



**58. ročník**

**2021/2022**

**NÁRODNÍ KOLO**

**Kategorie A**

---

**Praktická část – Zadání**

40 bodů, 210 minut



## PRAKTICKÁ ČÁST

**40 BODŮ**

**Upozornění: za vydání jakékoli náhradní pomůcky nebo chemikálie (při rozbití, vylití a podobně) budete penalizováni –1,00 bodu za položku; pouze první výměna je bez bodové ztráty.**

### Úloha 1 Manganometrické stanovení vápenatých iontů

**20 bodů**

Jedna z metod stanovení vápenatých iontů je nepřímá manganometrická titrace. Principem je vysrážení vápenatých iontů ze vzorku šťavelanovými ionty. Sraženina je po separaci filtrací rozpuštěna v kyselině a uvolněná kyselina šťavelová je titrována odměrným roztokem manganistanu draselného za horka. V tomto stanovení se používá šťavelan amonný, který je toxický. Používejte ochranné brýle a rukavice.

#### Pomůcky:

- odměrná baňka 100 ml se vzorkem
- 4x kádinka 250 ml
- kádinka 100 ml
- pipeta 25 ml
- stříčka s destilovanou vodou
- 3x hodinové sklo
- lžička
- 5x kapátko/pasteurka
- 3x nálevka, minimálně 7 cm v průměru
- malá nálevka do byrety
- filtrační papír
- 3x Erlenmeyerova baňka 250 ml
- 2x stojan
- 3x filtrační kruh
- černé pozadí/černý papír
- 3x titrační baňka
- byreta 25 ml a držáky na byretu
- magnetická míchačka s ohřevem
- skleněná tyčinka
- odměrný válec 50 ml
- odměrný válec 10 ml
- pinzeta
- nůžky
- pipetovací balonek
- papírové utěrky
- ochranné brýle a rukavice (rukavic bude k dispozici více párů)
- hadřík nebo gumové prsty na sundávání horkých kádinek
- lihový fix

#### Chemikálie:

- roztok  $\text{KMnO}_4$ ,  $c = 0,02 \text{ mol/l}$  (přesnou koncentraci uvedou organizátoři)
- 3M roztok kyseliny sírové
- šťavelan amonný
- roztok amoniaku (1:1)
- 0,25M roztok šťavelanu amonného
- nasycený roztok dusičnanu vápenatého
- roztok methyl červeně
- vzorek vápenatých iontů



$A(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g/mol}$

**Úkol:**

Stanovte manganometricky hmotnost vápenatých iontů ve vzorku.

**Pracovní postup:****a) Příprava sraženiny**

1. Doplňte 100ml odměrnou baňku se vzorkem po rysku.
2. Odpipetujte 25 ml roztoku vzorku do 250ml kádinky a přidejte 50 ml destilované vody a 10 ml 3M kyseliny sírové. Tímto způsobem připravte 3 vzorky.
3. Všechny tři kádinky zakryjte hodinovými skly a roztoky (všechny tři vzorky najednou) zahřívejte na magnetické míchačce až do teploty, při které se na dně kádinky začnou objevovat bublinky, nezahřívejte však až k varu. (Míchačku nastavte na nejvyšší teplotu a kádinky pečlivě hlídejte.)
4. Sundejte kádinky z míchačky a do každé přidejte lžičku šťavelanu amonného a několik kapek methyl červeně. Pokud se na hodinové sklo dostal nějaký roztok z kádinky, smyjte jej stříčkou zpět do kádinky.
5. Za horka a stálého míchání upravte v digestoři pH roztoků přidávkem amoniaku z růžové barvy do oranžové. Bude potřeba přibližně 15 ml roztoku, pro přidávání využijte odměrného válce i kapátka. Pokud dojde k přidání nadměrného množství amoniaku (barva roztoku se změní na žlutou), je potřeba snížit pH přidávkem 3M kyseliny sírové a opakovat úpravu pH amoniakem.
6. Nechte roztoky se vzorky alespoň 60 minut bez míchání, aby mohla sraženina uzrát. Začněte pracovat na úloze č. 2.
7. Přefiltrujte suspenzi do 250 ml Erlenmeyerovy baňky. Filtrát otestujte na přítomnost vápenatých iontů srážecí zkouškou 0,25M šťavelanem amonným. Pokud se objeví bílý zákal, nebyly vápenaté ionty převedeny do sraženiny kvantitativně. Možné důvody jsou neadekvátní úprava pH nebo nedostatečný čas srážení. Takový vzorek je nutno vyřadit, protože jeho titrace poskytne nižší spotřebu manganistanu.
8. Filtrační koláč na filtračním papíru v nálevce promyjte několikrát destilovanou vodou, až dokud nebude zkouška na šťavelanové anionty negativní (testujte přidávkem nasyceného roztoku dusičnanu vápenatého na hodinovém sklu proti černému pozadí).

