



58. ročník

2021/2022

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A

Praktická část – Zadání

20 bodů



PRAKTICKÁ ČÁST

20 BODŮ

Autor	Bc. Vojtěch Musil <i>Ústav organické chemie, VŠCHT Praha</i>
	Ing. Petra Ménová, Ph.D. <i>Ústav organické chemie, Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha</i>
Odborná recenze	doc. RNDr. Ing. Pavel Řezanka, Ph.D. <i>Ústav analytické chemie, VŠCHT Praha</i>
Pedagogická recenze	RNDr. Luděk Míka, Ph.D. <i>Gymnázium Dr. A. Hrdličky, Humpolec; Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK</i>

Milí studenti,

dosud jsme se v praktické části olympiády nejčastěji soustředili na analytickou chemii a kvalitativně či kvantitativně stanovovali něco v něčem. Život chemiků, zejména těch experimentálních, je ale o dost pestřejší. Jejich cesta ke kýženému produktu se skládá z řady po sobě jdoucích kroků: syntézy, izolace z reakční směsi, čištění a analýzy. Proto jsme se rozhodli vás dlouhodobě neochuzovat o tyto vzrušující činnosti a zařadit do chemické olympiády i úlohy týkající se syntézy. Každý set úloh bude proto od letoška obsahovat dvě části: část analytickou a část syntetickou.

V analytické části vás letos čekají redoxní titrace, a to konkrétně jodometrie a manganometrie. Při přípravě se seznamte s podstatou přímé, nepřímé a zpětné titrace, principy standardizace odměrných roztoků, technickým provedením titrací a výpočty týkajícími se vyhodnocení výsledků.

V preparativní části se zaměříme na syntézu organických látek, jejich izolaci, čištění a analýzu pomocí tenkovrstvé chromatografie. Ve školním kole si všichni vyzkoušíte přípravu a rekrystalizaci acetanilidu a tenkovrstvou chromatografii. Pro zájemce je součástí školního kola ještě jedna úloha, náročnější na vybavení i techniku provedení. Tato úloha není hodnocená, ale získané dovednosti vám přijdou vhod ve vyšších kolech. Pokud ve škole nemáte potřebné vybavení, zkuste kontaktovat nejbližší chemicky zaměřenou střední odbornou nebo vysokou školu, jistě vám umožní úlohu si vyzkoušet ve svých laboratořích.

Při přípravě na syntetickou část se zaměřte na sestavování aparatur typu zábrusová baňka–chladič, filtraci, rekrystalizaci a princip a provedení chromatografie na tenké vrstvě. Informace můžete čerpat z doporučené literatury, přiložených odkazů na videa a krátkého doplňujícího textu.

V laboratoři se snažte pracovat čistě a bezpečně. Kromě toho, že chráníte zdraví své i svých kolegů, šetříte i body – v krajském a národním kole se bude uplatňovat penalizace –1,00 bodu za jakékoli vydané náhradní pomůcky nebo chemikálie (při rozbití, vylití a podobně); pouze první výměna první položky je bez bodové ztráty.



Doporučená literatura

- 1) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch: Analytická chemie, český překlad 9. vydání učebnice Fundamentals of Analytical Chemistry, VŠCHT Praha, 2019, str. 277–286 (principy odměrných stanovení a výpočtů), 475–488 (jen části týkající se jodometrie a manganometrie), 786–788 (obecný princip chromatografie, eluce), 857–859 (tenkovrstvá chromatografie).
- 2) M. Bartoš, J. Šrámková, V. Staněk, F. Renger, J. Kalous: Analytická chemie I, Univerzita Pardubice 2004, dostupné na <http://meloun.upce.cz/docs/analchem1/skripta.pdf>, str. 182–183 (manganometrie), 187–190 (jodometrie).
- 3) M. Bartoš, I. Švancara, J. Šrámková: Laboratorní cvičení z analytické chemie I., Univerzita Pardubice 2004, dostupné na http://www.chemici.borec.cz/txt/anal_lab.pdf, str. 58–60 (manganometrie), 63–67 (jodometrie).
- 4) A. Šilhánková a kol.: Laboratoř organické chemie, VŠCHT Praha, 2000, str. 22–27 (základy vybavení laboratorního stolu), 35–37 (filtrace, krystalizace), 41–44 (aparatura baňka–chladič, zahřívání).
- 5) R. Kubec, E. Dadáková: Laboratoř organické chemie, JCU, České Budějovice, 2017, dostupné na <http://kch.zf.jcu.cz/vyuka/download/Laborator%20organicke%20chemie.pdf>, str. 9–17 (laboratorní sklo a zásady stavění aparatur), 20–25 a 28–30 (základní laboratorní techniky), 40–41 (tenkovrstvá chromatografie).
- 6) Vídea:
 - a) TLC česky: <https://www.youtube.com/watch?v=DUAt1wtJ7iA> (otevřeno 12.3.2020)
 - b) TLC anglicky: <https://www.youtube.com/watch?v=qdmKGskCyh8> (otevřeno 12.3.2020)
 - c) rekrystalizace anglicky: <https://www.youtube.com/watch?v=Q1nKbx05lbM> (otevřeno 12.3.2020)
 - d) rekrystalizace česky (pouze první část): https://www.youtube.com/watch?v=AJZL_G4XL5k (otevřeno 12.3.2020)
 - e) zahřívání pod zpětným chladičem anglicky s titulky:
 - f) <https://www.youtube.com/watch?v=dwGclhsdfTY> (otevřeno 12.3.2020)



