



**BCHO [16]**

*Time for Chemistry!*

---

16<sup>th</sup> Baltic States Chemistry Olympiad

Praktiline voor  
Probleemid

*Estonian version*

---

---

### Üldised juhised

---

- Te peate kandma kaitseprille ja kittlit kogu praktilise töö tegemise ajal. Pange palun prillid ette ja kittel selga kohe! Soovitatavalt kandke kummikindaid.
- Kui teil tekib ohutuse kohta mingeid küsimusi, siis küsige abi juhendaja käest.
- Kirjutage oma kood igale vastustelehele.
- Teil on aega viis tundi töö tegemiseks ja vastuste kirjutamiseks vastustelehtedele. Te võite alustada alles peale käsku START ja peate lõpetama kohe peale käsku STOP.
- Lugege tööde juhendeid hoolikalt ja vaadake, kuidas on vormistatud vastustelehed. Kõik vastused peavad olema kirjutatud korrektsetesse lahtritesse vastustelehtedel.
- Soovi korral võite näha tööde inglisekeelseid juhendeid ja vastustelehti.
- Arvutuslike ülesannete vastuste tüvenumbrite arv peab olema kooskõlas lähteandmete tüvenumbrite arvuga.
- Kui kemikaalid või lahused saavad otsa või vastavad anumad purunevad, siis pudelid täidetakse uuesti või vahetatakse välja.
- Kasutage kemikaalide ja muude ainete jääkide ära viskamiseks korrektseid anumaid.
- Peale praktilise töö lõpetamist peate vastustelehed panema ümbrikusse (ärge kleepige ümbrikut kinni) ja andma need juhendajale. Ärge lahkuge praktikumi ruumist enne, kui Teile on selleks antud luba.

***Edu!***

---

## Probleem 1 – Happe konstandide määramine

---

### Aparatuur ja varustus

---

1. Statiiv
2. Klaasnõude statiiv
3. Kaks käppa
4. 25 ml bürett
5. Kaks 10 ml pipetti
6. Pipetipump
7. 20 ml pipett
8. Väike lehter
9. 50 ml kolb
10. 100 ml jaotuslehter
11. Kaks 100 ml pudelit (*siltidega „A” ja „B”*)
12. Kaks 100 ml keeduklaasi (*siltidega „A” ja „B”*)
13. 100 ml Erlenmeyeri kolb
14. 500 ml keeduklaas (*sildiga „Aqueous waste”*)
15. 200 ml keeduklaas (*sildiga „1-octanol waste”*)
16. Pesupudel destilleeritud veega
17. Tilgapudel destilleeritud veega
18. Kätepaberirull (õpilastele ühine)
19. Puhtad paberilehed
20. Joonlaud

---

### Kemiakaalid

---

Lahuste täpsed kontsentratsioonid on kirjutatud pudelitele.

1. 150 ml happe X lahust (*sildiga „X”*)
2. 150 ml ~0,25 M NaOH lahust
3. 300 ml ~0,03 M NaOH lahust
4. 40 ml 1-oktanooli lahust (*sildiga „1-oktanool”*)
5. 10 ml 0,1 % broomtümool sinise lahust (*sildiga „BTB”; pH = 7,2 on värvuse üleminek kollane-sinine*)

## Safety data

### 1-octanol

Formula  $C_8H_{18}O$   
 Molar mass 130.2 g/mol  
 Melting point  $-15^{\circ}C$   
 Boiling point  $195^{\circ}C$   
 Density 0.826 g/mL

R 36/38 Irritating to eyes and skin.  
 S 26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.  
 S 37/39 Wear suitable gloves and eye/face protection.

**X acid** (*the identity of the compound can not be revealed*)

Melting point  $57^{\circ}C$   
 Boiling point  $196^{\circ}C$   
 Density 1.63 g/mL

R 35 Causes severe burns.  
 R 50/53 Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.  
 S 26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.  
 S 36/37/39 Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.  
 S 45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).  
 S 60 This material and its container must be disposed of as hazardous waste.  
 S 61 Avoid release to the environment. Refer to special instructions/safety data sheets.

