

**46-я Международная
химическая олимпиада**

23 июля 2014

Ханой, Вьетнам

ПРАКТИЧЕСКИЙ ТУР



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

Страна:	RUSSIA
Фамилия и имя:	IVAN UMNIK
Код студента:	
Язык:	RUSSIAN

Химия: Вкус жизни

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

Техника безопасности

- Вы обязаны соблюдать **правила техники безопасности**, принятые на МХО. Находясь в лаборатории, Вы должны **ПОСТОЯННО** носить **лабораторные халаты** и защитные **очки**.
- При нарушении правил техники безопасности, Вы получите только **одно предупреждение**. При повторном нарушении Вы будете выдворены из лаборатории с нулевым результатом за невыполненную часть практического тура.
- В лаборатории **строго запрещается** есть, пить, курить и пробовать на вкус химические реактивы.
- Заполняйте пипетки только при помощи груши, не заполняйте их ртом.
- Помещайте жидкие и твердые отходы в соответствующие емкости, подписанные “waste”. Помимо индивидуальных емкостей, Вы можете использовать контейнеры общего пользования. Выбрасывайте использованные стеклянные капилляры в емкость для твердых отходов (мусорное ведро).
- В экстренных случаях следуйте указаниям преподавателя.

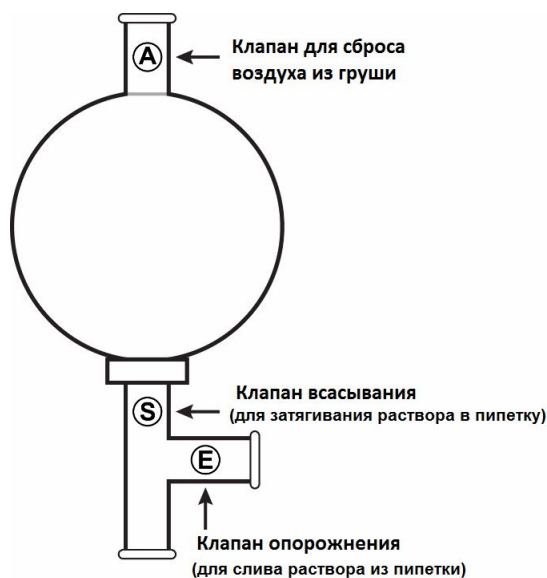
Указания по экспериментальному туру

- **Задание экспериментального тура** включает 3 задачи на 30 страницах. Таблица периодической системы элементов расположена в конце этого буклета. Не вырывайте страницы из буклета, не раскрепляйте буклет.
- **На выполнение всех заданий** Вам отводится **5 часов**. Кроме того, у Вас есть дополнительно **30 минут** для ознакомления с текстами всех заданий до того, как будет дана команда **СТАРТ**.
- Начинайте работу только после того, как прозвучит команда **СТАРТ**.
- Вы должны немедленно прекратить работу, как только прозвучит команда **СТОП**. Если Вы продолжите работу, Вас дисквалифицируют с нулевым результатом за весь экспериментальный тур.
- Вы должны оставаться **на своем рабочем месте** после команды **СТОП**. К Вам подойдет преподаватель и проверит рабочий стол. Вы должны **оставить на столе**:
 - буклет экспериментального тура (этот буклет),
 - пластинку для тонкослойной хроматографии с Вашим кодом (из задачи 2) в закрытой чашке Петри.
- Не покидайте лабораторию без разрешения преподавателя.
- При выполнении экспериментального тура химическая посуда может быть использована несколько раз; перед повторным использованием вымойте ее.
- Если Вам **необходимы** дополнительные реактивы, посуда и/или лабораторное оборудование, обратитесь к преподавателю. Первая замена не повлечет штрафа. За каждую последующую замену с Вас снимут по 1 из 40 баллов за весь экспериментальный тур. Промывалку можно многократно заполнять дистиллированной водой без штрафа.

Примечания

- Для записи ответов используйте только выданную Вам ручку, не используйте для этого карандаш. Вы можете пользоваться только выданными Вам линейкой и калькулятором.
- Записывайте ответы, подкрепленные соответствующими расчетами, только в отведенных для этого местах. Ответы, приведенные в других местах, оцениваться не будут. **В качестве черновика** используйте обратную сторону листов данного буклета или бумагу из конверта на Вашем столе.
- Численные ответы должны быть приведены с соответствующим размерностями. Следите за количеством значащих цифр.
- Аккуратно обращайтесь с буклетом. По окончании работы поместите его в конверт. Не заклеивайте конверт.
- Если Вам нужно попить или выйти в туалет, покажите преподавателю соответствующую карточку.
- **Прочтите все задания до того, как начнете работать.**
- Вы можете попросить у преподавателя официальную английскую версию для уточнения непонятных формулировок.

Внимание: Заполнение пипеток ртом категорически запрещено. Используйте для этого выданную Вам грушу. Инструкция по применению груши приведена на рисунке.



Примечание. Для больших пипеток используйте адаптер.

Инструкция по применению термометра

1. Нажмите кнопку [ON/OFF]. На дисплее высветится значение температуры в градусах Цельсия.
2. Опустите стальной наконечник термометра в исследуемый раствор почти до дна.
3. Дождитесь, пока значение на дисплее будет постоянным в течение 3 с. Запишите значение температуры.
4. Для выключения термометра снова нажмите кнопку [ON/OFF]. После этого ополосните стальной наконечник термометра дистиллированной водой.

