



59. ročník

2022/2023

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A

Praktická část – Zadání

20 bodů



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A											13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A											
1 H 1 1,00794 Vodík											5 B 10,811 2,00 Bor	6 C 12,011 2,50 Uhlík	7 N 14,007 3,10 Dusík	8 O 15,999 3,50 Kyslík	9 F 18,998 4,10 Fluor	10 Ne 20,179 Helium											
2 II. A	3 Li 6,941 0,97 Lithium	4 Be 9,0122 1,50 Beryllium											13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
3	11 Na 22,990 1,00 Sodík	12 Mg 24,305 1,20 Hořčík	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
4	19 K 39,098 0,91 Draslík	20 Ca 40,078 1,00 Vápník	21 Sc 44,956 1,30 Skandium	22 Ti 47,867 1,30 Titan	23 V 50,942 1,50 Vanad	24 Cr 51,996 1,60 Chrom	25 Mn 54,938 1,60 Mangan	26 Fe 55,845 1,60 Železo	27 Co 58,933 1,70 Kobalt	28 Ni 58,693 1,70 Nikl	29 Cu 63,546 1,70 Měď	30 Zn 65,38 1,70 Zinek	31 Ga 69,723 1,80 Gallium	32 Ge 72,61 2,00 Germanium	33 As 74,922 2,20 Arzen	34 Se 78,971 2,50 Selen	35 Br 79,904 2,70 Brom	36 Kr 83,798 Krypton									
5	37 Rb 85,468 0,89 Rubidium	38 Sr 87,62 0,99 Stroncium	39 Y 88,906 1,10 Yttrium	40 Zr 91,224 1,20 Zirkonium	41 Nb 92,906 1,20 Niob	42 Mo 95,95 1,30 Molybden	43 Tc -98 1,40 Technecium	44 Ru 101,07 1,40 Ruthenium	45 Rh 102,91 1,40 Rhodium	46 Pd 106,42 1,30 Palladium	47 Ag 107,87 1,40 Stříbro	48 Cd 112,41 1,50 Kadmium	49 In 114,82 1,50 Indium	50 Sn 118,71 1,70 Cín	51 Sb 121,75 1,80 Antimon	52 Te 127,60 2,00 Tellur	53 I 126,90 2,20 Jod	54 Xe 131,29 Xenon									
6	55 Cs 132,91 0,86 Cesium	56 Ba 137,33 0,97 Baryum											72 Hf 178,49 1,20 Hafnium	73 Ta 180,95 1,30 Tantal	74 W 183,84 1,30 Wolfram	75 Re 186,21 1,50 Rhenium	76 Os 190,23 1,50 Osmium	77 Ir 192,22 1,50 Iridium	78 Pt 195,08 1,40 Platina	79 Au 196,97 1,40 Zlato	80 Hg 200,59 1,40 Rtuť	81 Tl 204,38 1,40 Thallium	82 Pb 207,20 1,50 Olovo	83 Bi 208,98 1,70 Bismut	84 Po -209 1,80 Polonium	85 At -210 1,90 Astat	86 Rn -222 Radon
7	87 Fr -223 0,86 Francium	88 Ra 226,03 0,97 Radium											104 Rf 261,11 Rutherfordium	105 Db 262,11 Dubnium	106 Sg 263,12 Seaborgium	107 Bh 262,12 Bohrium	108 Hs 270 Hassium	109 Mt 268 Meitnerium	110 Ds 281 Darmstadtium	111 Rg 280 Roentgenium	112 Cn 277 Kopernicium	113 Nh -287 Nihonium	114 Fl 289 Flerovium	115 Mc -288 Moskovium	116 Lv -289 Livermorium	117 Ts -291 Tennessin	118 Og 293 Oganesson

Diagram illustrating the structure of an element box for Vanadium (V):

- 50,942: Relativní atomová hmotnost
- V: Značka
- 23: Protonové číslo
- 1,50: Elektronegativita
- Vanad: Název