### Sodium hydroxide

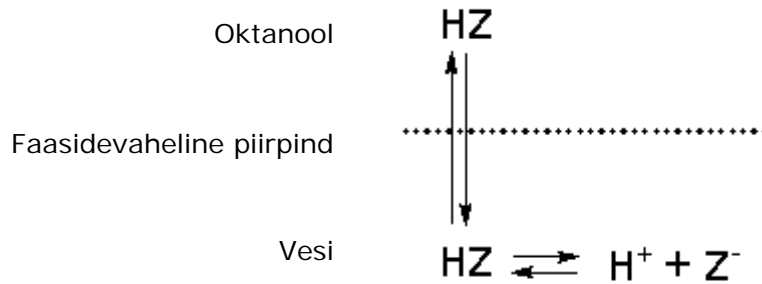
Formula NaOH  
 Molar mass 40.00 g/mol

R 35 Causes severe burns.  
 S 26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.  
 S 37/39 Wear suitable gloves and eye/face protection.  
 S 45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).



## Sissejuhatus

Süsteem koosneb kahest segunematust solvendist (1-oktanool ja vesi) ja happest HZ. Oletage, et HZ võib kergesti liikuda ühest faasist teise, kuid HZ dissotsiatsioon toimub ainult vees. Eeldatakse, et muude reaktsioonide (nt esteramine) osakaal on tühine.



Skeem happe HZ jaotumisest kahe üksteises segunematu solvendi vahel

Kõigi HZ vormide jaotumine eri solventide vahel on määratud kahe tasakaaluga:

- Vees on HZ dissotsiatsioon määratud dissotsiatsioonikonstandiga ( $K_a$ ):

$$K_a = \frac{[H^+][Z^-]}{[HZ]} \text{ või } pK_a = -\log K_a,$$

kus  $[H^+]$ ,  $[Z^-]$  ja  $[HZ]$  on vastavate osakeste kontsentratsioonid vees.

- Dissotsiatsioonimata HZ jaotumine kahe solvendi vahel on määratud jaotuskoefitsiendiga ( $P_{ow}$ ):

$$P_{ow} = \frac{[HZ]_o}{[HZ]} \text{ või } \log P_{ow} = \log \frac{[HZ]_o}{[HZ]},$$

kus  $[HZ]_o$  ja  $[HZ]$  on vastavalt dissotsiatsioonimata HZ kontsentratsioon oktanoolis ja vees.

Vaatleme kahte süsteemi:

- Esimene süsteem on sama, mis eelpool käsitletud.
- Teine süsteem on peaaegu samasugune nagu esimene. Väljaarvatud see, et vette on lisatud tugevat alust.

Arvestades massijäävuse seadust on võimalik tuletada järgmised süsteemi kirjeldavad võrrandid:

$$\begin{cases} K_a = \frac{[HZ]_1^2 P_{ow} + [HZ]_{o1}}{[HZ]_{o1}} - 2[HZ]_1 \\ K_a = \frac{[HZ]_2 ([HZ]_2 + [B]_2) P_{ow} + [HZ]_{o2}}{[HZ]_{o2}} - (2[HZ]_2 + [B]_2) \end{cases},$$

kus  $[B]_2$  on vees lahustunud tugeva aluse kontsentratsioon teise süsteemi korral. Muutujate indeksid tähistavad seda, millisesse süsteemi nad kuuluvad.

Nende võrrandite analüütilised lahendid on kohmakad, seepärast on Lisas toodud vastavad numbrilised lahendid kontuurdiagrammide kujul.

