



58. ročník

2021/2022

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie E

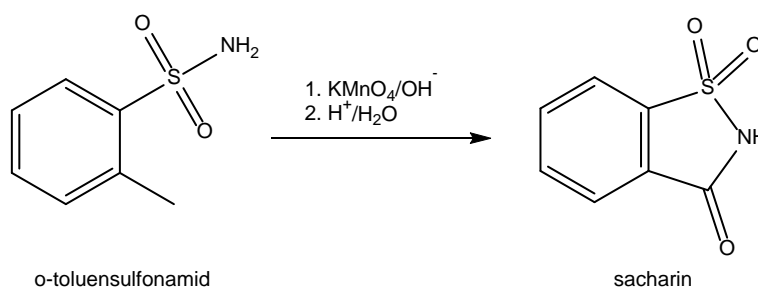
Praktická část II – Zadání

30 bodů, 180 minut (+ 15 minut čtení)

**PRAKTICKÁ ČÁST II****30 BODŮ****Úloha 2 Syntéza sacharinu****17 bodů**

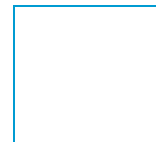
Sacharin (benzensulfimid, 1,1-dioxo-1,2-benzothiazol-3-on, $M = 183,18 \text{ g mol}^{-1}$) je nejpoužívanějším umělým sladidlem. Jeho syntéza z toluenu je významnou průmyslovou výrobou, která startuje sulfochlorací toluenu. Druhým krokem je separace *o*- a *p*-toluensulfonylchloridu, amidace na *o*-toluensulfonamid, který je v posledním kroku oxidován za současné cyklizace na sacharin. Posledním krokem této syntézy se budeme zabývat v následující úloze.

Výchozí látkou pro poslední krok syntézy sacharinu je *o*-toluensulfonamid, který se v bazickém prostředí oxiduje manganistanem draselným za současné cyklizace na rozpustnou draselnou sůl sacharinu. Pevný sacharin se pak obdrží okyselením reakční směsi:



V následující úloze provedete:

- Syntézu sacharinu z *o*-toluensulfonamidu.
- Orientační stanovení čistoty produktu pomocí TLC.

**Pomůcky**

- lihový fix
- papírové utěrky
- odměrný válec 10 ml
- odměrný válec 50 ml
- kádinka 150 ml (3×)
- kádinka 400 ml (3×)
- hodinové sklo na přikrytí velké kádinky
- měkká tužka
- pravítko
- nůžky
- TLC destičky (5×8 cm)
- UV-lampa pro vyhodnocení TLC
- pinzeta
- Erlenmeyerova baňka 250 ml
- Büchnerova nálevka s těsněním
- filtrační papír (archy)
- odsávací baňka
- zdroj vakua
- lodička na vážení
- lžička
- špachtle
- převážky s přesností 0,01 g
- stojan (2×), držáky (2×), svorky (2×)
- stříčka s destilovanou vodou
- magnetická míchačka s teflonovým míchadlem
- skleněná tyčinka
- plastové kapátko (3×)
- stojan na zkumavky
- zkumavky (4×)
- skleněná kapilára pro nanášení TLC (4×)
- plastová miska na ledovou lázeň
- teploměr

Chemikálie

- *o*-toluensulfonamid $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, pevný ($M = 171,22 \text{ g mol}^{-1}$)
- hydroxid sodný NaOH, pevný
- manganistan draselný KMnO_4 , pevný
- siřičitan sodný Na_2SO_3 , bezvodý pevný
- kyselina chlorovodíková HCl, koncentrovaná
- mobilní fáze pro TLC: dichlormethan – ethyl-acetát – kyselina octová (6:8:1)
- aceton CH_3COCH_3 , čistý
- methyloranž, 0,1% vodný roztok
- destilovaná voda



