

51-я МЕЖДУНАРОДНАЯ МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ОЛИМПИАДА

24-29 апреля 2017 года

Астана



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

Астана 2017

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 щелочей!
4. Набирайте растворы в пипетки только с помощью груши или пипетатора. Запрещается набирать жидкость в пипетки ртом.
5. 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 оборотную сторону листов задания в качестве черновика.
11. 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.

Реактивы и оборудование

Название	Количество	Этикетка
На каждого участника		
Раствор KI, 120 г/л	22 мл	KI 12% (m/v)
Соляная кислота, 1М	20 мл	HCl 1M
Этанол 96%	40 мл	C₂H₅OH
Фталевый ангидрид, ТВ.	0.625 г	Phthalic anhydride
Фталазол (лекарственная форма) в стакане на 50 мл	навеска	–
Натрия гидрокарбонат, твердый, навеска (2 г)	4 шт	NaHCO₃
Стакан на 100 мл (под ТСХ)	1 шт	TLC camera
Часовое стекло пластиковое	2 шт	
Мерная колба 25 мл с пробкой	1	
Коническая колба для титрования 150 мл, с навеской сульфатаиозола 1.25 г	1 шт	
Стакан на 250 мл с раствором тиосульфата	50 мл	Na₂S₂O₃ 0.1000 M
Коническая колба на 250 мл (для сбора фильтрата)	1 шт	For filtrate
Флакон для растворения продукта (для ТСХ)	1 шт	
Цилиндр мерный на 10 мл	1 шт	
Пипетка на 10 мл с делениями	1 шт	
Пипетка на 5 мл с делениями	1 шт	
Пипетка на 1 мл с делениями	1 шт	
Бюретка	1 шт	
Воронка для фильтрования	1 шт	
Воронка малая (в бюретку)	1 шт	
Стеклянная палочка	1 шт	
Промывалка с дистиллированной водой	1 шт	
Пластинка для ТСХ с УФ-индикатором	1 шт	
Капилляр для нанесения на ТСХ	1 шт	
Фильтр бумажный	1 шт	
Пипетатор или груша	1 шт	
Штатив с лапкой для бюретки и с кольцом	1 шт	
Карандаш	1 шт	
Нитяные перчатки (снимать стаканы с электроплитки)	1 пара	
Резиновая пробка	1 шт.	
На двоих участников		
Электроплитка	1 шт	
Уксусная кислота, 1:1 об.	22 мл	CH₃COOH 1:1 (v:v)
Серная кислота, 1:1 об.	12 мл	H₂SO₄ 1:1 (v:v)
Калий бромид, 10 г/л	100 мл	KBr 10 g/L
Нитрит натрия, примерно 0.02М	155 мл	NaNO₂
Индикатор тропеолин 00, 0.1% (в капельнице)	20 мл	Tropeolin
Крахмал, 1% раствор (в капельнице)	20 мл	Starch
Линейка	1 шт	

На общем столе (на 10-12 чел)		
Тиосульфат натрия, 0.1000М	400 мл	Na₂S₂O₃ 0.1000 М
Элюент для ТСХ	1 шт	Eluent
Цилиндр мерный на 10 мл (для элюента)	1 шт	
Пинцет	1 шт	
Маркер	1 шт	
Бумажные полотенца	1 рулон	
Перчатки латексные разных размеров (самим подобрать до работы)	М, S, L	
УФ-лампа	1 шт	
Общее оборудование (на лабораторию)		
Сушильный шкаф	1 шт	

Инструкция по работе с электроплитками

- **Серо-белые (Fisher):**

- плитки **с двумя рукоятками**: левой рукояткой выставить желаемую температуру поверхности

- плитки **с одной рукояткой**: нажать кнопку **Power**, затем кнопку **Heat**, затем круглой рукояткой выставить желаемую температуру поверхности.

- **Синие (ИКА)**: нажать тумблер включения (с левой стороны), **нажать** левую рукоятку, выставить ею же нужную температуру поверхности, вращая ее.

Следует подобрать температуру плитки экспериментальным путем так, чтобы раствор равномерно кипел (для кипячения этанола следует выставлять 140-150 градусов, для кипячения водного раствора 210-230 градусов; значения различаются для разных плиток и зависят от того, сколько стаканов нагревают одновременно!).

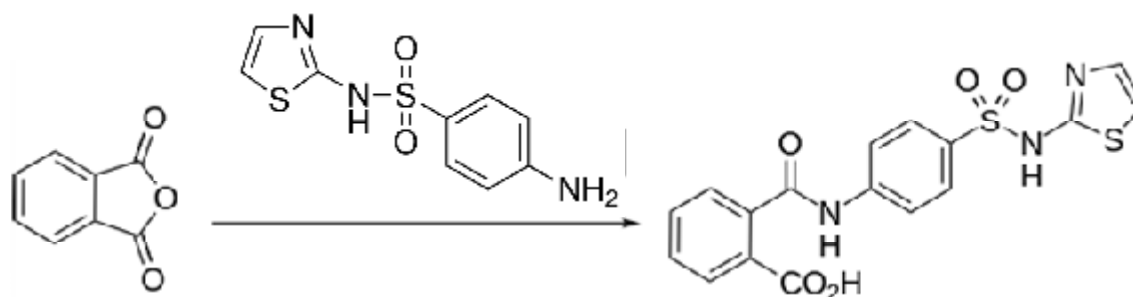
Получение и титриметрическое определение фталазола

Сульфаниламиды – производные *n*-аминобензолсульфамида (амида сульфаниловой кислоты) – употребляются в качестве антибактериальных препаратов с середины XX в. Первым препаратом этой группы (и вообще первым в мире синтетическим антибактериальным препаратом) был красный стрептоцид. Он давно вышел из употребления, но синтезировано много его производных. В частности, такие сульфаниламиды, как фталазол, сульгин, трудно всасываются, долго находятся в кишечнике в высоких концентрациях и поэтому применяются при инфекционных заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

Вам предлагается синтезировать фталазол, а также определить его количество титриметрическим методом. Потребуется также выполнить стандартизацию титранта (нитрита натрия).

Часть I. Получение и идентификация фталазола

Фталазол (фталилсульфатиазол, $C_{17}H_{13}N_3O_5S_2$, $M = 403$ г/моль) – белый или слегка желтоватый порошок, не растворимый в воде, разбавленных кислотах, эфире и хлороформе; легко растворяется в разбавленных растворах щелочей, карбонатов и гидрокарбонатов, мало растворим в этаноле и ацетоне, легко в диметилформамиде. Температура плавления $264\text{—}277^\circ$. Фталазол обычно получают, нагревая 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)тиазол (сульфатиазол, норсульфазол) с фталевым ангидридом в спирте или сплавляя эти вещества:



I.1. Синтез фталазола

К выданной вам навеске сульфатиазола (1.25 г), находящейся в конической колбе, добавляют навеску фталевого ангидрида (0.625 г) и 12 мл этанола. Смесь накрывают часовым стеклом и кипятят в течение 5 мин, избегая бурного вскипания, при этом сначала все вещества растворяются, а затем образуется осадок продукта. Колбу охлаждают под струей водопроводной воды и добавляют 12 мл дистиллированной воды. Подпишите бумажный фильтр (напишите свой код участника простым карандашом). Осадок отделяют фильтрованием через подписанный бумажный фильтр, остаток осадка из колбы переносят на фильтр несколькими порциями этанола по 3–5 мл и промывают несколькими миллилитрами этанола.

Несколько крупинок продукта отбирают для проведения тонкослойной хроматографии во флакон на 20 мл, а основную часть вместе с фильтром помещают в сушильный шкаф. В сушильном шкафу работает вентилятор, поэтому во избежание распыления продукта фильтр следует сложить. Для сушки продукта обратитесь к преподавателю или лаборанту. Сложенный фильтр помещают в сушильный шкаф на пластиковом часовом стекле. Взвешивание продукта проводят преподаватели. Перед сдачей продукта убедитесь, что ваш фильтр подписан.

I.2. Идентификация фталазола методом тонкослойной хроматографии

Приготовьте хроматографическую камеру: на дно стакана вместимостью 100 мл цилиндром наливают 2–3 мл элюента (находится на общем столе, состав: этанол – уксусная кислота, 9:1 об.) и накройте стакан пластиковым часовым стеклом для насыщения камеры парами растворителя. Добавьте около 1 мл этанола к отобранному вами продукту во флаконе на 20 мл и перемешайте (полного растворения не происходит из-за малой растворимости продукта). На одну из линий, которая будет стартовой (отмечена карандашом), с помощью капилляра нанесите полученный раствор в количестве около 1 мкл (одно-два касания). Учтите, что избыточное количество вещества на хроматограмме приводит к размазыванию пятна. Желательно нанести два различных объема раствора на стартовую линию на расстоянии 0.5 – 0.8 см друг от друга. Пластинку высушите на воздухе и поместите в стакан с элюентом (линия старта не должна быть погружена в элюент!). Когда фронт элюента достигнет второй линии (линии фронта), извлеките пластинку из стакана (используйте пинцет, на общем столе) и дайте растворителю улетучиться. На незанятом краю пластинки карандашом напишите свой код участника и определите положение пятна под УФ-лампой. (Для этого обратитесь к дежурному по помещению.) Пятно сразу же обведите карандашом и измерьте расстояние от линии старта до центра пятна. Запишите результат и рассчитайте R_f :

Расстояние от линии старта до центра пятна l , см	
$R_f = l / L$, где L – длина пробега фронта элюента	

Сдайте пластинку вместе с работой, убедившись, что на ней стоит ваш код участника.

Часть II. Титриметрическое определение фталазола методом диазотирования

Определение фталазола основано на его гидролизе до сульфатаиозола и количественном диазотировании последнего. Предварительно требуется стандартизовать титрант (нитрит натрия).