Вещества и реагенты

На этикетках указаны приблизительные значения концентраций. Точные значения приведены в данной таблице

Вещество/Реагент	Количество	Где находится	Этикетка	Код опасности
Задача 1				
0.100 М раствор KI	120 мл	Стеклоанная бутылочка	0.1 М KI	H320
Раствор #A1, содержит KI, Na ₂ S ₂ O ₃ и крахмал в дистиллированной воде	40 мл	Стеклоанная бутылочка	Solution #A1	H314, H302, H315, H319
Раствор #B1, содержит Fe(NO ₃) ₃ , HNO ₃ в дистиллированной воде	40 мл	Стеклоанная бутылочка	Solution #B1	H314, H315, H319, H335
Раствор #A2-1, содержит 5.883 × 10 ⁻⁴ М Na ₂ S ₂ O ₃ , KNO ₃ и крахмал в дистиллированной воде	360 мл	Стеклоанная бутылочка	Solution #A2-1	H314 H272
Раствор #B2, содержит 0.1020 М Fe(NO ₃) ₃ и HNO ₃ в дистил. воде.	100 мл	Стеклоанная бутылочка	Solution #B2	H314, H272, H315, H319
Дистиллированная вода	1 л	Стеклоанная бутылка	H ₂ O (Practical Problem 1)	
Задача 2				
Артемизинин	1.000 г	Маленький пузырек	Artemisinin	
Боргидрид натрия, NaBH ₄	0.53 г	Маленький пузырек	NaBH ₄	H301-H311
CH ₃ OH	20 мл	Стеклоанная бутылочка	Methanol	H225, H301
<i>n</i> -Гексан	30 мл	Бутылочка	<i>n</i> -Hexane	H225
Реагент для проявления пластинки ТСХ	3-5 мл	Бутылочка	Ceri reagent	
CH ₃ COOH	1 мл	маленький пузырек на 1.5 мл	Acetic Acid	H226, H314
Этилацетат	5 мл	Стеклоанная бутылочка	Ethyl acetate	
Пакет с NaCl для ледяной бани	0.5 кг	В пластиковом контейнере	NaCl bag	
CaCl ₂ в трубке	5-10 г	Трубка	CaCl ₂	H319
Задача 3				
~ 30 мас.% H ₂ SO ₄ , водный раствор	40 мл	Бутылочка	~30 wt% H ₂ SO ₄	H314
1.00×10 ⁻² М KMnO ₄ , водный раствор	50 мл	Бутылочка	~0.01 М KMnO ₄	H272, H302,
2.00×10 ⁻³ М ЭДТА, водный раствор	40 мл	Бутылочка	2.00×10 ⁻³ М EDTA	H319
Водный буферный раствор с <i>pH</i> = 9-10, NH ₄ Cl + NH ₃	40 мл	Бутылочка	<i>pH</i> = 9-10 Buffer Solution	H302, H319
~20 вес.% NaOH, водный раствор	20 мл	Пластиковая бутылочка	~20 wt% NaOH	H314
~3 М H ₃ PO ₄ , водный раствор	15 мл	Бутылочка	~3 М H ₃ PO ₄	H314
Индикатор эриохром черный Т, ET-00, в смеси с KCl	~ 0.5 г	Пластиковая бутылочка	ETOO	H301

Посуда и оборудование

Задача	На каждом рабочем месте	Количество
Задачи 1-3	Магнитная мешалка с нагревом	1
	Якорек для магнитной мешалки (лежит в одном из стаканов из Kit #1)	1
	Промывалка с дистиллированной водой (по необходимости заполняйте ее из 1 л бутылки с дистил. водой)	1
	Стекланный стакан на 1 л для слива неорганических отходов (подписан «Inorganic Waste»)	1
	Коническая колба на 250 мл для слива органических отходов (подписана «Organic Waste»)	1
	Штатив для пипеток, в нем:	1
	Градуированная пипетка на 1 мл	1
	Градуированные пипетки на 5 мл (одна для задачи 1; другая, подписанная «MeOH», для задачи 2)	2
	Градуированная пипетка на 10 мл	1
	Пипетка Мора на 10 мл	1
	Градуированная пипетка на 25 мл	1
	Пипетки Пастера с грушами	2
	Стекланные ложкообразные шпатели	2
	Ершик	1
	Стекланная палочка для перемешивания	1
	Стекланная воронка	1
	Пачка бумажных салфеток	1
	Лабораторные очки	1
	Цифровой термометр	1
	Трехходовая груша для заполнения пипеток (с небольшим резиновым адаптером для больших пипеток)	1
Воронка Бюхнера с резиновой уплотнительной пробкой	1	
Колба Бунзена	1	
Пара резиновых перчаток	1	
Одна хлопчатобумажная перчатка	1	
KIT # 1	Для задачи 1 (KIT # 1)	
	Цифровой секундомер	1
	Термоизолирующая пластина для мешалки (подписана «I.P.»)	1
	Стекланные стаканы на 100 мл	6
KIT # 2	Для задачи 2 (KIT # 2)	
	Мерный цилиндр на 5 мл	1
	Мерные цилиндры на 50 мл	2
	Двухгорлая круглодонная колба на 100 мл с пластиковой пробкой (в пластиковом контейнере для ледяной бани)	1
	Коническая колба на 100 мл	1
	Фен	1
	Чашка Петри с крышкой, в ней: пластинка для ТСХ, 2 капилляра в маленьком бумажном держателе	1
	Пластиковая миска для ледяной бани	1

	Штатив с лапкой	1
	Камера для ТСХ, накрытая часовым стеклом	1
	Пинцеты	2
	Металлический шпатель	1
	Очень маленькие пробирочки для ТСХ-образцов в пластиковом стаканчике	2
	Закрывающийся пластиковый пакет, в нем: вата, круглый бумажный фильтр, часовое стекло для задачи 2 с БЕЛОЙ этикеткой с Вашим кодом	1
	Пустая чашка Петри с крышкой	1
КИТ # 3	Для задачи 3 (КИТ # 3)	
	Стеклянный стакан на 50 мл для заполнения бюреток раствором ЭДТА, подписанный «For transferring EDTA solution to burette»	1
	Стеклянные стаканы на 50 мл для заполнения бюреток раствором KMnO_4 , подписанный «For transferring KMnO_4 solution to burette»	1
	Бюретка на 25 мл с СИНЕЙ маркировкой	1
	Бюретка на 25 мл с КОРИЧНЕВОЙ маркировкой	1
	Стеклянные стаканы на 250 мл	2
	Конические колбы на 250 мл	2
	Мерные колбы на 100 мл с пробками	2
	Мерный цилиндр на 10 мл	1
	Мерный цилиндр на 100 мл	1
	Штатив для бюреток с двусторонним зажимом	1
	Рулон pH-индикаторной бумаги	1
	Закрывающийся пластиковый пакет, в нем: большой бумажный фильтр для стеклянной воронки	1
На столах общего пользования:		
Электронные весы с точностью до 0.1 мг (одни на 6-8 участников)		

Замена или дополнительный реагент	Подпись преподавателя	Подпись участника	Штраф
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

