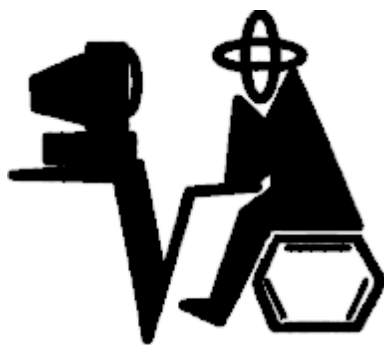


50-я МЕЖДУНАРОДНАЯ МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ОЛИМПИАДА

2-8 мая 2016 года



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР**

**Москва 2016**

## Общие замечания

1. Перед началом работы Вам будет предоставлено 15 минут для того, чтобы прочитать задание и спланировать работу. В течение этого времени Вам запрещено делать записи и/или начинать работу.
2. В течение всего практического тура Вы должны носить лабораторный халат и защитные (или свои корректирующие) очки.
3. Осторожно обращайтесь с растворами кислот и аммиака!
4. Набирайте растворы в пипетки только с помощью пипетатора. Запрещается набирать жидкость в пипетки ртом.
5. Имейте в виду, что выданное Вам количество растворов ограничено. Пролитый или полностью израсходованный раствор будет заменен с наложением штрафа.
6. Вам выданы чистые и сухие бюретки и пипетки. Не тратьте растворы на их ополаскивание.
7. Отработанные растворы сливайте в раковины (большие или малые).
8. Выполняя задачу, не создавайте помех другим участникам Олимпиады. Содержите свое рабочее место в порядке.
9. Если вы что-то разбили, обратитесь к преподавателям, которые помогут вам убрать все осколки и выдадут замену.
10. Вы можете использовать обратную сторону листов задания в качестве черновика.
11. Для рационального использования песчаных бань участники с четными номерами начинают работу с синтеза (часть I), а с нечетными – с анализа (часть II). В любом случае, во время фильтрований, которые присутствуют как в синтетической, так и в аналитической частях, Вам параллельно следует начинать выполнение второй части работы.
12. Общая продолжительность экспериментального тура составляет 5 ч (включая время, отведенное на чтение). После того, как прозвучит команда СТОП, Вы должны немедленно прекратить работу и сдать Листы ответов и продукт синтеза Вашему преподавателю.

## Оборудование и посуда

### *На каждого участника:*

Штатив с лапкой для бюретки и кольцом	1
Пипетка на 10 мл с делениями	1
Пипетка на 1 мл	1
Колба плоскодонная для титрования	2
Колба мерная на 50 мл с пробкой	1
Стаканы стеклянные на 50 мл (один, с номером, – с навеской комплекса)	3
Стакан стеклянный на 150 мл	1
Стакан стеклянный на 250 мл	1
Мерные цилиндры на 10 мл	2
Воронка (3-4 см) для наливания растворов в мерный цилиндр	1
Воронка (6-7 см)	1
Воронка (10 см)	1
Бумажные фильтры «синяя лента» (18 см)	1
Бумажные фильтры «белая лента» (9 см)	3
Навеска KI (3.32 г, в малом пакете)	1
Навеска KI (24 г, в большом пакете)	1
Навеска $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.95 г, в малом пакете) для синтеза	1
Раствор этилендиамина (1.5 г в пересчете на чистый), пластиковая пробирка типа «Эппендорф»	1
Шпатель	1
Стеклянная палочка	1
Напалечники (брать горячий стакан)	1
Промывалка с дист. водой	1
Бюретка	1
Пипетатор	1
Перчатки (на центральном столе, выбрать себе размер: S, M, L)	пара
Маркер для подписывания стаканов	1

### *Растворы, реактивы и оборудование на двоих участников*

#### *(на столе между рабочими местами участников):*

Индикаторная бумага	4
Ацетон, в склянке	45 мл
Цилиндр на 25 мл (под ацетон)	
Раствор иодида бария (0.01 моль), в склянке темного стекла на 30 мл	22 мл
Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 М, в склянке темного стекла на 30 мл	10 мл
Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5 М, в капельнице темного стекла	25 мл
Раствор крахмала 0.5 %, в капельнице темного стекла	5 мл
Раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.25 г + 1 мл воды), в склянке	65 мл
Раствор HCl 0.2 М, в склянке	45 мл
Раствор KI 5 %, в склянке (для аналитической части)	95 мл

Фамилия \_\_\_\_\_

Номер места \_\_\_\_\_

***Общие растворы и оборудование:***

Раствор тиосульфата 0.025 М для титрования (в бутылках с сифоном, стоят наверху, 1 на 8 участников)

Раствор аммиака 1.8 М (под тягой)

Раствор на долив капельниц с 5 М серной кислотой (под тягой)

Песчаная баня (под тягой)

Контейнер со льдом + стакан на 400 мл с холодной дистиллированной водой (под тягой)

Бумажное полотенце (рулон, на столе)

## Получение и анализ комплекса меди

Вы должны будете синтезировать комплексное соединение меди, определить в нем содержание меди титриметрически и на основании совокупности данных предположить состав и строение комплекса.