Studijní materiál

Rekrystalizace

Rekrystalizace je jednou ze základních technik čištění pevných krystalických látek. Surová látka se rozpustí v minimálním množství rozpouštědla, a když se začnou po určitém podnětu znovu tvořit krystaly, do vznikající krystalové struktury se organizují jen (či převážně) molekuly majoritní látky – nečistoty zůstávají v roztoku. Oním podnětem může být ochlazení roztoku (u většiny látek se rozpustnost s rostoucí teplotou zvyšuje), odpaření části rozpouštědla nebo přidání jiného rozpouštědla, ve kterém se látka nerozpustí či rozpouští omezeně. Aby došlo k přečištění, nesmí dojít k odpaření veškerého rozpouštědla – nečistoty tak zůstanou v roztoku. Protože rozpustnost v daném rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel není nulová, část látky vždy zůstane rozpuštěna v roztoku. Rekrystalizace je tedy ztrátový proces.

Chromatografie na tenké vrstvě

O chromatografii jako metodě využívané k oddělení látek různých vlastností jste jistě už slyšeli. Jednou z variant chromatografie je tzv. chromatografie na tenké vrstvě (tenkovrstvá chromatografie, thin layer chromatography, TLC), která se spíše než k preparativnímu dělení látek využívá k analytickým účelům.

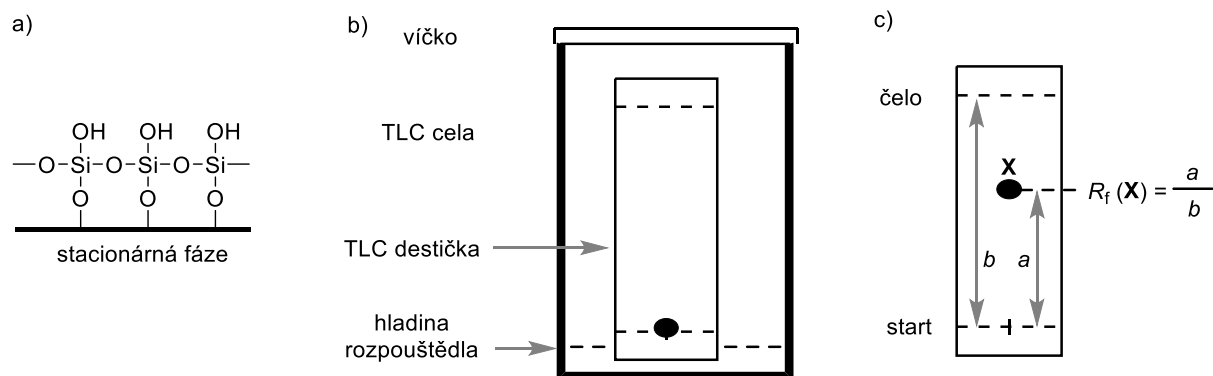
V nejběžnějším provedení se jako pevná (stacionární) fáze používá tenká vrstva silikagelu nanesená na inertní hliníkové nebo skleněné destičce, a jako vrstva pohyblivá (mobilní) organické rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Silikagel je forma oxidu křemičitého, ve které jsou atomy křemíku zesíťovány přes atomy kyslíku (obrázek 1a). Na povrchu destičky jsou volné OH skupiny, díky jejichž přítomnosti je silikagel velmi polární; běžná organická rozpouštědla jsou ve srovnání s ním nepolární. Platí pravidlo, že podobné se má rádo s podobným: polární látky se budou raději držet polárního silikagelu a nepolární látky nepolárních rozpouštědel.

Vlastní provedení TLC analýzy spočívá v několika jednoduchých krocích. Na spodní okraj destičky se skleněnou kapilárou nanese malé množství vzorku, obvykle rozpouštěného v těkavém rozpouštědle. Po odpaření rozpouštědla se destička vloží do vyvíjecí cely (kádinky či skleněné komůrky s víčkem), kde je na dně vrstva organického rozpouštědla (mobilní fáze) (obrázek 1b). To se nechá vzlihat destičkou směrem k jejímu hornímu okraji. Nepolární látky jsou unášeny rozpouštědlem nahoru, polární látky zůstávají „sedět“ na startu. Čím polárnější látka je, tím pomaleji se pohybuje. Pokud máme směs látek, dojde k jejich rozdělení na základě polarity. Destička se vyndá, když rozpouštědlo dovlíná cca 0,5 cm pod horní okraj destičky. Hranice, kam rozpouštědlo dovlínalo, se označuje jako čelo.

Po vysušení destičky se vhodným způsobem detekuje pozice jednotlivých složek směsi (skvrn) – barevné látky jsou viditelné pouhým okem, bezbarvé můžeme zviditelnit následnou reakcí s činidlem poskytujícím barevný produkt. Nejčastěji se však využívají destičky napuštěné fluorescenčním indikátorem, který absorbuje světlo o vlnové délce 254 nm z UV lampy a fluoreskuje. Většina organických molekul také absorbuje světlo této vlnové délky a svou absorpcí částečně blokují přístup UV záření k fluorescenční vrstvě destičky, což se projeví omezenou fluorescencí destičky v místě skvrny této látky (skvrna je pod UV lampou tmavá).



