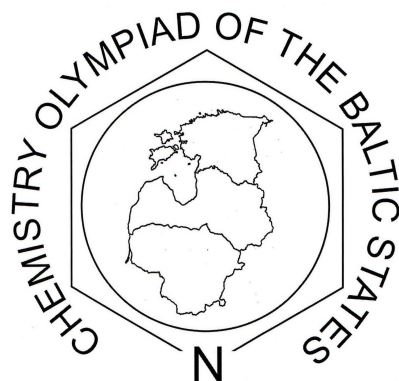


Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--



# 26я БАЛТИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

Рига, Латвия  
13–15 апреля 2018 г.

## Практический тур



Riga Technical University

<https://www.rtu.lv/en>



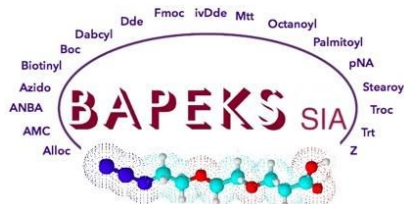
JSC OlainFarm

<http://olainfarm.lv/>



Biosan

<https://www.biosan.lv/en>



Bapeks

<http://www.bapeks.com/>



Bauskas alus

[https://bauskalus.lv/en/  
products/non-alcoholic-drinks](https://bauskalus.lv/en/products/non-alcoholic-drinks)

“Back to where it all began”

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 <b>H</b> Hydrogen 1.008	2 <b>He</b> Helium 4.0026	3 <b>Li</b> Lithium 6.94	4 <b>Be</b> Beryllium 9.0122	5 <b>B</b> Boron 10.81	6 <b>C</b> Carbon 12.011	7 <b>N</b> Nitrogen 14.007	8 <b>O</b> Oxygen 15.999	9 <b>F</b> Fluorine 18.998	10 <b>Ne</b> Neon 20.180	11 <b>Na</b> Sodium 22.990	12 <b>Mg</b> Magnesium 24.305	13 <b>Al</b> Aluminium 26.982	14 <b>Si</b> Silicon 28.085	15 <b>P</b> Phosphorus 30.974	16 <b>S</b> Sulfur 32.06	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.45	18 <b>Ar</b> Argon 39.948
19 <b>K</b> Potassium 39.098	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.956	22 <b>Ti</b> Titanium 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.942	24 <b>Cr</b> Chromium 51.996	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938	26 <b>Fe</b> Iron 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933	28 <b>Ni</b> Nickel 58.693	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.38	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.630	33 <b>As</b> Arsenic 74.922	34 <b>Se</b> Selenium 78.971	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.798
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.468	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.906	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.906	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.95	43 <b>Tc</b> Technetium (98)	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.91	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.87	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.41	49 <b>In</b> Indium 114.82	50 <b>Sn</b> Tin 118.71	51 <b>Sb</b> Antimony 121.76	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29
55 <b>Cs</b> Caesium 132.91	56 <b>Ba</b> Barium 137.33	57-71 <b>La</b> Lanthanum	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.95	74 <b>W</b> Tungsten 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.21	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.22	78 <b>Pt</b> Platinum 195.08	79 <b>Au</b> Gold 196.97	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.38	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium (226)	89-103 <b>Ac</b> Actinium	104 <b>Rf</b> Rutherfordium (261)	105 <b>Db</b> Dubnium (268)	106 <b>Sg</b> Seaborgium (269)	107 <b>Bh</b> Bohrium (270)	108 <b>Hs</b> Hassium (277)	109 <b>Mt</b> Meitnerium (278)	110 <b>Ds</b> Darmstadtium (281)	111 <b>Rg</b> Roentgenium (282)	112 <b>Cn</b> Copernicium (285)	113 <b>Nh</b> Nihonium (286)	114 <b>Fl</b> Flerovium (289)	115 <b>Mc</b> Moscovium (290)	116 <b>Lv</b> Livermorium (293)	117 <b>Ts</b> Tennessine (294)	118 <b>Og</b> Oganesson (294)
6	7																
57 <b>La</b> Lanthanum 138.91	58 <b>Ce</b> Cerium 140.12	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.91	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.96	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.93	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.05	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.97	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (266)
89 <b>Ac</b> Actinium (227)	90 <b>Th</b> Thorium 232.04	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.04	92 <b>U</b> Uranium 238.03	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (266)			

**Metals**

- Alkali metals
- Alkaline earth metals
- Lanthanoids (Lanthanides)
- Actinoids (Actinides)
- Transition metals
- Post-transition metals

**Nonmetals**

- Other nonmetals
- Noble gases

**States of Matter:**

- C** Solid
- Hg** Liquid
- H** Gas
- Rf** Unknown

For elements with no stable isotopes, the mass number of the isotope with the longest half-life is in parentheses.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

## Общая информация

Комплект заданий включает в себя две задачи на 11 листах (включая листы для ответов):

- Задача 1 – определение концентрации раствора гипохлорита натрия
- Задача 2 – синтез циклогексанона и его выделение в виде 2,4-динитрофенилгидразона

Следуйте правилам техники безопасности пока работаете в лаборатории! Пить и есть в лаборатории запрещено. Пока вы в лаборатории вы обязаны носить лабораторный халат и защитные очки. Ношение перчаток не обязательно, но вы можете их попросить при необходимости.

Напишите свой код на листке для ответов.

У вас будет всего пять часов чтобы выполнить две практические задачи. Начните как только команда «**Старт**» будет дана.

You must start the practical examination with Problem 1 – determination of NaOCl concentration. This task will be held in analytical chemistry lab on 3<sup>rd</sup> floor. Write **sample number** on the answer sheet. After your calculations are finished show your results to lab assistant.

The second practical task (Problem 2) will be held in organic chemistry labs on 4<sup>th</sup> floor. After you finish Problem 1 – take your lab report and go to other lab as designated by lab assistant.

Some of the plastic and glass equipment will be used more than once. Wash them carefully.

All answers should be written in answer boxes provided. Answer written in other places will not be graded. You can use other side of page as a draft paper.

When it is necessary, provide your calculations in the answer boxes. You will get full marks for correct answers (numbers and units) only if the calculations will be shown.

You must stop your work immediately (including filling answer sheets) when the “**Stop Command**” is announced.

Do not leave laboratory before lab assistant allows to do it.

Chemicals and labwares, unless noted, are not supposed to be refilled or replaced. Chemical and labwares will be refilled or replaced without penalty only for the first incident. Each further incident will result in the deduction of 1 point from your 40 practical exam points.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

## ЗАДАЧА 1 (18 БАЛЛОВ)

### Определение концентрации раствора гипохлорита натрия

Для того чтобы справиться с задачей 2 – окислением циклогексанола, вам понадобится узнать концентрацию водного раствора гипохлорита натрия. Для этого концентрацию раствора гипохлорита натрия будет измерена путём его титрования.

#### Реагенты

- 0,100 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  водный раствор
- 10%  $\text{KI}$  водный раствор
- 5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  водный раствор
- 1% водный раствор крахмала
- Дистиллированная вода
- Проба для анализа (водный раствор гипохлорита натрия)

#### Посуда и оборудование

- 100,0 мл измерительная колба
- 5,00 мл пипетка
- 10,00 мл пипетка
- 100 мл коническая колба
- бюретка
- Пипетка для раствора крахмала
- Аппарат Киппа для растворов  $\text{KI}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :
  - Номиналом в 1 мл для раствора  $\text{KI}$
  - Номиналом в 10 мл для раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$

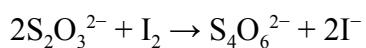
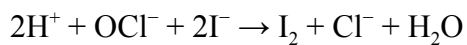
#### Процедура аналитики

- 1) Перенесите пипеткой пробу (5,00 мл) в 100,0 мл измерительную колбу и доведите до метки дистиллированной водой.
- 2) Перенесите пипеткой часть полученного раствора (10,00 мл) в коническую колбу. Добавьте 10% раствор  $\text{KI}$  (2 мл) и 5% раствор этановой (уксусной) кислоты (10 мл).

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

- 3) Титруйте полученный раствор 0,100 М раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  пор пока не появится бледно-жёлтый цвет. Добавьте 1% раствор крахмала (1–2 мл) и продолжайте титрование до тех пор, пока цвет не исчезнет. Синий цвет не должен появляться снова как минимум в течение 30 секунд.

**Реакция, происходящая в течении анализа:**



**Результаты титрования**

**Проба нр.** \_\_\_\_\_

№г.	Объём $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ақ.)		
1			
2			
3			



Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

## ЗАДАЧА 2 (22 БАЛЛА)

### Синтез циклогексанона и его выделение в виде 2,4-динитрофенилгидразона

**Введение.** Циклогексан является исходным материалом для синтеза нейлона и его производства в промышленных масштабах. Один из самых экономичных и экологичных методов производства нейлона – это окисление циклогексанола гипохлоритом натрия. Реакция окисления происходит в воде и в промышленности циклогексанон отделяют путем дистилляции. В данной задаче вашей целью является синтез циклогексанона и получение его производного.

**Реагенты:** Водный раствор гипохлорита натрия (концентрация которого должна быть определена титрованием)

Этановая кислота

Циклогексанол

$\text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{NaCl}$

Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЕ)

Реагент 2,4-динитрофенилгидразина (раствор  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Этанол

Толуол

Дистиллированная вода

Эталон циклогексанон-2,4-нитрофенилгидразона

#### Посуда и оборудывание:

Магнитная мешалка с подогревом

Водяная ванна

Круглодонная колба с двум шейками, 250 мл

Капельная / распределительная воронка, 100 мл

Термометр

Измерительные цилиндры, 100 мл, 20 мл, 10 мл

Мерные стаканы, конические колбы

Дефлегматор (колонна Вигре)

Воронка Бухнера, колба Бунзена

Чашка Петри

Шпатель

Стеклянная палочка

Воронки

Универсальный индикатор

Печь для сушки, 60 °C (общего пользования)

Весы (общего пользования)

Пластинки для тонкослойной хроматографии (TLC), стеклянные капилляры, банка для TLC.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

### Окисление циклогексанола

1. Закрепите 250 мл круглодонную колбу с двумя шейками и поместите в водяную ванну, расположенную на магнитной мешалке с подогревом. Налейте внутрь 5,2 мл циклогексанола ( $d = 0,962 \text{ г/см}^3$ ). (Обязательное количество циклогексанола точно взвешено и выделено каждому студенту).

Прикрепите 100 мл капельную воронку к одной из шеек колбы, к другой шейку прикрепите термометр. Нагрейте водяную ванну до 40–45 °С.

2. Налейте вычисленный объём водяного раствора NaOCl в 100 мл мерный стакан. NaOCl должен быть взят в пропорции – **1,5 части к 1 части циклогексанола**. Концентрация NaOCl должна быть вычислена при титровании.

Медленно добавляйте этановую кислоту (5 мл,  $d = 1,049 \text{ г/см}^3$ ) к раствору NaOCl, одновременно медленно помешивая смесь стеклянной палочкой. (Данный процесс выполнять в вытяжном шкафу! Не вдыхать пары!) [Перелейте полученную смесь в капельную воронку.

3. Медленно добавляйте окислительную смесь из капельной воронки к циклогексанолу. Перемешивайте раствор с помощью магнитной мешалки в течение 15 минут. На время реакции поддерживайте температуру реагирующей смеси 40–50 °С. После добавления всего окислителя, продолжайте перемешивать при 45–50 °С в течении 15 минут. Обычно для достижения необходимой внутренней температуры, водяная ванна должна быть нагрета до 60–70 °С.
4. Смените воду в ванне с горячей на холодную. Медленно помешивая, добавляйте карбонат натрия до достижения pH 7–8 (приблизительно 1–2 г). Для того, чтобы понизить растворимость продукта в воде, смесь необходимо насытить NaCl.
5. Охладите смесь до 15–20 °С и перелейте в распределительную колбу. Экстрагируйте смесь дважды 6–8 мл метил-трет-бутиловым эфиром (МТВЕ). Измерьте их объём выделенных органических экстрактов.

### Синтез циклогексанон-2,4-дифенилгидразона

1. Налейте 70 мл (количество вычислено так, чтобы его было в избытке) реагента 2,4-динитрофенилгидразина в 100 мл мерный стакан. Перемешивая, добавьте определённый объём растворённого в МТВЕ циклогексанона (приблизительно 1/5 от общего объёма). Оставшийся раствор циклогексанона переместите в 20 мл бутылочку и оставьте в стороне.
2. Полученную глинообразную смесь отфильтруйте, промойте осадок на фильтре сначала водой, а затем этанолом (2×5 мл). Переместите осадок на чашку Петри и высушите в печи при 60 °С (10–15 мин). После просушки взвесьте полученное вещество. Рассчитайте выход грязного продукта. Оставьте несколько миллиграммов вещества для TLC анализа.
3. **Кристаллизация.** Перенесите полученный грязный продукт в 200 мл коническую колбу. Соедините колбу с дефлегматором и растворите смесь в этаноле. Приблизительно 75 мл этанола потребуется для 1 г продукта. После перекристаллизации, отфильтруйте кристаллы и высушите их. Взвесьте продукт и рассчитайте выход перекристаллизации.



Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

### Тонкослойная хроматография

Произведя TLC анализ, сравните грязный продукт, перекристаллизованный продукт и данный эталон циклогексан-2,4-дифенилгидразона. Пробы (2-3 мг) должны быть растворены в толуоле. Используйте толуол и как подвижную фазу (элюент)  
Вычислите  $R_f$  полученного циклогексан-2,4-дифенилгидразона

### Лист для ответов

1. Напишите уравнения реакций для синтеза циклогексанона и его реакции с 2,4-дифенилгидразином.	<i>Points (filled by jury)</i>
---	--

2. Вычислите необходимый объём водного раствора NaClO:	<i>Points</i>
--	---------------

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

<p>Концентрация гипохлорита натрия: _____</p> <p>Необходимый объём (мл): _____</p> <p>3. Объём циклогексанона после экстрагирования метил-<i>трет</i>-бутиловым эфиром (МТВЕ) (мл) _____</p> <p>4. Объём раствора взятого для реакции с 2,4-динитрофенилгидразином: _____</p>	
---	--

<p>5. Рассчитайте <b>теоретический выход</b> продукта. Так как циклогексанон был не полностью выделен, вы должны вычислить выход его 2,4-нитрогидразон производного.</p>	<i>Points</i>
--	---------------

<p>6. Приблизительный выход реакции окисления «циклогексанол → циклогексанон» основанный на массе грязного циклогексан-2,4-динитрофенилгидразона.</p> <p>Производя вычисления пожалуйста учитывайте, что:</p> <p>а) образование циклогексан-2,4-динитрофенилгидразона квантитативно;</p> <p>б) только часть всего растворённого в МТВЕ циклогексанона была использована.</p> <p>Масса грязного циклогексан-2,4-динитрофенилгидразона: _____ г</p> <p>Вычисление:</p>	<i>Points</i>
--	---------------

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

Приблизительный выход для реакции окисления «циклогексанол → циклогексанон»: _____%									
7. Кристаллизация циклогексан-2,4-динитрофенилгидразона  Масса грязного продукта: _____ г  Масса кристаллизованного продукта: _____ г  Выход кристаллизации: _____ %									
8. Тонкослойная хроматография: <table border="1" data-bbox="145 824 1305 1066"> <thead> <tr> <th data-bbox="145 824 1134 887">Название пробы</th> <th data-bbox="1134 824 1305 887"><math>R_f</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="145 887 1134 949"></td> <td data-bbox="1134 887 1305 949"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="145 949 1134 1012"></td> <td data-bbox="1134 949 1305 1012"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="145 1012 1134 1066"></td> <td data-bbox="1134 1012 1305 1066"></td> </tr> </tbody> </table> Заключение:	Название пробы	$R_f$							<i>Points</i>
Название пробы	$R_f$								
<b>Total points for the problem 2:</b>									