---

**Töö ülesanne**

---

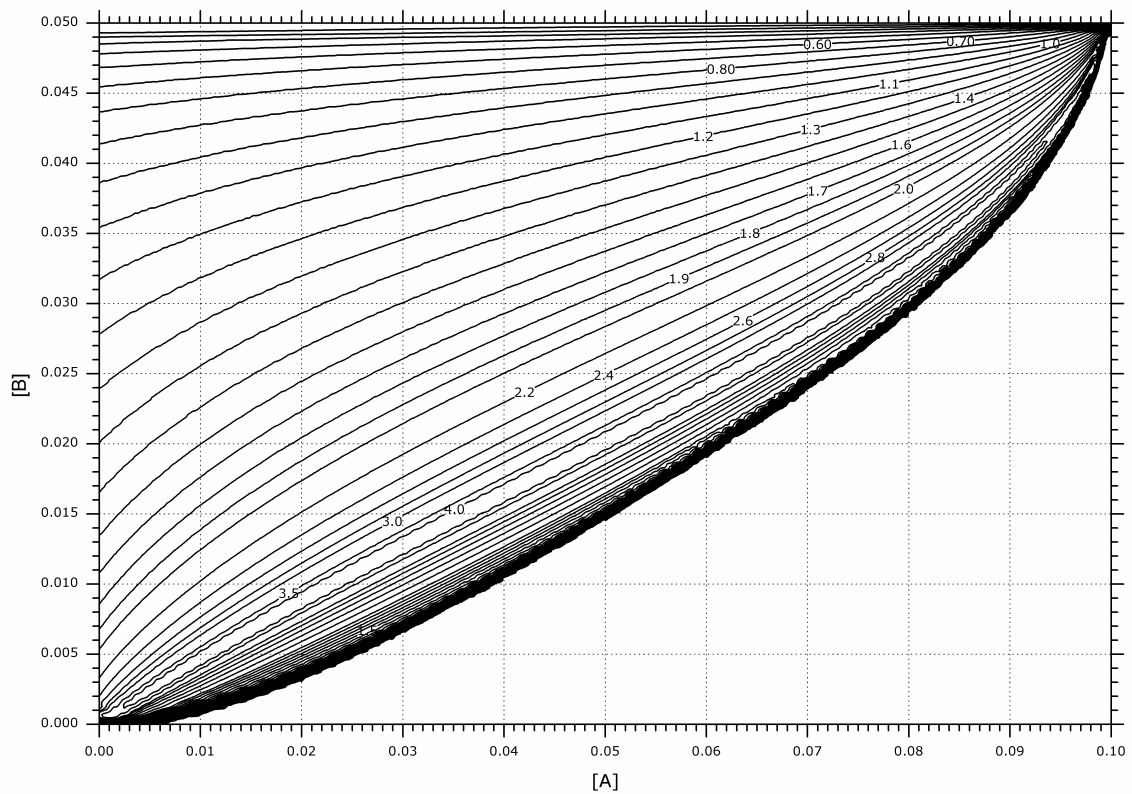
Teile on antud tundmatud monoprotoonse happe lahus. Seda monoprotoonset hapet tähistatakse „hape X“. Teie ülesandks on määrata happe X molaarmass,  $pK_a$  ja  $\log P_{ow}$ .