Každou látku, která prošla systémem stacionární fáze–mobilní fáze, charakterizuje tzv. retenční faktor R_f . Hodnota R_f udává, jak daleko zaostává skvrna analyzované látky za čelem rozpouštědla, a je charakteristická pro danou látku v daném systému. Vypočte se jako poměr dráhy uražené látkou a dráhy uražené čelem (obrázek 1c): $R_f = \frac{a}{b}$



Obrázek 1: a) Znárodnění struktury silikagelu na povrchu TLC destičky, b) provedení TLC analýzy, c) vyhodnocení retenčního faktoru R_f pro danou látku v daném systému stacionární fáze–mobilní fáze.

**Úloha 1 Jodometrické stanovení chlornanu sodného v Savu****10 bodů**

Savo je běžná domácí chemikálie, která se využívá k desinfekci a čištění. Díky obsahu tzv. aktivního chlóru má bělicí účinky. Nejdůležitější složkou Sava je chlornan sodný, který funguje jako oxidační činidlo, a této vlastnosti můžeme využít při stanovování jeho obsahu v Savu. Pozor, Savo je žíravina, používejte ochranné brýle a rukavice.

Pomůcky:

- odměrná baňka 100 ml obsahující vzorek, zátka
- 1x kádinka 250 ml
- 3x kádinka 100 ml
- pipeta dělená 10 ml
- stříčka s destilovanou vodou
- lžička
- nálevka
- 3x titrační baňka 250 ml
- byreta 25 ml a stojan s držáky
- pipetovací balonek
- odměrný válec 50 ml
- odměrný válec 10 ml
- ochranné brýle a rukavice
- papírové utěrky
- ochranné brýle
- rukavice
- kapátko

Chemikálie:

- roztok standardu KBrO_3 , $c = 0,01667 \text{ mol/l}$ (přesnou koncentraci uvedou organizátoři)
- odměrný roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (přibližná koncentrace $c = 0,05 \text{ mol/l}$)
- 2M roztok kyseliny chlorovodíkové
- jodid draselný (v pevném stavu)
- roztok škrobového indikátoru
- vzorek Sava

$$M(\text{NaClO}) = 74,44 \text{ g/mol}$$

Úkol:

- Standardizujte odměrný roztok thiosíranu sodného.
- Stanovte jodometricky hmotnostní zlomek chlornanu sodného v Savu.



Pracovní postup:

a) Standardizace odměrného roztoku thiosíranu sodného

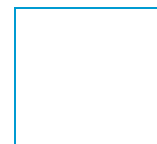
- 1) Odpipetujte 10 ml standardu KBrO_3 do titrační baňky, přidejte 30 ml destilované vody a malou lžičku jodidu draselného.
- 2) Po rozpuštění jodidu draselného okyselte obsah baňky 5 ml 2M HCl.
- 3) Titrujte odměrným roztokem thiosíranu sodného až do změny barvy z hnědé do žluté. Přidejte přibližně 1 ml roztoku škrobového indikátoru kapátkem a pokračujte v titraci až do odbarvení tmavě modré barvy.
- 4) Titraci proveďte alespoň třikrát, spotřeby zaznamenejte do pracovního listu.

b) Stanovení chlornanu sodného

- 1) Doplněte 100 ml odměrnou baňku se vzorkem destilovanou vodou po rysku.
- 2) Odpipetuje 10 ml roztoku vzorku do titrační baňky, přidejte 20 ml destilované vody a malou lžičku jodidu draselného.
- 3) Po rozpuštění jodidu draselného okyselte obsah baňky 10 ml 2M HCl.
- 4) Titrujte odměrným roztokem thiosíranu sodného až do změny barvy z hnědé do žluté. Přidejte přibližně 1 ml roztoku škrobového indikátoru kapátkem a pokračujte v titraci až do odbarvení tmavě modré barvy.
- 5) Titraci proveďte alespoň třikrát, spotřeby zaznamenejte do pracovního listu.

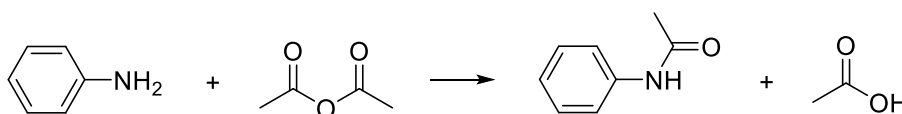
Otázky a úkoly:

- 1) Napište vyčíslenou rovnici reakce jodidových iontů a bromičnanových iontů v kyselém prostředí.
- 2) Napište vyčíslenou rovnici reakce jódu a thiosíranových iontů. Vypočítejte koncentraci odměrného roztoku thiosíranu sodného.
- 3) Napište vyčíslenou rovnici reakce jodidových a chlornanových iontů v kyselém prostředí a vypočítejte hmotnostní zlomek chlornanu sodného v Savu.
- 4) Jaký je rozdíl mezi přímým a nepřímým stanovením? O jaký typ se jedná v tomto případě?
- 5) Chlornan sodný se za vyšších teplot rozkládá na tři rozkladné produkty. Napište vzorce alespoň dvou z nich.

**Úloha 2 Hrátky s acetanilidem****10 bodů**

Celá řada organických syntéz vychází z anilinu (benzenaminu). Aminoskupina aktivuje aromatické jádro, bohužel často až přespříliš, a tak bývá obtížné provést selektivně elektrofilní aromatickou monosubstituci. Dalším problémem při řadě reakcí může být bazicita aminoskupiny. Proto se obvykle tato skupina před vlastní syntézou ochrání, nejčastěji tvorbou amidu. Přítomnost karbonylové skupiny snižuje jak bazicitu amidického dusíku, tak reaktivitu aromatického jádra.