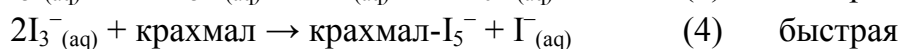
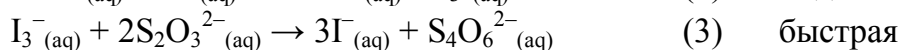
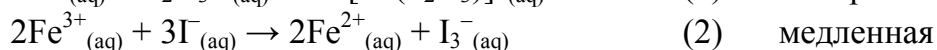
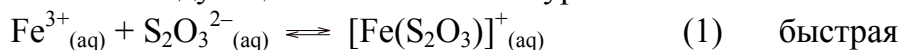
Внимание: Вы ДОЛЖНЫ выполнять задачи в строго определенном порядке: сначала задачу 1, затем задачу 2 и, наконец, задачу 3
(иначе у Вас возникнут проблемы с установлением температурного режима магнитной мешалки)

ПРАКТИЧЕСКИЙ ТУР

Задача 1. Окисление иодид-ионов ионами железа(III) – кинетическое исследование, основанное на реакции «химических часов»

Задача 1 14 баллов	Код:		Задание	1	2	3	4	5	6	Всего
	Проверяющий		Максимум	2	4	50	2	2	10	70
			Очки							

Реакции «химических часов» часто используются преподавателями химии в качестве наглядного демонстрационного эксперимента. Окисление иодид-ионов ионами железа(III) в слабокислой среде может быть проведено таким образом, чтобы получились «химические часы». В присутствии тиосульфата и крахмала химические превращения, происходящие в реакционной смеси, могут быть описаны следующими химическими уравнениями:



Реакция (1) – быстрое и обратимое образование комплекса между ионами железа (III) и тиосульфат-ионами. йод, образующийся в реакции (2) в форме трийодид-иона (I_3^-), мгновенно расходуется в реакции (3) с тиосульфатом. Из-за этого йод не накапливается в реакционной смеси, и только лишь тогда, когда весь тиосульфат израсходовался, концентрация трийодид-иона начинает увеличиваться. Это может быть обнаружено с помощью крахмала в соответствии с реакцией (4).

Кинетику реакции (2) можно изучить при помощи метода начальных скоростей. Для этого необходимо измерить время, прошедшее с момента смешивания исходных растворов до момента изменения окраски.

Для реакции окисления иодида железом(III) (реакция 2) определим скорость следующим образом:

$$r = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (5)$$

Тогда начальную скорость реакции можно рассчитать по приближенной формуле:

$$r_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (6)$$

где $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ – изменение концентрации железа (III) с начала реакции, Δt – время, прошедшее с момента смешения реагентов до момента полного расходования тиосульфата (примите, что скорость реакции не зависит от концентрации тиосульфата). Тогда начальная скорость реакции, с учетом стехиометрии

$$-\Delta[\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (7)$$

определяется выражением:

$$r_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (8)$$

Начальная концентрация тиосульфата значительно меньше концентраций ионов железа(III) и иодид-ионов и не меняется от опыта к опыту. Выражение (8) позволяет определить начальную скорость реакции путем измерения времени Δt , прошедшего до резкого изменения окраски раствора.

Реакция имеет первый порядок по $[\text{Fe}^{3+}]$. Вам необходимо определить порядок по $[\text{I}^-]$. Выражение для скорости реакции выглядит так:

$$r_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0[\text{I}^-]_0^y \quad (9)$$

где k – константа скорости реакции, y – порядок по $[\text{I}^-]$.

Мы принимаем, что скорость реакции не зависит от концентрации тиосульфата, и что реакцией между Fe^{3+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ можно пренебречь. Вам необходимо внимательно следить за окраской раствора и точно определить, когда она меняется, чтобы найти порядок по иодид-иону и константу скорости реакции.

Экспериментальная часть

Инструкция по использованию секундомера

1. Нажимайте кнопку [MODE], пока не появится надпись **00:00:00**
2. Для начала измерения времени нажмите кнопку [START/STOP].
3. Для окончания измерения времени нажмите кнопку [START/STOP].
4. Чтобы обнулить показания, нажмите кнопку [SPLIT/RESET].

ВНИМАНИЕ!!!

- Чтобы минимизировать флуктуации температуры, используйте дистиллированную воду только с Вашего стола (из вашей промывалки или литровой стеклянной бутылки).
- Нагрев магнитной мешалки **ДОЛЖЕН БЫТЬ ВЫКЛЮЧЕН** (см. рис. 1) Обязательно убедитесь, что мешалка не нагрета. Положите термоизолирующую пластинку (подписана I.P.) на мешалку для дополнительной термоизоляции.
- Начинайте измерение времени незамедлительно после сливания растворов #А и #В. Останавливайте секундомер, как только увидите резкое изменение окраски раствора на синюю.
- Якорек магнитной мешалки (берите его пинцетом) и стакан необходимо мыть, ополаскивать дистиллированной водой и высушивать бумажным полотенцем перед каждым новым использованием.

Методика

Поместите в стакан якорек и раствор #А, содержащий $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KNO_3 и крахмал. Включите магнитную мешалку и установите скорость перемешивания на 8 (см. рис. 1). Быстро прилейте раствор #В, содержащий $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and HNO_3 , к раствору #А и **незамедлительно включите секундомер. Определите время до резкого изменения окраски раствора на синюю.** Измерьте температуру раствора с помощью цифрового термометра.

