

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Пятый (Всероссийский) этап:

**ЗАДАНИЯ И РЕШЕНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА**

Самара

19-23 апреля 1996 г.

— I —

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—

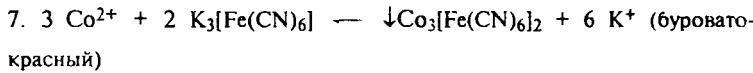
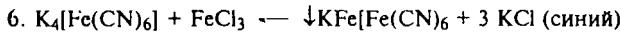
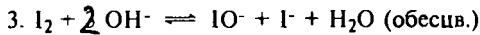
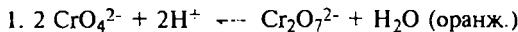
Решения

9.1.

реагенты	K ₂ CrO ₄	FeCl ₃	KI ₃	метиловый оранжевый	K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₃ [Fe(CN) ₆]	[Co(NH ₃) ₄]SO ₄
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 K₄[Fe(CN)₆] и K₃[Fe(CN)₆].

Последние можно различить действием раствора FeCl₃ или подкисленным раствором Co²⁺.



—3—

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:

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

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

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

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

$V_{колбы}$ — объем колбы (мл)

$V_{пипетки}$ — 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 пластиночку Silufol. Составьте схему синтеза и приведите уравнения соответствующих реакций.

<i>Реагенты:</i>	нитроанилин	0,0075 моль
	нитрит натрия	0,157 моль
	бикарбонат натрия	0,0154 моль
	серная кислота	0,0023 моль
	соляная кислота (10% раствор)	
	лед	

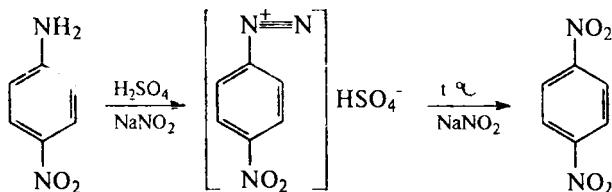
Оборудование: колба коническая (100 мл), колба коническая (250 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена, стеклянная трубка, стеклянная пластина, фильтр, капилляры, пластина Silufol, универсальный индикатор.

—5—

Решение

Реакция diazотирования аминогруппы в ароматических соединениях служит preparативным 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 diaзотирования — 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:



—6—

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.

—7—

Пластинку Silufiol 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 кристаллов 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 "свилетеля" — 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 NaHCO_3 . Этим раствором несколько раз опрыскивают пластинку из пульверизатора так, чтобы не образовывались размывающие струйки раствора. Затем сушат пластинку на воздухе или в сушильном шкафу при 110 °C до появления окрашенных пятен.

Образец препарата и хроматографическую пластину сдают преподавателю.

—8—

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.

<i>Реагенты:</i>	HNO_3	1:1	H_2SO_4	1М
	HCl	2М	Ализарин	
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ тв. или $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ тв.			
	диметилглиоксим (1% спиртовой раствор)			
	NH_4OH	25%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,05 М
	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% КJ + 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.

—9—

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 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.

— 10 —

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: Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , взаимодействующие с избытком $\text{NH}_3 \text{aq}$ 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 капель исследуемого раствора, добавляют 2-3 капли H_2SO_4 и обезжиренный кусочек гвоздя. Наблюдают появление слоя меди на гвозде:



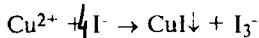
Проба на присутствие никеля

На полоску фильтровальной бумаги помещают несколько кристаллов тиомочевины, смачивают 1-2 каплями анализируемого раствора, и 1-2 каплями реактива Чугаева (диметилглиоксина). Появление розового окрашивания указывает на присутствие никеля.

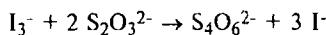
—12—

Количественный анализ сплава

Для определения содержания меди используется иодометрический метод. Он основан на том, что в результате Cu^{2+} и I^- ионы меди замещаются эквивалентным количеством иода:



Выделившийся в реакции I_3^- далее титруют из бюретки рабочим раствором тиосульфата натрия с индикатором крахмалом:



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

Методика иодометрического определения концентрации меди

Заполняют бюретку 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:

$$\% \text{Cu} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 64 \cdot V_{\text{конб}} \cdot 100\%}{1000 \cdot V_{\text{нисетка}} \cdot \sigma_{\text{сплав}} (\%)}$$

Количественное определение концентрации никеля проводят комплексным иодометрически по методике, выданной преподавателем