6 LANTHANOIDY

57 La 138,91 1,10 Lanthan	58 Ce 140,12 1,10 Cer	59 Pr 140,91 1,10 Praseodym	60 Nd 144,24 1,10 Neodym	61 Pm -145 1,10 Promethium	62 Sm 150,36 1,10 Samarium	63 Eu 151,96 1,00 Europium	64 Gd 157,25 1,10 Gadolinium	65 Tb 158,93 1,10 Terbium	66 Dy 162,50 1,10 Dysprosium	67 Ho 164,93 1,10 Holmium	68 Er 167,26 1,10 Erbium	69 Tm 168,93 1,10 Thulium	70 Yb 173,04 1,10 Ytterbium	71 Lu 174,97 1,10 Lutecium
--	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	--	--	---

7 AKTINOIDY

89 Ac 227,03 1,00 Aktinium	90 Th 232,04 1,10 Thorium	91 Pa 231,04 1,10 Proaktinium	92 U 238,03 1,20 Uran	93 Np 237,05 1,20 Neptunium	94 Pu {244} 1,20 Plutonium	95 Am -243 1,20 Americium	96 Cm -247 1,20 Curium	97 Bk -247 1,20 Berkelium	98 Cf -251 1,20 Kalifornium	99 Es -252 1,20 Einsteinium	100 Fm -257 1,20 Fermium	101 Md -258 1,20 Mendělevium	102 No -259 1,20 Nobelium	103 Lr -260 1,20 Lawrencium
---	--	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	---	--	--

Autor

Ing. Jiří Ledvinka

*Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam
Freie Universität, Berlin*

Ing. Petra Ménová, Ph.D.

*Ústav organické chemie, Ústav učitelství a humanitních
věd, VŠCHT Praha*

Odborná recenze

RNDr. Ing. Petr Distler Ph.D. et Ph.D.

*Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně
inženýrská, ČVUT*

*Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká
fakulta, UK*

Gymnázium ALTIS, Praha 10

Pedagogická recenze

RNDr. Luděk Míka, Ph.D.

*Gymnázium Dr. A. Hrdličky, Humpolec; Katedra učitelství
a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK*

Milí studenti,

letos se v praktické části olympiády budeme věnovat jak chemické analýze, tak i syntetické chemii. Budete tak mít možnost vyzkoušet si osvědčené analytické metody a také nahlédnout pod pokličku syntetických chemiků.

V analytické části jste mohli v minulých letech titračně stanovit řadu analytů a letos tomu nebude jinak. Titrace jsou jednoduchou a přímočarou metodou analýzy vhodnou pro řadu anorganický iontů, a tak jste pravděpodobně v minulých letech titrovali výhradně anorganické látky, s čestnou výjimkou kyseliny askorbové. To vás mohlo vést k zamyšlení, k čemu takové stanovení vlastně je. Letos se vám proto pokusíme chemii přiblížit a zaměříme se na redoxní stanovení přírodních látek, které jsou přítomné v našem každodenním životě.

V preparativní části se budeme věnovat syntéze organických látek. Seznámíme se s metodami jejich izolace z reakční směsi, jejich čištěním pomocí rekrystalizace a jejich čistotu budeme zkoumat s pomocí tenkovrstvé chromatografie. V jednotlivých kolech se v tomto ročníku současně seznámíte s různými druhy katalýzy, která je velmi užitečným pomocníkem nejen organických chemiků.

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.

Přestože některé operace, jako například destilace či zahřívání reakční směsi, zabere mnoho času, nebojte se tento čas využít třeba pro práci na druhé úloze. V laboratoři se snažte pracovat čistě a hlavně 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 (redoxní titrace), 786–788 (obecný princip chromatografie, eluce), 857–859 (tenkovrstvá chromatografie).
Anglický originál dostupný na:
https://www.academia.edu/43095131/Fundamentals_of_Analytical_Chemistry_9th_Edition; kapitola 13 (titrace), kapitola 20 (aplikace redoxních titrací).
2. M. Bartoš, I. Švancara, J. Šrámková: Laboratorní cvičení z analytické chemie I., Univerzita Pardubice 2014, dostupné na
https://www.researchgate.net/publication/40353168_Laboratorni_cviceni_z_Analyticke_chemie_I, str. 57–61 (manganometrie a bromatometrie), 62–66 (jodometrie).
3. 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).
4. 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).
5. Video:
 - 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=Q1nKbx05IbM> (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:
<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 nerozpouští 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.