II.1. Стандартизация раствора нитрита натрия

Наливают в бюретку стандартный 0.1000 М раствор тиосульфата натрия (индивидуальная порция раствора находится в стакане вместимостью 250 мл; кроме того, имеется банка на общем столе). В коническую колбу емкостью 125 мл вводят 2 г гидрокарбоната натрия (готовые навески находятся в пластиковых контейнерах вместимостью 4 мл) и цилиндром - 5 мл раствора иодида калия (120 г/л). Затем приливают пипеткой 10.0 мл стандартизуемого раствора нитрита натрия (примерно 0.02 М) и хорошо перемешивают содержимое колбы. Когда большая часть гидрокарбоната натрия оседет на дно, приливают пипеткой 1.6 мл уксусной кислоты (1:1) *без взбалтывания*, чтобы кислота распределилась по всему раствору, и *неплотно закрывают колбу пробкой*. Когда выделение газа практически прекратится, осторожно вращают колбу, перемешивая ее содержимое. После того, как гидрокарбонат натрия снова оседет на дне колбы, приливают пипеткой 1.2 мл раствора серной кислоты (1:1) и *неплотно закрывают колбу пробкой*. После почти полного прекращения выделения углекислого газа (до 3–4 мин) осторожно вращают колбу, перемешивая раствор. Затем обмывают пробку над колбой и стенки колбы 25 мл дистиллированной воды и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора, после чего добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски.

Экспериментальный тур

Фамилия Имя

№ места

Результаты титрования заносят в таблицу:

Номер титрования	Начальное показание бюретки, мл	Конечное показание бюретки, мл	Израсходованный объем, мл

Принятый вами объем тиосульфата натрия: _____ мл

Вопросы-1 (можно заполнить позже)

1-1. Запишите в ионном виде уравнения реакций, происходящих при добавлении иодида калия к нитриту натрия и при титровании тиосульфатом натрия:

1-2. Зачем вводят гидрокарбонат натрия и уксусную кислоту перед титрованием? Запишите уравнение побочной реакции, которая в отсутствие гидрокарбоната исказит результаты титрования:

1-3. Зачем вводят серную кислоту? Запишите в ионном виде уравнения реакций, протекающих в системе после ввода серной кислоты (вспомните внешний вид системы; можно повторить ранее записанные реакции):

1-4. Рассчитайте концентрацию нитрита натрия по результатам титрования:

Концентрация стандартного раствора нитрита натрия: _____ М

II.2. Гидролиз фталазола

К навеске фталазола в стакане на 50 мл добавляют цилиндром 10 мл 1 М соляной кислоты. Стакан накрывают пластиковым часовым стеклом малого диаметра и нагревают на электроплитке при регулярном перемешивании стеклянной палочкой до кипения, затем поддерживают достаточно интенсивное кипение, чтобы осадок не собирался на дне (когда осадок оседает, раствор внезапно вскипает с выбрасыванием смеси).

Подбирают положение регулятора температуры так, чтобы кипение было равномерным (для большинства плиток это достигается при заданной температуре 210–230°C, однако это значение может отличаться для разных плиток!). Кипятят смесь в течение 30 мин. При выкипании смеси можно долить соляную кислоту (учтите, что она потребуется также при диазотировании: см. разд. II.3). Остывший раствор вместе с осадком количественно переносят в мерную колбу на 25 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

II.3. Определение сульфатаизола: метод диазотирования

Метод применим для определения сульфаниламидов со свободной аминогруппой, в том числе после формирования этой группы омылением таких веществ, как фталазол, ацетилсульфанилгуанидин и т.п. В вашей работе полученный в результате гидролиза фталазола сульфатаизол диазотируют нитритом натрия в кислой среде; конечную точку титрования устанавливают по изменению окраски индикатора – тропеолина 00, который меняет цвет, окисляясь азотистой кислотой.

К аликвоте анализируемого раствора (2.0 мл) в конической колбе для титрования приливают пипеткой 1 мл 1М соляной кислоты, цилиндром 5 мл раствора бромиды калия (10 мг/мл) и титруют стандартизованным вами раствором нитрита натрия в присутствии тропеолина 00 (примерно 2 капли 0.1%-го раствора). Титровать следует не быстро (в минуту должно расходоваться около 3 мл титранта). В ходе добавления титранта малиново-красный раствор индикатора скоро становится желто-оранжевым, а в конечной точке титрования резко переходит в желтый. *Примечание.* Для более точного определения момента перехода окраски рекомендуется оставить перетитрованный раствор в стакане или большой конической колбе как раствор сравнения.

Экспериментальный тур

Фамилия Имя

№ места

Результаты титрования заносят в таблицу:

Номер титрования	Начальное показание бюретки, мл	Конечное показание бюретки, мл	Израсходованный объем, мл

Принятый вами объем нитрита натрия: _____ мл

Вопросы-22-1. Запишите в ионном виде уравнение реакции диазотирования сульфатаиозола, обозначив его как R-NH₂:

--

2-2. Рассчитайте концентрацию сульфатаиозола (M) в мерной колбе:

--

Концентрация сульфатаиозола: _____ M