**b) Rozpouštění sraženiny a titrace**

1. Filtrační papír se sraženinou převedte do 250ml kádinky a přidejte 25 ml 3M kyseliny sírové. Rozpouštění sraženiny v kyselině sírové urychlete vložením do ultrazvukové lázně na 3 minuty. Roztok dekantujte do titrační baňky a kádinku s filtračním papírem důkladně propláchněte dvakrát cca 25 ml destilované vody. Výplachy přidejte do titrační baňky.
2. Roztok v titrační baňce zahřejte na magnetické míchačce až do teploty, při které se na dně kádinky začnou objevovat bublinky, nezahřívejte však až k varu. (Míchačku nastavte na nejvyšší teplotu a titrační baňku pečlivě hlídejte.)
3. Titrujte odměrným roztokem manganistanu draselného až do barevného přechodu.
4. Titraci proveďte alespoň dvakrát, spotřeby zaznamenejte do pracovního listu.

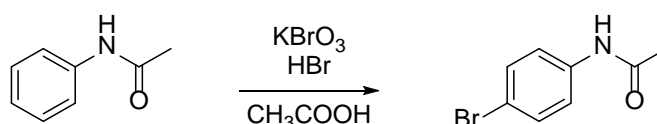


**Otázky a úkoly:**

- 1) Napište vyčíslenou rovnici reakce manganistanových iontů a šťavelanových iontů v kyselém prostředí.
- 2) Vypočítejte hmotnost vápenatých iontů v původním vzorku.
- 3) Proč se titrace manganistanem provádí za horka?
- 4) Jaká jiná titrační metoda se používá ke stanovení vápenatých iontů ve vzorku?

**Úloha 2 Bromace acetanilidu****20 bodů**

Elektrofilní aromatická bromace patří mezi nejběžnější reakce aromátů. Obvykle se provádí bromem v přítomnosti Lewisovy kyseliny, která katalyzuje tvorbu bromoniového iontu ( $\text{Br}^+$ ), částice zahajující vlastní substituci. Brom ale není zrovna látkou, se kterou se příjemně pracuje – je toxický, žíravý, dýmavý a špatně se odměřuje. Proto ho při bromaci acetanilidu budeme generovat přímo v reakční směsi (*in situ*) synproporcionační reakcí bromičnanu s bromovodíkem v kyselině octové.

**Chemikálie:**

- acetanilid; 2,03 g
- bromičnan draselný; 0,84 g
- kyselina bromovodíková (48% vodný roztok); 4,21 g (2,8 ml)
- kyselina octová; 20 ml
- thiosíran sodný (5% vodný roztok); 25 ml
- voda; 25 ml
- ethanol; 5 + 3 ml
- ethyl-acetát; 10 ml