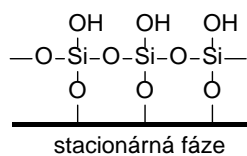
V nejběžnějším provedení se jako pevná (stacionární) fáze používá tenká vrstva silikagelu nanesená na inertní hliníkové nebo skleněné destičce, a jako vrstva pohyblivá (mobilní) organické rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Silikagel je forma oxidu křemičitého, ve které jsou atomy křemíku zesíťovány 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 vzlínat 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 blokuje 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
a)

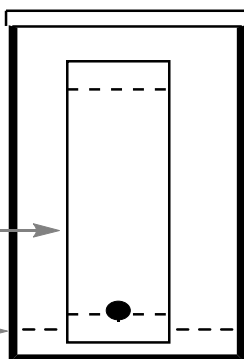


1c):
b) víčko

TLC cela

TLC destička

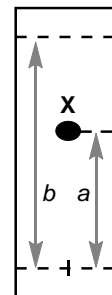
hladina
rozpuštědla



$$R_f = \frac{a}{b}$$

čelo

start



$$R_f(X) = \frac{a}{b}$$

Obrázek 1: a) Znáznornění 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.

**PRAKTICKÁ ČÁST****20 BODŮ****Úloha 1 Stanovení D-limonenu v pomerančové kůře****10 bodů**

Za svou charakteristickou vůni vděčí citrusy z velké části D-limonenu, který se nachází ve slupkách citrusů. D-Limonen je komerčně dostupný jako bio-ředidlo a jakožto cyklický monoterpen obsahuje ve své struktuře dvě dvojně vazby. Ty je možné využít při bromátometrickém stanovení, kdy se generovaný molekulární brom aduje na tyto dvojně vazby.

Pomůcky:

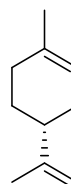
- 2× kádinka 250 ml
- pipeta nedělená 5 ml a 10 ml
- stříčka s destilovanou vodou
- lžička
- nálevka
- 3× titrační baňka 250 ml
- byreta 25 ml a stojan s držákem na byretu
- pipetovací balonek
- odměrný válec 10 ml a 25 ml
- kapátko
- ochranné brýle a rukavice
- papírové utěrky

Chemikálie:

- odměrný roztok KBrO_3 , $c = 0,025 \text{ mol/l}$ (přesnou koncentraci uvedou organizátoři)
- 4M roztok kyseliny chlorovodíkové
- bromid draselný (v pevném stavu)
- 0,1% vodný roztok methylované
- propan-2-ol (isopropylalkohol)
- pomeranče (2 pro trojici studentů)

Pro skupinu 3 studentů:

- magnetická míchačka + olejová lázeň nebo plotýnka + olejová lázeň, případně kahan + trojnožka + sítko
- destilační nástavec a teploměr nebo zátka, případně destilační koleno
- Claisenův (přímý) chladič, hadice na vodu
- alonž
- 2× stojan, 2× křížová svorka, 2× klema (jedna může být nahrazena držákem chladiče)
- korkový stojan na baňky
- odměrná baňka 250 ml, zátka
- odměrný válec 100 ml
- nálevka
- 1 ml injekční stříkačka s jehlou
- kapátko
- struhadlo
- varné kamínky
- větší Petriho miska (na struhadlo)
- váhy



$$M(\text{D-limonen}) = 136,24 \text{ g/mol}$$

Úkol:

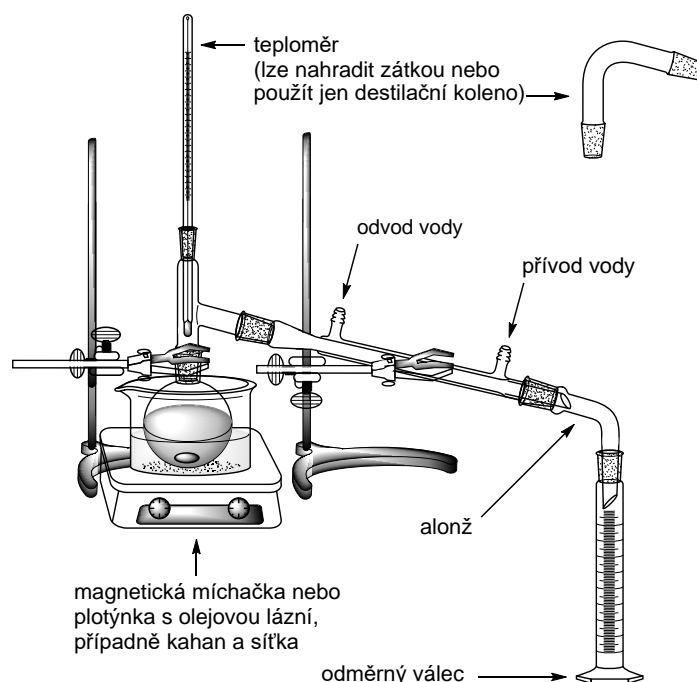
- Z pomerančových slupek vydestilujte s vodní parou D-limonen (provede trojice studentů).
- Stanovte bromátometricky obsah D-limonenu ve slupkách pomeranče (provede každý sám).

