



19ая Балтийская Химическая Олимпиада

Вильнюс, Литва, 2011 г.

Практические задания

Введение

Общие сведения

- Во время работы в лаборатории носите защитные или обычные (оптические) очки. Заполняйте пипетки только при помощи груши. Наличие еды в лаборатории строго запрещено.
- Все участники должны следовать технике безопасности. Держите свои инструменты, а также свое рабочее место в чистоте и порядке. Не стесняйтесь обращаться к лаборанту за помощью.
- Вы можете приступать к работе лишь после стартового сигнала.
- Для выполнения экспериментальной работы (включая заполнение листов ответов) Вам даны 5 часов. За 15 минут Вас оповестят о завершении экспериментального тура. Вы обязаны прекратить работу, как только будет дан сигнал «стоп». Если Вы задержитесь более чем на 5 минут, ваша работа не будет засчитана, а за экспериментальный тур Вы получите 0 баллов.
- На листах ответов, которые найдете на рабочем месте, в соответствующих полях укажите свое имя и код.
- Все результаты должны быть записаны в соответствующие ячейки на листах ответов. Ответы, записанные где-либо еще, не будут оцениваться. Не пишите на обратной стороне листов ответов. Обратитесь к лаборанту, если Вам понадобится чистая бумага для расчетов или новый лист ответов.
- Не покидайте лабораторию без разрешения.
- Предоставленные вам материалы можно использовать только в лаборатории.
- Число цифр после запятой должно соответствовать точности экспериментальных данных. За неточные расчеты могут быть сняты баллы, даже если ваши экспериментальные навыки безупречны.

Утилизация использованных реактивов и разбитой посуды

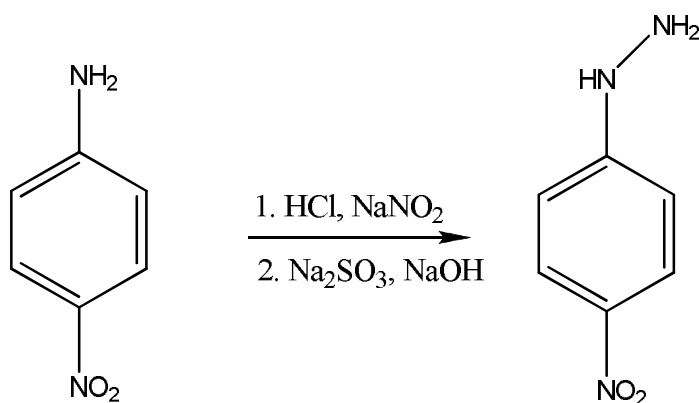
- Фильтраты органических веществ, промывные жидкости и прочие отходы должны быть помещены в контейнер для отходов.
- Ликвидируя отходы, используйте соответствующий контейнер.
- Разбитое стекло должно быть выброшено в мусорную корзину.

Задание 1. синтез *p*-нитрофенилгидразина

Реакцию диазотизации открыл в 1858 году Питер Грис (Peter Griess). Сразу же была отмечена высокая реакционная способность диазониевых соединений, а также возможность их использования в органическом синтезе в качестве важных реагентов. Так из диазониевых солей могут быть получены замещенные ароматические гидразины.

Гидразины реагируют с альдегидами и кетонами с образованием гидразонов, которые ранее использовались для определения соответствующих карбонильных соединений по температуре плавления гидразонов. Этот метод утратил свою значимость с появлением спектроскопических методов. Однако реакции с диазониевыми соединениями до сих пор активно используются.

В этом задании вам предстоит получить *p*-нитрофенилгидразин путем приготовления *p*-нитрофенилдиазониевой соли из *p*-нитроанилина и последующим восстановлением соли сульфитом натрия в щелочной среде.



Оборудование и посуда

Стакан на 10 мл (2)
Стакан на 25 мл (1)
Пипетка Пастера (4)
Пластиковая пипетка Пастера (2)
Пипетка на 2 мл
Трехходовая резиновая груша для пипетирования
Стеклянная палочка
Шпатель
Ледяная ванна
Теплая водяная ванна (в вытяжном шкафу)
Термометр
Мерный цилиндр (10-20 мл)
Магнитная мешалка с подогревом
Магнитик для перемешивания
Установка для вакуумного фильтрования
Чашечка Петри
Стакан для TLC
TLC пластинка
Элюент (EtOAc и PE (1:1))
Капилляры для TLC
Пинцет
Фиалы для стандартных растворов
Фильтровальная бумага
Вата
Линейка
Карандаш
Проволока
Пробирка

Химикаты и реагенты:

p-нитроанилин помеченный как PNA (250 мг в фиале)
 NaNO_2 (рядом с весами)
 Na_2SO_3 (рядом с весами)
 NaOH (рядом с весами)
Концентрированная HCl (в вытяжном шкафу)
Насыщенный раствор ацетата натрия
Этанол
Этилацетат

Синтез

Во время синтеза используйте промежутки ожидания для выполнения второго задания.

1. Сначала приготовьте три раствора

Раствор А. Весь выданный Вам образец *p*-нитроанилина (с этикеткой PNA) смешайте с 0,5 мл HCl и 0,5 мл H₂O в 10 мл химическом стаканчике. Нагревайте смесь до полного растворения *p*-нитроанилина. Затем поместите химический стакан в ледяную ванну. Образуется осадок из кристаллов хлорида *p*-нитроанилина. Оставьте стакан со смесью стоять в ледяной ванне.

Раствор В. Растворите 0,13 г NaNO₂ в 0,5 мл воды в 10 мл химическом стакане и остудите раствор в ледяной бане.

Раствор С. Растворите 0,70 г Na₂SO₃ и 0,13 г NaOH в 3 мл воды в 25 мл химическом стакане путем нагревания смеси на плитке. Когда вещества растворятся, раствор охладите в ледяной ванне.

2. Удерживая температуру ниже 5°C и постоянно помешивая, медленно добавьте **раствор В** к **раствору А**. Подождите в течение нескольких минут завершения реакции.
3. Раствор образовавшейся соли *p*-нитрофенилдиазония по каплям добавьте к **раствору С** при постоянном помешивании. Оставьте стакан с полученным раствором в ледяной ванне на 10 минут.
4. Подкислите раствор добавлением 6 мл концентрированной соляной кислоты (в вытяжном шкафу), затем нагрейте раствор до 30–40 °C в водяной ванне под вытяжкой в шкафу и держите его в течение примерно 5 минут при этой температуре. Затем дайте раствору отстояться 40 минут при комнатной температуре.
5. Доведите реакционную смесь до кипения и кипятите в течение 5 минут. Затем медленно остудите раствор, перенесите химический стакан с раствором в ледяную ванну и оставьте отстаиваться на полчаса.
6. Отфильтруйте осадок (вакуумная фильтрация) и перенесите его в стаканчик с примерно 5 мл воды. Нагрейте стаканчик с

содержимым и отфильтруйте нерастворимую часть (часть осадка растворится) с использованием пипетки Пастера и кусочка ваты. Вы можете использовать проволоку, для того чтобы протолкнуть маленький кусочек ваты в пипетку Пастера. Фильтрат соберите в отдельный стаканчик.

7. Добавьте к фильтрату примерно такого же объема, как и сам фильтрат, насыщенного раствора ацетата натрия. Через некоторое время в осадок выпадет *p*-нитрофенилгидразин. Отфильтруйте продукт (вакуумная фильтрация) и перенесите его вместе с фильтровальной бумагой на чашечку Петри с номером.

Анализ

Приготовьте немного раствора продукта вашего синтеза, растворив небольшое его количество в этилацетате. Если Ваш синтез не удался, спросите образец продукта у лаборанта. Вам выдадут раствор *p*-нитроанилина. При помощи стеклянных капилляров нанесите небольшие количества обоих растворов на линию старта в различных положениях на TLC-пластинке. Прилейте немного элюента в химический стакан для TLC, так чтобы его уровень находился ниже линии старта. Поместите TLC-пластинку вертикально в стакан и накройте стакан стеклом. Когда фронт элюента достигнет примерно 90% высоты пути, выньте пластинку и по фронту отметьте линию финиша.

Подсказка: p-нитрофенилгидразин полярнее *p*-нитроанилина.

Задание 2. Определение чистоты калия дигидробисоксалатокупрата (II)

Оборудование и посуда

Мерный цилиндр (10-20 мл) (1)
Бюретка (2)
Воронка для бюретки (2)
Лабораторный штатив с креплениями (1)
Трехходовая резиновая груша для пипетирования
Пипетка (20,00 мл) (1)
Колба Эрленмееера (1)
Стеклянная палочка (1)

Химикаты и реагенты

Образец, полученный путем растворения смеси $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$
0,03 М раствор $KMnO_4$ (точная концентрация будет уточнена в лаборатории)
0,02 М раствор $Na_2S_2O_3$ (точная концентрация будет уточнена в лаборатории)
2 М раствор H_2SO_4
Раствор крахмала
Дистиллированная вода
Капельница с 10% раствором уксусной кислоты (в вытяжном шкафу)
Твердый Na_2CO_3 (в вытяжном шкафу)
Индикаторная бумага (в вытяжном шкафу)
Твердый KI (рядом с весами)
Твердый KSCN (рядом с весами)
Капельница с 10% раствором $MnSO_4$

Студент синтезировал дигидрооксалатокупрат (II) калия $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, но из-за нескольких ошибок его продукт оказался загрязненным моногидратом оксалата натрия $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$. В попытке определить чистоту продукта он растворил часть продукта в воде. Вам предоставлен образец этого раствора. Ваше задание заключается в определении процентного содержания $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ по массе в смеси $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, из которой приготовлен раствор. Определение происходит при помощи двух различных методов титрования. Количество оксалат-ионов определяется титрованием раствором перманганата калия. Количество ионов меди определяется титрованием раствора йода раствором тиосульфата натрия.

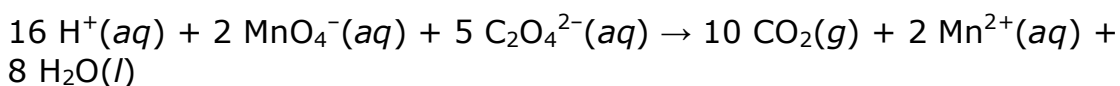
Внимание. Некоторую посуду предстоит ополаскивать водой для повторного использования. Будьте внимательны и не допустите загрязнения или разбавления вашего раствора.

А. Определение содержания оксалата

Возьмите 20,00 мл данного образца и перенесите его в колбу Эрленмеера. Добавьте приблизительно 10 мл 2 М раствора H_2SO_4 . Нагрейте раствор до 80°C . Затем добавьте 10 капель 10% раствора MnSO_4 и титруйте 0,03 М раствором KMnO_4 (точная концентрация будет уточнена в лаборатории) до тех пор, пока цвет раствора не изменится на устойчивый в течение не менее 1 минуты розовый. Запишите объем потребовавшегося на титрование раствора KMnO_4 .

Внимание. Не выливайте ваш раствор из колбы Эрленмеера. Раствор понадобится в части В.

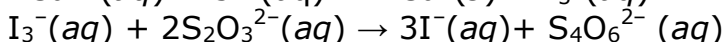
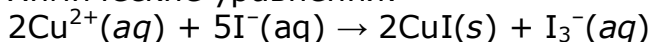
Химическое уравнение реакции титрования:



В. Определение содержания меди

Аккуратно добавляйте твердый Na_2CO_3 к раствору, полученному на предыдущем этапе, до тех пор, пока не образуется осадок. Затем доведите pH раствора до 5 добавлением 10% уксусной кислоты. Наконец, добавьте 1 г твердого иодида калия к раствору. Оттитруйте выделившийся йод 0,02 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (точная концентрация будет уточнена в лаборатории). Используйте в качестве индикатора раствор крахмала. Когда Вы приблизитесь к конечной точке (точка эквивалентности) титрования добавьте 1 г твердого KSCN , который высвободит йод, адсорбированный на твердом CuI . Запишите объем раствора, израсходованный на титрование.

Химические уравнения:



Повторите титрование столько раз, сколько считаете необходимым.

Рассчитайте процентное содержание $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по массе в смеси $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.