**Pomůcky:**

- baňka s kulatým dnem 50 ml (NZ14)
- násypka (NZ14)
- zpětný chladič (NZ14)
- magnetické míchadlo
- magnetická míchačka (společně pro úlohu 1)
- odměrný válec 50 ml (společně pro úlohu 1)
- odměrný válec 5 ml (společně pro úlohu 1)
- Erlenmeyerova baňka 250 ml
- odsávací baňka
- gumové těsnění
- Büchnerova nálevka, průměr cca 7,5 cm
- Petriho miska na odezdání produktu
- rukavice (společně pro úlohu 1)
- vialka 3x (mikrozkumavka (Eppendorfka))
- kádinka (průměr alespoň 3 cm) + Petriho miska na přikrytí
- skleněná kapilára nebo skleněná Pasteurova pipeta 2x
- TLC destička
- pinzeta (společně pro úlohu 1)
- kovová špachtle (společně pro úlohu 1)
- filtrační papír (společně pro úlohu 1)
- nůžky (společně pro úlohu 1)
- měkká tužka
- průsvitné pravítko
- stojan (společně pro úlohu 1) s držáky (křížová svorka 2x, klema malá 1x, velká 1x)
- laboratorní brýle (společně pro úlohu 1)



## BEZPEČNOSTNÍ OPATŘENÍ:

### Ochranné pomůcky:

- Při práci mějte na očích ochranné brýle a na rukou rukavice.

### H-věty:

- acetanilid: H302
- ethanol: H225, H319
- ethyl-acetát: H225, H319, H336
- 4-bromacetanilid: H315, H319, H335
- H225 Vysoce hořlavá kapalina a páry.
- H302 Zdraví škodlivý při požití.
- H315 Dráždí kůži.
- H319 Způsobuje vážné podráždění očí.
- H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.
- H336 Může způsobit ospalost nebo závratě.

### Likvidace odpadů:

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

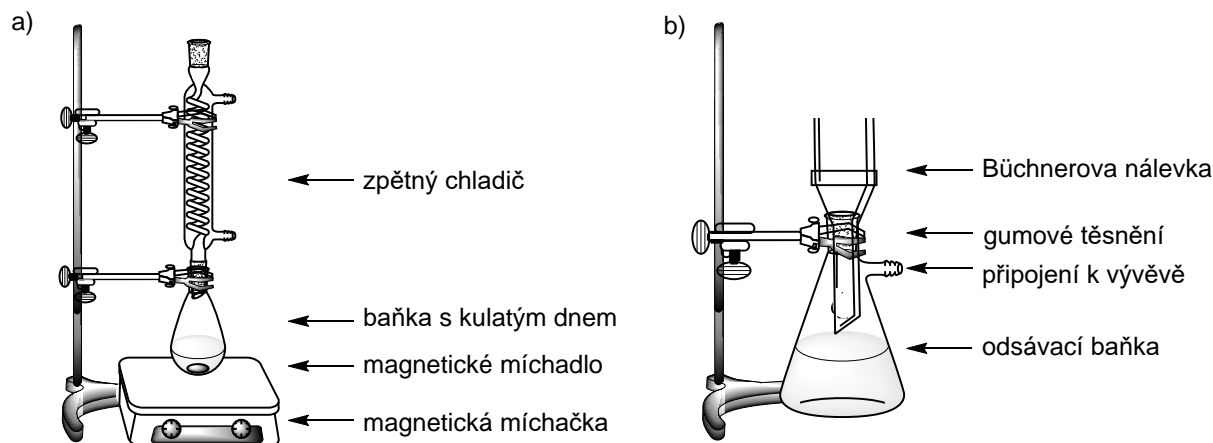
### Postup:

#### a) Bromace acetanilidu

1. Do vialky č. 1 odeberte na špičku špachtle krystalů acetanilidu (cca 5 mg).
2. Acetanilid a bromičnan draselný nasypete do 50ml baňky s kulatým dnem. Do baňky vložte magnetické míchadlo, přilijte kyselinu octovou a baňku upevněte pomocí klemy ke stojanu nad magnetickou míchačku tak, aby dno baňky bylo asi 1 cm nad plotýnkou míchačky. K baňce upevněte chladič (obrázek 1a) – pracujeme s tzv. vzdušných chladičem, který není připojený na vodu. Zapněte míchání. Ujistěte se, že nemáte zapnuté zahřívání.
3. Přes horní otvor chladiče přilijte k reakční směsi kyselinu bromovodíkovou. Reakční směs zoranžoví.
4. Reakční směs míchejte za laboratorní teploty 40 minut.
5. Po 40 minutách reakční směs nalijte do Erlenmeyerovy baňky obsahující cca 150 ml vody a vzniklou suspenzi míchejte ještě dalších 10 min.
6. Sestavte filtrační aparaturu (obrázek 1b): 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 přisedl na otvory v nálevce. Do nálevky nalijte suspenzi, poté připojte vakuum a odsajte matečný roztok. Pokud vám přes Büchnerovu nálevku proteče větší množství pevné látky, baňku odpojte, suspenzi vraťte do kádinky a filtraci opakujte. Krystaly promyjte 25 ml roztoku thiosíranu sodného, následně 25 ml vody a na závěr 3 ml ethanolu. Po smíchání ethanolového filtrátu s vodou ve filtrační baňce dojde k vyloučení malého množství pevné látky – to je v pořádku, nefiltrujte ji znovu a nepřidávejte k produktu. Filtrát nevylévejte, ale ponechte ho ve filtrační baňce na pracovním stole.



7. Filtrační papír s produktem přeneste na Petriho misku, vyjměte míchadlo a seškrábejte z něj krystalky produktu a produkt ponechte sušit na vzduchu.

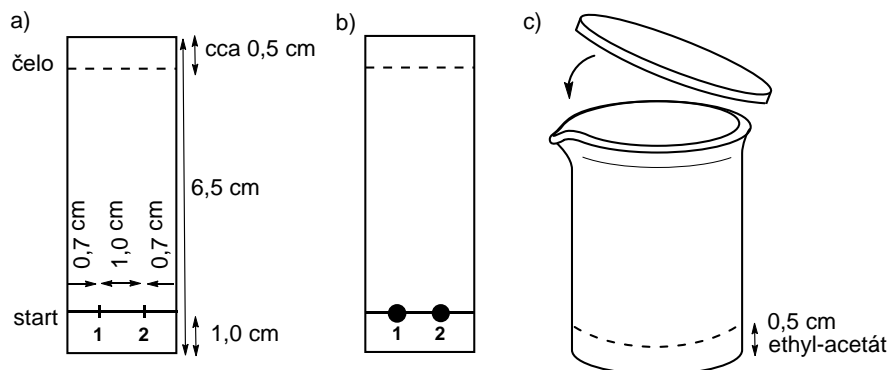


**Obrázek 1:** a) Aparatura na přípravu 4-bromacetanilidu, b) aparatura na podtlakovou filtraci.

## b) TLC analýza

Postup přípravy TLC destičky i vyvíjecí cely uvádí obrázek 2.

- Do vialky č. 2 odeberte na špičku špachtle krystalů produktu (cca 5 mg).
- Do obou vialek s krystaly výchozí látky (1) a produktu (2) a do vialky č. 3 určené k promývání kapiláry přidejte po 1 ml ethanolu.
- Do vyvíjecí cely (kádinky opatřené Petriho miskou) nalijte 4–5 mm vysokou vrstvu ethyl-acetátu. Kádinku přiklopte Petriho miskou. Připravte si TLC destičku. Obyčejnou tužkou nakreslete startovací linii a označte pozice pro nanesení vzorků 1 a 2. Pozor, na tužku nesmíte tlačit, aby nedošlo k porušení vrstvy silikagelu. Pomocí čisté kapiláry naneste na značku 1 jednu malou kapku vzorku 1. Nanášení se provádí tak, že kapiláru ponoříte do roztoku 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! Zbytek roztoku z kapiláry nechte vsáknout do filtračního papíru. Kapiláru poté ponořte do vialky 3 obsahující čistý ethanol, nechte nasát trochu kapaliny a poté přiložte 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. Pod UV lampou ověřte, 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 (bodová ztráta –1 bod). Celkem máte nárok pouze na dvě destičky – tu, kterou jste dostali na začátku, a jednu náhradní.
- Pomocí pinzety přeneste destičku do vyvíjecí cely s ethyl-acetátem, aby se její okraje nedotýkaly stěn. Celu uzavřete a nechte destičku vyvíjet.
- 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.
- Destičku umístěte pod UV lampu a tužkou opatrně obkreslete pozici skvrn.