Pracovní postup

Syntéza sacharinu

- Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 250 ml vložte magnetické míchadlo a předložte 4,28 g *o*-toluensulfonamidu, 1,00 g hydroxidu sodného a obsah suspendujte v 64 ml destilované vody.
- Směs zahřejte na magnetické míchačce s ohřevem na teplotu kolem 50 °C. Pokud se ani při této teplotě pevný podíl v baňce nerozpustí, přidávejte po malých částech destilovanou vodu ze stříčky, dokud nedojde k úplnému rozpuštění.
- K roztoku v baňce přidejte 6,40 g manganistanu draselného a pokračujte v zahřívání, dokud nedojde ke tvorbě velkého množství hnědé sraženiny a dokud matečný louh nad sraženinou nebude vykazovat známky zesvětlení původně neprůsvitného fialového roztoku (nejméně však zahřívejte po dobu 30 minut).
- Ke konci reakce přidávejte do reakční směsi po malých částech (na špičku lžičky) pevný siřičitan sodný, dokud nedojde k úplnému odbarvení matečného louhu nad hnědou sraženinou (spotřebování nadbytečného manganistanu draselného). Po přidavku siřičitanu nesmí mít matečný roztok ani fialovou ani zelenou barvu! V případě zeleného zbarvení přidejte ještě 30 ml vody a na špičku špachtle siřičitanu, dokud nedojde k odbarvení matečného roztoku.
- Reakční směs po ochlazení zfiltrujte za sníženého tlaku od vzniklého oxidu manganičitého. Filtrační koláč promyjte 1× 10 ml destilované vody.
- Filtrát převedte do kádinky o objemu 400 ml, ochladte pod tekoucí vodou na laboratorní teplotu a přidejte 3 kapky indikátoru methylořanž.
- Do kádinky následně po kapkách(!) přidávejte kyselinu chlorovodíkovou do doby, kdy směs právě zneutralizujete na methylořanž. V tento moment dojde k vyloučení nezreagovaného *o*-toluensulfonamidu. Tento krok provádějte velmi opatrně. Při nadměrném okyselení se vyloučí i kyslíkatý produkt!
- Pevný podíl (tedy nezreagovaný *o*-toluensulfonamid) zfiltrujte za sníženého tlaku do čisté odsávací baňky. Pevný produkt odeberte špachtlí do zkumavky za účelem provedení TLC.
- Filtrát znovu převedte do 400ml kádinky a po částech za intenzivního chlazení v ledové lázni přidávejte koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou (bude třeba 50 – 100 ml). Během přidavku rovněž intenzivně třete tyčinkou o stěny kádinky, čímž podpoříte krystalizaci sacharinu (ten za normálních okolností krystalizuje velmi těžko a pomalu). Ponechte sacharin krystalizovat v ledové lázni aspoň 20 minut.
- Vyloučené krystaly sacharinu zfiltrujte za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce, promyjte 2×10 ml ledové destilované vody a následně vysušte v sušárně při teplotě 40 °C.
- Produkt zvažte, uchovejte jej v zásobní lahvičce popsané vaším soutěžním číslem a rovněž si odeberte malé množství do zkumavky pro provedení TLC.



Analýza čistoty produktu pomocí TLC

- Připravte si celkem 4 zkumavky. Do jedné dejte na špičku špachtle výchozí látky, do druhé na špičku špachtle čistého sacharinu, do třetí na špičku špachtle nezreagované odfiltrované výchozí látky a do čtvrté na špičku špachtle vašeho produktu. Pevné látky rozpustte v cca 1 ml acetonu a uzátkujte.
- Roztoky naneste na TLC destičku a vyvíjejte v kádince nasycené parami mobilní fáze.
- Po skončení vyvíjení označte čelo mobilní fáze, chromatogram ponechte vyschnout v digestoři a pod UV lampou zakreslete skvrny.
- Vyhodnoťte chromatogram, označte jej vaším soutěžním číslem a odevzdejte doзору v laboratoři.

Vyhodnocení a otázky (vypracujte do pracovního listu)

- 1) Do pracovního listu uveďte přesné navážky výchozích látek.
- 2) Vypočítejte teoretický výtěžek produktu (limitujícím reaktantem je *o*-toluensulfonamid).
- 3) Udejte praktický výtěžek a vzhled produktu.
- 4) Vypočítejte procentuální výtěžek syntézy.
- 5) Vyhodnoťte TLC chromatogram. Pro každou dráhu na TLC udejte počet nalezených skvrn a jejich retenční faktor.

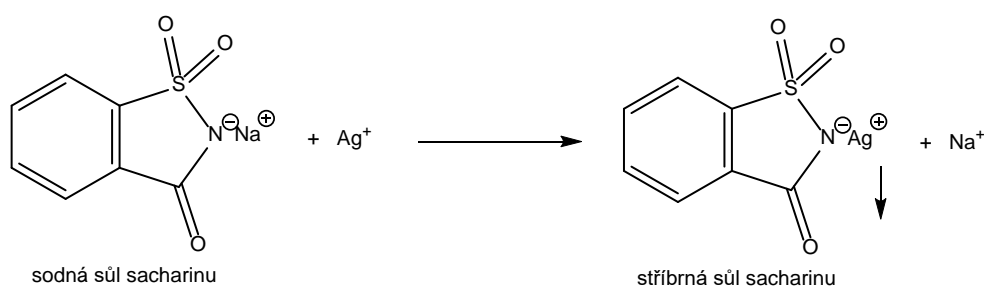


Úloha 3 Argentometrické stanovení sacharinu

13 bodů

Sacharin se jako sladidlo využívá ve formě své sodné soli (vodík na bezothiazolovém kruhu je mírně kyselý), vzhledem k tomu, že sodná sůl sacharinu je výrazně lépe rozpustná než samotný sacharin.

Anion sacharinu se sráží stříbrnými ionty na nerozpustnou stříbrnou sůl sacharinu, čehož lze využít při argentometrickém stanovení sacharinu. Běžně se sacharin stanovuje metodou dle Volharda, tedy k sacharinu se přidá známý nadbytek dusičnanu stříbrného, sraženina nerozpustné soli sacharinu se odfiltruje a filtrát s nadbytkem stříbrných iontů se po okyselení retitruje thiokyanatanem na železitou sůl jako indikátor.