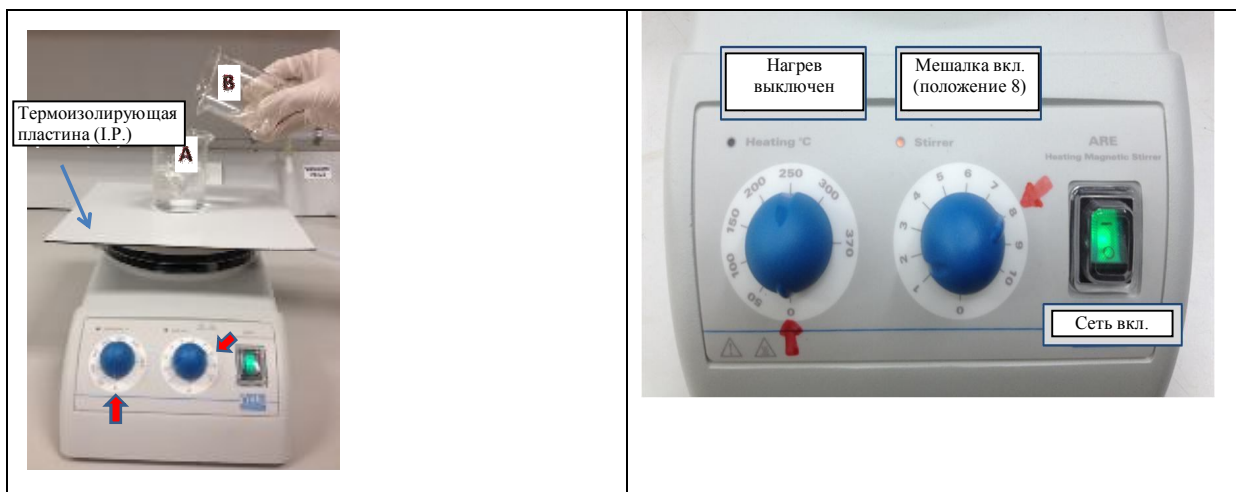


Рисунок 1. Установка для исследования кинетики «химических часов».

1. Пробный опыт для наблюдения изменений окраски

- В этом пункте не требуется точного измерения объема раствора. Для приблизительной оценки объема используйте метки на стаканчике.
- Налейте примерно 20 мл раствора #A1 (содержащего KI, Na₂S₂O₃ и крахмал) в стакан на 100 мл, предварительно поместив в него якорек магнитной мешалки. Поставьте стакан на мешалку с термоизолирующей пластинкой.
- Налейте примерно 20 мл раствора #B1 (содержащий Fe(NO₃)₃ и HNO₃) в другой стакан на 100 мл.
- Быстро влейте раствор #B1 в раствор #A1 и незамедлительно включите секундомер. Определите время до резкого изменения окраски раствора. Показания секундомера в пробном опыте в лист ответов записывать не нужно.
- Ответьте на теоретические вопросы.

Задание 1.1: Напишите молекулярную формулу реагента, присутствующего в недостатке в реакции «химических часов».

Задание 1.2: Какие ионы или вещества придают раствору наблюдаемую в эксперименте окраску? Поставьте галочку в нужную клетку.

Цвет	Вещество/Ион
Пурпурный	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> крахмал- I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-
Синий	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> крахмал- I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-

2. Определение порядка по $[\Gamma]$ (γ) и константы скорости реакции (k)

В этом разделе необходимо измерить Δt при разных начальных концентрациях KI в соответствии с нижеприведенной таблицей. Эксперимент проводится необходимое количество раз для каждой концентрации KI.

Указание: Используйте градуированную пипетку объемом 25 мл для раствора #A2-1, градуированную пипетку объемом 10 мл для раствора KI, градуированную пипетку объемом 5 мл для раствора #B2, и одну из бюреток по Вашему выбору – для воды (для каждого измерения Вам придется заново наполнить бюретку водой из промывалки).

- Приготовьте 55 мл раствора #A2 в стакане на 100 мл, предварительно поместив в него магнитный якорек. Поставьте на мешалку с термоизолирующей пластинкой. Раствор #A2 готовят из растворов #A2-1, KI и дистиллированной воды (объемы каждого из растворов приведены в таблице ниже).

- В другой стакан на 100 мл поместите 5 мл раствора #B2.

Быстро прилейте приготовленный раствор #B2 к раствору #A2 и незамедлительно включите секундомер. Определите время Δt до резкого изменения окраски раствора. Измерьте и запишите температуру раствора.

Задание 1.3: В нижеприведенную таблицу запишите время Δt и температуру T в каждом эксперименте (Вам НЕОБЯЗАТЕЛЬНО заполнять все три повтора). Для каждой концентрации KI запишите время реакции $\Delta t_{\text{accepted}}$ которое Вы считаете наиболее правильным и температуру T_{accepted} . Ваша работа будет оцениваться только по записанным значениям $\Delta t_{\text{accepted}}$ и T_{accepted} .

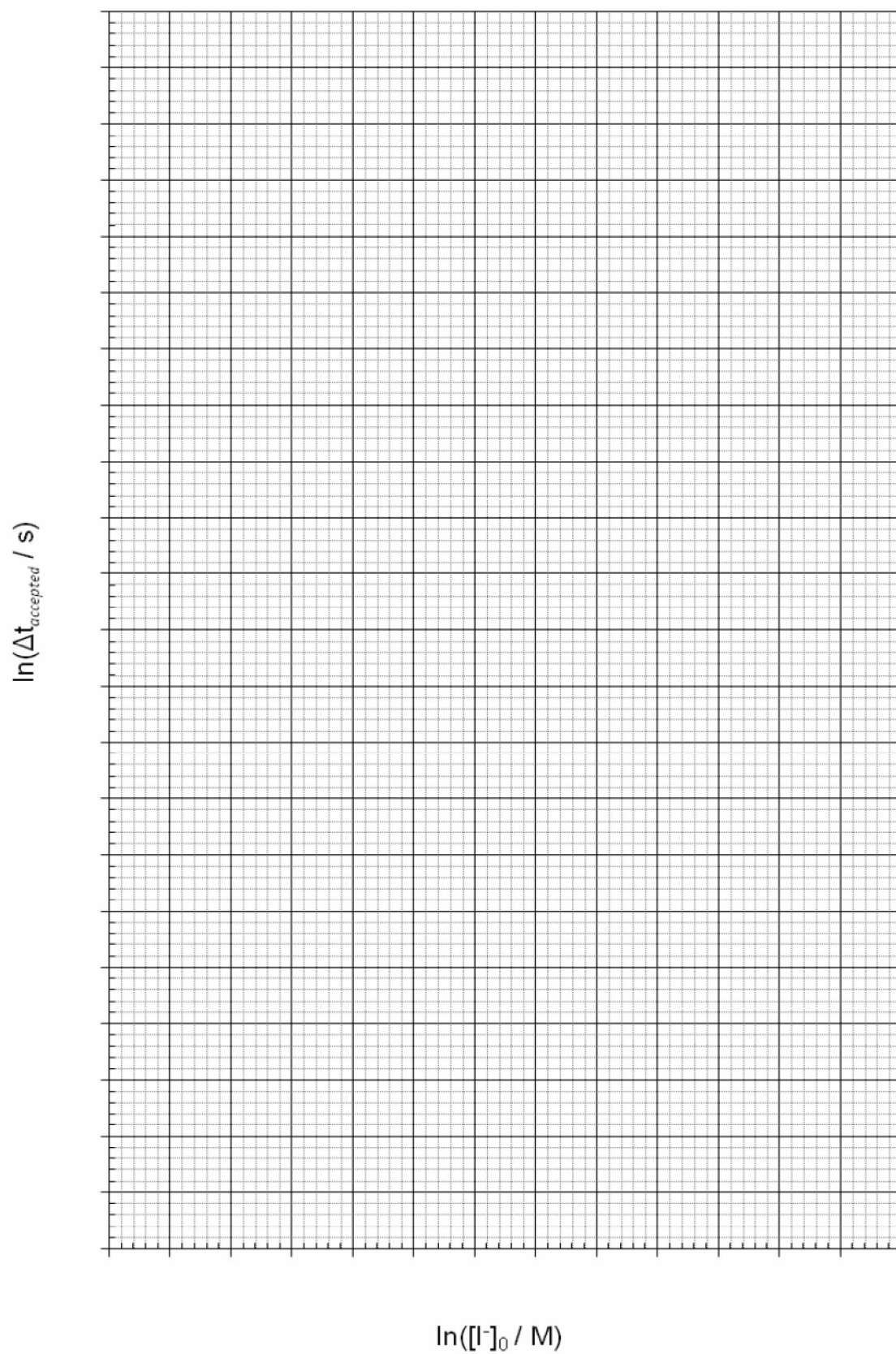
№	55 мл раствора #A2									$\Delta t_{\text{accepted}}$ (с)	T_{accepted} (°C)
	#A2-1 (мл)	H ₂ O (мл)	0.100M KI (мл)	Повтор 1		Повтор 2		Повтор 3			
				Δt (с)	T (°C)	Δt (с)	T (°C)	Δt (с)	T (°C)		
1	20.4	31.6	3.0								
2	20.4	30.1	4.5								
3	20.4	28.6	6.0								
4	20.4	27.4	7.2								
5	20.4	25.6	9.0								

После того как Вы внесли все необходимые данные в таблицу для задачи 1, мы настоятельно рекомендуем Вам начать задачу 2, т.к. реакция в ней идет в течение часа, и в это время проводить расчеты к задаче 1.

Задание 1.4: Заполните нижеприведенную таблицу и нанесите точки на график.

Указание: Не ставьте точки слишком близко, используйте всю миллиметровку

№	1	2	3	4	5
$\ln([\Gamma]_0 / M)$	- 5.30	- 4.89	- 4.61	- 4.42	- 4.20
$\Delta t_{\text{accepted}} (c)$					
$\ln(\Delta t_{\text{accepted}} / c)$					



Задание 1.5: Нарисуйте на графике прямую линию, лучше всего описывающую экспериментальные данные, и определите с ее помощью порядок реакции по $[I^-]$ (y).

$y = \dots\dots\dots$

Задание 1.6: Заполните таблицу и рассчитайте эффективную константу скорости k для каждой концентрации иодида. Запишите принятую вами константу скорости с указанием размерности. Не забудьте о том, что порядок по $[Fe^{3+}]$ равен 1.

№	$\Delta t_{\text{accepted}}$ (с)	$[Fe^{3+}]_0$ ($\times 10^{-3}$ М)	$[I^-]_0$ ($\times 10^{-3}$ М)	$[S_2O_3^{2-}]_0$ ($\times 10^{-3}$ М)	k
1			5.0		
2			7.5		
3			10.0		
4			12.0		
5			15.0		
$k_{\text{accepted}} = \dots\dots\dots$					

Задача 2. Синтез производного артемизинина

Задача 2 13 баллов	Код:		Задание	1	2	3	4	5	Всего
	Проверяющий		Максимум	35	15	20	4	2	76
			Очки						

Артемизинин является противомалярийным препаратом, выделенным из цветков растения *Artemisia Annuia L.* во Вьетнаме. Это лекарство высокоэффективно против микроорганизмов *Plasmodium falsiparum*, устойчивых к хлорохину. Однако, сам артемизинин плохо растворим как в воде, так и в масле, поэтому получение новых его производных необходимо для улучшения характеристик препарата. Восстановление артемизинина является перспективным методом получения новых производных (Схема 1):

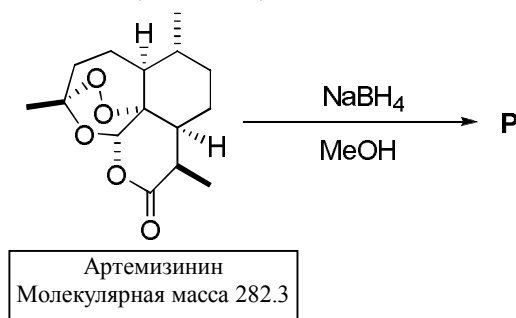


Схема 1.

В этой задаче Вам предложено провести восстановление артемизинина в продукт **P** и проверить чистоту последнего методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Экспериментальная установка

- Экспериментальная установка показана на рисунке 2.1.
- Перемещая лапку, Вы можете выбрать правильное положение для круглодонной двугорлой колбы.

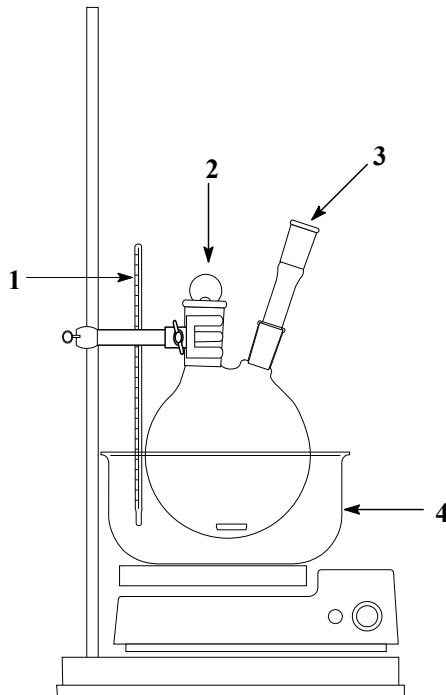


Рисунок 2.1. Установка для восстановления артемизинина: 1 - цифровой термометр; 2 – пластиковая пробка; 3 – трубка с CaCl_2 ; 4 – ледяная баня.

Методика

1-й этап. Синтез производного артемизинина.

1. Путем смешивания льда с солью (приблизительное соотношение соль : толченый лед = 1 : 3) в пластиковом контейнере, приготовьте ледяную баню с температурой $-15\dots-20\text{ }^\circ\text{C}$. Для контроля температуры используйте цифровой термометр. Поставьте баню на магнитную мешалку, подложив под дно бани 3 салфетки.
2. Присоедините хлоркальциевую трубку к меньшему горлу круглодонной колбы, а другое горло закройте пластиковой пробкой.
3. Положите сухой якорек в сухую двугорлую круглодонную колбу и соберите установку и погрузите колбу в ледяную баню, как показано на рисунке 2.1. Для контроля температуры используйте цифровой термометр.
4. **Небольшое количество артемизинина (около 2 мг) поместите в одну из очень маленьких пробирок с надписью «Artemisinin».** Оставшийся артемизинин высыпьте в круглодонную колбу через большее горло.
5. Через стеклянную воронку прилейте в колбу 15 мл метанола (отбирайте его мерным цилиндром на 50 мл), закройте пробку и включите перемешивание. Установите регулятор скорости перемешивания в положение 4. Запустите секундомер.

6. Через 5 минут, не выключая перемешивания, извлеките пробку и осторожно, маленькими порциями (используйте шпатель), прибавьте выданную навеску 0.53 г NaBH_4 к реакционной смеси в течение 15 минут. Закрывайте пробку после прибавления каждой порции борогидрида. (**ВНИМАНИЕ!** Быстрое прибавление борогидрида приведет к прохождению побочных реакций и выбросу реакционной смеси). После прибавления всего борогидрида оставьте реакционную смесь перемешиваться еще на 50 мин, поддерживая температуру бани ниже -5 °С. (При необходимости Вы можете удалять часть жидкости из бани и добавлять новые порции смеси NaCl –толченый лед).

В течение 50 мин, пока происходит перемешивание, Вы можете закончить расчеты по задаче 1 и подготовить дальнейший эксперимент.

Слегка охладите пузырек с 1 мл уксусной кислоты в ледяной бане.

7. В конической колбе на 100 мл сильно охладите 50 мл дистиллированной воды на ледяной бане. Мерным цилиндром на 50 мл отмерьте 20 – 22 мл гексана и охладите его на ледяной бане.

После окончания реакции держите реакционную смесь при температуре ниже 0 °С. Уберите хлоркальциевую трубку, выньте пробку и аккуратно прибавляйте, при перемешивании, к реакционной смеси холодную уксусную кислоту до тех пор, пока рН реакционной смеси не окажется между 6 и 7 (используйте стеклянную палочку для переноса капли реакционной смеси на индикаторную бумагу, объем кислоты примерно 0.5 мл). В течении двух минут прибавьте порциями к реакционной смеси при перемешивании 50 мл ледяной воды. При этом образуется белый осадок.

8. Соберите установку для вакуумного фильтрования. Кружок фильтровальной бумаги поместите в воронку Бюхнера, смочите фильтр небольшим количеством дистиллированной воды и откройте вакуумный кран. Перенесите на фильтр реакционную смесь и удалите из нее якорь. Осадок на фильтре промойте 3 раза порциями ледяной воды по 10 мл (охлажденной на ледяной бане), затем 2 раза порциями гексана по 10 мл (охлажденного на ледяной бане). В течение 5 мин продолжайте сушить осадок на фильтре, затем аккуратно перенесите подсохший порошок на часовое стекло с Вашим кодом и поместите стекло с продуктом в подписанную чашку Петри. **Перекрывайте вакуумный кран, когда Вы не используете вакуум** (Внимание! Ваш образец будет высушен и взвешен позднее преподавателем).

Выход продукта в задании 2.1 будет определен позднее преподавателем

2-й этап. ТСХ анализ продукта восстановления.

1. Проверьте свою пластинку для ТСХ перед использованием. Неиспользованные испорченные пластинки заменяются по Вашему требованию без штрафа. Карандашом нарисуйте линии старта и финиша точно так, как это изображено на Рисунке 2.2. Также напишите свой код карандашом сверху за линией финиша.

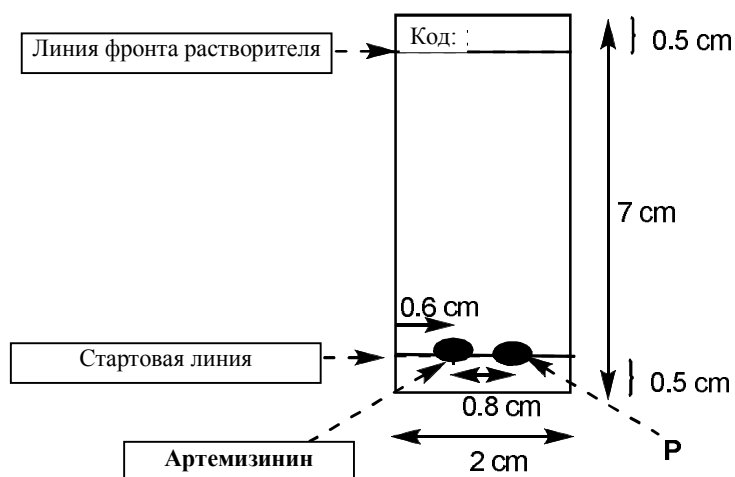


Рисунок 2.2. Образец подготовки пластинки для ТСХ.

2. Растворите предварительно отобранный образец артемизинина в 0.5 мл метанола в маленькой пробирке, подписанной «Artemisinin» (используйте градуированную пипетку на 5 мл с меткой). Растворите приблизительно 1 мг продукта восстановления в 1 мл метанола в маленькой пробирке, подписанной «Product».
3. Нанесите растворы артемизинина и продукта на пластинку для ТСХ, используя два разных стеклянных капилляра так, как это показано на Рисунке 2.2.
4. Подготовьте камеру для хроматографирования. При помощи градуированного цилиндра на 5 мл приготовьте 5 мл смеси гексан/этилацетат (7/3 по объему). Залейте ее в камеру для хроматографирования (*Внимание! Уровень растворителя не должен*

будет касаться пятен на пластинке для ТСХ если Вы подготовили ее так, как это показано на Рисунке 2.2). Закройте и перемешайте жидкость в камере; оставьте ее закрытой на 2 мин.

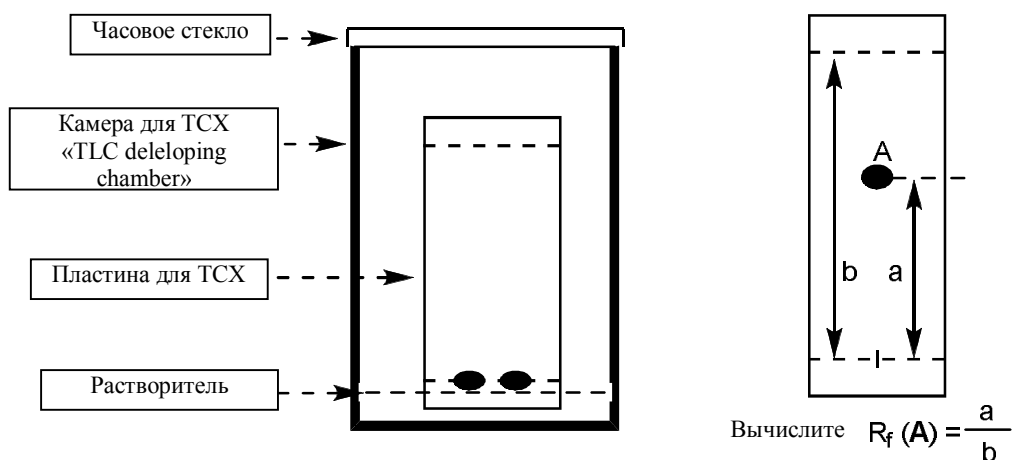


Рисунок 2.3. Пластинка ТСХ, помещенная в камеру для хроматографии, и инструкция для расчета значения R_f соединения А.

5. Вставьте пластинку для ТСХ в камеру, закройте ее и ожидайте, пока линия фронта растворителя не достигнет линии финиша, нарисованной Вами. (*Внимание! Во время элюирования Вы можете отвечать на вопросы ниже*).
6. Когда растворитель достигнет линии финиша, достаньте пластинку для ТСХ пинцетом и высушите ее феном, включенным в положение 1.
7. Опустите ватку пинцетом в реагент для проявления, *не допуская контакта пинцета с раствором*. Аккуратно обработайте смоченной ватой всю поверхность ТСХ пластины.
8. Нагревайте ТСХ пластину с помощью фена, включенного в положение 2. (Не используйте фен в положении **COLD**) до появления голубых пятен артемизинина и продукта на ТСХ пластине.
9. Попросите преподавателя сделать фотографию Вашей пластины вместе с Вашим кодом.
10. Обведите карандашом все видимые пятна на пластине и рассчитайте значения R_f артемизинина и продукта (См. инструкцию на Рисунке 2.3). Поместите Вашу пластину для ТСХ в чашку Петри.

Задание 2.2: Внесите значения R_f в таблицу.

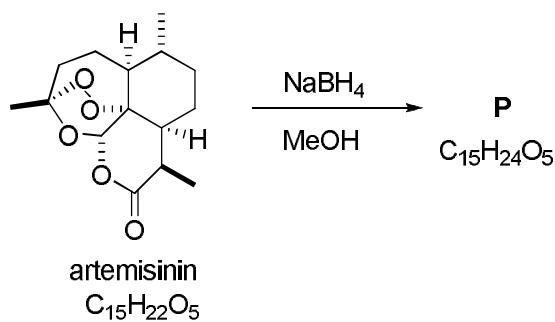
R_f , артемизинин	R_f , продукт	R_f артемизинин / R_f продукт
-----	-----	-----

Задание 2.3: Отметьте общее число проявившихся пятен на ТСХ пластине:

1	<input type="checkbox"/>	2	<input type="checkbox"/>	3	<input type="checkbox"/>	4	<input type="checkbox"/>	5	<input type="checkbox"/>
---	--------------------------	---	--------------------------	---	--------------------------	---	--------------------------	---	--------------------------

Этап 3. Установление структуры продукта реакции P.

Восстановление артемизинина приводит к образованию двух стереоизомеров (P). Сравнение ^1H ЯМР спектров в CDCl_3 одного из этих изомеров со спектром артемизинина показало, что в спектре продукта появляется дополнительный сигнал при $\delta_{\text{H}} = 5.29$ ppm в виде дублета, и уширенный синглет при $\delta_{\text{H}} = 2.82$ ppm.



Задание 2.4: Изобразите структуру P без стереохимии.

P

Задание 2.5: *Продукт Р является смесью двух стереоизомеров. Как эти стереоизомеры соотносятся между собой? Поставьте галочку в соответствующем квадратике ниже.*

Z/E Изомеры	Энантиомеры	Диастереомеры	Структурные изомеры
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Задача 3. Анализ гидрата двойной соли – оксалата цинка-железа(II)

Задача 3 13 баллов	Код:		Задание	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
	Проверяющий		Максимум	0	25	2	25	3	4	3	2	5	2	71
			Очки											

Оксалат цинка-железа(II) является исходным веществом в синтезе феррита цинка, широко используемого в электронике из-за необычных магнитных свойств. Состав подобных двойных солей (включая содержание гидратной воды) может существенно отличаться в зависимости от условий синтеза.

Вам предстоит проанализировать образец гидрата оксалата цинка-железа(II) (**Z**) для установления его простейшей формулы.

Методика

Концентрация стандартизированного раствора $KMnO_4$ указана на стене в лаборатории.

Возьмите чистый стакан на 250 мл и обратитесь к преподавателю у весов. Вам выдадут чистый образец **Z** для анализа. Возьмите точную навеску **Z** в диапазоне 0.7-0.8 г, используя бумагу для взвешивания (*m*, г). Тут же количественно перенесите навеску в стакан на 250 мл, а массу навески занесите в таблицу.

Задание 3.1: Запишите взятую массу навески **Z.**

Масса навески, <i>m</i> (г)	Подпись преподавателя
-----	-----

Анализ **Z**

- Используя цилиндр на 100 мл, отмерьте около 30 мл 30 %-го раствора H_2SO_4 и перенесите в стакан на 250 мл, уже содержащий точную навеску **Z**. Для ускорения растворения образца рекомендуется использовать мешалку с

подогревом. Однако **не доводите содержимое стакана до кипения. Не используйте цифровой термометр – он может повредиться от кислоты!** После завершения растворения осадка снимите раствор с мешалки и охладите его до температуры, близкой к комнатной. Количественно перенесите охлажденный раствор в мерную колбу на 100 мл и доведите до метки дистиллированной водой. Назовем полученный раствор С.

- Используя подписанный стакан, заполните стандартизированным раствором **KMnO₄** бюретку с делениями **коричневого** цвета.
- Используя другой подписанный стакан, заполните стандартизированным раствором ЭДТА бюретку с делениями **синего** цвета.

Титрование раствором KMnO₄

- а) Используя пипетку на 5 мл с делениями перенесите 5.00 мл раствора С в коническую колбу на 250 мл.
- б) В эту же колбу добавьте примерно 2 мл 30%-ного раствора H₂SO₄, 3 мл 3.0 М H₃PO₄ и около 10 мл дистиллированной воды. Нагрейте полученный раствор на мешалке, но **не доводите его до кипения.**
- с) Оттитруйте горячий раствор стандартизированным раствором KMnO₄. Титрование ведите до появления устойчивой розовой окраски раствора. Повторите анализ нужное число раз. Все результаты занесите в следующую таблицу.

Задание 3.2: Запишите затраченный объем стандартизированного раствора KMnO₄ (Не обязательно заполнять все ячейки)

	№ титрования			
	1	2	3	4
Начальное показание бюретки с KMnO ₄ , мл				
Конечное показание бюретки с KMnO ₄ , мл				
Затраченный объем KMnO ₄ , мл				

Принятый Вами объем, V₁ = _____ мл

Задание 3.3: Можно ли заменить H_2SO_4 на водный раствор HCl для растворения образца Z и последующего анализа с перманганатом? На раствор HNO_3 ?

HCl	ДА	<input type="checkbox"/>	НЕТ	<input type="checkbox"/>
HNO_3	ДА	<input type="checkbox"/>	НЕТ	<input type="checkbox"/>

Титрование раствором ЭДТА

- Вымойте оба стакана на 250 мл для последующих стадий работы. Отберите пипеткой в один из них 10.00 мл раствора **C**. При перемешивании нагревайте, но **не доводите его до кипения**. Добавьте примерно 15 мл 20 %-го раствора $NaOH$ в стакан и продолжайте перемешивание еще 3-5 мин для завершения осаждения гидроксида железа и связывания всех ионов Zn^{2+} в комплекс $[Zn(OH)_4]^{2-}$.
- Используя стеклянную воронку и большой бумажный фильтр, отфильтруйте горячую суспензию непосредственно в коническую колбу объемом 250 мл. **При последующих операциях избегайте потерь раствора, поскольку вы будете осуществлять количественный анализ фильтрата.** Пока раствор фильтруется, подготовьте примерно 50 мл теплой дистиллированной воды в стакане объемом 250 мл. Промойте осадок на фильтре не менее пяти раз небольшими порциями (примерно по 5 мл) теплой дистиллированной воды. Охладите фильтрат и количественно перенесите его в мерную колбу объемом 100 мл через стеклянную воронку. Доведите объем раствора до метки. Далее этот раствор будем называть **раствором D**.
- Перенесите аликвоту раствора **D** объемом 10.00 мл в коническую колбу объемом 250 мл. Добавьте в колбу примерно 10 мл аммиачного буферного раствора ($pH = 9 - 10$) и, с использованием стеклянного шпателя, небольшое количество индикатора ЕТОО. Тщательно перемешайте смесь до получения розово-красного раствора. Оттитруйте полученный раствор стандартизированным 2.00×10^{-3} М раствором ЭДТА. В точке эквивалентности раствор становится синим. Запишите полученные

результаты в приведенную ниже таблицу. Повторите титрование необходимое число раз.

Задание 3.4: Запишите значения израсходованных объемов раствора ЭДТА

(Не обязательно заполнять все ячейки)

	№ титрования			
	1	2	3	4
Начальное показание бюретки с ЭДТА, мл				
Конечное показание бюретки с ЭДТА, мл				
Затраченный объем ЭДТА, мл				

Принятый Вами объем $V_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ мл

Определение эмпирической формулы Z

Задание 3.5: Рассчитайте, сколько молей Zn^{2+} ($n_{Zn^{2+}}$) содержится в 100 мл раствора С.

$n_{Zn^{2+}}$ (МОЛЬ):

Задание 3.6: Приведите ионно-молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих при титровании KMnO_4 .

Задание 3.7: Рассчитайте, сколько молей Fe^{2+} ($n_{\text{Fe}^{2+}}$) содержится в 100 мл раствора С. В РАСЧЕТАХ ИСПОЛЬЗУЙТЕ ТОЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ KMnO_4 , УКАЗАННОЕ НА СТЕНЕ ОКОЛО ВАШЕГО РАБОЧЕГО МЕСТА

V_1 , мл =

$n_{\text{Fe}^{2+}}$ (МОЛЬ):

Задание 3.8: *Рассчитайте, сколько молей $C_2O_4^{2-}$ ($n_{C_2O_4^{2-}}$) содержится в 100 мл раствора С.*

$n_{C_2O_4^{2-}}$ (МОЛЬ) =

Задание 3.9: *Рассчитайте, сколько молей воды (n_{H_2O}) содержится в исходном образце Z, взятом для анализа.*

n_{H_2O} (МОЛЬ) =

Задание 3.10: *Приведите эмпирическую формулу продукта Z, полученную по результатам вашего анализа:*

Периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева

1	1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	18 2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Переходные элементы										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.98	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (97.9)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)
7	87 Fr (223.0)	88 Ra	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Ff (289)	115 Uup (288)	116 Lv (292)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

6 Лантаниды

58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.0
--------------------------	--------------------------	--------------------------	----------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

7 Актиниды

90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237.1)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (260.1)
--------------------------	--------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------