Vaším úkolem bude připravit acetanilid z anilinu a acetanhydridu, přechistit ho rekrystalizací a provést chromatografii na tenké vrstvě.

**Chemikálie:**

- anilin 5,1 g (5,0 ml)
- acetanhydrid 7,7 g (7,0 ml)
- ethanol
- ethyl-acetát
- jód (pokud není k dispozici UV lampa)

Pomůcky:

- Erlenmeyerova baňka 100 ml (obsahující 5,0 ml anilinu)
- Erlenmeyerova baňka 250 ml
- kádinka nebo Erlenmeyerova baňka 500 ml
- odměrný válec 100 ml
- kovová špachtle nebo lžička
- filtrační aparatura – varianta 1: odsávací baňka, gumové těsnění, Büchnerova nálevka, vodní vývěva
- filtrační aparatura – varianta 2: skleněná nálevka (průměr alespoň 7 cm), kádinka
- elektrická plotýnka nebo kahan + trojnožka + síťka
- varný kamínek (porézní střep)
- chňapka/suchý hadřík na horké sklo
- stříčka s vodou
- skleněná tyčinka
- Petriho miska nebo hodinové sklo na sušení produktu
- kádinka (průměr alespoň 3 cm) + Petriho miska na přikrytí
- skleněná kapilára nebo skleněná Pasteurova pipeta
- TLC destička
- pinzeta
- vialka (skleněná, plastová, mikrozkuřavka (Eppendorfka)) 3x
- stojan s držáky (křížová svorka, velká klema, případně filtrační kruh)
- filtrační papír
- nůžky
- měkká tužka
- pravítko
- lihový fix na popisky
- ochranné brýle
- gumové rukavice



Bezpečnostní opatření:

Ochranné pomůcky: Při práci mějte na očích ochranné brýle a na rukou ochranné rukavice.

H-věty:

- anilin H301, H311, H317, H318, H331, H341, H351, H372, H400
- acethanhydrid H226, H302, H314, H332
- acetanilid H302
- ethanol H225, H319
- ethyl-acetát H225, H319, H336
- jód H312, H332, H315, H319, H335, H372, H400

H225 Vysoce hořlavá kapalina a páry.

H226 Hořlavá kapalina a páry.

H301 Toxický při požití.

H302 Zdraví škodlivý při požití.

H311 Toxický při styku s kůží.

H312 Zdraví škodlivý při styku s kůží.

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H315 Dráždí kůži.

H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci.

H318 Způsobuje vážné poškození očí.

H319 Způsobuje vážné podráždění očí.

H331 Toxický při vdechování.

H332 Zdraví škodlivý při vdechování.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

H336 Může způsobit ospalost nebo závratě.

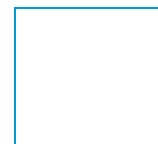
H341 Podezření na genetické poškození.

H351 Podezření na vyvolání rakoviny.

H372 Způsobuje poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici.

H400 Vysoce toxický pro vodní organismy.

Likvidace odpadů: Vodné roztoky vylévejte do výlevky. Organická rozpouštědla a jejich roztoky vylévejte do speciálních nádob na odpadní rozpouštědla.

**Pracovní postup:****a) Příprava acetanilidu**

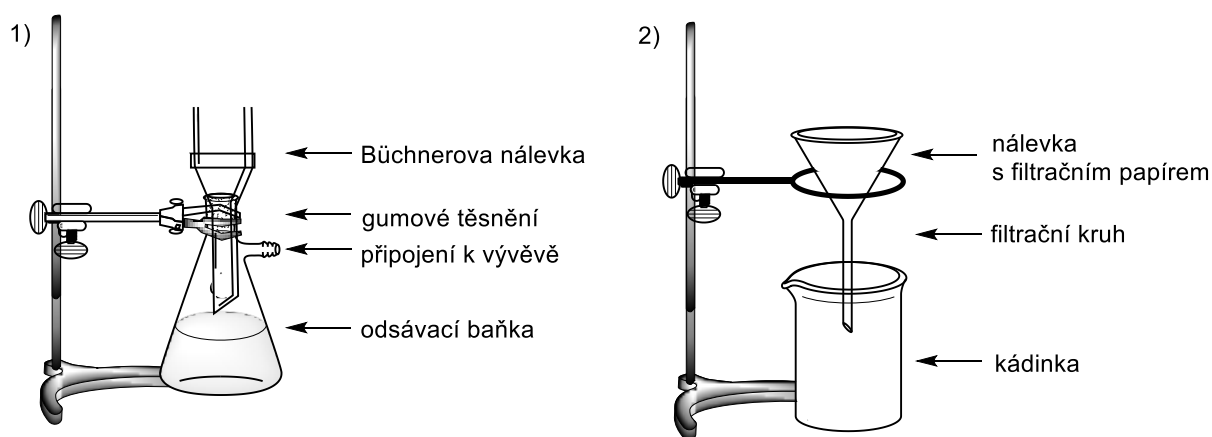
1) Do 100ml Erlenmeyerovy baňky obsahující 5,0 ml anilinu přidejte 40 ml studené vody. Jednou rukou míchejte baňkou a druhou pomalu po částech přilévejte acethydrid (7,0 ml). Reakční směs se bude samovolně zahřívat a začne se vylučovat krystalický podíl. Za občasných zamíchání baňku nechte 30 minut stát a chladnout.

