



19th Chemistry Olympiad of the Baltic States

Vilnius, Lithuania, 2011

Practical examination

Sissejuhatus

Üldine informatsioon

-
- Te peate kandma kogu laboris töötamise ajal kas kaitseprille või oma isiklikke prille. Kasutage pipeti täitmiseks ainult pipetiballooni. Laboris on söömine rangelt keelatud.
 - Võistlejad peavad järgima ohutusnõudeid, olema viisakad ja hoidma seadmed ja oma töökoha puhta ja korras. Küsige vajadusel juhendajalt labori ohtuse kohta.
 - Te võite tööd alustada alles peale stardikäskluse andmist.
 - Teil on oma eksperimentaalse töö ja vastustelehtede täitmiseks aega 5 tundi. Teid teavitatakse 15 minutit enne praktilise vooru lõppemist. Te peate lõpetama kohe oma töö kui on antus “stopp” signaal. Kui te lõpetate töö 5 minutit või hiljem, siis teid diskvalifitseeritakse ja te saate praktilise töö eest 0 punkti.
 - Kirjutage oma perekonnanimi ja kood (asub teie töökohal) vastustelehtede vastavasse kohta.
 - Kõik tulemused tuleb kirjutada vastustelehtede vastvatesse kastidesse. Vastustelehtede muudesse kohtadesse kirjutatud informatsiooni ei hinnata. Ärge kirjutage vastustelehtede pöördele. Kui vajate peberit arvutusteks või puhast vastustelehte, siis küsige seda juhendajalt.
 - Ärge lahkuge laborist luba küsimata.
 - Te võite kasutada laboratooriumis ainult teile antud materjale.
 - Tüvenumbrite arv peab arvutustes vastama eksperimentaalsete vigade ja andmete analüüsi põhimõtetele. Teid karistatakse ebakorreksete arvutuste eest, isegi kui eksperimentaalsed oskused on veatud.

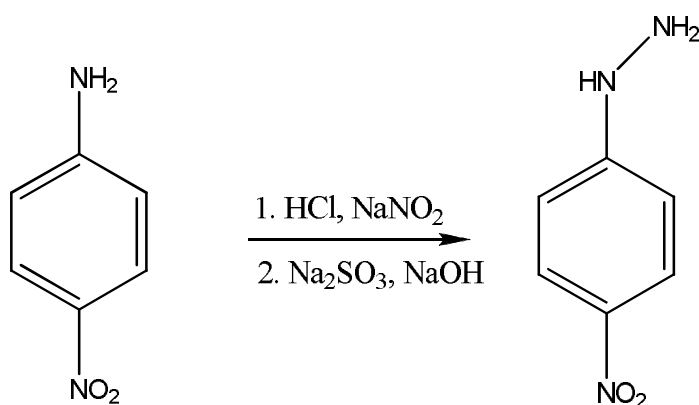
Mahaläinud kemikaalide ja purunenud klaasi käitlemine.

-
- Kõik orgaaniliste ainete filtraadid, pesuvedelikud ja teised jääkmaterjalid tuleb panna vastavatesse jääginõudesse..
 - Pange jäägid selleks ettenähtud nõudesse.
 - Purunenud klaasnõud tuleb panna jääkidekorvi.

Probleem 1. *p*-nitrofenüülhüdrasiin süntees

Diasoteerimisreaktsioon avastati 1858. aastal Peter Griess'i poolt. Märkati kohe, et disooniumühendid on üsna reaktsioonivõimelised ja on seega väga hinnatavad reagentid orgaanilises sünteesis. Asendatud aromaatsed hüdrasiinid võivad vastavate diasooniumsoolade redutseerimisel. Hüdrasiinid võivad reageerida aldehüdide ja ketoonidega, andes vastavaid hüdrasoone, mida kasutati karbonüülühendite määramiseks nende hüdrasoone sulamistemperatuuri määramise kaudu. See meetod on seoses spektroskoopia arenguga praeguseks kasutusest kadunud, kuid diasooniumühendite reaktsioonid on praeguseini kasutuses.

Käesolevas ülesandes tuleb teil sünteesida *p*-nitrofenüülhüdrasiin *p*-nitroaniliinist saadava *p*-nitrofenüüldiasooniumsoola redutseerimisel naatriumsulfitiga aluselises keskkonnas.



Aparatuur ja klaasnõud

10 ml keeduklaas (2)
25 ml keeduklaas (1)
Pasteuri pipett (4)
Plastikust Pasteuri pipett (2)
2 ml pipett
3-käiguga kummiballoon
Klaaspulk
Spatel
Jäävann
Kuumutusvann (tõmbekapi all)
Termomeeter
Mõõtsilinder (10-20 ml)
Kuumutusplaadiga magnetsegaja
Magnetsegajapulk
Vakumfiltrimise seade
Petri tass
Keeduklaas planaarkromatograafia (TLC) jaoks
Planaarkromatograafia (TLC) plaat
Eluent (EtOAc ja EtOH (3:1))
Kapillaarid planaarkromatograafia (TLC) jaoks
Pintsetid
Standardlahuste viaalid
Filterpaber
Vatt
Joonlaud
Pliiats
Traat
Katseklaas

Kemikaalid ja reagendid:

p- nitroaniliin tähistatud PNA (250 mg viaalis)
NaNO₂ (kaalude kõrval)
Na₂SO₃ (kaalude kõrval)
NaOH (kaalude kõrval)
Kontsentreeritud HCl (tõmbekapis)
Küllastatud naatriumatsetaat
Etanool
Etüülatsetaat

Süntees

Te võite kasutada selle sünteesil ettetulevat vaba aega Probleemi 2 ülesannete teostamiseks.

1. Esmalt peate valmistama kolm erinevat lahust:

Lahus A. Segage kogu teile antud *p*-nitroaniliini proov (tähistatud PNA) 10 ml keeduklaasis 0.5 ml HCl ja 0.5 ml H₂O.

Kuumutage segu kuni kogu *p*-nitroaniliin lahustub ja viige seejärel keeduklaas jäävanni, saamaks peenekristalset *p*-nitrofenüülammooniumkloriidi sadet. Segu jäeti jäävanni seisma.

Lahus B. Lahustage 10 ml keeduklaasis 0.13 g NaNO₂ 0.5 ml vees ja jahutage keeduklaasi samuti jäävannis.

Lahus C. Valmistage 25 ml keeduklaasis 0.70 g Na₂SO₃ ja 0.13 g NaOH lahus 3 ml vees, segu kuumutusplaadil kuumutades. Pärast ainete lahustumist jahutatakse segu samuti jäävannis.

2. Hoidke temperatuur alla 5 °C ja lisage konstantsel segamisel **lahus B** aeglaselt **lahusele A**. Saadud segul tuleb lasta reageerida mõni minut.
3. Lisage saadud *p*-nitrofenüüldiasooniumsoola lahus konstantsel segamisel tilkhaaval **lahusele C**. Hoidke saadud segu vähemalt 10 minutit jäävannis.
4. Happestage saadud lahus, lisades 2 ml kontsentreeritud HCl (tõmbekapis) ja kuumutage 30-40 °C (vesivann tõmbekapis) ligikaudu 5 minutit ning jätke seejärel vähemalt 40 minutiks toatemperatuurile seisma.
5. Viige segu jäävanni ja jätke ligikaudu pooleks tunniks seisma.
6. Filtrige moodustunud sade ja viige koos ligikaudu 5 ml veega keeduklaasi. Keeduklaasi kuumutades osa sademest lahustub. Filtrige mittelahustunud osa välja, kasutades Pasteuri pipetist ja vatitükist valmistatud filtrit. Kasutage vatitüki surumiseks pipeti sisse traati. Koguge filtraat eraldi puhtasse keeduklaasi.
7. Lisage filtraadile sellega ligikaudu võrdne kogus küllastunud naatriumatsetaadi lahust. *p*-nitrofenüülhüdrasiin sadeneb lühikese aja pärast. Filtrige sade ja viige see koos filtrimiseks kasutatud filterpaberiga nummerdatud Petri tassi.

Analüüs

Valmistage väikesest kogusest oma reaktsiooniproduktist lahus etüülatsetaadis. Kui teil ei õnnestunud produkti sünteesida, siis küsige juhendajalt valmis proov. Teile antakse *p*-nitroaniliini lahus. Kandke kapillaare kasutades väiksed kogused mõlemat lahust planaarkromatograafia plaadi stardijoonele erinevatesse kohtadesse. Valage keeduklaasi väike kogus eluenti (eluendi nivoo peab olema madalamal kui stardijoon) ja asetage planaarkromatograafiaplaat sinna vertikaalselt sisse. Katke keeduklaas kaanega. Eemaldage plaat kui eluent on jõudnud ligikaudu 90% kogu voolutusmaast ning tähistage finisijoon.

Probleem 2. Kaalium-bis-oksalatokupraat(II)dihüdraatdi puhtuse määramine

Seadmed ja klaasnõud

Mõõtsilinder (10-20 ml) (1)
Bürett (2)
Lehter büreti jaoks (2)
Statiiv koos käpaga (1)
3-käiguline kummiballoon
Mahtpipett (20.00 ml) (1)
Erlenmeyeri kolb (1)
Klaaspulk (1)

Kemikaalid ja reagendid

Proov, mis saadi $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ segu lahustamisel
0.03 M KMnO_4 lahus (täpne kontsentratsioon antakse laboris)
0.02 M Na_2SO_3 lahus (täpne kontsentratsioon antakse laboris)
2 M H_2SO_4
Tärklisindikaator
Destilleeritud vesi
10% äädikhappe lahus koos tilgutiga (tõmbekapis)
Tahke Na_2CO_3 (tõmbekapis)
pH indikaatorpaber (tõmbekapis)
Tahke KI (kaalu juures)
Tahke KSCN (kaalu juures)
10% MnSO_4 lahus koos tilgutiga

Tudeng üritas sünteesida kaalium-bis-oksalatokupraat(II)dihüdraati $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kuid mõnede vigade tõttu osutus tema product saastatuks kaalimoksalaatmonohüdraadiga $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Oma produkti puhtuse määramiseks lahustas ta seda teatud koguse vees. Teile anti selle lahuse proov ja teie ülesandeks on määrata $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ massiprotsent $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ segus, mis oli lahustatud. Te võite teha seda kahe erineva tiitrimise abil. Oksalaatiooni hulka saab määrata tiitrimisel permanganaadi lahusega. Vase hulka saab määrata tiitrilisel jood-tiosulfaadiga.

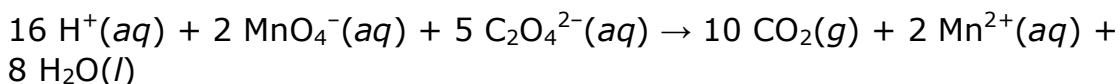
Tähelepanu. Teatud klaasnõusid on tarvis taaskasutada. Olge vastavate operatsioonide juures tähelepanelik, et vältida teie lahuste saastumist või lahjenemist.

A. Oksalaadi määramine

Võtke 20.00 ml teile antud proovi ja viige see Erlenmeyeri kolbi ja lisage ligikaudu 10 ml 2 M H_2SO_4 . Kuumutage lahus ligikaudu 80 °C, lisage 10 tilka 10% MnSO_4 lahust ja tiitrite 0.03 M KMnO_4 lahusega (täpne kontsenratsioon antakse laboris) kunilahuse värvus muutub üheks minutiks püsivalt roosaks. Kirjutage tiitrimiseks kulunud KMnO_4 lahuse hulk.

Tähelepanu. Ärge visake oma Erlenmeyeri kolvis olevat lahust ära. Teil on tarvis sedasama lahust etapis B.

Tiitrimisreaktsiooni keemiline võrrand:



B. Vase määramine

Lisage eelmises etapis saadud lahusele ettevaatlikult tahket Na_2CO_3 seni kuni ilmub sade. Lisage seejärel 10% äädikhapet kuni pH on ligikaudu 5. Lisage lahusele lõpuks ligikaudu 1 g tahket kaaliumjodiidi. Tiitrite vabanenud jood 0.02 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahusega (täpne kontsentratsioon antakse laboris). Kasutage tärkliselahuse indikaatorit. Kui olete ekvivalentpunktile väga lähedal, lisage 1 g tahket KSCN (see vabastab tahkele CuI adsorbeerunud joodi). Kirjutage üles kasutatud $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahuse ruumala.