**Pracovní postup:**

Začněte prvními dvěma body v druhé úloze a během zahřívání reakční směsi se pusťte do této úlohy.

a) Destilace D-limonenu s vodní parou

1. Kuchyňským struhadlem ostrouhejte oranžovou část kůry dvou pomerančů tak, aby zůstala jen bílá část. Ostrouhanou kůru zvažte a její hmotnost zaznamenejte do pracovního listu. Slupky nestrouhejte na papír; použijte velkou Petriho misku nebo mělký kuchyňský talíř. Pokud používáte kuchyňské vybavení a plánujete pomeranče sníst, strouhejte mimo laboratoř, aby nedošlo k případné kontaminaci pomerančů a struhadla chemikáliemi.
2. Nastrouhanou a zvaženou kůru vložte do 500ml baňky s kulatým dnem, přilijte 250 ml kohoutkové vody, vhodte několik varných kamínků a sestavte destilační aparaturu podle Obrázku 1.
3. Destilační baňku zahřívajte elektrickou plotýnkou, nebo magnetickou míchačkou s olejovou lázní, nebo opatrně kahanem přes sítku a destilát jímejte do 100ml odměrného válce (pozor při práci s plamenem, limonen a propan-2-ol jsou hořlaviny). Destilaci ukončete, až najímáte přibližně 100 ml destilátu. Během destilace je vhodné pracovat na Úloze 2 (sestavění aparatury a nasazení reakce v bodě a).
4. Pomocí 1ml injekční stříkačky opatřené jehlou pečlivě odeberte z destilátu všechnu horní vrstvu D-limonenu a odečtěte přibližný získaný objem D-limonenu s přesností na desetinu mililitru a zaznamenejte ho do pracovního listu.



Obrázek 1: Sestavení destilační aparatury.

**b) Stanovení D-limonenu v destilátu**

1. Veškerý destilát z části a) a D-limonen, který jste odebrali do injekční stříkačky, převedte kvantitativně do 250 ml odměrné baňky pomocí isopropylalkoholu (nezapomeňte isopropylalkoholem důkladně propláchnout odměrný válec i injekční stříkačku a jehlu). Doplňte odměrnou baňku po rysku isopropylalkoholem a vzorek důkladně promíchejte. Pokud se objem vzorku po promíchání zmenšil, opět doplňte odměrnou baňku po rysku isopropylalkoholem a vzorek důkladně promíchejte. Tento roztok využijete pro titrace, které budete již provádět každý samostatně.
2. Pokud byl vámi zjištěný objem D-limonenu ve 4. bodu části a) větší než 3,0 ml, odpipetujte pro titraci 5 ml vzorku do titrační baňky, jinak odpipetujte 10 ml. Přidejte 20 ml destilované vody a malou lžičku bromidu draselného.
3. Po rozpuštění bromidu draselného okyselte obsah baňky 10 ml 4M HCl a přidejte 2 kapky 0,1% roztoku methylované.
4. Titrujte odměrným roztokem bromičnanu draselného až do odbarvení. Při titraci vzorek dostatečně míchejte, protože odbarvení indikátoru je ireverzibilní.
5. Titraci proveďte alespoň třikrát, spotřeby zaznamenejte do pracovního listu.