**Obrázek 2:** Příprava na provedení TLC analýzy.

### Úkoly:

- 1) Napište vyčíslenou rovnici generování bromu z bromičnanu draselného, bromovodíku a kyseliny octové.
- 2) Proč se při bromaci acetanilidu nepoužívá Lewisova kyselina?
- 3) Vysvětlete, proč při reakci pozorujeme pouze vznik 4-bromacetanilidu a ne 3- nebo 2-bromderivátu.
- 4) Proč se vyloučené krystaly produktu promývají roztokem thiosíranu?
- 5) Vypočítejte  $R_f$  hodnoty acetanilidu a 4-bromacetanilidu.
- 6) Jak se změnila polarita produktu ve srovnání s výchozí látkou?
  - 4-bromacetanilid je polárnější než acetanilid
  - 4-bromacetanilid je méně polární než acetanilid
  - 4-bromacetanilid je přibližně stejně polární jako acetanilid
- 7) Před odchodem z laboratoře na stole ponechte filtrační baňku s filtrátem, Petriho misku s produktem, TLC destičku a pracovní list.



**PRACOVNÍ LIST****40 BODŮ****Úloha 1 Manganometrické stanovení vápenatých iontů****20 bodů**

OZNAČENÍ VZORKU VÁPENATÝCH IONTŮ:

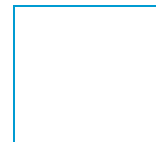
Spotřeba odměrného roztoku manganistanu draselného

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

**body:**

- 1) Napište vyčíslenou rovnici reakce manganistanových iontů a šťavelanových iontů v kyselém prostředí.

**body:**

**2) Vypočítejte hmotnost vápenatých iontů v původním vzorku.**

Opište přesnou koncentraci odměrného roztoku  $c_{\text{KMnO}_4} = \dots\dots\dots$  mol / l

Výpočty:

$m = \dots\dots\dots$  g

**body:**

**3) Proč se titrace manganistanem provádí za horka?**

**body:**

**4) Jaké jiná titrační metoda se používá ke stanovení vápenatých iontů ve vzorku?**

**body:**

--

**Úloha 2 Bromace acetanilidu****20 bodů**

- 1) Napište vyčíslenou rovnici generování bromu z bromičnanu draselného, bromovodíku a kyseliny octové.

<i>body:</i>

- 2) Proč se při bromaci acetanilidu nepoužívá Lewisova kyselina?

<i>body:</i>

- 3) Vysvětlete, proč při reakci pozorujeme pouze vznik 4-bromacetanilidu a ne 3- nebo 2-bromderivátu.

<i>body:</i>

- 4) Proč se vyloučené krystaly produktu promývají roztokem thiosíranu?

<i>body:</i>

- 5) Vypočítejte  $R_f$  hodnoty acetanilidu a 4-bromacetanilidu.

acetanilid  4-bromacetanilid
<i>body:</i>



**6) Jak se změnila polarita produktu ve srovnání s výchozí látkou? Zaškrtněte správnou odpověď.**

- 4-bromacetanilid je polárnější než acetanilid
- 4-bromacetanilid je méně polární než acetanilid
- 4-bromacetanilid je přibližně stejně polární jako acetanilid

*Poznámka: pokud chcete opravit svou odpověď, zaškrtněte všechny odrážky a vedle nakreslete nový sloupec odrážek, ve kterém zaškrtněte tu, která dle vás odpovídá správné odpovědi.*

**7) Před odchodem z laboratoře na stole ponechte filtrační baňku s filtrátem, Petriho misku s produktem, TLC destičku a pracovní list.**

Prostor pro hodnocení

Bodová ztráta

**body:**