

2007/2008 öa keemiaolümpiaadi
LÕPPVOORU PRAKTIINE TÖÖ

9. ja 10. klass

Nitritisalduse permanganatomeetriline määramine

Sissejuhatus

Kaaliumpermanganaat (KMnO_4) on happelises keskkonnas tugev oksüdeerija, mida kasutatakse paljude redokstiitrimiste juures. KMnO_4 titrandina kasutamisel on plussiks tema intensiivne värvus, mistõttu eraldi indikaatori kasutamine ei ole vajalik. KMnO_4 ei ole põhiline omadustega, mistõttu tema täpne kontsentratsioon tuleb määrata põhiline (näiteks oblikhappega – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) tiitrimise teel.

Nitritioonide määramine permanganomeetriliselt tagastiitrimise meetodil

Põhimõte

Nitritioonid (NO_2^-) oksüdeeruvad KMnO_4 toimel nitraatioonideks (NO_3^-). NO_2^- otsene määramine KMnO_4 -ga tiitrimisel on ebatäpne. Seetõttu viiakse analüüs läbi järgmiselt. Kõigepealt oksüdeeritakse lahuses sisalduvad NO_2^- -ioonid KMnO_4 liia juuresolekul. Seejärel lisatakse liias oblikhappe lahust. Oblikhappe liig määratakse KMnO_4 lahusega tiitrimisel.

Töö käik

Proovi analüüsiks pipeteerida 300 cm^3 -sse Erlenmayeri kolbi $25,00\text{ cm}^3$ kaaliumpermanganaadi lahust ning lisada umbes 15 cm^3 1:4 lahjendatud väävelhapet (lisamiseks kasutada tsentrifuugiklaasi, millega mõõta $10 + 5\text{ cm}^3$ lahust).

Sellesse segusse pipeteerida $10,00\text{ cm}^3$ proovilahust. Kolb sulgeda korgiga ning lasta seista 10-15 minutit nitritioonide täielikuks oksüdeerumiseks.

Kolbi lisada $25,00\text{ cm}^3$ 0,02500 M oblikhappelahust. Loksutada hoolega (vältides lahuse väljapaiskumist kolvist) ning tiitrida oblikhappe liig kaaliumpermanganaadi lahusega kuni roosa värvuse püsijäämiseni. See reaktsioon toimub küllalt aeglaselt ning tiitrimise lõpp-punktis peab lahuse roosakas (helerosa) värvus püsima jääma mitmeks minutiks.

Tiitrida kolme kokkulangeva tulemuse saamiseni.

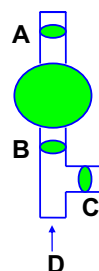
KMnO_4 lahuse täpse kontsentratsiooni määramiseks pipeteerida $10,00\text{ cm}^3$ oblikhappe lahust (täpne kontsentratsioon pudelil) 100 cm^3 -sse keeduklaasi, lisada $7-10\text{ cm}^3$ 1:4 lahjendatud väävelhapet ning kuumutada. Vältida lahuse keemaminekut, kuna see võib viia oblikhappe osalise lagunemiseni. Kuum lahust tiitrida permanganaadi lahusega nõrga roosa värvuse püsijäämiseni. Lahust tuleb kindlasti tiitrida kuumalt, kuna see aitab kaasa katalüsaatori (MnSO_4) moodustumisele. Ka vaatamata soojendamisele võib reaktsioon alguses toimuda aeglaselt, kuid kiireneb kui osa oblikhapet on ära reageerinud. Tiitrida kolme kokkulangeva tulemuse saamiseni.

Täitke vastuste leht.

Näpunäiteid

1. KMnO_4 lahuse intensiivse värvuse tõttu ei ole enamasti võimalik võtta büretilt lugemist meniski alumise osa järgi. Võtke lugemist meniski ülemise osa järgi!
2. Selleks, et vältida anumate segiminekut, tähistage markeri abil oma klaasnõud (eriti 100 cm^3 keeduklaas, mille viite elektripliidile sooja).
3. Pärast büreti täitmist võtke lehter büreti otsast ära!
4. Mõelge hoolega läbi, milliseid klaasvahendeid on vaja töö käigus pesta destilleeritud veega ja milliseid on vaja loputada järgmise lahusega.
5. Kitlit ja kaitseprille tuleb kanda kogu laboris viibimise ajal!
6. Vastus anda nelja tüvenumbri täpsusega.

Pipetipumba (kummipirni) kasutamine



1. Avame sulguri **A** ja vajutame pumbast õhu välja. Sulguri **A** sulgemisel jääb pumba vaakum.
2. Asetame pipeti avasse **D**.
3. Asetame pipeti mõõtekolvis olevasse lahusesse, avame sulguri **B**. Hõrenduse (vaakumi) tõttu täitub pipett lahusega. Kui vedeliku tase jõuab märgist umbes sentimeetri võrra kõrgemale, sulgeme sulguri **B**. Alles seejärel võtame pipeti kolvist välja.
4. Sulguri **C** ettevaatliku avamise ja sulgemisega laseme vedeliku meniski täpselt kriipsu peale. (Väljavoolav lahust lasta jääkide nõusse.)
5. Asetame pipeti kolbi nõnda, et pipett toetuks kolvi seina vastu või puudutaks lahuse pinda. Avame sulguri **C** ja laseme vedelikul pipetist välja voolata.
Tähelepanu! Pumba hoidke nii, et vedelik sinna sisse ei pääseks.

Võistlejatele infoks

1. Töö teostamiseks ja tulemuste esitamiseks on aega 3 tundi.
2. Kuna töö on küllalt pikk, siis võib juhtuda, et ei jõua nõutud kordusi teha. Selleks, et tulemusi välja arvutada tuleb teha mõlemad tiitrimised vähemalt üks kord läbi teha.
3. Nõuded, mille vastu eksimist karistatakse miinuspunktidega:
 - a. Kitlit ja kaitseprille tuleb kanda kogu laboris viibimise ajal.
 - b. Luba küsimata ei tohi laborist väljuda.
 - c. Vedelikk ei tohi suuga pipetti imeda.
 - d. Lisamaterjale kasutada ei tohi.
 - e. Naabriga juttu rääkida ei tohi.
 - f. Jääkide valamusse kallamine.
 - g. Tulemuse esitamine ilma ühikuteta või vale tüvenumbrite arvuga.
4. Juhendaja käest võib kõike küsida, aga juhendaja ei pruugi vastata.

Praktilise voo vastuste leht. 9. klass

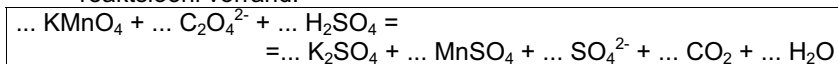
Kood:

1. Proovi tiitrimiseks kulunud KMnO_4 lahuse keskmine ruumala (ml).
(Siin tooge ära ainult büretist lastud milliliitrite arv, pipetiga lisatud 25 ml ärge siinkohal ära näidake.)

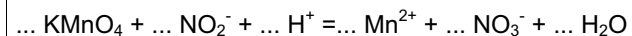
2. KMnO_4 kontsentratsiooni määramisel kulunud KMnO_4 keskmine ruumala (ml).

3. Arvutatud KMnO_4 kontsentratsioon (mol/l).

4. Tasakaalustage KMnO_4 kontsentratsiooni määramisel kulgenud reaktsiooni võrrand.



5. Tasakaalustage KMnO_4 ja NO_2^- -ioonide vahelise reaktsiooni võrrand.



6. Nitritioonide sisaldus proovis (mol/l).

7. Miks on NO_2^- -ioonide otsene tiitrimine KMnO_4 -ga ebatäpne? Kirjutage segava reaktsiooni võrrand ja vajadusel selgitage.

Praktilise voo vastuste leht. 10. klass

Kood:

1. Proovi tiitrimiseks kulunud KMnO_4 lahuse keskmine ruumala (ml).
(Siin tooge ära ainult büretist lastud milliliitrite arv, pipetiga lisatud 25 ml ärge siinkohal ära näidake.)

2. KMnO_4 kontsentratsiooni määramisel kulunud KMnO_4 keskmine ruumala (ml).

3. Arvutatud KMnO_4 kontsentratsioon (mol/l).

4. Kirjutage välja KMnO_4 kontsentratsiooni määramisel kulgenud reaktsiooni võrrand. Tasakaalustage.

5. Kirjutage välja KMnO_4 ja NO_2^- -ioonide vahelise reaktsiooni võrrand. Tasakaalustage.

6. Nitritioonide sisaldus proovis (mol/l).

7. Miks on NO_2^- -ioonide otsene tiitrimine KMnO_4 -ga ebatäpne?
Kirjutage segava reaktsiooni võrrand ja vajadusel selgitage.