Otázky a úkoly:

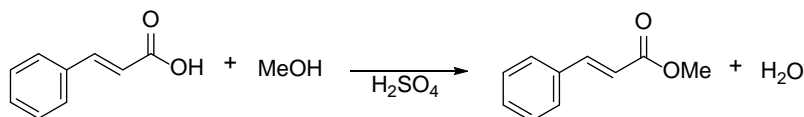
1. Napište vyčíslenou rovnici reakce bromidových a bromičnanových iontů v kyselém prostředí.
2. Napište vyčíslenou rovnici reakce bromu a D-limonenu. Vypočítejte molární koncentraci D-limonenu v odměrné baňce.
3. Vypočítejte celkovou hmotnost D-limonenu získaného destilací s vodní parou a jeho hmotnostní zastoupení v pomerančové kůře.
4. Vysvětlete, proč se slupky nemají sbírat na papír.
5. Isopropylalkohol použitý pro rozpuštění D-limonenu může v případě nižší čistoty zkreslit spotřebu. Navrhněte, jak byste tento efekt (tj. případné ovlivnění nečistotami) mohli při tomto stanovení korigovat.
6. Bez destilace s vodní parou by přesnost tohoto stanovení byla mizivá. Napište alespoň dvě běžně se vyskytující látky v citrusech, které by v takovém případě způsobovaly nepřesnost.



Úloha 2 Voňavá esterifikace

10 bodů

Fischerova esterifikace je pro vás pravděpodobně jednou z nejznámějších organických reakcí. Mnohdy bývá demonstrována příprava esterů, které často voní jako ovoce. Tak tomu bude i v této úloze, kde připravíme methylester kyseliny skořicové, údajně vonící po jahodách.



Chemikálie:

- kyselina skořicová 2 × 1,0 g
- methanol 50 ml
- kyselina sírová (96%) 0,5 ml
- nasycený vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného 100 ml
- jód (pokud není k dispozici UV lampa) několik zrněk
- *tert*-butyl(methyl)ether cca 10 ml
- ethanol cca 5 ml
- led cca 200 g

Pomůcky:

- baňka s kulatým dnem 100 ml
- zpětný chladič, 2 hadice na vodu
- Erlenmeyerova baňka 250 a 500 ml
- kádinka 250 ml
- krystalizační miska nebo ešus pro vodní lázeň
- odměrný válec 50 ml
- kovová špachtle nebo lžička
- 2 plastová kapátka
- filtrační aparatura – varianta 1: odsávací baňka, gumové těsnění, Büchnerova nálevka, vodní vývěva
- filtrační aparatura – varianta 2: skleněná nálevka (průměr alespoň 7 cm), kádinka
- magnetická míchačka, elektrická plotýnka nebo kahan + trojnožka + síťka
- varný kamínek (porézní střep) nebo magnetické míchadlo
- chňapka/suchý hadřík na horké sklo
- stříčka s vodou
- skleněná tyčinka
- 2 Petriho misky nebo hodinová skla na sušení produktu
- kádinka (průměr alespoň 3 cm) + Petriho miska na přikrytí
- skleněná kapilára nebo skleněná Pasteurova pipeta
- TLC destička
- pinzeta
- 3x vialka (skleněná, plastová, mikrozkuřavka (Eppendorfka))
- 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:

- kyselina skořicová: H315, H319, H335
- methanol: H225, H301, H311, H331, H370
- kyselina sírová (96%): H314
- methylester kyseliny skořicové: H317
- *terc*-butyl(methyl)ether: H225, H315

H225 Vysoce hořlavá kapalina a páry.

H301 Toxický při požití.

H311 Toxický při styku s kůží.

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H315 Dráždí kůži.

H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci.

H319 Způsobuje vážné podráždění očí.

H331 Toxický při vdechování.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

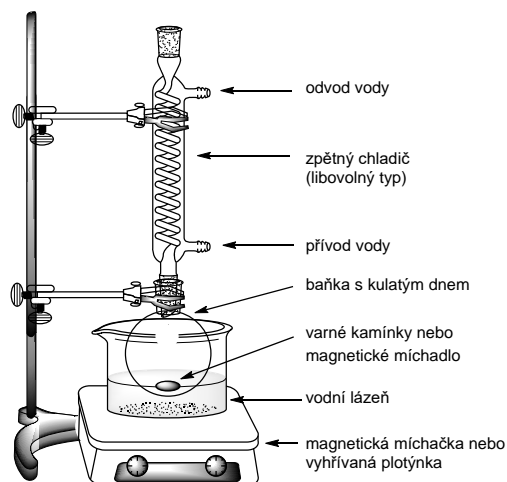
H370 Způsobuje poškození orgánů.