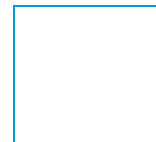


V následující úloze provedete:

- Stanovení obsahu sodné soli sacharinu v preparátu umělého sladidla argentometricky dle Volharda.

Pomůcky

- | | |
|--------------------------------------|---|
| • lihový fix | • špachtle |
| • papírové utěrky | • pinzeta |
| • odměrný válec 10 ml | • titrační baňka (3×) |
| • odměrný válec 50 ml | • plastové kapátko (2×) |
| • kádinka 150 ml (4×) | • analytická nálevka |
| • kádinka 400 ml | • filtrační kruh |
| • nálevka na doplňování byrety | • filtrační papír na velmi jemné sraženiny (kruhové výseče) |
| • byreta 25 ml s teflonovým kohoutem | • stojan (2×) |
| • stříčka s destilovanou vodou | • pipeta nedělená 20 ml |
| • analytické váhy | • tyčinka (2×) |
| • navažovací lodička | |
| • lžička | |

**Chemikálie**

- vzorek umělého sladidla v tabletách
- sacharin, č. (standard pro TLC)
- dusičnan stříbrný AgNO_3 , 0,05M odměrný roztok (standardizovaný)
- thiokyanatan amonný NH_4SCN , 0,05M odměrný roztok (standardizovaný)
- síran železito-amonný $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 40% vodný roztok
- kyselina dusičná HNO_3 , 4M roztok
- destilovaná voda

Pracovní postup

- Na analytických vahách si odvažte na lodičce přesně hmotnost 10 tablet stolního sladidla.
- Tablety rozpusťte v kádince v cca 20-30 ml destilované vody a dokonale rozpusťte.
- K roztoku tablet v kádince napipetujte přesně 20,00 ml odměrného roztoku dusičnanu stříbrného a lehce promíchejte.
- Vzniklou sraženinu sacharinátu stříbrného odfiltrujte na analytické nálevce. Filtrát jímejte do titrační baňky. Filtrační koláč promyjte destilovanou vodou, aby došlo ke kvantitativnímu převedení nezreagovaných stříbrných iontů do titrační baňky.
- Obsah titrační baňky okyselte 10 ml 4M kyseliny dusičné a přidejte 5 ml roztoku síranu železito-amonného jako indikátoru.
- Titrujte odměrným roztokem NH_4SCN ze žlutého zbarvení do prvního náznaku červeného zbarvení.
- Celý postup opakujte s celkem třemi různými navážkami sacharinu.

Vyhodnocení a otázky (vypracujte do pracovního listu)

- 1) Do pracovního listu uveďte přesné navážky stolního sladidla a jim odpovídající spotřeby odměrného roztoku thiokyanatanu amonného.
- 2) Vypočítejte hmotnostní zlomky sodné soli sacharinu ($M = 205,17 \text{ g mol}^{-1}$) v tabletách umělého sladidla a uveďte jejich aritmetický průměr.
- 3) Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.

Úloha 2 Syntéza sacharinu**17 bodů****1) Uvedte přesné navážky výchozích látek.**

Navážka o-toluensulfonamidu:

Navážka hydroxidu sodného:

Navážka manganistanu draselného:

body:**2) Vypočítejte teoretický výtěžek produktu (limitujícím reaktantem je o-toluensulfonamid).**

Výpočty:

 $m_{\text{sacharin, teor.}} = \dots\dots\dots$ **body:****3) Udejte praktický výtěžek a vzhled produktu.**

Praktický výtěžek:

Vzhled produktu:

body:

**4) Vypočítejte procentuální výtěžek syntézy.**

Výpočet:

Procentuální výtěžek:

body:

5) Vyhodnoťte TLC chromatogram. Pro každou dráhu na TLC udejte počet nalezených skvrn a jejich retenční faktor.

TLC chromatogram:

	Čistá výchozí látka (o-toluensulfonamid)	Čistý produkt (sacharin)	Nezreagovaná výchozí látka	Vlastní produkt
Počet skvrn				
Retenční faktory skvrn				

body:

--

Úloha 3 Argentometrické stanovení sacharinu

13 bodů

- 1) Uvedte přesné navážky stolního sladidla a jim odpovídající spotřeby odměrného roztoku thiokyanatanu amonného.

Stanovení sacharinu:				
	1. stanovení	2. stanovení	3. stanovení	(4. stanovení)
Navážka stolního sladidla / g				
Spotřeba roztoku NH_4SCN / ml				
				body:

- 2) Vypočítejte hmotnostní zlomky sodné soli sacharinu ($M = 205,17 \text{ g mol}^{-1}$) v tabletách umělého sladidla a uveďte jejich aritmetický průměr.

Výpočet:				
	1. stanovení	2. stanovení	3. stanovení	(4. stanovení)
$W_{\text{Na-sacharin/sladidlo}} / 1$				
Průměrný hmotnostní zlomek sacharinu ve sladidle:				body:

--

3) Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.

Seznam prohřešků proti správné laboratorní praxi (vyplní organizátor/dozor v laboratoři) včetně příslušné bodové ztráty.

body: