

26. BALTI KEEMIAOLÜMPIAAD

Riia, Läti

13.–15. aprill 2018

PRAKTILINE VOOR



Riga Technical University

<https://www.rtu.lv/en>



OlainFarm

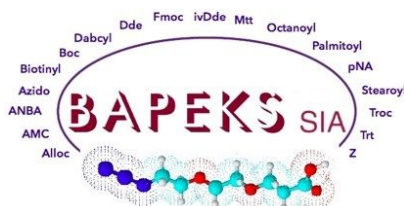
JSC OlainFarm

<http://olainfarm.lv/>



Biosan

<https://www.biosan.lv/en>



Bapeks

<http://www.bapeks.com/>



Bauskas alus

<https://bauskasalus.lv/en/products/non-alcoholic-drinks>

“Back to where it all began”

Õpilase kood:

Perioodilisustabel

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.0026	3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.0122	5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Caesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57–71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89–103	104 Rf Rutherfordium (267)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (278)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)
57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.05	71 Lu Lutetium 174.97			
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (266)			

Metals

- Alkali metals
- Alkaline earth metals
- Lanthanoids (Lanthanides)
- Actinoids (Actinides)
- Transition metals
- Post-transition metals

Nonmetals

- Other nonmetals
- Noble gases

State of matter: **C** Solid, **Hg** Liquid, **H** Gas, **Rf** Unknown

For elements with no stable isotopes, the mass number of the isotope with the longest half-life is in parentheses.

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Üldised juhised

Siin on 11 leheküljel (sh vastuste lehed) toodud praktilise voo ülesanded, mida on kokku 2:

- 1. ülesanne - naatriumhüpokloriti lahuse kontsentratsiooni määramine;
 - 2. ülesanne - tsükloheksanooni süntees ja eraldamine 2,4-dinitrofenüülhüdrasooni derivaadina
- Laboris töötades järgi ohutusnõudeid! Laboris ei tohi süüa ega juua. Kanna laboris alati kitlit ja kaitseprille. Kinnaste kandmine ei ole kohustuslik, aga saad neid küsida laboriassistendilt.
- Kirjuta oma kood igale leheküljele vastustelehel.
- Sul on praktilise töö jaoks 5 tundi. Alusta kohe, kui on antud käsk “**START**”!
- Praktilist tööd pead alustama 1. ülesandest, mis toimub 3. korrusel asuvas analüütilise keemia laboris. Kirjuta vastuste lehele **proovi number**. Kui arvutused on tehtud, näita oma tulemusi laboriassistendile.
- Pärast 1. ülesande lõpetamist võta oma vastuste lehed ja mine orgaanilise keemia laborisse (asub 4. korrusel), kuhu juhatab Sind laboriassistent.
- Mõndasid plastikust ja klaasist tarvikuid tuleb kasutada rohkem kui ühe korra. Pese neid kasutamiste vahel hoolikalt.
- Kõik vastused tuleb kirjutada vastavatesse kastidesse. Kõike, mis on kirjutatud mujale, ei hinnata. Mustandina võite kasutada lehtede teisi pooli.
- Kirjuta vastavatesse kastidesse vajaduse korral ka asjakohased arvutused. Täispunktid saab õigete vastuste (arvud ja **ühikud**) eest ainult siis, kui lahenduskäik on näidatud.
- Kui on antud käsk “**STOPP**”, pead Sa lõpetama töö (sh vastuste lehtede täitmise) koheselt.
- Ära lahku oma kohalt enne, kui juhendajad lubavad.
- Kemikaale ja tarvikuid juurde küsima või asendama ei peaks (v. a kus märgitud). Neid antakse juurde ilma karistuseta ainult esimesel korral. Iga järgmist asendust karistatakse 1 punktiga 40st praktilise töö eest määratud punktist.

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

1. ülesanne (18 punkti)

Naatriumhüpokloriti kontsentratsiooni määramine

2. ülesande (tsükloheksanooli oksüdeerimine) tegemiseks, on vaja teada naatriumhüpokloriti vesilahuse kontsentratsiooni, mille määrate selles ülesandes tiitrimise teel.