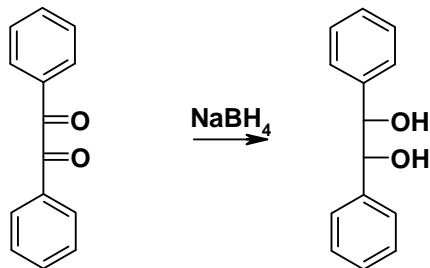
2007/2008 õa keemiaolümpiaadi
LÖPPVOORU PRAKTILINE TÖÖ

11. ja 12. klass

Hüdrobensoiini süntees

Natriumborohüdriid võeti kasutusele H. I. Schlesingeri ja H. C. Browni poolt 1943. aastal. Praegu on see üks enamkasutatavaid ja odavamaid redutseerivaid reagente orgaanilises sünteesis.

Käesolevas töös tutvute te mugava ja lihtsa karbonüülrühma redutseerimise meetodiga natriumborohüdriidi abil.



Bensiil

Hüdrobensoiin

Sünteesi eeskiri

Lahustage 50 ml Erlenmeyeri kolvis **0,5 g** bensiili **5 cm³** 95% etanoolis. Lisage seejärel segamisel **0,2 g** naatriumborohüdriidi (liias).

Segu soojeneb mõõdukalt ja kollane värvus kaob 2-3 minuti jooksul. Segage reaktsioonisegu magnetsegajal jahuti all 10 minutit, lisage seejärel **5 cm³** destilleeritud vett ja kuumutage segu keemiseni. Lisage reaktsioonisegule veel destilleeritud vett (ca 10 cm³) küllastuspunkti (hägu tekkeni) ja jätke saadud lahus jäävanni seisma.

Hüdrobensoiin eraldub läikivate õhukeste plaadikestena. Filtrige saadud produkt klaasfiltril veejoapumba abil, peske sadet mõne milliliitri külma veega ja kuivatage õhu käes. Kui tahke NaCl lisamisel filtraadile (kuni küllastumiseni) sadeneb veel hüdrobensoiini, eraldage ka see filtrimisega ja kaaluge eraldi.

Planaarkromatograafia

Saadud aine puhtust kontrollige planaarkromatograafiaga silikageelplaadil, kasutades **eluendina heksaani ja etüülatsetaadi segu (3:1)** ja kandes TLC-plaadile eraldi laikudena produkti ja lähteaine lahused. Määrake produkti, lähteaine ja mistahes lisandi (kui neid TLC-plaadil näha on) R_f väärtused.

Kuivanud saadus kaaluge ja arvutage produkti saagis.

Täitke vastustelehed ja vastake teoreetilistele küsimustele.

Reagensid ja vahendid

0,5 g bensii	(plastikvannikeses)
5 cm ³ 95% etanooli	(korgiga mõõtudega katseklaasis)
0,2 g naatriumborohüdriidi	(korgiga plastiktopsis)
NaCl	(purgis kõikide võistlejate jaoks)
jää	(vannis kõikide võistlejate jaoks)
destilleeritud vesi	(3 pesupudelit kõikide võistlejate jaoks)
heksaan	(TLC eluendi komponent, 2 kolbi kõikide võistlejate jaoks)
etüülatsetaat	(TLC eluendi komponent, 2 kolbi kõikide võistlejate jaoks)

50 cm ³ kolb	vaakumfiltrimiseseade	pintsetid
jahuti	spaatel	pliaats
kuumutusplaadiga magnetsegaja	Pasteuri plastikpipett	joonlaud
segajapul	kaanega voolutusnõu	
jäävann	silikageeliplaat	
klaasfilter	kapillaarid	
plastikvannike produkti jaoks		
plastiktopsid (2 tk TLC analüüsiks proovilahuste valmistamiseks)		

Pasteuri pipetiga varustatud mõõtudega katseklaasid (TLC eluendi valmistamiseks, 4 katseklaasi kõikide võistlejate jaoks)

UV-lamp (ühine kõikide võistlejate jaoks)

Ohutustehnika

Etanool

R11 väga tuleohtlik
S7 hoida tihedalt suletud nõus
S16 hoida eemal lahtisest tulest ja sädemetest

Heksaan

R11 väga tuleohtlik
R38 ärritab nahka
R65 kahjulik allaneelamisel
S16 hoida eemal lahtisest tulest ja sädemetest

S29 mitte valada kanalisatsiooni

Etüülatsetaat

R11 väga tuleohtlik
R36 ärritab silmi
S16 hoida eemal lahtisest tulest ja sädemetest
S26 silma sattumisel loputada kohe rohke veega

Bensiil

R36/37/38 ärritab silmi, hingamis-
elundeid ja nahka
S26-36 silma või nahale sattumisel
loputada kohe rohke veega
kanda kaitsekindaid, -riietust ja
-prille

Hüdrobensoiin

S24 vältida kokkupuudet nahaga
S25 vältida silma sattumist

Natriumborohüdriid

R15 kokkupuutel veega eraldub
tuleohtlik gaas
R25 mürgine allaneelamisel
R34 põhjustab söövitust
S26 silma sattumisel loputada kohe
rohke veega
S36 kanda kaitseriietust
S37 kanda kaitsekindaid
S39 kanda kaitseprille

**Экспериментальная работа заключительного тура олимпиады
по химии 2007/2008 уч. г.
9 и 10 классы**

Перманганатометрическое определение содержания нитрита

Введение

Перманганат калия (KMnO_4) в кислой среде является сильным окислителем, который применяют во многих окислительно-восстановительных титрованиях. Преимуществом KMnO_4 как титранта является его интенсивная окраска, из-за чего не нужно применять индикатор. KMnO_4 не обладает свойствами основного вещества, поэтому его точную концентрацию нужно определять титрованием с помощью основного вещества (например щавелевой кислоты – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Определение нитрит-иона методом перманганатометрического обратного титрования

Описание метода

Нитрит-ионы (NO_2^-) окисляются под действием KMnO_4 до нитрат-ионов (NO_3^-). Прямое определение NO_2^- титрованием с помощью KMnO_4 является неточным. Поэтому анализ проводят следующим образом. Сначала содержащиеся в растворе ионы NO_2^- окисляют избытком KMnO_4 . Затем прибавляют раствор щавелевой кислоты в избытке. Избыток щавелевой кислоты определяют титрованием раствором KMnO_4 .

Ход работы

Для анализа пробы отпипетируйте в 300 см³ колбу Эрленмайера 25,00 см³ раствора перманганата калия и прибавьте примерно 15 см³ разбавленной (1:4) серной кислоты (для этого используйте центрифугальную пробирку, которой отмерьте 10 + 5 см³ раствора). В полученный раствор отпипетируйте 10,00 см³ анализируемого раствора. Колбу закройте пробкой и дайте постоять 10-15 минут до полного окисления нитрит-ионов.

Прибавьте в колбу 25,00 см³ 0,02500 М раствора щавелевой кислоты. Тщательно перемешайте, осторожно взбалтывая (избегайте расплескивания раствора из колбы) и оттитруйте избыток щавелевой кислоты раствором перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски. Данная реакция протекает довольно медленно и в конечной точке титрования светло-розовая окраска раствора должна сохраняться в течение нескольких минут.

Титрование повторяют до получения трех совпадающих результатов.

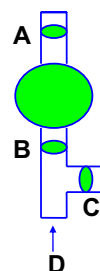
Для определения точной концентрации раствора KMnO_4 отпипетируйте 10,00 см³ раствора щавелевой кислоты (точная концентрация указана на посуде) в 100 см³ химический стакан, прибавьте 7-10 см³ разбавленной 1:4 серной кислоты и нагрейте. Избегайте закипания раствора, что может привести к частичному разложению щавелевой кислоты. Горячий раствор оттитруйте раствором перманганата до появления устойчивой бледно-розовой окраски. Раствор титруют обязательно горячим, т.к. это способствует образованию катализатора (MnSO_4). Несмотря на нагревание, сначала реакция может проходить медленно, но ускоряется после того, как часть щавелевой кислоты прореагирует. Титрование повторяют до получения трех совпадающих результатов.

Заполните лист для ответов.

Внимание:

1. Из-за интенсивной окраски раствора KMnO_4 затруднительно считывать уровень раствора по нижнему уровню мениска бюретки. Считывайте уровень раствора по верхнему уровню мениска!
2. Для того чтобы не перепутать, маркером пометьте всю свою посуду (особенно 100 см³ химический стакан, который нагреваете на электроплитке).
3. После заполнения бюретки снимите с нее воронку!
4. Продумайте внимательно, какую стеклянную посуду в ходе работы надо ополаскивать дистиллированной водой, и какую - следующим раствором.
5. Халат и защитные очки нужно носить все время, в течение которого вы находитесь в лаборатории!
6. Ответ нужно дать с точностью до четырех значащих цифр.

Использование насоса для пипетки



1. Откроем зажим **A** и выдавим воздух из насоса. При закрытии зажима **A** в насосе остается вакуум.
2. Поместите пипетку в отверстие **D**.
3. Поместите пипетку в раствор, находящийся в мерной колбе, откройте зажим **B** и заполним пипетку раствором с помощью вакуума. Когда уровень жидкости будет на пару сантиметров выше уровня метки, закроем зажим **B**. Только после этого вынем пипетку из колбы.
4. Осторожно открывая и закрывая зажим **C** доведем мениск уровня раствора до метки (вытекающему раствору дайте стечь в отдельную посуду для отходов)
5. Поместите пипетку в коническую колбу таким образом, чтобы пипетка касалась стенки колбы. Откроем зажим **C** и дадим жидкости вытечь из пипетки.

Внимание! Насос держать таким образом, чтобы жидкость в него не втекала.

**Экспериментальная работа заключительного тура олимпиады
по химии 2007/2008 уч. г.
9 класс**

Информация участникам

1. На выполнение работы и проведение расчетов отводится **3 часа**.
2. Так как работа достаточно длинная, то может случиться, что не успеете сделать требуемое число повторных опытов. Для получения данных, из которых затем рассчитываются результаты, необходимо провести **оба титрования, по крайней мере, один раз**.
3. Требования, за невыполнение которых участники штрафуются **минус баллами**:
 - a. Халат и защитные очки нужно носить все время, в течение которого вы находитесь в лаборатории.
 - b. Нельзя выходить из лаборатории без разрешения.
 - c. Нельзя всасывать раствор в пипетку ртом.
 - d. Не разрешается использование дополнительных материалов.
 - e. Не разрешается разговаривать с соседом.
 - f. Нельзя сливать остатки растворов в канализацию.
 - g. Оформление результатов без указания единиц или с неправильным числом значащих цифр.
4. Руководителю можно задавать любые вопросы, однако, не на все вопросы руководитель ответит.

Лист для ответов

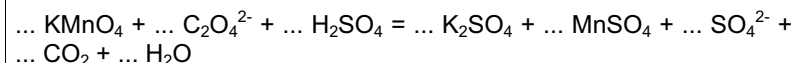
Код:

1. Средний объем раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование анализируемого раствора (мл). (Здесь приведите только число миллилитров, израсходованное из бюретки; прибавленные пипеткой 25 мл здесь не записывайте.):

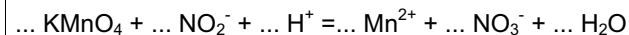
2. Средний объем раствора KMnO_4 , израсходованного при определении концентрации KMnO_4 (мл):

3. Рассчитанная концентрация KMnO_4 (моль /л):

4. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, проходившей при определении концентрации KMnO_4 :



5. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции взаимодействия KMnO_4 и ионов NO_2^- :



6. Содержание нитрит-ионов в анализируемой пробе (моль/л):

7. Почему прямое титрование ионов NO_2^- перманганатом калия является неточным? Напишите уравнение реакции, мешающее титрованию, и при необходимости поясните:

Экспериментальная работа заключительного тура олимпиады
по химии 2007/2008 уч. г.
10 класс

Лист для ответов

Код:

1. Средний объем раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование анализируемого раствора (мл). (Здесь приведите только число миллилитров, израсходованное из бюретки; прибавленные пипеткой 25 мл здесь не записывайте.) :

2. Средний объем раствора KMnO_4 , израсходованного при определении концентрации KMnO_4 (мл) :

3. Рассчитанная концентрация KMnO_4 (моль /л):

4. Напишите уравнение реакции, проходившей при определении концентрации KMnO_4 . Расставьте коэффициенты:

5. Напишите уравнение реакции взаимодействия KMnO_4 и ионов NO_2^- . Расставьте коэффициенты:

6. Содержание нитрит-ионов в анализируемой пробе (моль/л):

7. Почему прямое титрование ионов NO_2^- перманганатом калия является неточным? Напишите уравнение реакции, мешающее титрованию, и при необходимости поясните:

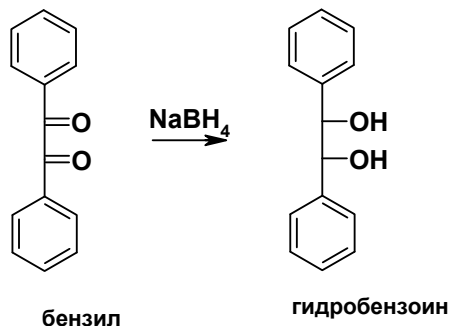
Экспериментальная работа заключительного тура олимпиады
по химии 2007/2008 уч. г.

11 и 12 классы

Синтез гидробензоина

Боргидрид натрия стали использовать впервые Х. И. Шлезингер и Н. С. Броуни в 1943 году. Сейчас он является одним из наиболее распространенных и дешевых восстанавливающих реагентов в органическом синтезе.

В данной работе вы познакомитесь с удобным и простым методом восстановления карбонильной группы с помощью боргидрида натрия.



Ход работы

Смешайте в 50 мл колбе Эрленмайера 0,5 г бензила с 5 мл 95% этанола. Затем прибавьте при помешивании 0,1 г боргидрида натрия (в избытке).

Смесь умеренно разогревается, и желтая окраска исчезает в течение 2-3 минут. Перемешивайте реакционную смесь с помощью магнитной мешалки под холодильником 10 минут, прибавьте затем 5 мл дистиллированной воды и нагрейте смесь до кипения. Прибавьте к реакционной смеси еще дистиллированной воды (~10 мл). Полученный раствор оставьте остывать до комнатной температуры (на ~ 15 мин) и затем поставьте на 5 мин на ледяную ванну.

Гидробензоин выделяется в виде блестящих тонких пластинок. Отфильтруйте полученный продукт на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса, промойте осадок несколькими миллилитрами холодной воды и оставьте сушиться на воздухе в пластиковой ванночке.

Планарная хроматография

Чистоту полученного вещества проверьте с помощью планарной хроматографии на силикагельной пластинке (TLC-пластинка), используя в качестве элюента смесь гексана и этилацетата (3:1) и нанося на TLC-пластинку отдельными пятнами растворы продукта и исходного вещества. Рассчитайте значения факторов R_f продукта, исходного вещества и возможных примесей (если их можно определить визуально на TLC-пластинке).

Взвесьте высушенный продукт и рассчитайте выход продукта.

Заполните лист для ответов и ответьте на теоретические вопросы.

Реагенты и приспособления

0,5 г бензила	(в пластиковой ванночке)
5 мл 95% этанола	(в градуированной пробирке с пробкой)
0,1 г боргидрида натрия	(в пластиковой посуде с пробкой)
лед	(в общей на группу ванне)
дистиллированная вода	(3 промывалки на всю группу)
гексан	(компонент TLC элюента, 2 колбы на всю группу)
этилацетат	(компонент TLC элюента, 2 колбы на всю группу)

50 мл колба;	ванна для льда;	пинцет;
холодильник;	шпатель;	карандаш;
пластмассовая пипетка Пастера	капилляры;	линейка;
палочка для магнитной мешалки;	силикагельная пластинка;	
стеклянный фильтр;	сосуд для элюирования с крышкой;	
пластиковая ванночка для продукта;		
устройство для вакуумного фильтрования;		
магнитная мешалка с нагревательной пластиной;		
пластиковые стаканчики (2 шт, для приготовления растворов для TLC анализа);		

градуированные пробирки с пипеткой Пастера (для приготовления TLC элюента, 4 пробирки на всю группу);
UV-лампа (общая на группу);
весы (общие на группу).

Техника безопасности

Этанол

R11 очень огнеопасный
S7 хранить в плотно закрытой посуде
S16 хранить вдалеке от открытого огня и искр

Гексан

R11 очень огнеопасный
R38 раздражает кожу
R65 вреден при попадании внутрь
S16 хранить вдалеке от открытого огня и искр
S29 не сливать в канализацию

Этилацетат

R11 очень огнеопасный
R36 раздражает глаза
S16 хранить вдалеке от открытого огня и искр
S26 при попадании в глаза промыть обильно водой

Бензил

R36/37/38 раздражает глаза, дыхательные пути и кожу
S26-36 при попадании в глаза или на кожу промыть обильно водой; носить защитные перчатки, одежду и очки

Гидробензоин

S24 избегать попадания на кожу
S25 избегать попадания в глаза

Боргидрид натрия

R15 при соприкосновении с водой выделяется огнеопасный газ
R25 ядовит при попадании внутрь
R34 обладает разъедающим действием
S26 при попадании в глаза промыть обильно водой
S36 носить защитную одежду
S37 носить защитные перчатки
S39 носить защитные очки