---

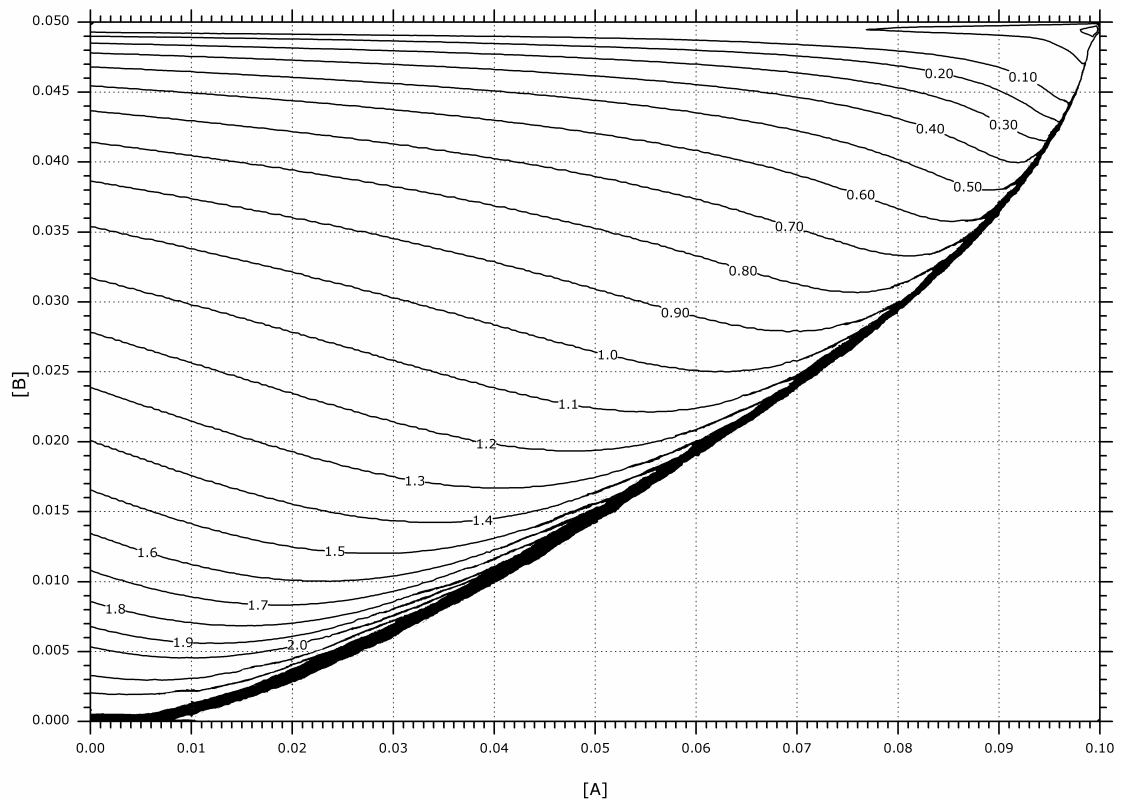
**Töökäik**

---

1. Pipeteerige 20,00 ml hapet X 50,00 ml kolbi. Lahjendage veega lahus 50,00 ml-ni. Kallake kolvi sisu 100 ml pudelisse „A“ ja lisage 10,00 ml 1-oktanooli. (*Kuna 1-oktanooli on klaasilt rakse maha pesta, siis võtke üks 10 ml pipett ainult oktanooli tarvis.*)
2. Pipeteerige 20,00 ml hapet X ja 10,00 ml ~0,25 M NaOH lahust 50 ml kolbi. Lahjendage veega lahus 50,00 ml-ni. Kallake kolvi sisu 100 ml pudelisse „B“ ja lisage 10,00 ml 1-oktanooli.
3. Keerake pudelite korgid tugevasti kinni ja raputage pudeleid 1 min jooksul tugevasti. Korra sama tegevust tunni aja jooksul iga 10 min tagant. Seejärel jätke pudelid üheks tunniks seisma, selleks et solvendid eralduksid teineteisest. (*Te võite jätkata töö teiste töödega ootamise ajal.*)
4. Kallake pudeli A sisu ettevaatlikult 100 ml jaotuslehtrisse (*ärge enam solvente raputage*). Solventide täielikuks lahutumiseks oodake ~5 min. Laske kogu vesilahus 100 ml keeduklaasi (*ärge saastage vesilahust 1-oktanooliga*). Saadud vesilahust tähistatakse lahus „A“.
5. Kandke jaotuslehest 1-oktanooli lahus pudelisse sildiga „1-octanol waste“. Peske jaotuslehest 1-oktanool välja raputades seda mitu korda läbi destilleeritud veega. Tekkinud emulsioon laske pudelisse sildiga „1-octanol waste“.
6. Kallake pudeli B sisu ettevaatlikult 100 ml jaotuslehtrisse (*ärge enam solvente raputage*). Solventide täielikuks lahutumiseks oodake ~5 min. Laske kogu vesilahus 100 ml keeduklaasi (*ärge saastage vesilahust 1-oktanooliga*). Saadud vesilahust tähistatakse lahus „B“.
7. Täitke 25 ml bürett ~0,03 M NaOH lahusega (*täpne kontsentratsioon on kirjutatud pudelile*). Pipeteerige 10,00 ml lahust A ja tiitrige see ära. Indikaatorina kasutage broomtümool sinist. Stõhhiomeetria punkti läheduses tiitrige aeglaselt. Värvuse muutust (*kollane-sinine*) oodake ~30 s. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks korrake tiitrimist paar korda. Kallake jäägid keeduklaasi silfiga „Aqueous waste“.
8. Täitke 25 ml bürett ~0,03 M NaOH lahusega (*täpne kontsentratsioon on kirjutatud pudelile*). Pipeteerige 10,00 ml lahust B ja tiitrige see ära. Indikaatorina kasutage broomtümool sinist. Stõhhiomeetria punkti läheduses tiitrige aeglaselt. Värvuse muutust (*kollane-sinine*) oodake ~30 s. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks korrake tiitrimist paar korda. Kallake jäägid keeduklaasi silfiga „waste“.
9. Arvutage happe X kontsentratsioon lahustes A ja B. Leidke happe X  $pK_a$  ja  $\log P_{ow}$ . (*Kasutage Lisa kontuurdiagramme*)
10. Täitke 25 ml bürett ~0,25 M NaOH lahusega (*täpne kontsentratsioon on kirjutatud pudelile*). Pipeteerige 10,00 ml hapet X lahust ja tiitrige see ära. Indikaatorina kasutage broomtümool sinist. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks korrake tiitrimist paar korda. Kallake jäägid keeduklaasi sildiga „Aqueous waste“.
11. Arvutage happe X molaarmass. (Happe X massiprotsendiline sisaldus on kirjutatud pudelile.)

**Lisa**


Kontuurdiagramm näitab, mismoodi happe X  $pK_a$  sõltub happe X kontsentratsioonist lahustes A ja B. Happe X kontsentratsioon lahuses A on toodud x-teljel (tähistatud „[A]“). Happe X kontsentratsioon lahuses B on toodud y-teljel (tähistatud „[B]“).



Kontuurdiagramm näitab, mismoodi happe X  $\log P_{ow}$  sõltub happe X kontsentratsioonist lahustes A ja B. Happe X kontsentratsioon lahuses A on toodud x-teljel (tähistatud „[A]“). Happe X kontsentratsioon lahuses B on toodud y-teljel (tähistatud „[B]“).

---

**Probleem 2 – N-bensüül-3-nitroaniliini süntees**

---

**Seadmed ja vahendid**

---

1. Erlenmeyeri kolb (25 ml)	1
2. Erlenmeyeri kolb (100 ml)	1
3. Klaasfilter	1
4. Magnetsegaja	1
5. Magnetsegaja pulk	1
6. Plastiksüstal (1 ml)	1
7. Pikk nõel	1
8. Spaatel	1
9. Keeduklaas planaarkromatograafiaplaatide voolutamiseks	1
10. Planaarkromatograafia plaat	1
11. Plastikott planaarkromatograafia plaatide jaoks	1
12. Pintsetid	1
13. Keeratava korgiga pudelid (tähistatud TLC1-TLC4)	4
14. Kapillarid planaarkromatograafia jaoks	4
15. Mõõtsilinder (25 ml)	1
16. Petri tass	1
17. Jahutusvann	1
18. Keeduklaas jääkülma vee jaoks	2
19. Jääkide nõu (sildistatud „Organic Waste“)	1
20. Puhastuspaberi rull (mitme võistleja jaoks)	
21. Jää ja jääga jahutatud vesi (küsi instruktoriga)	
22. UV-lamp (üldiseks kasutamiseks).	

---

**Kemikaalid**

---

1. Meta-nitroaniliin, 1,1 g kaalutud Erlenmeyeri kolbi (25 ml)
2. Naatriumborohüdriid, 0,6 g valmis kaalutud kaanega klaasnõus tähistatud NaBH<sub>4</sub>)
3. Bensaldehüüd, 2-3 ml kaanega suletud nõus (tähistatud „PhCHO“).
4. Etanool, ligikaudu 50 ml (tähistatud „EtOH“).
5. TLC eluent (Etikett „EL“).
6. Atsetoon (tõmbekapis üldiseks kasutamiseks).

## Safety data

### Acetone

Formula  $C_3H_6O$   
 Molecular weight 58.08 g/mol  
 Melting point  $-94.9^\circ C$   
 Boiling point  $56.5^\circ C$   
 Density 0.79 g/mL

R11 Highly flammable  
 S9 Keep container in a well ventilated place  
 S16 Keep away from sources of ignition  
 S23 Do not breathe vapour  
 S33 Take precautionary measures against static discharges



### Ethanol

Formula  $C_2H_6O$   
 Molecular weight 46.07 g/mol  
 Melting point  $-114.3^\circ C$   
 Boiling point  $78.4^\circ C$   
 Density 0.79 g/mL

R11 Highly flammable  
 S7 Keep container tightly closed  
 S16 Keep away from sources of ignition



### Ethyl acetate

Formula  $C_4H_8O_2$   
 Molecular weight 88.11 g/mol  
 Melting point  $-83.6^\circ C$   
 Boiling point  $77.1^\circ C$   
 Density 0.89 g/mL

R11 Highly flammable  
 R36 Irritating to the eyes  
 R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking  
 R67 Vapours may cause drowsiness and dizziness  
 S16 Keep away from sources of ignition  
 S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice  
 S33 Take precautionary measures against static discharges



### Hexane

Formula  $C_6H_{14}$   
 Molecular weight 86.18 g/mol  
 Melting point  $-95.0^\circ C$   
 Boiling point  $69.0^\circ C$   
 Density 0.66 g/mL

R11 Highly flammable  
 R38 Irritating to skin  
 R48/20 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation  
 R51/53 Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment





R62 Possible risk of impaired fertility  
 R65 Harmful: may cause lung damage if swallowed  
 R67 Vapours may cause drowsiness and dizziness  
 S9 Keep container in a well-ventilated place  
 S16 Keep away from sources of ignition  
 S29 Do not empty into drains  
 S33 Take precautionary measures against static discharges  
 S36/37 Wear suitable protective clothing and gloves



### meta-nitroaniline

Formula  $C_6H_6N_2O_2$   
 Molecular weight 138.14 g/mol  
 Melting point 114.0°C

R 23/24/25 Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed  
 R33 Danger of cumulative effects  
 R52/53 Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment  
 S36/37 Wear suitable protective clothing and gloves  
 S45 In case of accident or if you feel unwell seek medical advice immediately  
 S61 Avoid release to the environment. Refer to special instructions/safety data sheet



### Benzaldehyde

Formula  $C_7H_6O$   
 Molecular weight 106.13 g/mol  
 Melting point -26.0°C  
 Boiling point 178.1°C  
 Density 1.04 g/mL

R22 Harmful if swallowed  
 S24 Avoid contact with skin



### Sodium borohydride

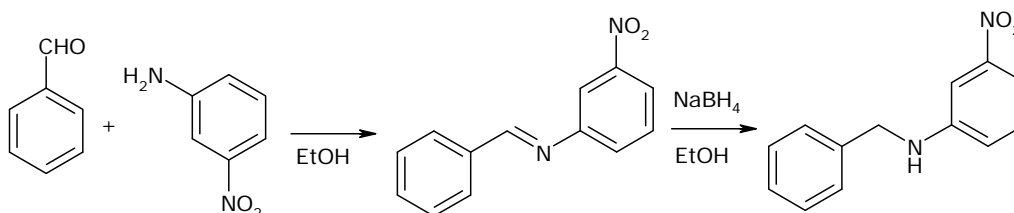
Formula  $NaBH_4$   
 Molecular weight 37.83 g/mol  
 Melting point 400°C

R15 Contact with water liberates extremely flammable gases  
 R24/25 Toxic in contact with skin and if swallowed  
 R34 Causes burns  
 S22 Do not breathe dust  
 S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice  
 S36/37/39 Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection



## Sissejuhatus

Aromaatsed aldehüüdid reageerivad kergesti aniliinidega andes imiine. Saadud imiini võib redutseerida vastavaks amiiniks, kasutades naatriumborohüdriidi ( $\text{NaBH}_4$ ). Kogu sellist reaktsioonide järjestust kutsutakse taandavaks amiinimiseks. Kogu seda muundumist on võimalik läbi viia ühes kolvis, kasutades pehmet ja selektiivset redutseerivat agentti naatriumtriatsetoksüborohüdriidi  $\text{NaBH}(\text{AcO})_3$ . Käesolevas eksperimendis teostate te N-bensüül-3-nitroaniliini sünteesi vastavalt järgnevale skeemile.



## Eeskiri

### 1. etapp

Lisage 1,1 g meta-nitroaniliinile 25 ml Erlenmeyeri kolvis 10 ml etanooli. Lähteaine on etanoolis mõõdukalt lahustuv ja lahustub ainult osaliselt. Lisage sellele segule süstla abil 1.5 ml bensaldehüüdi. Jätke kolb 20 minutiks seisma, seda aeg-ajalt käega loksutades. Jahutage kolbi jää-vee vannis (küsi juhendajalt jäävanni). Jahutamisel eraldub tahke aine. Filtreerige see klaasfiltril ja kasutage filtraati kolbi jäänud aine ülekandmiseks filtrile. Kuivatage sadet filtril vakumeerides. Pange väike proov (mõned kristallid spaatli otsaga) planaarkromatograafia jaoks nõusse, mis on tähistatud etiketiga **TLC3**.

### 2. etapp

Viige **1. etapis** saadud tahke aine klaasfiltrilt 100 ml Erlenmeyeri kolbi ja lisage sinna 20 ml etanooli. (Andke kaasfilter instruktorile, kes tagastab selle teile hiljem puhtana). Peske spaatlit tõmbekapis atsetooniga jääkidenõusse ja kuivatage seejärel puhastuspaberiga. Lisage saadud suspensioonile aeglaselt 0,6 g  $\text{NaBH}_4$  väikeste portsionite kaupa (ligikaudu 2-3 min jooksul), samal ajal segades. Jätkake segamist veel 15 min jooksul ja valage seejärel kolvi sisu 50 ml jääkülma vette (küsi instruktorilt jääga jahutatud vett). Filtrige saadud sade klaasfiltril ja peske külma veega. Kuivatage produkti filtril vakumeerides ja viige seejärel kaalutud Petri tassile. Pange väike proov produkti nõusse, mis on tähistatud etiketiga **TLC4**. Jätke Petri tass koos ainega oma töökohale.

### Plaanarkromatograafiline analüüs (TLC)

Teile on antud neli keeratava korgiga klaasist nõud, mis on tähistatud etikettidega **TLC1**, **TLC2**, **TLC3**, **TLC4**. Nõud **TLC1** ja **TLC2** sisaldavad juba vastavalt meta-nitroaniliini ja bensaldehüüdi lahuseid etüülatsetaadis. Lahustage nõudes **TLC3** ja **TLC4** olevad ained etanoolis. Kandke iga lahus planaarkromatogaafiaplaadile (ärge unustage kasutamast iga lahuse jaoks oma kapillaari). Lisage eluent (etiketiga **EL**, etüülatsetaat-hekseen (1:5, ruumala järg)) voolutusnõusse. Voolutage plaat, vaadeldes seda UV lambi all (UV lamp asub tõmbekapis ja on üldiseks kasutamiseks) ja märkige pliitsiga laigud. Kirjutage pliitsiga oma kood planaarkromatograafia plaadi ülaossa ning pange plaat plastikkotti.

Täitke vastustelehed.