Likvidace odpadů:

Vodné roztoky vylévejte do výlevky. Organická rozpouštědla a jejich roztoky vylévejte do speciálních nádob na nechlorovaná odpadní rozpouštědla.

Pracovní postup:**a) Příprava methylesteru kyseliny skořicové**

1. Do 100 ml kulaté baňky opatřené magnetickým míchadlem nebo třemi varnými kamínky předložte 1,0 g kyseliny skořicové (z druhého připraveného vzorku kyseliny skořicové si odeberte vzorek na špičku špachtle do vialky nebo eppendorfky 1 pro TLC analýzu; budete potřebovat později) a za míchání ji rozpustte v 50 ml methanolu. Za stálého míchání opatrně přidejte kapátkem 0,5 ml koncentrované kyseliny sírové (96%).
2. Baňku opatřete zpětným chladičem a sestavte aparaturu pro zahřívání pod refluxem podle Obrázku 2 (nezapomeňte před spuštěním zahřívání připojit k chladiči hadice a nechat jím protékat chladičí vodu). Reakční směs zahřívajte na vroucí vodní lázni k varu jednu hodinu. Během zahřívání je vhodné pracovat na první úloze.



Obrázek 2: Aparatura pro zahřívání pod refluxem.



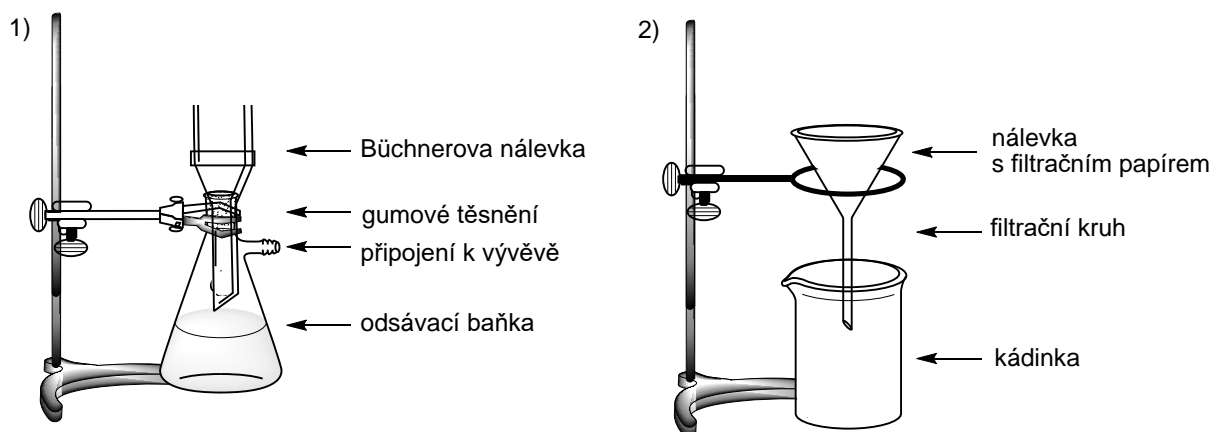
- Po uplynutí jedné hodiny baňku i s chladičem zdvihněte z vodní lázně a nechte ji vychladnout. Poté reakční směs opatrně a za intenzivního míchání nalijte do 100 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného v 250 ml kádince (pozor, směs může silně pěnit!). Po přilítí celé reakční směsi obsah kádinky ještě 5 minut důkladně míchejte. Poté do kádinky přidejte 50 g jemně drčeného ledu a celou směs ponořte do ledové lázně a pozorujte ztuhnutí produktu. Počkejte, než se led rozpustí.

- Připravte aparaturu pro odfiltrování produktu (Obrázek 3) – aparaturu můžete sestavovat během zahřívání reakční směsi:

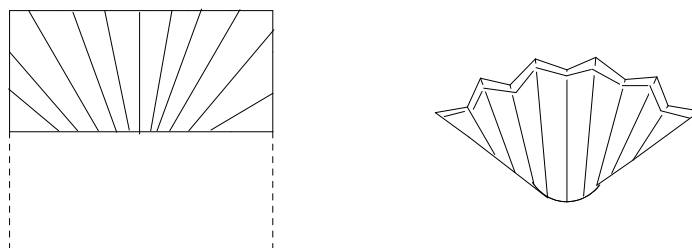
Varianta 1 – podtlaková filtrace: Odsávací baňku uchytněte pomocí kovové klemy ke stojanu. Do hrdla vložte těsnění a následně Büchnerovu nálevku. Z filtračního papíru vystříhněte kruh takové velikosti, aby přikryl všechny otvory v nálevce, ale současně aby zakrýval pouze dno a nepřesahoval do stěn. Filtrační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

Varianta 2 – běžná filtrace: Z filtračního papíru vystříhněte čtverec, poskládejte ho podle nákresu na obrázku 4 a zastříhněte 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.

- Vyloučené krystaly odfiltrujte, buď podtlakovou filtrací (varianta 1), nebo s využitím gravitace (varianta 2). Produkt, který ulpěl na stěnách kádinky, vypláchněte malým množstvím vody. Produkt zachycený na filtru promyjte dvakrát 20 ml destilované vody a v případě podtlakové filtrace produkt částečně usušte 5minutovým prosáváním vzduchu.



Obrázek 3: Sestavení filtrační aparatury. (1) Podtlaková filtrace přes Büchnerovu nálevku, (2) běžná filtrace přes nálevku s filtračním papírem.



Obrázek 4: Postup skládání filtračního papíru pro běžnou filtraci.

**b) Rekrystalizace kyseliny skořicové**

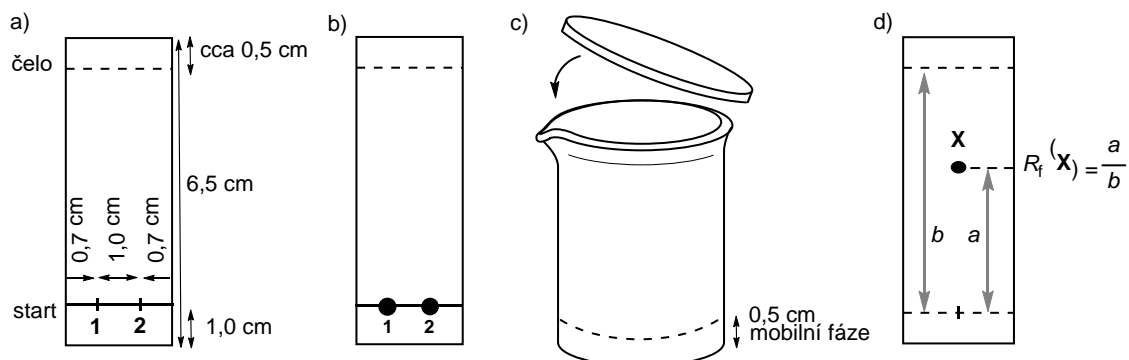
1. V 500ml Erlenmeyerově baňce uveďte k varu cca 250 ml destilované vody. Do 250ml Erlenmeyerovy baňky předložte 1,0 g surové kyseliny skořicové a přidejte k ní asi 50 ml destilované vody a magnetické míchadlo.
2. Baňku s vroucí vodou odstavte a uveďte k varu připravenou suspenzi kyseliny skořicové ve vodě.
3. Jakmile začne směs vařit, za míchání a stálého varu po malých dávkách přidávejte kapátkem horkou vodu. Vody přidejte jen tolik, než se všechna látka rozpustí, ne více, abyste kyselinu skořicovou „neutopili“. Roztok poté nechte vychladnout na laboratorní teplotu a baňku vychladte pod proudem studené vody (baňku nezátkujte, ale dbejte aby do ní nenatekla voda) nebo v ledové lázni.
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. Suchou rekrystalizovanou kyselinu skořicovou zvažte i s filtračním papírem. Porovnejte vzhled surové kyseliny a kyseliny po rekrystalizaci.