Reagendid

- 0,100 M Na₂S₂O₃ vesilahus
- 10% KI vesilahus
- 5% CH₃COOH vesilahus
- 1% tärklise vesilahus
- Destilleeritud vesi
- Proov analüüsimiseks (naatriumhüpokloriti vesilahus)

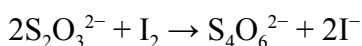
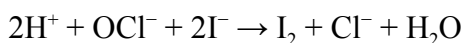
Laborinõud ja varustus

- 100,0 ml mõõtekolb
- 5,00 ml pipett
- 10,00 ml pipett
- 100 ml koonilised kolvid
- Bürett
- Pipett tärklise lahuse jaoks
- Kippi dosaator KI ja CH₃COOH lahuste jaoks:
 - 1 ml nominaal KI lahuse jaoks
 - 10 ml nominaal CH₃COOH lahuse jaoks

Töö käik

1. Pipeteeri proov (5,00 ml) 100,0 ml mõõtekolbi ja lahjenda destilleeritud veega määrgini.
2. Pipeteeri osa saadud lahusest (10,00 ml) koonilisse kolbi, lisa 10% KI lahust (2 ml) ja 5% äädikhappe lahust (10 ml).
3. Tiitri saadud segu 0,100 M Na₂S₂O₃ lahusega kuni kahvatukollase värvuse tekkeni. Lisa 1% tärklise lahust (1–2 ml) ning jätkka tiitrimist kuni sinine värvus kaob (ei teki tagasi vähemalt 30 sekundi jooksul).

Analüüsi ajal toimuvad järgmised reaktsioonid:



Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Tiitrimise tulemused

Proovi nr _____

Katse nr	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{3aq}}$ kulunud		
1			
2			
3			

<p>Arvutused:</p>	<p><i>Points:</i> <i>(filled by</i> <i>jury)</i></p>
--------------------------	--

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

NaOCl kontsentratsioon proovis number _____ on: _____	
Comments and signature by lab assistant:	
Total points for Problem 1:	

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

2. ülesanne (22 punkti)

Tsükloheksanooni süntees ja eraldamine 2,4-dinitrofenüülhüdrasooni derivaadina

Tsükloheksanoon on nailoni sünteesi lähteühend ja tööstuslikult toodetakse seda suurtes kogustes. Üks ökonoomsemaid ja keskkonnasäästlikumaid meetodeid selleks on tsükloheksanooli oksüdeerimine naatriumhüpokloritiga. Oksüdeerimisreaktsioon toimub vees ja tööstuses eraldatakse tsükloheksanoon veeauruga destillatsioonil. Järgnevalt süntessite tsükloheksanooni ja osa sellest eraldate tema derivaadina.

Reagendid

- Naatriumhüpokloriti vesilahus (kontsentratsioon määratud eelneval tiitrimisel)
- Äädikhape e etaanhape
- Tsükloheksanool
- Na_2CO_3
- NaCl
- Metüül-*tert*-butüüleeter (MTBE)
- 2,4-dinitrofenüülhüdrasiini reagent ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ lahus)
- Etanool
- Toluene
- Destilleeritud vesi
- Tsükloheksanoon-2,4-dinitrofenüülhüdrasooni standard

Laborinõud ja varustus

- Magnetsegaja plaat
- Vesivann
- Kahe kaelaga ümarkolb, 250 ml
- Tilk/jaotuslehter, 100 ml
- Termomeeter
- Mõõtesilindrid (100 ml, 20 ml, 10 ml)
- Keeduklaasid, koonilised kolvid
- Deflegmaator (Vigreux kolonn)
- Büchneri lehter, Bunseni kolb
- Petri tass
- Spaatel
- Klaaspulk
- Lehtrid
- Universaalne indikaator
- Kuivatuskapp, 60 °C (ühiseks kasutamiseks)
- Kaal (ühiseks kasutamiseks)
- TLC plaadid, klaaskapillaarid, voolutusnõu

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Tsükloheksanooli oksüdeerimine

1. Aseta 250 ml kahe kaelaga ümarapõhjaline kolb statiivile ja pane vesivanni, mis on magnetsegaja plaadi kohal. Vala kolbi 5,2 ml tsükloheksanooli ($\rho = 0,962 \text{ g/cm}^3$). *Vajalik tsükloheksanooli kogus on igale õpilasele juba täpselt välja mõõdetud.*

Kinnita ühe kolvi kaela külge 100 ml tilklehter ja teise külge termomeeter. Kuumuta vesivanni 40–45 °C-ni.

2. Kalla välja arvatud kogus NaOCl lahust 100 ml keeduklaasi. NaOCl-i tuleks võtta liias – **1,5 ekvivalenti 1 tsükloheksanooli ekvivalendi kohta**. NaOCl vesilahuse kontsentratsioon peab olema eelnevalt leitud tiitrimise teel.