2) Mezitím si připravte aparaturu na odfiltrování produktu (obrázek 1):

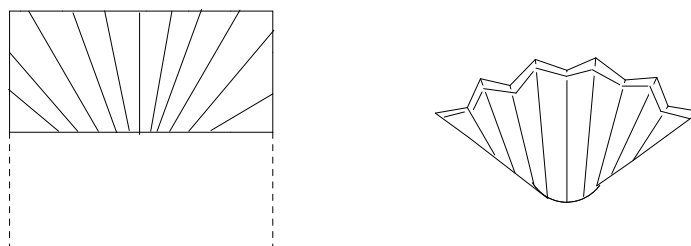
Varianta 1 – podtlaková filtrace: Odsávací baňku uchytněte pomocí kovové klemy ke stojanu. Do hrdla vložte těsnění a následně Büchnerovu nálevku. Z filtračního papíru vystříhnete kruh takové velikosti, aby přikryl všechny otvory v nálevce, ale současně aby zakrýval pouze dno a nepřesahoval do stěn. Filtrační papír lehce navlhčete vodou, aby dobře přilnul ke dnu nálevky.

Varianta 2 – gravitační filtrace: Z filtračního papíru vystříhnete čtverec, poskládejte ho podle nákresu na obrázku 2 a zastříhnete okraje tak, abyste po rozložení obdrželi kruh. Ke stojanu připevněte filtrační kruh, vložte do něj skleněnou nálevku a pod ní umístěte kádinku. Stopka nálevky by se měla dotýkat stěny kádinky. Do nálevky vložte skládaný filtrační papír.

3) Vyloučené krystaly odfiltrujte, buď podtlakovou filtrací (varianta 1), nebo s využitím gravitace (varianta 2). Krystaly, které ulpěly na stěnách baňky, vypláchněte malým množstvím vody.



Obrázek 1: Sestavení filtrační aparatury. (1) Podtlaková filtrace přes Büchnerovu nálevku, (2) gravitační filtrace přes nálevku s filtračním papírem.

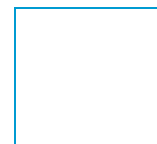


Obrázek 2: Postup skládání filtračního papíru.



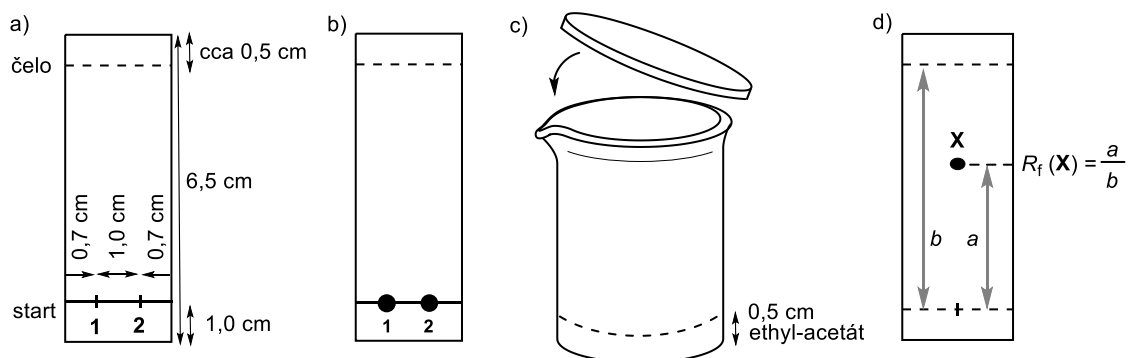
b) Rekrystalizace acetanilidu

- 1) V 500ml Erlenmeyerově baňce uveďte k varu cca 150 ml vody. Než se voda ohřeje, převedte získaný surový produkt (který zůstává mokrý) pomocí špachtle nebo lžičky do 250ml Erlenmeyerovy baňky a přidejte k němu asi 50 ml vody a varný kamínek.
- 2) Baňku s vroucí vodou odstavte a uveďte k varu připravenou suspenzi produktu ve vodě – surový produkt ve vroucí vodě taje a vytváří olejovitou fázi.
- 3) Ke vzniklé nehomogenní směsi následně pomalu a po malých dávkách přidávejte horkou vodu, až než vznikne homogenní roztok. Horkou baňku s vodou držte pomocí chňapky nebo suchého hadříku. Vody přidejte jen tolik, než se všechna látka rozpustí, ne více, abyste produkt „neutopili“. Rostok poté nechte vychladnout na laboratorní teplotu. Pokud máte dostatek času, nechte baňku nerušeně stát několik hodin nebo přes noc – vyloučí se velké šupinkovité krystaly acetanilidu. Pokud čas nemáte, vychladte baňku pod proudem studené vody – krystaly se vyloučí téměř okamžitě, ale budou jemnější.
- 4) Připravte si opět filtrační aparaturu (varianta 1 nebo 2 podle vybavenosti vaší laboratoře). Filtrační papír zvažte. Odfiltrujte vyloučené krystaly, i s filtračním papírem je přeneste na Petriho misku nebo hodinové sklo a nechte je alespoň 1 den na vzduchu vysušit.
- 5) Suchý produkt zvažte.