c) TLC analýza

1. Připravte si dvě zbývající vialky a očísľujte je. Do vialky 2 dejte na špičku špachtle produktu (stačí cca 5 mg) a třetí nechte prázdnou. Do všech třech vialek přidejte po 0,5 ml ethanolu.
2. Do kádinky opatřené Petriho miskou jako víčkem (vyvíjecí cely) nalijte asi 5 mm vysokou vrstvu mobilní fáze (*tert*-butyl(methyl)etheru). Kádinku přiklopte Petriho miskou.
3. Mezitím si připravte TLC destičku (Obrázek 5). Obyčejnou měkkou tužkou nakreslete startovací linii a označte pozice pro nanesení vzorků: 1 (k. skořicová), 2 (produkt). 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 savičku (dudlík) a necháte jen stonkem natáhnout malé množství roztoku.
5. Zbytek roztoku z kapiláry nechte vsáknout do filtračního papíru. Kapiláru promyjte ponořením do vialky 3 obsahující čistý ethanol, nechte nasát trochu kapaliny a poté přiložte k filtračnímu papíru a nechte vsáknout. Toto promytí ještě jednou zopakujte. Stejným postupem naneste jednu kapku vzorku 2 na značku 2. Počkejte asi minutu, než se z TLC destičky 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 mobilní fází 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 5 d). Vzdálenost skvrny od startu počítejte vždy od středu skvrny.



Obrázek 5: Provedení TLC analýzy. a) Příprava TLC destičky (doporučené velikosti a vzdálenosti), b) nanesení skvrn, c) příprava vyvíjecí cely (kádinky) s mobilní fází, d) výpočet retenčního faktoru R_f .

Otázky a úkoly:

1. Vypočítejte teoretický výtěžek esteru 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 kyseliny skořicové a jejího esteru.
3. Napište dva důvody, proč se reakční směs nalévá do roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Proč se dále produkt promývá vodou?

PRACOVNÍ LIST**20 BODŮ****Úloha 1 Stanovení D-limonenu v pomerančové kůře****10 bodů**

Hmotnost ostrouhané kůry

hmotnost [g]	
--------------	--

Objem D-limonenu získaného destilací

objem [ml]	
------------	--

body:

Spotřeba odměrného roztoku bromičnanu draselného

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

body:**1. Napište vyčíslenou rovnici reakce bromidových a bromičnanových iontů v kyselém prostředí.**

	body:
--	--------------



2. Napište vyčíslenou rovnici reakce bromu a D-limonenu. Vypočítejte molární koncentraci D-limonenu v odměrné baňce.

Rovnice:

Opište přesnou koncentraci odměrného roztoku $c_{KBrO_3} =$ mol/l

Výpočty:

$c =$ mol/l

body:

3. Vypočítejte celkovou hmotnost D-limonenu získaného destilací s vodní parou a jeho hmotnostní zastoupení v pomerančové kůře.

Výpočty:

Celková hmotnost získaného D-limonenu: _____ g

Výpočty:

Hmotnostní zastoupení v procentech: _____ % hm.

body:

--

4. Vysvětlete, proč se slupky nemají sbírat na papír.

	body:
--	--------------

5. Isopropylalkohol použitý pro rozpuštění D-limonenu může v případě nižší čistoty zkreslit spotřebu. Navrhněte, jak byste tento efekt (tj. případné ovlivnění nečistotami) mohli při tomto stanovení korigovat.

	body:
--	--------------

6. Bez destilace s vodní parou by přesnost tohoto stanovení byla mizivá. Napište alespoň dvě běžně se vyskytující látky v citrusech, které by v takovém případě způsobovaly nepřesnost.

	body:
--	--------------

**Úloha 2 Voňavá esterifikace****10 bodů****Hmotnost získaného esteru (po důkladném usušení)**

hmotnost [g]	
--------------	--

Hmotnost rekrystalizované kyseliny skořicové (po důkladném usušení)

hmotnost [g]	
--------------	--

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

$\rho(\text{methanol}) = 0,792 \text{ g/cm}^3$, $M(\text{k. skořicová}) = 148,16 \text{ g/mol}$, $M(\text{methanol}) = 32,04 \text{ g/mol}$,
 $M(\text{ester}) = 162,19 \text{ g/mol}$, $M(\text{voda}) = 18,02 \text{ g/mol}$

Teoretický výtěžek – výpočet

Teoretický výtěžek: g

Výtěžek reakce – výpočet

Výtěžek: %

body:

--

2. Vypočítejte hodnoty R_f kyseliny skořicové a esteru.

R_f kyseliny skořicové
R_f esteru
body:

3. Napište dva důvody, proč se reakční směs nalévá do roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Proč se dále produkt promývá vodou?

Dvě role hydrogenuhličitanu sodného:
Zdůvodnění promývání vodou:
body: