 5 minút) pomaly pridajte do reakčnej zmesi 5 ml studenej destilovanej vody a premiešajte. Ďalej pridajte 15 ml studeného nasýteného roztoku NaCl, dobre premiešajte a banku vložte na 5 minút do ľadového kúpeľa. Vzniknutý kryštalický produkt odsajte cez Büchnerov lievnik s vopred odváženým filtračným papierikom na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku. Produkt nalievajte na Büchnerov

lievik v malých množstvách a kým sa rozpúšťadlo odfiltruje udržiavajte banku v ľadovom kúpeli. Následne produkt dôkladne premyte studeným propán-2-olom (3 x 5 ml). Premývanie uskutočnite tak, že najskôr odpojte zdroj podtlaku (vodná výveva, pumpa), nalejte vychladené rozpúšťadlo a špachtľou produkt premiešajte (jemne, tak aby ste nepoškodili filtračný papier!), rozpúšťadlo odfiltrujte za zníženého tlaku. Po poslednom premývaní produkt nechajte ešte sušiť na lieviku presávaním vzduchu po dobu približne 5 minút. Filtračný papier s produktom vyberte z Büchnerovho lievika na hodinové sklíčko alebo Petriho misku a nechajte vysušiť. Z produktu odoberte malé množstvo na TLC analýzu do vialky.

### **III. TLC analýza**

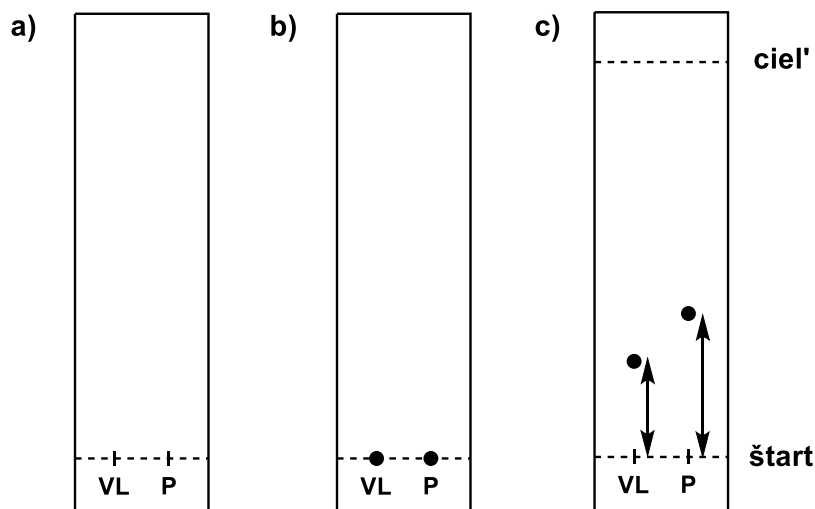
Vzorku východiskového 2-nitrobenzaldehydu v samostatnej liekovke rozpustíte v malom množstve etyl-acetátu a tiež rozpustíte vzorku produktu vo vode (približne 0,5 ml, čo zodpovedá polovičnej dávke Pasteurovou pipetou). Na TLC platničku narysujte ceruzkou opatrne čiaru (aby sa nepoškodil jej povrch) 1 cm od spodného okraja (obr. 1a). Kapilármi naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený VL) a Vášho produktu (označený P) (obr. 1b). 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 použijete 50 ml kadičku a preneste do nej pripravenú elučnú zmes hexán:etyl-acetát 3:1 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. Zaznačte viditeľné škvrny pod UV lampou (obr. 1c).

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 1:** Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

#### IV. Analýza vlastností indikátora

Odoberte malé množstvo pripraveného produktu (pár malých kryštálov) a rozpustite ich vo vialke s 5 ml destilovanej vody. Zapište pozorované sfarbenie. Následne pridávajte Pasteurovou pipetou 5 % roztok NaOH do zmeny sfarbenia. Zapište pozorovanú zmenu sfarbenia. Ďalej do roztoku pridajte 0,5 g glukózy a dôkladne zamiešajte. Zapište pozorovanú zmenu sfarbenia. Svoje pozorovania zapisujte do úlohy č. 2.

#### 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:  $A_r(\text{C}) = 12$ ,  $A_r(\text{H}) = 1$ ,  $A_r(\text{O}) = 16$ ,  $A_r(\text{N}) = 14$ ,  $A_r(\text{S}) = 32$ ,  $A_r(\text{Na}) = 23$ . Hustota 5% roztoku NaOH je  $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , acetónu  $0,784 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 98% kyseliny sírovej  $1,836 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , nasýteného roztoku (26%) NaCl  $1,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

#### Úloha 1 (11,0 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 (1,7 b)

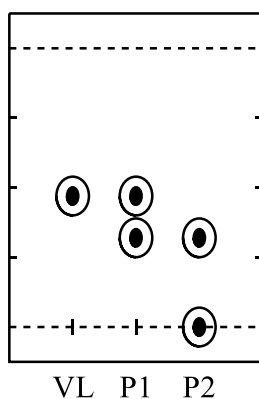
- Zapíšte svoje pozorovania z analýzy vlastností indikátora do tabuľky v odpovedovom hárku.
- Nakreslite štruktúry foriem indigokarmínu, ktoré sú zodpovedné za jednotlivé sfarbenia.
- Po pridaní glukózy do bázického roztoku indigokarmínu môžete pozorovať intenzívnu farebnú zmenu pri dôkladnom zamiešaní/pretrepaní. Avšak po nejakom čase sfarbenie mizne na pôvodné. Vysvetlite tento jav.

## Úloha 3 (1,6 b)

- Vypočítajte teoretický výťažok produktu (v gramoch).
- 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.

## Úloha 4 (0,7 b)

- Vypočítajte  $R_F$  hodnoty v nižšie uvedenej TLC platničke pre východiskovú látku a pre finálny produkt.
- Zdôvodnite  $R_F$  hodnotu produktu.
- Keby sme na TLC platničku pridali aj surové indigo, mohla by vyzerat' nasledovne. Určte, ktorá škvrna vyvolanej platničky zodpovedá práve indigo. (VL = 2-nitrobenzaldehyd, P1 = surové indigo, P2 = surový indigokarmín)



**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