Для анализа вам выдана готовая навеска комплекса, который вы синтезируете.

### Часть I. Синтез

**Стадия 1.** Цилиндром на 10 мл отмерьте 10 мл раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.25 г в 1 мл воды, на двоих в склянке из светлого стекла) и поместить в стакан на 50 мл. Добавьте туда при перемешивании 1.5 г 1,2-этилендиамина (всё количество из пробирки типа «Эппендорф»). В **другой** стакан на 50 мл поместите 10 мл раствора  $\text{BaI}_2$  (на двоих в темной склянке, отмерять цилиндром на 10 мл). Раствор комплекса меди с этилендиамином порциями при перемешивании прилейте к раствору иодида бария. Выпавший осадок отделите фильтрованием (воронка среднего размера, фильтр диаметром 9 см) и 2 раза промойте водой порциями примерно по 5 мл, используя воду из промывалки (фильтрат можно собирать в стакан или коническую колбу). Промывные воды соедините с фильтратом (раствор 1). Сохраните раствор 1 для стадии 3. Вымойте стаканы на 50 мл.

### Ответьте на вопросы (часть А). Вы можете отвечать на вопросы позже, в свободное время

A1. Напишите уравнение реакции протекающей в водном растворе между ионами меди(II) и 1,2-этилендиамином:

A2. Какая реакция среды водного раствора 1,2-этилендиамина? Отметьте галочкой правильный ответ:

- кислая                       близкая к нейтральной                       щелочная

A3. Какая реакция среды водного раствора сульфата меди? Отметьте галочкой правильный ответ:

- кислая                       близкая к нейтральной                       щелочная

A4. Напишите уравнения конкурирующих реакций, протекающих при взаимодействии меди(II) и 1,2-этилендиамина. Подчеркните преобладающий процесс:

A5. Почему изменилась окраска раствора сульфата меди при добавлении к нему раствора этилендиамина? Отметьте галочкой правильный ответ:

- изменился pH  
 выпал осадок  
 изменилось координационное окружение меди  
 изменилась концентрация катионов меди  
 прошла редокс-реакция.

A6. Каково координационное окружение меди в исходном и конечном растворах? Отметьте галочкой правильный ответ:

- октаэдр                       квадрат                       тетраэдр                       куб.

Фамилия \_\_\_\_\_

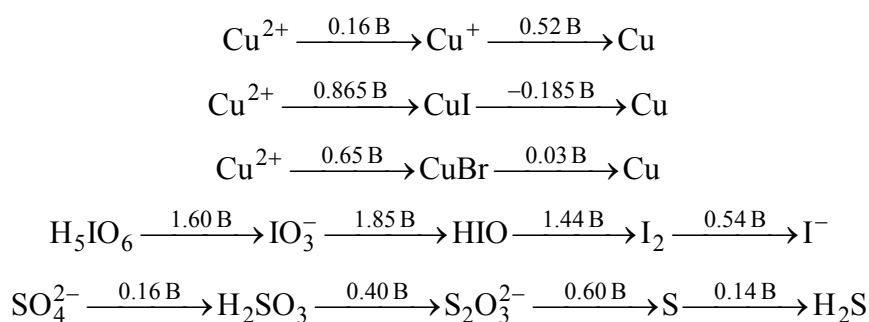
Номер места \_\_\_\_\_

**Стадия 2.** Растворите выданные вам навески 3.32 г KI и 4.95 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (в пакетиках) в 12 мл воды (удобнее в стакане на 250 мл). При интенсивном перемешивании добавьте полученный раствор к 20 мл раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (как в п.1) в стакане на 50 мл. Образовавшемуся осадку дайте отстояться около 15 мин, затем отфильтруйте, отбрасывая фильтрат (большая воронка, фильтр диаметром 9 см). Фильтрат можно собирать в стакан на 50 мл или коническую колбу.

**Ответьте на вопросы (часть В)**

В1. Напишите уравнение реакции, протекающей на стадии 2.

В2. Возможно ли образование данного плохо растворимого соединения в этой системе без добавления тиосульфата натрия? Для ответа на вопрос используйте приведенную ниже диаграмму Латимера (рН = 0).



Выберите ответ:       возможно                       невозможно

В3. Чем является тиосульфат натрия при проведении этого процесса? Выделите правильный ответ: а) окислителем, б) восстановителем, в) лигандом, г) тиосульфат отвечает за постоянство рН.

**Стадия 3.** Подпишите маркером стакан на 250 мл. Приготовьте в этом стакане раствор 24 г KI (пакет на застежке) в 30 мл воды и перенесите в него (по возможности полностью) осадок, полученный в п.2. Нагрейте эту суспензию почти до кипения на песчаной бане или электроплитке. Осадок должен полностью раствориться (раствор 3).

Параллельно следует нагреть до кипения промывные воды, полученные в п.1 (раствор 1). Этот горячий раствор необходимо добавить при интенсивном перемешивании в кипящий раствор 3. При этом сразу должно начаться образование осадка. Полученную смесь охладите до комнатной температуры (можно охлаждать стакан водопроводной водой). Выделившийся осадок отфильтруйте (большая воронка, фильтр диаметром 18 см), 2 раза промойте охлажденной водой (вода находится в стакане, стоящем во льду, под тягой) порциями не более 20 мл и в конце промойте 20-ю миллилитрами ацетона (светлая склянка на 60 мл на двоих). Положите осадок с еще влажным фильтром в стакан на 150 или 250 мл. Подпишите маркером свой номер участника на стакане и по окончании эксперимента сдайте преподавателю вместе с листами работы.

## Часть II. Анализ (раздельное определение меди(I) и меди(II) в комплексном соединении)

Участники анализируют сухой, заранее полученный организаторами комплекс (каждый участник имеет индивидуальную навеску).

**1.** Навеску комплексного соединения, находящуюся в стакане на 50 мл с номером вашего места, разомните стеклянной палочкой, добавьте цилиндром 10 мл 0.2 М раствора HCl и перемешивайте вручную в течение примерно 5 мин. Наблюдайте изменение цвета твердой фазы.

**2.** Суспензию профильтруйте через бумажный фильтр (диаметр 9 см), собирая фильтрат в мерную колбу на 50 мл. Перенесите весь осадок на фильтр с помощью ~5 мл 0.2 М HCl. Осадок на фильтре, состоящий из CuI и темных примесей, промойте порциями воды по 1,5–2 мл, промывные воды также соберите в мерную колбу. Если раствор, проходящий через фильтр, станет мутным, прекратите промывание. Общий объем фильтрата не должен превышать объем мерной колбы. Осадок на фильтре вы будете в дальнейшем использовать для определения меди(I).

**3. Определение меди(II).** Фильтрат в мерной колбе доведите до метки водой и перемешайте. Отберите пипеткой аликвоту 10.0 мл, добавьте цилиндром 5 мл 5%-го раствора KI, примерно 1 мл 1 М серной кислоты (пипеткой на 1 мл), дождитесь выпадения осадка CuI в течение 3–5 мин и титруйте стандартным раствором тиосульфата (0.025 М) до слабого соломенно-желтого цвета суспензии, после чего добавьте несколько капель 0.5%-го раствора крахмала до синего окрашивания и продолжайте титрование до первого обесцвечивания суспензии.

Повторяйте титрование по необходимости. Результаты запишите в таблицу:

Показания бюретки, мл		Объем, затраченный на титрование меди(II), мл
V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	

Принятый вами объем (титрование меди(II)): \_\_\_\_\_ мл

### Ответьте на вопросы (часть С)

С-1. Запишите уравнение реакции окисления иодида медью(II):

С-2. Запишите уравнение реакции титрования иода тиосульфатом:

С-3. Рассчитайте количество меди(II) в образце:

$n(\text{Cu}^{2+})$ , моль =

**4. Определение меди(I).** Осадок на фильтре промойте 1.8М раствором аммиака (порции по 1.5–2 мл), собирая фильтрат в мерную колбу на 50 мл. Общий объем промывочного раствора аммиака должен быть около 30 мл. На фильтре должно остаться лишь небольшое количество нерастворимого в аммиаке черного осадка (примесь). Полученный раствор в колбе доведите до метки водой.

Фамилия \_\_\_\_\_

Номер места \_\_\_\_\_

5. Аликвоту фильтрата объемом 10.0 мл перенесите в колбу для титрования и нейтрализуйте 5М серной кислотой из капельницы, при этом синий раствор должен превратиться в бесцветную или желтоватую суспензию. (Запас 5М серной кислоты на долив капельниц находится в банке под тягой.) Добавьте 10 мл воды, затем прибавьте 5 мл 5%-го раствора KI. Титруйте раствором тиосульфата, как описано выше.

Запишите результаты титрования:

Показания бюретки, мл		Объем, затраченный на титрование меди(I), мл
$V_1$	$V_2$	

Принятый вами объем (титрование меди(I)): \_\_\_\_\_ мл

### Ответьте на вопросы (часть D)

D-1. Запишите уравнение реакции растворения иодида меди(I) в аммиаке:

D-2. Запишите уравнения реакций с участием меди в колбе для титрования при определении меди(I):

1)  
2)

D-3. Рассчитайте количество меди(I) в образце (моль):

$n(\text{Cu}^+)$ , моль =

D-4. Рассчитайте мольное соотношение меди(I) и (II) в исходном комплексном соединении:

$n(\text{Cu}^+) : n(\text{Cu}^{2+}) =$

D-5. Предложите одно из возможных уравнений растворения комплексного соединения в разбавленной соляной кислоте. Учтите возможность образования протонированных комплексов меди с этилендиамином:

D-6. Напишите уравнения реакций взаимодействия полученного соединения с:

а) подкисленным раствором перманганата калия:

в) раствором сульфида натрия:

По окончании работы сдайте листы 4–8 и продукт Вашему преподавателю.