

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА  
ШКОЛЬНИКОВ**

**Пятый (Всероссийский) этап**

**ЗАДАНИЯ И РЕШЕНИЯ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА**

*Самара*

**19-23 апреля 1996 г.**

## Девятый класс

## Задания

- 9.1. В семи пронумерованных пробирках находятся желтые растворы следующих веществ:  $K_2CrO_4$ ,  $FeCl_3$ , раствор  $I_2$  в  $KI$ , метиловый оранжевый,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $[Co(NH_3)_4]SO_4$ . Пользуясь растворами  $HCl$  и  $NaOH$ , а также одним из выданных веществ, определите состав каждой из пробирок. приведите уравнения химических реакций.

Реагенты: растворы  $HCl$  и  $NaOH$ .

Оборудование: штатив с пробирками, пипетки для отбора проб.

- 9.2. Определите количественный состав раствора смеси кислот  $HCl$  и  $H_3PO_4$ , имея в распоряжении раствор  $NaOH$  известной концентрации (моль/литр) и индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин. Составьте краткую методику проведения анализа.

Реагенты: раствор  $NaOH$  (моль/литр), индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Оборудование: бюретка, мерная колба, пипетка, воронка, колбы для титрования.

—2—

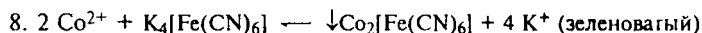
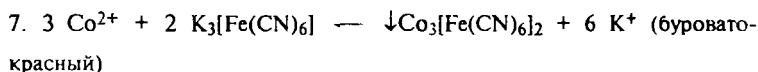
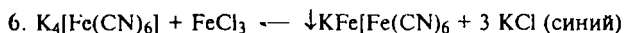
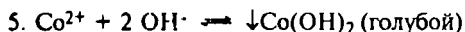
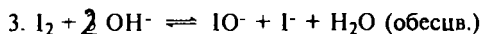
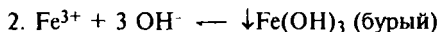
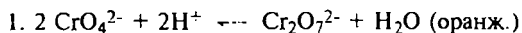
# Решения

9.1.

реагенты	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	KI <sub>3</sub>	метилловый оранжевый	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][SO <sub>4</sub> ]
HCl	оранжевый р-р	—	—	красный р р	—	—	розовый р-р
NaOH	—	↓бурый	обесцвечив. р-ра	—	—	—	↓голубой

В соответствии с приведенной таблицей все вещества идентифицируются с помощью растворов HCl и NaOH, кроме K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Последние можно различить действием раствора FeCl<sub>3</sub> или подкисленным раствором Co<sup>2+</sup>.



9.2. Выданный в мерной колбе раствор смеси кислот доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотные порции раствора и титруют раствором NaOH сначала с одним индикатором, затем новые порции раствора — с другим индикатором.

Обозначим  $V_1$  — объем NaOH, пошедший на титрование пробы с индикатором метиловым оранжевым, (мл);

$V_2$  — объем NaOH, пошедший на титрование пробы с индикатором фенолфталеином, (мл).

Расчет количества HCl и  $H_3PO_4$  проводят по формулам:

$$g_{HCl(r)} = \frac{C_{NaOH} \cdot (V_1 - (V_2 - V_1)) \cdot 36,46 \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}} - \frac{C_{NaOH} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot 36,46 \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}}$$

$$g_{H_3PO_4(r)} = \frac{C_{NaOH} \cdot (V_2 - V_1) \cdot 98 \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}}$$

где 36,46 и 98 молярные массы HCl и  $H_3PO_4$ , соответственно;

$C_{NaOH}$  — концентрация раствора NaOH (моль/литр);

$V_{\text{колбы}}$  — объем колбы (мл)

$V_{\text{пипетки}}$  — объем пипетки (мл)

—4—

## Десятый класс

## Задание

*Синтез динитробензола из нитроанилина*

Используя имеющиеся на столе реагенты и оборудование, синтезируйте динитробензол и определите чистоту продукта хроматографически, используя пластинку Silufol. Составьте схему синтеза и приведите уравнения соответствующих реакций.

*Реагенты:*

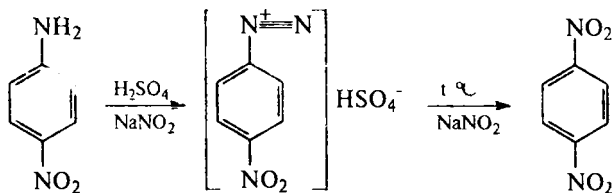
нитроанилин	0,0075 моль
нитрит натрия	0,157 моль
бикарбонат натрия	0,0154 моль
серная кислота	0,0023 моль
соляная кислота (10% раствор)	
лед	

*Оборудование:* колба коническая (100 мл), колба коническая (250 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена, стеклянная трубка, стеклянная пластинка, фильтр, капилляры, пластина Silufol, универсальный индикатор.

## Решение

Реакция диазотирования аминогруппы в ароматических соединениях служит препаративным методом получения полупродуктов для синтеза лекарственных препаратов, промежуточных продуктов в синтезе красителей, а также для синтеза труднодоступных соединений в лабораторной практике.

Для получения динитробензола используется реакция диазотирования — взаимодействие первичного ароматического амина (нитроанилина) с азотистой кислотой, генерируемой из нитрита в кислой среде. Образовавшаяся соль арилдиазония вступает в реакцию с азотистой кислотой с выделением азота и одновременным введением нитрогруппы в ароматическое кольцо по схеме:



*Методика синтеза*

В коническую колбу емкостью 100 мл наливают 10 мл воды, осторожно приливают 0,0023 моль концентрированной серной кислоты ( $d=1,84$ ) и вносят 0,0075 моль нитроанилина.

Полученную смесь осторожно нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до полного растворения нитроанилина. Затем раствор при помешивании охлаждают до комнатной температуры, осторожно добавляют 5 мл холодной воды, около 10 г льда и, не прекращая перемешивания, добавляют раствор 0,0116 моль нитрита натрия в 5 мл воды.

Реакционную смесь продолжают перемешивать 3-5 мин и полученный раствор соли диазония через широкую трубку, опущенную до дна колбы, порциями приливают к раствору 0,145 моль нитрита натрия в 100 мл воды, нагретому до температуры 50-60 °С. Полученную суспензию перемешивают, выдерживают 5 мин и выпавший осадок динитробензола отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5 мл 10% раствора соляной кислоты, водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе.

Высушенный продукт взвешивают, вычисляют выход вещества в процентах от теоретического и сдают преподавателю в пузырьке с этикеткой.

Для характеристики чистоты продукта используют метод тонкослойной хроматографии на пластинках Silufiol.

Пластинку Silufol следует брать за боковые грани так как перенесенные с пальцев загрязнения дадут после ее проявления дополнительные пятна.

Для анализа продукта пробу около 10 мг (несколько кристалликов вещества) помещают в пробирку и растворяют в 0,5 мл ацетона. Затем на пластинку при помощи капилляра наносят раствор. Для этого капилляр погружают в раствор исследуемого вещества, после чего осторожно прикасаются им к пластинке. Аналогично наносят пробу “свидетеля” — ортонитроанилина. Расстояние нанесенных на линию старта пятен от нижнего края, боковых сторон и друг друга должно быть не менее 1 см, а диаметр каждого пятна не должен превышать 5 мм.

Пластинку помещают в стакан, в который налит растворитель на глубину 5 мм, накрывают чашкой Петри и следят за движением фронта растворителя вверх по пластинке. Когда от этого фронта до верхнего края пластинки останется 1 см, пластинку быстро вынимают, отмечают карандашом положение линии фронта растворителя и оставляют на воздухе под тягой для испарения растворителя.

Для проявления хроматограммы используют раствор  $\text{NaHCO}_3$ . Этим раствором несколько раз опрыскивают пластинку из пульверизатора так, чтобы не образовывались разрывающие струйки раствора. Затем сушат пластинку на воздухе или в сушильном шкафу при 110 °С до появления окрашенных пятен.

Образец препарата и хроматографическую пластину сдают преподавателю.



## Одиннадцатый класс

*Задание*

1. Определите, какие два основных компонента входят в состав выданной точной навески сплава, используемого для изготовления монет СССР старого образца.
  2. Установите количественное содержание (массовую долю в процентах) каждого из обнаруженных двух компонентов сплава.
- Составьте схему качественного и количественного анализа и приведите уравнения соответствующих реакций.

*Реагенты:*  $\text{HNO}_3$  1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1М  
 $\text{HCl}$  2М Ализарин  
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  тв. или  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  тв.  
диметилглиоксим (1% спиртовой раствор)  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  25%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,05 М  
 $\text{NaOH}$  (КОН) 2М крахмал 1%  
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  0,1М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  0,1М  
Реактив Брунса — 10%KJ + 10% KCSN

*Оборудование:* стаканы химические термостойкие (50 мл, 100 мл), колба мерная (100 мл), бюретка (25 мл), пипетка капельная (глазная), цилиндр мерный (25 мл), воронка, электроплитка, пипетка (10 мл), штатив с полумикропробирками, спиртовка, колбы конические (150-100 мл), фотоэлектроколориметр.

*Методика определения*

Работа проводится в два этапа:

1. Растворение точной навески сплава в азотной кислоте и проведение качественного анализа.
2. Количественное определение компонентов сплава.

*Растворение сплава*

Полученную навеску сплава поместите в стакан (100 мл), добавьте 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и поставьте на электроплитку в вытяжном шкафу. По окончании растворения сплава добавьте в полученный раствор приблизительно 0,2 г  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  тв. (или  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  тв.) и прокипятите до прекращения выделения бурого газа. Охладите раствор до комнатной температуры, количественно перенесите содержимое стакана в мерную колбу и доведите до метки.

Отлейте из мерной колбы приблизительно 20 мл анализируемого раствора. Далее он будет использован для качественного анализа.

*Ход качественного анализа*

Основными требованиями, которым должен отвечать монетный сплав СССР являются:

1. Дешевизна, долговечность.
2. Химическая стойкость, стойкость к влаге, солевым растворам (человеческий пот).
3. Износостойкость, пластичность и ковкость для нанесения чеканки и символики.
4. Нетоксичность.

Учитывая это, можно предположить, среди каких металлов следует искать компоненты сплава.

По кислотно-щелочной классификации большинство известных катионов делят на шесть аналитических групп:

*I группа катионов:*  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ . Группового реагента не имеют, т.к. большинство их солей хорошо растворимы в воде.

Кроме того, их в монетном сплаве быть не должно.

*II группа катионов:*  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ . Групповой реагент  $HCl$  (разбавленный), который с ними образует белые осадки.

*III аналитическая группа:*  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ . Групповой реагент серная кислота, образующая с катионами белые осадки сульфатов.

*IV группа —* Катионы амфотерных элементов:  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ . С избытком щелочи образуют растворимые в воде соединения.

*V группа —* Катионы  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ . Образуют гидроксиды, не растворимые в избытке щелочи и аммиака.

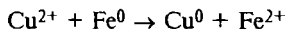
—11—

*VI группа катионов:*  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , взаимодействующие с избытком  $\text{NH}_3$  аq с образованием нерастворимых в воде гидроксидов и основных солей, хорошо растворимых в избытке аммиака с образованием соответствующих комплексных аммиакатов различной окраски.

С помощью групповых реагентов установите аналитическую группу, к которой относятся катионы металлов, содержащиеся в анализируемом растворе, после чего установите, какие именно катионы данной группы находятся в анализируемом растворе с помощью характерных или специфических реакций.

*Проба на присутствие меди*

В пробирку помещают 5-10 капль исследуемого раствора, добавляют 2-3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и обезжиренный кусочек гвоздя. Наблюдают появление слоя меди на гвозде:

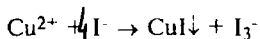


*Проба на присутствие никеля*

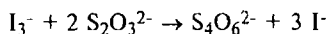
На полоску фильтровальной бумаги помеща~~ют~~<sup>ют</sup> несколько кристаллов тиомочевины, смачивают 1-2 каплями анализируемого раствора, и 1-2 каплями реактива Чугаева (диметилглиоксима). Появление розового окрашивания указывает на присутствие никеля.

*Количественный анализ сплава*

Для определения содержания меди используется иодометрический метод. Он основан на том, что в результате <sup>р-ции</sup>  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$  ионы меди замещаются эквивалентным количеством иода:



Выделившийся в реакции  $\text{I}_2$  далее титруют из бюретки рабочим раствором тиосульфата натрия с индикатором крахмалом:



Для протекания реакции необходимо создать в растворе слабокислую среду для предотвращения гидролиза  $\text{Cu}^{2+}$  и брать большой избыток иодида.

*Методика иодометрического определения концентрации меди*

Заполняют бюретку <sup>а</sup> раствором тиосульфата. В колбу для титрования вносят аликвоту (10 мл) раствора соли меди, 5 мл 1 М серной кислоты, 10-15 мл реактива Брунса и титруют темно-бурый раствор тиосульфатом до слабо-желтой окраски суспензии. Затем добавляют 1-2 мл раствора крахмала и продолжают титровать медленно, при перемешивании, до тех пор, пока суспензия не станет белой. Более раннее добавление крахмала нецелесообразно. Запишите объем титранта.

Расчет массовой доли меди:

$$\% \text{Cu} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 64 \cdot V_{\text{алiquоты}}}{1000 \cdot V_{\text{пробирки}} \cdot \rho_{\text{сплыва}}} \cdot 100\%$$

Количественное определение концентрации никеля проводят комплексометрически по методике, выданной преподавателем