Lisa aeglaselt NaOCl lahusele jää-äädikhapet (5 ml, $\rho = 1,049 \text{ g/cm}^3$) samal ajal klaaspulgaga segades. *NB! Seda tuleb teha tõmbekapis! Veendu, et sa ei hinga sisse lenduvaid aurusid!* Kanna saadud lahus üle tilklehtrisse.

3. Lisa aeglaselt (15 minuti jooksul) tilklehtris olev oksüdeeriv segu tsükloheksanoolile, samal ajal segades. Hoi a reaktsioonisegu sisemist temperatuuri 40–50 °C juures. Pärast segu lisamist jätk a segamist temperatuuril 45–50 °C veel 15 minutit. Tavaliselt on selle teostamiseks vaja vesivann kuumutada temperatuurini 60–70 °C.

4. Vaheta vesivannis olev kuum vesi välja külma vee vastu ja samal ajal segades lisa naatriumkarbonaati, kuni pH on 7–8 (vaja on umbes 1–2 g). Selleks, et produkti lahustuvus vees väheneks, peab segu olema küllastatud NaCl-ga.

5. Jahuta segu 15–20 °C-ni ja kanna üle jaotuslehtrisse. Ekstraheeri segu kaks korda 6–8 ml metüül-*tert*-butüüleetriga (MTBE). Kogu kokku saadud orgaanilised ekstraktid ja mõõda nende ruumala.

Tsükloheksanoon 2,4-difenüülhüdrasooni süntees

1. Kalla 70 ml (*arvutatud nii, et oleks liias*) 2,4-dinitrofenüülhüdrasiini reagenti 100 ml keeduklaasi. Samal ajal segades lisa kindel ruumala (umbes $\frac{1}{3}$ kogu ruumalast) saadud tsükloheksanooni MTBE lahust. Ülejäänud tsükloheksanoon kanna üle 20 ml pudelisse ja aset a kõrvale.

2. Filtreeri saadud segu (*slurry*), pese sadet filtril veega ja pärast seda etanooliga (2×5 ml). Kanna sade üle Petri tassile ja kuivata kuivatuskapis 60 °C juures (10–15 min). Pärast kuivatamist kaalu sade. Arvuta toorprodukti (*crude product*) saagis. Jäta paar milligrammi kõrvale TLC analüüsi tegemiseks.

3. **Kristallimine.** Kanna saadud toorprodukt 200 ml koonilisse kolbi, ühenda kolb deflegmaatoriga (väike fraktsioneerimiskolonn) ja kristalli saadus ümber etanoolist. 1 g saaduse kohta on vaja umbes 75 ml etanooli. Pärast ümberkristallimist filtreeri kristallitud tahkis, kuivata see, kaalu ja arvuta ümberkristallimise saagis.

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

3. Tsükloheksanooni lahuse ruumala pärast metüül-*tert*-butüüleetriga (MTBE) ekstraheerimist (milliliitrites): _____
4. 2,4-dinitrofenüülhüdrasiiniga toimuva reaktsiooni jaoks võetud lahuse ruumala: _____

<p>5. Arvuta produkti teoreetiline saagis. Kuna tsükloheksanooni ei eraldatud, peaksid arvutama tema 2,4-dinitrofenüülhüdrasooni derivaadi saagise.</p>	<i>Points</i>
<p>6. Hinnake reaktsiooni “tsükloheksanool” → “tsükloheksanoon” saagist, lähtudes tsükloheksanoon-2,4-dinitrofenüülhüdrasooni toormassist. Arvutusi tehes arvesta, et:</p> <ul style="list-style-type: none"> - tsükloheksanoon-2,4-dinitrofenüülhüdrasooni teke on kvantitatiivne; - kasutati vaid väikest osa kogu tsükloheksanooni MTBE lahusest. <p>m_{toor}(tsükloheksanoon-2,4-dinitrofenüülhüdrasoon): _____ g</p> <p>Arvutus:</p> <p>Reaktsiooni “tsükloheksanool” → “tsükloheksanoon” hinnanguline saagis: _____%</p>	<i>Points</i>

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

<p>7. Tsükloheksanoon-2,4-dinitrofenüülhüdrasooni kristallimine</p> <p>Toorprodukti mass: _____ g</p> <p>Kristallitud produkti mass: _____ g</p> <p>Kristallimise saagis: _____ %</p>									
<p>8. Õhukese kihi kromatograafia (TLC)</p> <table border="1" data-bbox="150 663 1131 994"> <thead> <tr> <th>Proovi nimi</th> <th>R_f</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Järeldus:</p>	Proovi nimi	R _f							<i>Points</i>
Proovi nimi	R _f								
<p>Total points for Problem 2:</p>									