c) TLC analýza

- 1) Připravte si tři vialky a očísľujte je. Do vialky 1 dejte malou kapku anilinu a do vialky 2 na špičku špachtle acetanilidu (od každé látky stačí cca 5 mg), třetí vialku nechte prázdnou. Do všech vialek přidejte po 0,5 ml ethanolu.
- 2) Do kádinky opatřené Petriho miskou jako víčkem (vyvíjecí cely) nalijte asi 5 mm vysokou vrstvu ethyl-acetátu. Kádinku přiklopte Petriho miskou a nechte 5 minut stát.
- 3) Mezitím si připravte TLC destičku (obrázek 3). Obyčejnou měkkou tužkou nakreslete startovací linii a označte pozice pro nanesení vzorků: 1 (anilin), 2 (acetanilid). Pozor, na tužku nesmíte tlačit, aby nedošlo k porušení vrstvy silikagelu.
- 4) Pomocí čisté kapiláry naneste na značku 1 jednu malou kapku vzorku 1. Nanášení se provádí tak, že kapiláru ponoříte do roztoku, necháte nasát vzorek a následně ji velmi opatrně a lehce přiložíte k určené pozici na destičce, aby se uvolnilo jen malé množství roztoku a vytvořilo skvrnu o průměru max. 3 mm. Pozor, destičku nesmíte porušit! Namísto kapiláry postačí i Pasteurova pipeta, na kterou nedáte dudlík a necháte jen stonkem natáhnout malé množství roztoku.
- 5) Zbytek roztoku z kapiláry nechte vsáknout do filtračního papíru. Kapiláru poté ponoříte do vialky 3 obsahující čistý ethanol, nechte nasát trochu kapaliny a poté přiložíte k filtračnímu papíru a nechte vsáknout. Toto promytí ještě jednou zopakujte a poté umytou kapilárou naneste jednu kapku vzorku 2 na značku 2. Počkejte asi minutu, než se odpaří zbytek rozpouštědla. Pokud máte k dispozici UV lampu, zkontrolujte, že jste nanесли odpovídající množství vzorku – tečky na startu musejí být jasně viditelné, ale nesmějí být příliš velké, a nebo se dokonce slévat. Pokud jsou tečky málo intenzivní, přidejte na každou značku další kapku/y vzorku. Pokud se vám příprava destičky nepodařila, můžete si od dozoru v laboratoři vyžádat novou. Celkem máte nárok pouze na dvě destičky – tu, kterou jste dostali na začátku, a jednu náhradní.
- 6) Pomocí pinzety přeneste destičku do vyvíjecí cely s ethyl-acetátem tak, aby se její boční okraje nedotýkaly stěn. Celu uzavřete a nechte destičku vyvíjet.
- 7) Ve chvíli, kdy mobilní fáze vystoupí cca 5 mm pod okraj destičky, destičku vyjměte a okamžitě si tužkou označte vzdálenost čela mobilní fáze od startu. Následně nechte destičku 2 min uschnout.
- 8) Vizualizace skvrn:
Varianta 1: destičku umístěte pod UV lampu a tužkou opatrně obkreslete pozici skvrn.
Varianta 2: destičku umístěte do suché kádinky obsahující několik krystalků jódu. Kádinku přikryjte Petriho miskou a nechte stát, případně lehce zahřejte (např. fénem), aby jód sublimoval rychleji. Sublimující jód obarví skvrny studovaných látek.
- 9) Pro výpočet retenčního faktoru R_f využijte návod na obrázku 3d. Vzdálenost skvrny od startu počítejte vždy od středu skvrny.



Obrázek 3: Provedení TLC analýzy. a) Příprava TLC destičky, b) nanesení skvrn, c) příprava vyvíjecí cely (kádinky) s mobilní fází, d) výpočet retenčního faktoru R_f .



Otázky a úkoly:

- 1) Vypočítejte teoretický výtěžek acetanilidu v gramech a reálný procentuální výtěžek. Při výpočtu teoretického výtěžku nezapomeňte určit klíčovou složku reakce, vůči níž se výtěžek počítá.
- 2) Vypočítejte hodnoty R_f anilinu a acetanilidu.
- 3) Které rozpouštědlo by bylo potřeba přidat k ethyl-acetátu, aby R_f hodnoty obou látek byly nižší: hexan nebo ethanol? Své rozhodnutí zdůvodněte.

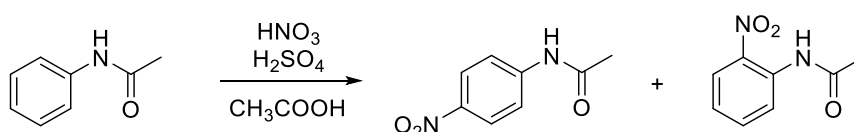


Úloha 3 Nitrace acetanilidu

0 bodů

Poznámka: tato úloha je dobrovolná a nezapočítává se do celkového hodnocení školního kola.

V této úloze si vyzkoušíme provést elektrofilní aromatickou nitraci. Acetamidogrupa patří mezi substituenty první třídy, a tak řídí substituci do poloh *ortho* a *para*. Nitroskupina je naopak skupinou deaktivující, a tak jakmile se dostane na jádro, sníží jeho reaktivitu natolik, že za daných podmínek (vodné kyseliny, nízká teplota) již další substituce neprobíhá. Oba dva vznikající nitroacetanilidy se liší svými vlastnostmi: zatímco *ortho* derivát je jasně žlutý a dobře rozpustný ve vodě i ethanolu, *para* derivát je jen velmi slabě nažloutlý a ve vodě se téměř nerozpouští.



Chemikálie:

- acetanilid 5,0 g
- kyselina octová (99%) 5,0 ml
- kyselina sírová (96%) 10,0 + 1,4 ml
- kyselina dusičná (68%) 2,2 ml
- ethanol dle potřeby, cca 20–40 ml

Pomůcky:

- Erlenmeyerova baňka 50 ml
- lžička
- skleněná tyčinka
- teploměr
- nálevka malá
- odměrný válec 10 ml (lze použít z úlohy 1)
- kádinka 10 ml (lze použít i 10 ml Erlenmeyerovu baňku, skleněnou vialku nebo zkumavku)
- kádinka 250 ml
- baňka s kulatým dnem 100 ml
- zpětný chladič
- varný kamínek (porézní střep nebo magnetické míchadlo)
- ledová lázeň (skleněná, plastová nebo kovová miska, drcený led)
- vodní lázeň (skleněná nebo kovová miska)
- filtrační aparatura – varianta 1: odsávací baňka, gumové těsnění, Büchnerova nálevka, vodní vývěva
- filtrační aparatura – varianta 2: skleněná nálevka velká (alespoň 7 cm v průměru), kádinka 250 ml
- elektrická plotýnka (nebo magnetická míchačka s vyhřívanou plotýnkou)
- stojan s držáky (křížová svorka, velká klema, filtrační kruh)
- stříčka s vodou
- filtrační papír
- nůžky
- lihový fix na popisky
- ochranné brýle
- gumové rukavice
- násypka (lze vynechat)
- kovová špachtle (lze vynechat)



Bezpečnostní opatření:

Ochranné pomůcky: Při práci mějte na očích ochranné brýle. Pracujte v ochranných rukavicích.

H-věty:

- acetanilid H302
- kyselina octová (99%) H226, H314
- kyselina sírová (96%) H314
- kyselina dusičná (68%) H272, H300, H310, H330, H373, H411
- ethanol H225, H319
- 4-nitroacetanilid H315, H319, H335

H225 Vysoce hořlavá kapalina a páry.

H226 Hořlavá kapalina a páry.

H272 Může zesílit požár; oxidant.

H300 Při požití může způsobit smrt.

H302 Zdraví škodlivý při požití.

H310 Při styku s kůží může způsobit smrt.

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H315 Dráždí kůži.

H319 Způsobuje vážné podráždění očí.

H330 Při vdechování může způsobit smrt.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

H373 Může způsobit poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici.

H411 Toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.

Likvidace odpadů: Vodné roztoky vylévejte do výlevky. Organická rozpouštědla a jejich roztoky vylévejte do speciálních nádob na odpadní rozpouštědla.

**Pracovní postup:****a) Nitrace acetanilidu**

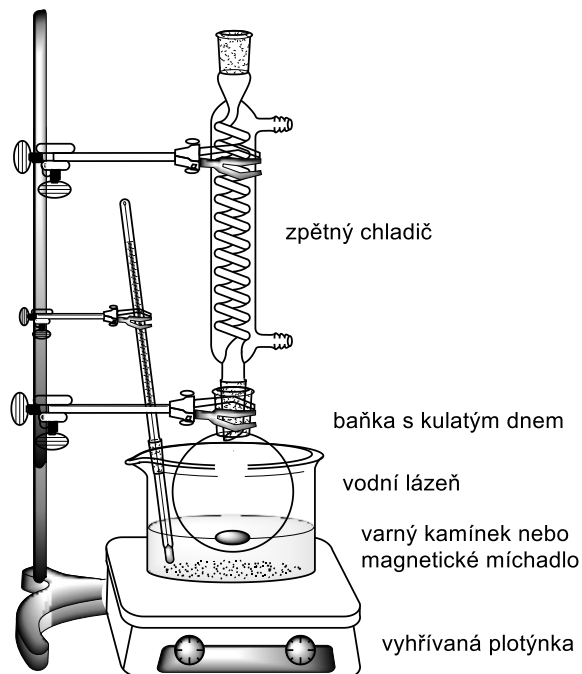
- 1) V 50ml Erlenmeyerově baňce smíchejte 5 ml kyseliny octové a 10 ml kyseliny sírové (tento krok za vás udělá učitel). Přidejte 5,0 g acetanilidu a baňku se vzniklou suspenzí ponořte do ledové lázně.
- 2) V 10ml kádince smíchejte 2,2 ml kyseliny dusičné a 1,4 ml kyseliny sírové (tento krok za vás udělá učitel) a roztok v ledové lázni vychladte na teplotu 5 °C.
- 3) Nachystejte si 250ml kádinku se 100 ml ledové vody (tu můžete vychladit v lázni, v mrazáku nebo můžete slít vodu z roztátého ledu).
- 4) Za stálého míchání skleněnou tyčinkou pomalu přilévajte vychlazenou nitrační směs k suspenzi acetanilidu. Teplota reakční směsi nesmí přesáhnout 10 °C.
- 5) Po přidání veškeré nitrační směsi roztok ještě 5 minut chladte a míchejte. Následně směs přelijte do nachystané kádinky s ledovou vodou. Získáte tak bílo-žlutou suspenzi. Baňku vypláchněte malým množstvím vody a výplach přilijte do kádinky.
- 6) Kádinku nechte 30 minut stát při laboratorní teplotě.
- 7) Vyloučenou pevnou látku odfiltrujte. K filtraci můžete použít buď Büchnerovu nálevku, odsávací baňku a zdroj vakua (viz varianta (1) v předchozí úloze), nebo nálevku s filtračním papírem a kádinku (viz varianta (2) v předchozí úloze).
- 8) Vyloučené krystaly promyjte vodou. Intenzivně žlutý 2-nitroacetanilid je ve vodě rozpustný a přechází do filtrátu. Na filtračním papíře zbyde bílý až světle žlutý 4-nitroacetanilid. Při promývání sraženinu míchejte skleněnou tyčinkou nebo kovovou špachtlí. Pracujte opatrně, abyste nepoškodili filtrační papír.
- 9) Filtrát (vodný roztok obsahující 2-nitroderivát) vylijte. Filtrační papír s 4-nitroderivátem nechte do druhého dne vysušit na vzduchu.

b) Rekrystalizace 4-nitroacetanilidu

- 1) Pro rekrystalizaci produktu si připravte stojan, plotýnku na zahřívání a na ni vodní lázeň (skleněnou nebo kovovou nádobu s vodou a do ní ponořeným teploměrem).
- 2) Surový 4-nitroacetanilid převedte do 100ml baňky s kulatým dnem. Přidejte varný kamínek (nejlépe poslouží malý kousek keramického střepu) a 10 ml ethanolu. Baňku opatřete zpětným chladičem. Ten nemusíte připojovat pomocí hadic k vodě, vystačíme si s tzv. vzdušným chlazením. Baňku uchyťte pomocí klemy ke stojanu a ponořte do vodní lázně (obrázek 4).
- 3) Začněte zahřívát. Teplotu lázně držte těsně pod bodem varu vody. Když začne roztok v baňce vřít a budete pozorovat, že se nerozpustila všechna pevná látka, přidejte horním otvorem chladiče malé množství ethanolu (cca 3 ml). Počkejte, až roztok začne znovu vřít, a pokud se všechna hmota nerozpustí, postup opakujte, až než získáte homogenní roztok. Nepřidávejte příliš ethanolu najednou, abyste látku „neutopili“. Vaším cílem je získat roztok, který je za varu ethanolu právě nasycený.
- 4) Vypněte zahřívání, baňku vytáhněte z vodní lázně a nechte zchladnout na laboratorní teplotu (chladnutí můžete urychlit proudem studené vody). Při chladnutí se začnou vylučovat nažloutlé krystaly.



- 5) Sestavte filtrační aparaturu (varianta (1) nebo (2)), zvažte si filtrační papír a vyloučené krystalky odfiltrujte. Produkt nechte na vzduchu alespoň 24 hodin schnout. Poté ho zvažte a spočítejte výtěžek.



Obrázek 4: Aparatura na rekrystalizaci 4-nitroacetanilidu.

PRACOVNÍ LIST**20 BODŮ****Úloha 1 Jodometrické stanovení chlornanu sodného v Savu****10 bodů**

OZNAČENÍ VZORKU:

Spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného při standardizaci

číslo stanovení	1.	2.	3.	4.	PŘIJATÁ SPOTŘEBA
spotřeba [ml]					

body:

Spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného při stanovení chlornanu sodného

číslo stanovení	1.	2.	3.	4.	PŘIJATÁ SPOTŘEBA
spotřeba [ml]					

body:

1) Napište vyčíslenou rovnici reakce jodidových iontů a bromičnanových iontů v kyselém prostředí.

	body:
--	-------



2) Napište vyčíslenou rovnici reakce jódu a thiosíranových iontů. Vypočítejte koncentraci odměrného roztoku thiosíranu sodného.

Rovnice:

Opište přesnou koncentraci roztoku standardu: $c_{\text{KBrO}_3} = \text{_____ mol/l}$

Výpočty:

$c = \text{_____ mol/l}$

body:



- 3) Napište vyčíslenou rovnici reakce jodidových a chlornanových iontů v kyselém prostředí a vypočítejte hmotnostní zlomek chlornanu sodného v Savu.

Rovnice:

Opište přesnou koncentraci odměrného roztoku: $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \text{_____ mol/l}$

Výpočty:

hmotnostní zlomek v procentech: _____ % hm.

body:

- 4) Jaký je rozdíl mezi přímým a nepřímým stanovením? O jaký typ se jedná v tomto případě?

body:

- 5) Chlornan sodný se za vyšších teplot rozkládá na tři rozkladné produkty. Napište vzorce alespoň dvou z nich.

body:

**Úloha 2 Hrátky s acetanilidem****10 bodů**

- 1) Vypočítejte teoretický výtěžek acetanilidu v gramech a reálný procentuální výtěžek. Při výpočtu teoretického výtěžku nezapomeňte určit klíčovou složku reakce, vůči níž se výtěžek počítá.

Teoretický výtěžek – výpočet:

Výtěžek reakce – výpočet:

Výtěžek: _____ %

body:

- 2) Vypočítejte hodnoty R_f anilinu a acetanilidu.

 R_f anilinu: R_f acetanilidu:**body:**

- 3) Které rozpouštědlo by bylo potřeba přidat k ethyl-acetátu, aby R_f hodnoty obou látek byly nižší: hexan nebo ethanol? Své rozhodnutí zdůvodněte.

Zvolené rozpouštědlo: _____

Zdůvodnění:

body: