



Сборы кандидатов в команду России на 42 МХО
ОТБОРОЧНАЯ ПРАКТИЧЕКАЯ ОЛИМПИАДА

16 июня 2010 года

Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова
Химический факультет

Авторы – А.К.Гладилин, М.К.Беклемишев, С.Е.Сосонюк, Р.В.Панин

Напишите Вашу фамилию и инициалы вверху каждого листа!

Список оборудования и реактивов

Оборудование на каждого участника:

1. Бюретка на 25 мл, закрепленная в штативе – 1 шт.
2. Цилиндр на 20–50 мл (для воды и аммиака) – 2 шт.
3. Пипетка на 5 мл (с делениями) – 1 шт.
4. Пипетка на 10 мл без делений – 1 шт.
5. Пипетатор – 1 шт.
6. Мерная колба на 100 мл с пробкой с анализируемым раствором – 1 шт.
7. Колбы конические на 100 мл для титрования – 2 шт.
8. Промывалка с дистиллированной водой – 1 шт.
9. Стакан на 100 мл – 2 шт.
10. Пипетка или мерный цилиндр для дистиллированной воды (или налить ее в бюретку) – 1 шт.
11. Пипетка или мерный цилиндр для аммиака (или налить его в бюретку) – 1 шт.
12. Стеклянная палочка – 1 шт.
13. Тигель алундовый или фарфоровый с крышкой для прокаливания – 1 шт.
14. Треугольник для прокаливания – 1 шт.
15. Горелка, сетка – 1 шт.
16. Трехгорлая колба 100 мл +
17. Обратный холодильник,
18. Капельная воронка
19. Магнитная мешалка с подогревом
20. Магнитик для перемешивания
21. Термометр
22. Палец для фильтрования + стеклянный фильтр
23. Набор для ТСХ (пластинка для ТСХ, капилляры, емкость для элюирования)
24. Стаканчики для растворения вещества в хлороформе (поменьше) – 2 шт.
25. Стаканчики для выпадения осадка (побольше) – 1 шт.

Реактивы на каждого участника:

1. Анализируемый раствор (Задача 2) в мерной колбе на 100 мл
2. NaOH, 2 М раствор – 100 мл
3. Гидрохлорид гидроксиламина
4. Ацетат натрия
5. Образец неизвестного карбонильного соединения, подписан «Карбонильное соединение X»

Оборудование общего пользования:

1. Шпатели для индикаторов (в каждой склянке с индикатором)
2. Цилиндры на 5-10 мл (для буфера pH 10 и для щелочи).
3. Воронки Бюхнера (4-5 штук на весь практикум).
4. Бани со льдом (3-4 штуки на всех).
5. Шпатели для реактивов – 2 штуки.
6. Фильтровальная бумага.
7. УФ-лампа и йодная камера

Реактивы общего пользования:

1. Дистиллированная вода в банках – нужно 3 – 4 банки (около 15 л).
2. ЭДТА, ~0,0500 М стандартный раствор 2 банки с сифоном
3. Аммиачный буферный раствор с pH 10 (67 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного NH_3 в 1 л раствора) – 2 банки
4. NaOH, 2 М раствор (2 банки)
5. Металлоиндикаторы: мурексид и эриохромовый черный Т (твердая смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100)
6. Хлороформ для растворения образца вещества
7. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 1 банка
8. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 1 банка
9. Аммиак 25% водный – 200-250 мл.

ФИО _____

Задача 1. Синтез и идентификация оксима карбонильного соединения (15 баллов)

Вопрос №	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Итого:
Очки	1	8	3	2	1	15

А. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместите 10 мл воды, 2.1 г гидрохлорида гидроксилamina и 3.3 г тригидрата ацетата натрия. Нагрейте содержимое колбы до 60°C и медленно по каплям при энергичном перемешивании добавьте 1,9 г карбонильного соединения. Реакционную смесь перемешивайте при той же температуре еще 30 мин, затем перелейте в стакан и охладите холодной водой. Выпавшие кристаллы оксима отфильтруйте на стеклянном фильтре и промойте дважды небольшими порциями холодной воды. Кристаллы отожмите на фильтре, перенесите на фильтровальную бумагу и высушите на воздухе.

Взвесьте продукт, подпишите и сдайте вещество на фильтровальной бумаге вместе с Листами ответов.

Масса бумаги с продуктом _____ Масса продукта _____

Масса бумаги без продукта _____ Подпись преподавателя _____

Б. Для идентификации полученного соединения используйте тонкослойную хроматографию. Для этого небольшую порцию полученного вещества растворите в 1-2 мл хлороформа. Полученный раствор при помощи капилляра нанесите на пластинку, на которую также нанесены растворы трех соединений сравнения: оксимов фурфурола, салицилового альдегида и циклогексанона. Пронумеруйте точки нанесения веществ на старте. Пластинку поместите в ёмкость с элюентом (толуол/этилацетат 4:1). Когда фронт жидкости дойдет почти до конца пластинки, извлеките ее, высушите и проявите при помощи УФ-лампы, либо в йодной камере.

Отметьте карандашом на пластинке фронт растворителя и пятна соединений.

Подпишите на обратной стороне и сдайте ТСХ пластинку вместе с Листами ответов.

ФИО _____

В. Задания

1.1. Напишите уравнение протекающей реакции

1.2. Определите выход полученного оксима в граммах

Расчеты:

Выход = _____ г

1.3. Определите Rf для всех соединений сравнения и для полученного вещества

№№ точки на старте	Вещество	Rf

1.4. Сделайте вывод о том, какое из трех соединений было получено в результате синтеза

1.5. Рассчитайте выход полученного вещества в процентах от теоретического.

Расчеты:

Выход = _____ %

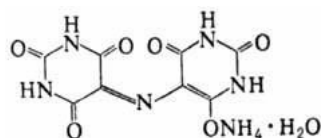
Задача 2. Комплексометрическое определение кальция и магния (15 баллов)

Вопрос №	2.1	2.2	2.3.1	2.3.2	2.4.1	2.4.2	2.5	Итого:
Очки	1	1	6	1	6	1	0.25	16.25

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант устойчивости равны 10.7 и 8.7 для кальция и магния, соответственно, при 20°C и ионной силе 0.1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонов. При pH ~ 10 в качестве металлоиндикатора используют эриохромовый черный Т, определяя сумму кальция и магния.

В другой аликвотной части создают pH > 12, вводя NaOH, при этом магний осаждается в виде гидроксида; его не отфильтровывают и определяют в растворе кальций комплексометрически в присутствии мурексида, являющегося металлоиндикатором на кальций. Магний определяют по разности. 1,0 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,408 мг Са; 0,561 мг СаО; 0,243 мг Mg; 0,403 мг MgO.

Мурексид (**аммоний пурпуровокислый, аммонийная соль 5,5'-нитрилодидибарбитуровой кислоты**):



При pH > 11 раствор мурексида имеет фиолетовую окраску, а его комплекс с ионом кальция – оранжевую.

Эриохромовый черный Т (ЭХЧТ). Индикатор, имеющий три кислотные группы (H3In). В нейтральном и слабощелочном растворе он существует в виде HIn²⁻, имеющего синий цвет. Комплексы ЭХЧТ с ионами Ca²⁺ и Mg²⁺ состава MetIn⁻ – красные. При титровании комплексон реагирует с не связанным в комплекс металлом. Когда Ca²⁺ и Mg²⁺ будут полностью связаны с ЭДТА, комплексон вытеснит индикатор из комплексов этих металлов с ЭХЧТ.

2.1. Запишите уравнение реакции титрования магния с помощью ЭДТА в слабощелочной среде.

2.2. Запишите уравнение реакции взаимодействия магниевого комплекса ЭХЧТ с ЭДТА в слабощелочной среде:

ФИО _____

--

А. Определение суммы кальция и магния. Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора из мерной колбы вместимостью 100 мл в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 2 – 3 мл буферного раствора (рН 10), 15 мл воды, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20 – 30 мг смеси эриохромового черного Т и хлорида натрия. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую. Рекомендуем повторить титрование несколько раз (до сходящихся результатов).

2.3.1. Запишите результаты титрования.

<i>Сумма кальция и магния</i>	Титрование №				
	1	2	3		
Начальное показание бюретки, мл					
Конечное показание бюретки, мл					
Объем титранта, израсходованный на титрование, мл					
Принятый объем титранта, мл					

2.3.2. Расчет суммарного количества кальция и магния

Суммарное количество в исходном растворе (100 мл): _____ моль

Б. Определение кальция. Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 2 – 3 мл раствора NaOH, разбавляют водой примерно до 20 мл, вводят 20 – 30 мг индикаторной смеси мурексида с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до появления устойчивой во времени фиолетовой окраски раствора. Рекомендуем использовать перетитрованный раствор как свидетель.

2.4.1. Запишите результаты титрования.

<i>Кальций</i>	Титрование №				
	1	2	3		
Начальное показание бюретки, мл					
Конечное показание бюретки, мл					
Объем титранта, израсходованный на титрование, мл					
Принятый объем титранта, мл					

ФИО _____

2.4.2. Расчет количества кальция:

Количество кальция в исходном растворе (100 мл): _____ моль, _____ мг

В. *Определение магния.* Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшей на титрование при рН 10 и при рН 12.

2.5. Расчет количества магния

Количество магния в исходном растворе (100 мл): _____ моль, _____ мг

Задача 3. Синтез смешанного оксида NiCr_2O_4 (10 баллов)

Вопрос №	3.1	3.2	3.3.1	3.3.2	3.4	Итого:
Очки	1	0.5	7	1	0.5	10

А. Получение двойного хромата аммония – никеля (аналога соли Мора).

Растворите в стакане 4.8 г кристаллогидрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 12 мл воды и охладите полученный раствор до комнатной температуры. При слабом нагревании растворите в другом стакане 8 г дихромата аммония в 12 мл воды, а затем прилейте к нему 4 мл 25% раствора аммиака. Охладите оба раствора до комнатной температуры и слейте в один стакан. Полученный раствор охладите в бане со льдом. Если осадок сразу не выпадает, потрите стеклянной палочкой о стенки стакана. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте на фильтре сначала холодной водой, а затем холодным 25% раствором аммиака. Осадок высушите на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Позовите преподавателя и взвесьте в его присутствии продукт.

Масса бумаги с продуктом _____ Масса продукта _____

Масса бумаги без продукта _____ Подпись преподавателя _____

Б. Получение смешанного оксида NiCr_2O_4 со структурой шпинели.

Весь полученный порошок двойного хромата аммония – никеля поместите в тигель, прикройте его крышкой и нагревайте открытым пламенем горелки (**под тягой!**) в течение 20 минут. Охладите тигель, извлеките оттуда полученный продукт и определите его массу в присутствии преподавателя.

Масса бумаги с продуктом _____ Масса продукта _____

Масса бумаги без продукта _____ Подпись преподавателя _____

В. Задания

3.1. Напишите уравнения всех протекающих в задаче реакций

ФИО _____

3.2. Рассчитайте теоретическую массу смешанного оксида NiCr_2O_4 .

Вывод:

Теоретическая масса = _____ г

3.3.1. Определите практический выход продукта (в %).

Расчеты:

Практический выход (1 стадия) = _____ %

Практический выход (2 стадия) = _____ %

3.3.2. Каковы, по-Вашему, основные причины того, что практический выход меньше 100%?

3.4. Поясните, для чего нужны следующие операции: а) охлаждение раствора; б) потирание стеклянной палочкой о стенки раствора.

а) охлаждение раствора	
б) потирание стеклянной палочкой о стенки стакана	